

## Dritter Abschnitt.

## Die Formen und Verbindungen der Körper,

in

welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

## §. 67.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders ins Auge zu fassen: Das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtsbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert.

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten. Im folgenden Abschnitte ist die Zusammensetzung in der ersten Columne in Zeichen, in der zweiten in Aequivalentzahlen ( $H=1$ ), in der dritten in Procenten angegeben. — Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit

beim Wägen sich auf eine grössere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,27, in 100 Theilen Salmiak aber 26,2 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,27 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,0627 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,90 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2394 Salmiak, entsprechend 0,0627 Stickstoff oder 20,90 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000, sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,062073 Stickstoff. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,69. Der Verlust beträgt sonach 20,90 weniger 20,69 = 0,21. Anstatt der oben angeführten 0,2394 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2294 bekommen, entsprechend 0,0601 Stickstoff. Hieraus ergibt sich als Procentgehalt der Substanz 20,03 und sonach als Verlust 0,87.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Fall einen Verlust von  $\frac{21}{100}$ , im anderen aber von  $\frac{87}{100}$  Procent.

Nachdem wir so allgemein die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind und die sonach in der Praxis allein in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äusseren Form besonders in dem Zustande ins Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenschaftlichen und wichtigen ausschliessliche Rücksicht genommen.

- A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

## Basen der ersten Gruppe.

## §. 68.

## 1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid.

a. Das *schwefelsaure Kali*, welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, geschoben vierseitige Prismen, oder auch doppelt sechseitige Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weisse Salzmasse. — Es löst sich etwas schwer in Wasser (1 Thl. erfordert 10 Thle. von 12° C.), von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 6). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgabe von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung. — Beim Glühen mit Salmiak geht das schwefelsaure Kali unter Aufschäumen in Chlorkalium über und zwar bei mehrmaliger Wiederholung vollständig (H. Rose).

Zusammensetzung:

KO . . 47,11 . . 54,08

SO<sub>3</sub> . . 40,00 . . 45,92

87,11 . . 100,00

Das saure schwefelsaure Kali (KO, SO<sub>3</sub> + HO, SO<sub>3</sub>), welches man stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist in Wasser leicht löslich und schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlen saurem Ammon erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man wiederholt in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppeltschwefelsaure Kali befindet, Stückchen reines kohlen saures

res Ammon wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwicklung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali über. Beim Glühen mit Salmiak oder im Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geht es leicht und vollständig in Chlorkalium über. Mit überschüssiger Oxalsäure wiederholt abgedampft, geht es vollständig in oxalsaures Kali, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wiederholt (4 bis 6 Mal) abgedampft, vollständig in Chlorkalium über.

Zusammensetzung:

KO . .	47,11 . .	46,59
NO <sub>3</sub> . .	54,00 . .	53,41
		101,11 . . 100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern, bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgabe von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Veränderung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist. — (Vers. Nr. 7.) Mit überschüssiger Oxalsäurelösung wiederholt abgedampft, geht es in oxalsaures, mit überschüssiger Salpetersäure abgedampft, leicht und vollständig in salpetersaures Kali über. — Beim Glühen mit oxalsau-rem Ammon bilden sich kohlensaures Kali und Cyankalium in sehr merklicher Menge.

Zusammensetzung:

K . .	39,11 . .	52,45
Cl . .	35,46 . .	47,55
		74,57 . . 100,00

[§. 68.

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citrongelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässrigem Weingeist schwer löslich. 1 Thl. bedarf 12083 Thle. absoluten Alkohols, 3775 Thle. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Thle. von 55 Proc. (Vers. Nr. 8 a.). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 8 b.). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig. — Nach Andrews enthält das Kaliumplatinchlorid, selbst bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser.

Zusammensetzung:

K . . .	39,11 . .	16,00	KCl . . .	74,57 . .	30,51
Pt . . .	98,94 . .	40,48	PtCl <sub>2</sub> . .	169,86 . .	69,49
3 Cl . .	106,38 . .	43,52		244,43 . .	100,00
	<hr/>				
	244,43 . .	100,00			

§. 69.

## 2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als:

Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlen-saures Natron. Von Kali getrennt wird es namentlich als Natriumplatinchlorid.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässrigem Weingeist (Vers. Nr. 9). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 10). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust. — Mit Salmiak geglüht, verhält es sich wie schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung:

NaO . . .	31 . .	43,66
SO <sub>3</sub> . . .	40 . .	56,34
	<hr/>	
	71 . .	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ( $\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$ ), welches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersäure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung (vergl. Vers. Nr. 11), bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 68 b.) zerlegt. Mit Salmiak oder in Chlorwasserstoffgas geglüht und mit Oxalsäurelösung oder wässriger Salzsäure abgedampft, verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz. Die Umsetzung mit wässriger Salzsäure gelingt leichter, d. h. schon bei weniger häufigem Abdampfen, als es bei dem salpetersauren Kali der Fall ist (v. Baumhauer\*).

Zusammensetzung:

NaO . .	31 . .	36,47
NO <sub>5</sub> . .	54 . .	63,53
	85 . .	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. lösen bei 15° C. 0,7 Thle. (Wagner). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 12). Beim Erhitzen decrepitiert es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgabe von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weissglühhitze (in offenen Gefässen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen (vergl. Vers. Nr. 13). Wirkt eine Kohlenwasserstoffflamme auf schmelzendes Chlornatrium, so entweicht Chlorwasserstoff und es entsteht etwas kohlen-saures Natron. Beim Abdampfen mit Oxalsäure oder Salpetersäure, sowie beim Glühen mit oxalsau-rem Ammon verhält sich Chlornatrium wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

Na . .	23,00 . .	39,34
Cl . .	35,46 . .	60,66
	58,46 . .	100,00

\*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 213.

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässrigem Ammon (Margueritte). Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es langsam Wasser an. Bei mässigem Glühen bis zum beginnenden Schmelzen nimmt es kaum, bei längerem Schmelzen aber erheblich an Gewicht ab (Vers. Nr. 14).

Zusammensetzung:

NaO . . 31 . .	58,49
CO <sub>2</sub> . . 22 . .	41,51
53 . .	100,00

e. Das *Natriumplatinchlorid* krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser (NaCl, PtCl<sub>2</sub> + 6 aq.) in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht lösen.

### §. 70.

#### 3. Ammon.

Die Verbindungen, in welchen das Ammon am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid.

Unter gewissen Umständen wird es auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases und häufig durch Sättigen des in Freiheit gesetzten Ammoniaks mit titrirter Säure bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 15). Bei 100° C. verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH <sub>4</sub> . . 18,00 . .	33,67	NH <sub>3</sub> . . 17,00 . .	31,80
Cl . . . 35,46 . .	66,33	ClH . . 36,46 . .	68,20
53,46 . .	100,00	53,46 . .	100,00

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citrongelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, harte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von

76procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 16). An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück. Erhitzt man jedoch irgendwie rasch, so werden Platintheilchen von den Dämpfen fortgeführt und verplatiniren den Deckel des Tiegels, in dem man erhitzt.

Zusammensetzung:

NH <sub>4</sub> . . . 18,00 . . . 8,06	NH <sub>4</sub> Cl . 53,46 . . . 23,94
Pt . . . 98,94 . . . 44,30	PtCl <sub>2</sub> . . 169,86 . . . 76,06
3 Cl . . . 106,38 . . . 47,64	
223,32 . . . 100,00	223,32 . . . 100,00
NH <sub>3</sub> . . . 17,00 . . . 7,61	N . . . . . 14,00 . . . 6,27
ClH . . . 36,46 . . . 16,33	H <sub>4</sub> . . . . . 4,00 . . . 1,79
PtCl <sub>2</sub> . 169,86 . . . 76,06	Cl <sub>3</sub> . . . . . 106,38 . . . 47,64
223,32 . . . 100,00	Pt . . . . . 98,94 . . . 44,30
	223,32 . . . 100,00

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,96978 specif. Gewicht (Luft = 1). — 1 Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,25456 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 0,76 M. Druck, 0,02035, bei 10° C. 0,01607, bei 15° C. 0,01478 Volumina Stickgas (Bunsen).

## Basen der zweiten Gruppe.

### §. 71.

#### I. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weisses Pulver dar. Es lässt sich, frisch gefällt, nicht leicht klar abfiltriren, namentlich wenn die Fällung kalt geschah und die Lösung weder Salzsäure noch Salmiak enthält. In heissem und kaltem Wasser löst sich der schwefelsaure Baryt nicht. Er reisst beim Niederfallen leicht andere

Substanzen, welche in den Lösungen enthalten sind, aus denen er sich ausscheidet, mit nieder, namentlich salpetersauren Baryt, Chlorbaryum, Eisenoxyd etc. Dieselben lassen sich meist erst nach dem Glühen durch Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln vollständig entfernen. Selbst wenn man eine Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Schwefelsäure fällt, enthält der Niederschlag Spuren von Chlorbaryum, die sich demselben auch mit siedendem Wasser nicht entziehen lassen, die aber von Salpetersäure aufgenommen werden (Siegler). Kalte verdünnte Säuren lösen zwar geringe, aber doch merkliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, so z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1,032 specif. Gew. 0,062 Thle.  $\text{BaO}, \text{SO}_3$ ; kalte concentrirte Säuren lösen bedeutend mehr, so 1000 Theile Salpetersäure von 1,167 specif. Gew. 2 Thle.  $\text{BaO}, \text{SO}_3$  (Calvert), — auch kochende Salzsäure löst merklich, so nahmen 230 CC. Salzsäure von 1,02 specif. Gew. mit 0,679 Grm. schwefelsaurem Baryt  $\frac{1}{4}$  Stunde siedend 0,048 Grm. auf. Von den Säuren am wenigsten lösend wirkt die Essigsäure; so lösten 80 CC. derselben von 1,02 specif. Gew.  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 0,4 Grm.  $\text{BaO}, \text{SO}_3$  siedend 0,002 Grm. (Siegler). Freies Chlor erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts beträchtlich (O. L. Erdmann), namentlich aber wirken manche Salze der Fällbarkeit des Baryts durch Schwefelsäure entgegen. Ich habe dies schon früher bei Chlor-magnesium beobachtet, in sehr hohem Grade ist es aber besonders bei salpetersaurem Ammon (Mittentzwey) und citronensauren Alkalien (Spiller) der Fall. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht im letzten Falle der Niederschlag. — Enthält eine Flüssigkeit Metaphosphorsäure, so kann daraus Baryt durch Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen gefällt werden; auch ist der entstehende Niederschlag nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig (Scheerer, Rube). — An der Luft, bei  $100^\circ$  und in der Glühhitze ist der schwefelsaure Baryt völlig unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er verhältnissmässig leicht, aber meist nur theilweise, in Schwefelbaryum über. Mit Salmiak geglüht, wird derselbe unvollständig zersetzt. Kalte Lösungen von doppeltkohlensauren Alkalien oder von kohlensaurem Ammon zersetzen den schwefelsauren Baryt nicht oder richtiger, fast nicht, kalte Lösungen einfach- kohlensaurer fixer Alkalien wenig, kochende bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig (H. Rose). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht.

Zusammensetzung:

$\text{BaO}$	. .	76,5	. .	65,67
$\text{SO}_3$	. .	40,0	. .	34,33
		116,5		100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kalten und 15421 kochenden Wassers (Vers. Nr. 17), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon. Aus den durch diese Salze vermittelten

Lösungen wird er jedoch (aber nicht vollständig) wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammon. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, ist er fast unlöslich; 1 Theil erfordert etwa (vergl. Vers. Nr. 18) 141000 Theile. Seine Lösung in Wasser reagirt ganz schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Baryts durch kohlensaures Ammon. — An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. Im heftigsten Gebläsefeuer verliert er langsam alle Kohlensäure, es geschieht dies leichter beim Einwirken von Wasserdämpfen. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

Ba O . .	76,5 . .	77,67
CO <sub>2</sub> . .	22,0 . .	22,33
	98,5 . .	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser auf (Vers. Nr. 19). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 20), nicht minder Anwesenheit von Chlorammonium (1 Thl. Kieselfluorbaryum löst sich in 428 Thln. gesättigter, und 589 Thln. verdünnter Salmiaklösung, J. W. Mallet). — In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht, und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

Ba Fl . .	87,5 . .	62,72	Ba . .	68,5 . .	49,10
Si Fl <sub>2</sub> . .	52,0 . .	37,28	Si . .	14,0 . .	10,04
	139,5 . .	100,00	Fl <sub>3</sub> . .	57,0 . .	40,86
				139,5 . .	100,00

## §. 72.

### 2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlen-saurer Strontian bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 6895 Thln. kalten und 9638 Thln. kochenden Wassers (Vers. Nr. 21), in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. Nr. 22), von kalter Salzsäure von 8,5 Proc. bedarf er 474 Thle., von kalter Salpetersäure von 4,8 Proc. 432 Thle., von kalter Essigsäure von 15,6 Proc. A, HO dagegen 7843 Thle. (Vers. Nr. 23). Er löst sich in

Kochsalzlösung, wird aber daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt. Metaphosphorsäure (Scheerer, Rube), sowie citronensaure Alkalien, nicht aber freie Citronensäure (Spiller) verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Strontians durch Schwefelsäure. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist schwefelsaurer Strontian fast völlig unlöslich. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftigster Glühhitze ohne Zerlegung schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er in Schwefelstrontium über. Die Lösungen des einfach- und doppelt-kohlensauren Kalis, Natrons und Ammons zerlegen schon bei gewöhnlicher Temperatur den schwefelsauren Strontian vollständig, auch wenn bedeutende Mengen schwefelsaurer Alkalien zugegen sind (H. Rose). Kochen beschleunigt die Zersetzung.

Zusammensetzung:

SrO . .	51,75 . .	56,40
SO <sub>3</sub> . .	40,00 . .	43,60
		91,75 . . 100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Vers. Nr. 24), Gegenwart von Ammon vermindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 25). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammon und kohlensaures Ammon wieder gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Strontians durch kohlensaure Alkalien.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmählich seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO . .	51,75 . .	70,17
CO <sub>2</sub> . .	22,00 . .	29,83
		73,75 . . 100,00

### §. 73.

#### 3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Kalk gewogen. Um ihn in letztere Form zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weisses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Thln. Wasser (Poggiale). Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Relativ leicht löst sich der schwefelsaure Kalk, namentlich bei gelindem Erwärmen, in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Diehl). Die wässerige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist von 90 Proc. ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er ohne Zerlegung. Mit Kohle oder unter Einwirkung reducirender Gase geglüht, geht er in Schwefelcalcium über. Von den Lösungen einfach- oder zweifach-kohlensaurer Alkalien wird er noch leichter zersetzt, als der schwefelsaure Strontian.

Zusammensetzung:

CaO . . . . .	28 . . . . .	41,18
SO <sub>3</sub> . . . . .	40 . . . . .	58,82
	68 . . . . .	100,00

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, feines Pulver dar. Er löst sich in 10601 Theilen kalten und in 8834 Theilen kochenden Wassers (Vers. Nr. 26). Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, löst ihn viel weniger (Vers. Nr. 27), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch klee-saures Ammon nicht gefällt. Salmiak und salpetersaures Ammon erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammon und kohlensaures Ammon gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. — Neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls; völlig verhindert oder wesentlich beeinträchtigt wird die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien, wenn citronensaure (Spiller) oder metaphosphorsaure (Rube) Alkalien zugegen sind. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich kohlensaurer Kalk zu doppelt-kohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmählich seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt mit Hülfe des Gasgebläses ohne Schwierigkeit, im offenen Platintiegel enthaltenen kohlensauren Kalk (etwa 0,5 Grm.) kaustisch zu brennen, mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aber gelingt dies nicht vollständig (vergl. Vers. Nr. 28). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO . . . . .	28 . . . . .	56,00
CO <sub>2</sub> . . . . .	22 . . . . .	44,00
	50 . . . . .	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt, aus heissen oder concentrirten Lösungen gefällt, ein feines, weisses, aus unendlich kleinen undeutlichen Kryställchen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Betrachtet man die Oxalsäure als zweibasische Säure, so hat es die Formel  $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$  — Aus kalten, äusserst verdünnten Lösungen sich abscheidend, erscheint er deutlicher krystallinisch und stellt dann ein Gemenge der Salze  $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$  und  $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 6 \text{aq.}$  dar (Souchay und Lenssen). Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu gross ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsäure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. In den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium, selbst wenn dieselben heiss und concentrirt sind, löst sich der oxalsaure Kalk nicht, dagegen löst er sich leicht und in erheblichen Mengen in den heissen Lösungen der Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören. Aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschuss von oxalsauren Alkalien wieder niedergeschlagen (Souchay und Lenssen). Citronensaure (Spiller) und metaphosphorsaure (Rube) Alkalien hindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Kalks durch oxalsaure Alkalien. Beim Behandeln des oxalsauren Kalks mit den Lösungen vieler schwerer Metalle, z. B. des Kupferchlorids, salpetersauren Silberoxyds etc., setzt sich der oxalsaure Kalk um, es entsteht lösliches Kalksalz und ein Oxalat des schweren Metalloxydes, welches sich gleich oder später abscheidet (Reynoso). An der Luft und bei  $100^\circ$  ist der oxalsaure Kalk unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet hat er immer folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. 29, auch Souchay und Lenssen, *Annal. der Chem. und Pharm.* 100. 322):

2 Ca O . .	56 . .	38,36
C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> . .	72 . .	49,32
2 aq. . .	18 . .	12,32
	146 . .	100,00

Bei  $205^\circ$  verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt das entwässerte Salz ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweisse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunkelwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk. Wasserhaltiger oxalsaurer Kalk, rasch dunkler Rothgluth ausgesetzt, zersetzt sich unter weit stärkerer Kohleabscheidung.

## §. 74.

## 4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in pyrophosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässrigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mässiger Glühhitze erleidet sie keine, bei ziemlich heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf. Mittelst des Gasgebläses gelingt es ziemlich leicht, aus kleineren Mengen von schwefelsaurer Magnesia alle Schwefelsäure auszutreiben. (Vers. Nro. 30.) Mit Salmiak geglüht, zersetzt sich die schwefelsaure Magnesia nicht.

Zusammensetzung:

MgO . . .	20 . .	33,33
SO <sub>3</sub> . . . .	40 . .	66,67
	60 . .	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia* stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kalten Wassers (Vers. Nr. 31). In Ammon enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1 Theil erfordert etwa 45000 Theile (Vers. Nr. 32), Salmiak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes (Vers. Nr. 34 und Nr. 35). Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss. In Säuren, selbst Essigsäure löst sie sich leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5 + 12 \text{ aq.}$  ausgedrückt. Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen entweicht alles Wasser nebst dem Ammon,  $2\text{MgO}, \text{PO}_5$  bleibt zurück. Der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure gibt sich durch ein lebhaftes Erglühen der Masse zu erkennen. — Löst man phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, so wird die Verbindung wieder vollständig niedergeschlagen, oder richtiger, so vollständig, als es der Löslichkeit des Salzes in Ammon, beziehungsweise Ammon und Ammonsalz enthaltendem Wasser entspricht. — Da Weber (Pogg. 73, S. 152) diese meine früher gemachte Angabe nicht bestätigt fand, so stellte ich weitere Versuche über diesen Gegenstand an (Nr. 33). Dieselben gaben mir genau dasselbe Resultat, wie die früheren.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weisse, oft ein wenig ins Graue spielende Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen un-

veränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. In Weisglühhitze der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt, entsteht  $3 \text{MgO}, \text{PO}_5$ , während  $\text{PH}_3$ , P und  $\text{PO}_3$  entweichen,  $3(2 \text{MgO}, \text{P O}_5) = 2(3 \text{Mg O}, \text{P O}_5) + \text{P O}_5$  (Struve\*). Feuchtes Curcumapapier verändert pyrophosphorsaure Magnesia nicht, ebensowenig geröthetes Lackmuspapier. — Löst man dieselbe in Salzsäure oder Salpetersäure, setzt Wasser zu, kocht anhaltend und fällt dann mit Ammon im Ueberschuss, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher, gegläht, nicht eben so viel  $2 \text{MgO}, \text{PO}_5$  liefert, als man angewendet hatte; der Verlust beträgt nach Weber 1,3 bis 2,3 Proc. — Meine Versuche (Nr. 36) bestätigen dies und zeigen, unter welchen Umständen der Verlust am geringsten ist. Durch andauerndes Schmelzen mit kohlen saurem Natronkali wird die pyrophosphorsaure Magnesia vollständig zerlegt und die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand zurückgeführt. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, so erhält man beim Glühen des Niederschlages die ganze Menge wieder.

Zusammensetzung:

$\text{PO}_5$ . .	71,00 . .	63,96
$2\text{MgO}$ .	40,00 . .	36,04
		111,00 . . 100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weisses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kalten und in der gleichen Menge kochenden Wassers (Vers. Nr. 37). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwicklung. Die Magnesia löst sich ferner leicht und in Menge in den Lösungen neutraler Ammonsalze, und auch in den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium ist sie löslicher als in Wasser (Vers. Nr. 38). An der Luft zieht Magnesia langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg . . .	12 . .	60,03
O . . . .	8 . .	39,97
		20 . . 100,00

### Basen der dritten Gruppe.

#### §. 75.

##### 1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat, zuweilen als basisch essigsäure oder basisch ameisensäure Thonerde gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 349.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt, frisch gefällt, einen gallertartigen Niederschlag dar, der immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkalis, durch welches sie abgeschieden wurde, zurückhält und sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien lässt.

Das Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Aethylamin (Sonnenschein) leicht löslich, in Aetzammon schwer, in kohlensaurem Ammon nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammon wird durch gleichzeitig anwesende Ammonsalze sehr gemindert (Vers. Nr. 39). Die Richtigkeit meiner Angaben, welche sich auf die bei Ausarbeitung der ersten Auflage angestellten und sub. 39 mitgetheilten Versuche stützte, ist später durch eine umfassendere Arbeit von Malaguti und Durocher (Annal. de Chim. et de Phys. 3 Sér. 16. 421), sowie durch eine weitere, welche mein früherer Assistent, Herr J. Fuchs, ausführte, vollkommen bestätigt worden. Die ersteren geben weiter an, dass, wenn man eine Thonerdelösung mit Schwefelammonium fülle, die Flüssigkeit, auch wenn man sie schon nach 5 Minuten abfiltrire, frei von Thonerde sei. — Fuchs fand dies nicht bestätigt (Vers. Nr. 40). — Das Thonerdehydrat löst sich, frisch gefällt, in Salzsäure oder Salpetersäure leicht; nach dem Abfiltriren oder auch nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, dagegen löst es sich in den oben genannten Säuren viel schwieriger und nur bei längerem Digeriren auf. Es schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weisse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

b. Die nach a. durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mässigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weissglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glase. Die geglühte Thonerde löst sich in verdünnten Säuren sehr schwierig, in rauchender Salzsäure bei längerem Digeriren in der Wärme langsam aber vollständig auf. Ziemlich leicht und rasch löst sie sich, wenn man sie erst mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser erhitzt und später, zur Lösung der gebildeten schwefelsauren Thonerde, Wasser zufügt (A. Mitscherlich\*). Im Wasserstoffgasstrom geglüht bleibt Thonerde unverändert. Mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen wird sie aufgeschlossen, so dass sich der Rückstand dann leicht in Wasser löst. Beim Glühen der Thonerde mit Salmiak entweicht Chloraluminium; es gelingt aber nicht, eine vollständige Verflüchtigung derselben zu bewerkstelligen (H. Rose). Schmelzt man Thonerde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons bei sehr hoher Temperatur, so entsteht in Wasser lösliches Natron-Aluminat (R. Richter).

\*) Journ. f. prakt. Chemie 81. 110.

Reine Thonerde auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2 Al . . 27,50 . . 53,40

3 O . . 24,00 . . 46,60

51,50 . . 100,00

c. Versetzt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurem Ammon, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nur eben noch verschwindet, fügt essig-saures Natron oder essig-saures Ammon in reichlicher Menge zu und kocht einige Zeit, so schlägt sich die Thonerde als basisch essig-saure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages fast ganz vollständig nieder, so dass sich aus dem Filtrate beim Kochen mit Salmiak und Ammon nur noch unwäg-bare Flöckchen von Thonerdehydrat abscheiden. Bei Anwendung zu ge-ringer Mengen von essig-saurem Natron erscheint der Niederschlag körni-ger; das Filtrat enthält alsdann grössere Mengen von Thonerde. Der Niederschlag lässt sich nicht besonders gut abfiltriren und auswaschen. Man verwende dabei siedendes Wasser, dem man etwas essig-saures Natron oder essig-saures Ammon zusetzt. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure leicht auf.

d. Verwendet man statt der in c. genannten essig-sauren Salze die entsprechenden ameisen-sauren, so erhält man einen flockigen voluminösen Niederschlag von basisch ameisen-saurer Magnesia, der sich ohne alle Schwierigkeit auswaschen lässt (Fr. Schulze\*).

## §. 76.

### 2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt, aus grünen Chromoxydlösungen frisch gefällt, einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali- und Natronlauge in der Kälte leicht zur dunkel-grünen Flüssigkeit, in Ammon in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellviolettrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammon ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Versuch Nr. 41). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert,

\*) Chem. Centralbl. 1861. 3.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich, beim Glühen mit Salmiak erleidet es keine Veränderung, ebensowenig beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Zusammensetzung:

2Cr . .	52,48 . .	68,62
3O . .	24,00 . .	31,38
	76,48 . .	100,00

### Basen der vierten Gruppe.

#### §. 77.

##### 1. Zinkoxyd.

Das Zink wird als Oxyd oder als Schwefelzink gewogen. Die Ueberführung in Oxyd wird entweder durch Fällung des Zinks als basisch kohlen-saures Zinkoxyd, als Schwefelzink oder auch durch Glühen vermittelt.

a. Das *basisch kohlen-saure Zinkoxyd* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 44600 Thle. Vers. Nr. 42), in Kali, Natron, Ammon, kohlen-saurem Ammon und Säuren leicht löslich ist. Kocht man die Lösungen in Kali- oder Natronlauge, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag aus. — Die Lösungen in Ammon oder kohlen-saurem Ammon scheiden, namentlich wenn sie verdünnt sind, beim Kochen ebenfalls Zinkoxyd aus. — Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlen-saurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht  $ZnO, CO_2$ , sondern eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlen-saurem Zinkoxyde in wechselnden, durch Concentration und Fällungsweise bedingten, Verhältnissen ist, Kohlensäure. Durch ihre Vermittelung bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag gibt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeit lang zum Sieden, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen

mit heissem Wasser vollständig vom Alkaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammon ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlen sauren Kali oder Natron bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlen saures Zinkoxydalkali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit heissem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlen saure Zinkoxyd ein blendend weisses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlen sauren erhalten, ein weisses leichtes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxyd und Zinkdampf. Beim Glühen in einem raschen Strome Wasserstoffgas erhält man metallisches Zink, während bei schwachem Gasstrom krystallisirtes Zinkoxyd erhalten wird (St. Claire Deville). Auch im letzteren Falle entweicht ein Theil des Zinks als Zinkdampf. In Wasser ist das Zinkoxyd unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwicklung gelöst. — Mit Salmiak geglüht, liefert es geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluss der Luft sehr schwer, beim Zutritt derselben aber und mit Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt. Mit einer genügenden Menge Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man die dem Oxyd entsprechende Menge Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn ..	32,53 ..	80,26
O ...	8,00 ..	19,74
	40,53 ..	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weissen lockeren Niederschlag ( $ZnS, HO$ ) dar. Bei Fällung desselben kommen — nach neu von mir angestellten Versuchen\*) — folgende Thatsachen in Betracht: Farbloses Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen, aber nur langsam, gelbes Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen (1 : 5000) gar nicht. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas länger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von nachtheiligem Einfluss. Unter Berücksichtigung der mitgetheilten Bedingungen günstigster Ausfällung lässt sich Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur  $\frac{1}{800000}$  enthält, vorausgesetzt, dass man 24 Stunden an einem gelinde warmen Orte stehen

\*) Journ. f. prakt. Chemie. 82. 263.

lässt. — Das hydratische Schwefelzink verstopft in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit die Poren des Filters leicht und lässt sich daher nur schwierig auf dem Filter auswaschen. Das Auswaschen gelingt am besten, wenn man Schwefelammonium enthaltendes Wasser nimmt, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zufügt (Analyt. Beleg. Nr. 43). — Das hydratische Schwefelzink löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder den einfachen Schwefelverbindungen der Alkalimetalle. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weisses Pulver, welches bei 100° C. die Hälfte, beim Glühen seinen ganzen Gehalt an Wasser verliert. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd. Durch Rösten an der Luft und heftiges Glühen des Rückstandes lassen sich kleinere Mengen von Schwefelzink leicht in Zinkoxyd überführen. — Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten getrockneten Schwefelzinks im Wasserstoffstrom erhält man reines wasserfreies Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn . . .	32,53	..	67,03
S . . .	16,00	..	32,97
			48,53
			.. 100,00

## §. 78.

### 2. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [(MnO + Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], als Mangansulfür oder als schwefelsaures Manganoxydul gewogen. — Ausser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in ersterer Form, gefällt wird, nämlich kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat und Manganhyperoxyd.

a. Das *kohlensaure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser so gut wie nicht, in kohlensäurehaltigem etwas leichter löslich ist. Kohlensaures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Manganlösung durch kohlensaures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines anderen Ammonsalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, namentlich aber in Berührung mit kohlensaurem Alkali, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlichweisse Farbe an, indem sich ein Theil in Mangan-

oxyduloxydhydrat verwandelt. Beim Auswaschen des Niederschlages erhält man öfters ein etwas trübes Waschwasser. Lässt man dasselbe längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheidet sich das darin befindliche Mangan in braunen Flöckchen aus. — Bei Abschluss der Luft getrocknet, stellt der Niederschlag ein zartes, weisses, luftbeständiges Pulver [ $2(\text{MnO}, \text{CO}_2) + \text{aq.}$ ], bei Zutritt der Luft getrocknet, ein mehr oder weniger schmutzig weisses dar. — Beim heftigen Glühen an der Luft wird dasselbe zuerst schwarz, dann geht es in braunes Manganoxyduloxyd über. Die Ueberführung erfordert indess einige Zeit und darf nie als beendet angesehen werden, bis zwei Wägungen, zwischen denen der Niederschlag aufs Neue bei Luftzutritt geglüht worden ist, vollkommen übereinstimmen. Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten kohlen-sauren Manganoxyduls im Wasserstoffstrom erhält man Mangansulfür (H. Rose).

b. Das *Manganoxydulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen, in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxyduloxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxyduloxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd, beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom in Mangansulfür übergeht.

c. Das *Manganoxyduloxyd*, in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein braunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine dunklere Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht, geht, mit Salmiak geglüht, in Chlorür über, löst sich, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, unter Entwicklung von Chlor zu Chlorür ( $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{ClH} = 3\text{MnCl} + \text{Cl} = 4\text{HO}$ ). Beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

3 Mn . .	82,50 . .	72,05
4 O . . .	32,00 . .	27,95
	<hr/>	
	114,50 . .	100,00

d. Das *Manganhyperoxyd* erhält man bei Analysen öfters, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul einer steigenden Temperatur aussetzt. Bei  $140^\circ\text{C}$ . scheiden sich schon braune Flocken aus, bei  $155^\circ\text{C}$ . entwickelt sich viel salpetrige Säure und alles Mangan scheidet sich als wasserfreies Hyperoxyd aus. Es ist braunschwarz, setzt sich mit glänzender Oberfläche an die Gefässwände an, löst sich nicht in schwacher, in geringer Menge in heisser, concentrirter Salpetersäure (Deville). In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung, in Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Sauerstoff. — Auch im hydratischen Zustande wird das Manganhyperoxyd bei analytischen Trennungen nicht selten erhalten, so wenn man eine Manganoxydullösung mit unterchlorig-

saurem Natron oder, nach Zusatz von essigsauerm Natron, in der Wärme mit Chlor fällt. Der braunschwarze flockige Niederschlag ist, auf angegebene Art entstanden, alkalihaltig und lässt sich durch Auswaschen nicht wohl vollständig von Alkali befreien.

e. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, als ein fleischrother Niederschlag. Bei seiner Fällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen\*), zu beachten, dass dieselbe schlecht und unvollständig gelingt, wenn man zu einer reinen Manganlösung nur Schwefelammonium, gleichgültig ob farbloses oder gelbes, setzt, während sie sehr gut von Statten geht, wenn noch Chlorammonium zugefügt wird. Selbst eine sehr grosse Menge Chlorammonium hindert die vollständige Ausfällung nicht; die Anwesenheit einer grossen Menge freien Ammons beeinträchtigt die vollständige Ausfällung etwas. In allen Fällen muss man mindestens 24, bei sehr verdünnten Lösungen aber 48 Stunden vergehen lassen, bevor man abfiltrirt. — Als Fällungsmittel ist gelbliches Schwefelammonium am geeignetsten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium ist selbst ein grösserer Ueberschuss von Schwefelammonium ohne Nachtheil. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen ein, so kann man mit Schwefelammonium das Mangan noch aus Lösungen fällen, welche nur  $\frac{1}{400000}$  Manganoxydul enthalten. — Bleibt das fleischrothe hydratische Schwefelmangan längere Zeit unter der Flüssigkeit, aus welcher es ausgefällt wurde, stehen, so geht es zuweilen in grünes wasserfreies Mangansulfür über. Manchmal tritt diese Erscheinung schon nach Stunden oder Tagen, zuweilen aber erst nach Wochen ein. — In wässerigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc.) löst sich das hydratische Schwefelmangan unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird es braun, es bildet sich Manganoxyduloxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Beim Auswaschen des hydratischen Schwefelmangans setze man daher stets Schwefelammonium zu und halte das Filter mit dem Waschwasser möglichst voll. Dem Umstand, dass das Filtrat trübe durchläuft, beugt man vor, indem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zusetzt (Vers. Nr. 44). — Beim Glühen des mit Schwefel gemengten Niederschlages im Wasserstoffstrom entsteht wasserfreies Mangansulfür. Hat man gelinde geglüht, so ist dasselbe hellgrün, hat man stark geglüht, dunkelgrün bis schwarz. Weder das grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an (H. Rose).

Zusammensetzung:

Mn . . .	27,5 . .	63,22
S . . . . .	16,0 . .	36,78
	43,5 . .	100,00

f. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weisse, zer-

\*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 265.

reibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält sehr schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei irgend heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen und Manganoxyduloxyd entsteht. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

MnO	..	35,50	..	47,02
SO <sub>3</sub>	...	40,00	..	52,98
				75,50 .. 100,00

### §. 79.

#### 3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen, in Ammon und kohlensaurem Ammon löslichen Niederschlag dar. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssig zugesetztes Kali oder Natron vollständig gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes Pulver dar. Es verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht, mit Salmiak geglüht, geht es in metallisches Nickel über (H. Rose), auch beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas wird es leicht reducirt.

Zusammensetzung:

Ni	...	29,5	...	78,67
O	...	8,0	...	21,33
				37,5 ... 100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen\*), zu beachten, dass die Fällung nicht gut gelingt, wenn man zu einer reinen Nickeloxydullösung nur Schwefelammonium setzt, während sie ohne Schwierigkeit stattfindet, wenn Salmiak zugegen ist. Selbst eine grosse Menge desselben ist ohne allen Nachtheil. Sehr zu vermeiden ist dagegen freies Ammon; sobald es vorhanden, bleibt Nickel gelöst. Die überstehende Flüssigkeit erscheint alsdann braun. Als Fällungsmittel wähle man farbloses oder hellgelbes Schwefelammonium, welches kein freies Ammon ent-

\*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 257.

hält, und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so lässt sich — wenn man 48 Stunden Zeit gönnt — das Nickel mit Schwefelammonium noch aus Lösungen ausfällen, welche nur  $\frac{1}{800000}$  Nickeloxydul enthalten. Da der Niederschlag bei Berührung mit Luft Sauerstoff aufnimmt und in schwefelsaures Nickeloxydul übergeht, so verwende man, um diesem Uebelstande vorzubeugen, zum Auswaschen Schwefelammonium enthaltendes Wasser, dem man zweckmässig anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zufügt, und halte das Filter stets möglichst voll (Vers. Nr. 45). — Aus bräunlichen Filtraten, welche Schwefelnickel gelöst enthalten, fällt dieses nieder, wenn man sie mit Essigsäure ansäuert und dann längere Zeit kocht. — Auch in concentrirter Essigsäure löst sich Schwefelnickel sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxyd mit Schwefelsäure. Glüht man es mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom, so erhält man geschmolzenes Schwefelnickel ( $\text{Ni}_2\text{S}$ ) von blassgelber Farbe und metallischem Glanz. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht völlig constant (H. Rose).

## §. 80.

## 4. Kobaltoxydul.

Die Formen, in welche das Kobalt zum Behufe seiner Bestimmung am besten übergeführt wird, sind folgende: reines metallisches Kobalt, Kobaltoxyduloxyd, schwefelsaures Kobaltoxydul, salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Ausser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats und des Schwefelkobalts, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kali, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. Das so dargestellte Hydrat enthält jedoch stets noch eine gewisse Quantität der Säure und selbst nach dem vollständigsten Auswaschen mit heissem Wasser noch eine beträchtliche Menge des zur Fällung angewendeten Alkalis (Fremy, Journ. f. prakt. Chem. 57. 81). Ich fand diese Angabe vollkommen bestätigt (Vers. Nr. 46). Glüht man daher den Niederschlag in Wasserstoffgas und bringt das erhaltene metallische Kobalt mit feuchtem Curcumapapier in Berührung, so bemerkt man eine starke alkalische Reaction. Dieses nicht zu vermeidenden Alkaligehaltes halber eignet sich das so erhaltene Oxyd oder Metall nicht zur Bestimmung des Kobalts. —

Das  
Am  
nahm

in ein  
Kobal  
schwe  
bei sc  
Luft  
stark  
beim  
säure  
unter  
Salpet

e  
schwa  
dem F  
Forme  
sich r  
Chlorü  
dabei  
der in  
löslich  
über (

d  
schwar  
lichen  
gestell  
allein  
und vo  
farblos  
Einhal  
durch  
selbe n  
dargeb  
oxydul  
Wasser

\*)  
82, 262.  
Fres

Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser wie auch in Kali unlöslich, in Ammonsalzen löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich.

b. Glüht man reines Chlorkobalt oder salpetersaures Kobaltoxydul in einem Ströme von Wasserstoffgas, so erhält man *reines metallisches Kobalt*, in Gestalt eines grauschwarzen Metallpulvers. Dasselbe schmilzt schwerer als Gold, wird vom Magneten angezogen. — Fand die Reduction bei schwacher Hitze statt, so verbrennt das fein zertheilte Metall an der Luft zu Oxyduloxyd. Dies findet nicht statt, wenn man beim Reduciren stark glüht. Das Kobalt wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Sieden nicht zersetzend auf Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt es dasselbe. Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, liefert es unter Entbindung von schwefliger Säure schwefelsaures Kobaltoxydul; in Salpetersäure löst es sich leicht zu salpetersaurem Oxydul.

c. Glüht man salpetersaures Kobaltoxydul, so erhält man einen schwarzen Rückstand von constanter Zusammensetzung. Derselbe ist das dem Eisenoxyduloxyd entsprechende *Kobaltoxyduloxyd* und hat somit die Formel  $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Rammelsberg, Fremy). Es löst sich nicht in Wasser, in warmer Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür; beim Glühen mit Salmiak bleibt metallisches Kobalt. Wirkt dabei Sauerstoff oder Luft ein, so geht das erst entstandene Chlorür wieder in zum Theil amorphes, zum Theil krystallinisches in Salzsäure unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure aber lösliches Oxyduloxyd,  $\text{C}_3\text{O}_4$ , über (Ph. Schwarzenberg\*).

Zusammensetzung:

$\text{Co}_3$ . .	88,5 . .	73,44
$\text{O}_4$ . . .	32,0 . .	26,56
	120,5 . .	100,00

d. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen\*\*), zu beachten, dass sie durch Schwefelammonium allein langsam und unvollständig, bei Gegenwart von Salmiak aber rasch und vollständig erfolgt. Freies Ammon bringt kaum Nachtheil; ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium nimmt, ist gleichgültig. — Unter Einhaltung der mitgetheilten günstigsten Bedingungen lässt sich Kobalt durch Schwefelammonium noch aus einer Lösung fällen, auch wenn dieselbe nur  $\frac{1}{800000}$  Kobaltoxydul enthält. — Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt sich das Schwefelkobalt zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Man verwende daher zum Auswaschen schwefelammoniumhaltiges Wasser und halte das Filter möglichst voll. Zweckmässig ist es, dem

\*) Annal. der Chemie und Pharm. 97. 211. — \*\*) Journ. f. prakt. Chemie 82, 262.

Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. Das Schwefelkobalt löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirtem, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man je nach der Temperatur des Glühens verschiedene Schwefelungsstufen des Kobaltes. Da man somit über die Zusammensetzung des Rückstandes im Ungewissen bleibt, so eignet sich derselbe nicht zur Bestimmung des Kobaltes (H. Rose).

e. Das *schwefelsaure Kobaltoxydul* krystallisirt in Verbindung mit 7 aq. schwierig in schön rothen, schiefen, rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen sämtliches Wasser und gehen in rosenrothes, wasserfreies Salz über. Dieses erträgt gelinde Glühhitze, ohne Säure zu verlieren. Es löst sich etwas schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Zusammensetzung:

CoO . . .	37,5 . .	48,39
SO <sub>3</sub> . . .	40,0 . .	51,61
	77,5 . .	100,00

f. Das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*, durch Vermischen einer Kobaltoxydullösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Salpetersäure oder Essigsäure leicht zu erhalten, stellt einen schön gelben, krystallinischen Niederschlag dar. Derselbe ist in reinem Wasser sehr merklich, in Kochsalz und Salmiak enthaltendem noch reichlicher löslich. In concentrirteren Lösungen der Kalisalze (KO, SO<sub>3</sub>, — KCl, — KO, NO<sub>5</sub>, — KO, A) dagegen ist er unlöslich, selbst beim Kochen. Auch eine kleine Menge freier Essigsäure wirkt alsdann nicht lösend. Alkohol von 80 Proc. löst nicht, kochendes Wasser löst, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf. — Durch Kalilauge wird die Verbindung schwierig, durch Natronlauge oder Barytwasser leicht zersetzt, unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat (A. Stromeyer\*). — Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hat nach demselben folgende Zusammensetzung:

Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	83,00 . .	19,20
3 KO . . .	141,33 . .	32,69
5 NO <sub>3</sub> . . .	190,00 . .	43,95
2 HO . . .	18,00 . .	4,16
	432,33 . .	100,00

100 Theile der Verbindung entsprechen somit 17,35 Kobaltoxydul (CoO) oder 13,64 Kobalt. Beim Glühen wird die Verbindung zersetzt und liefert alkalihaltiges Kobaltoxyduloxyd.

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

## §. 81.

## 5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird gewöhnlich als Oxyd, zuweilen als Eisensulfür gewogen. Ausser diesen Verbindungen haben wir das Eisenoxydhydrat, das bernsteinsaure Eisenoxyd, das essigsäure Eisenoxyd und das ameisensaure Eisenoxyd als die Formen, welche öfters die Bestimmung des Eisens vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, Alkalien und Ammonsalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen ausserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem muschligen Bruch. Der Niederschlag enthält, wenn man beim Fällen das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet, basisches Salz, bei Anwendung von überschüssigem Alkali findet sich etwas von diesem in dem Niederschlage, daher man bei Analysen nur mit Ammon fallen darf. — Unter gewissen Umständen, z. B. durch längeres Erhitzen einer Lösung von essigsäurem Eisenoxyd im Wasserbad (wobei die blutrothe Lösung ziegelroth und im auffallenden Licht trübe wird) und nachherigen Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz erhält man ein rothbraunes Hydrat, welches in kalten Säuren, selbst in concentrirten, gar nicht löslich ist und selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird (L. Pean de St. Gilles \*).

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nicht sehr sorgfältig getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aussen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen. Reines Eisenoxyd auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. Zu einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser verhält es sich wie Thonerde. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, — mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, erhält man Einfach-Schwefeleisen.

Zusammensetzung:

2 Fe . . . 56 . . 70,00

3 O . . . 24 . . 30,00

80 . . 100,00

c. Das *Schwefeleisen* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen Niederschlag dar. Beim Fällen desselben kommen, nach neu von

\*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 137.

mir angestellten Versuchen\*), folgende Thatsachen in Betracht: Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt reine neutrale Eisenoxydulösungen langsam und unvollständig, — Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer wie Vollständigkeit, selbst ein grosser Ueberschuss desselben ist ohne Nachtheil, — Ammon ist ohne störende Einwirkung, — ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgültig. — Hält man die ermittelten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so kann man mit Schwefelammonium Eisen noch aus Lösungen fällen, auch wenn dieselben nur  $\frac{1}{1600000}$  Eisenoxydul enthalten, doch muss man bei so grossen Verdünnungen 48 Stunden Zeit gestatten. — Da der Niederschlag bei Luftzutritt sich rasch oxydirt, so muss man beim Auswaschen dem Wasser Schwefelammonium zufügen und das Filter voll halten. Zweckmässig ist es ferner, dem Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. — In Mineralsäuren, selbst ganz verdünnten, löst sich das hydratische Schwefeleisen leicht. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht dasselbe in wasserfreies Einfach-Schwefeleisen über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Fe . . .	28 . .	63,64
S . . . .	16 . .	36,36
		44 . . 100,00

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$ ). Aus der Natur dieses Niederschlages ergibt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammon, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B.  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) + 3(2\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6) + 2\text{HO} = 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6) + 6(\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$ . — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die präcipitirte Flüssigkeit nicht heiss filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heisses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heissem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammon entzieht ihm seine Säure grossentheils, warmes vollständiger als kaltes, es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Bernsteinsäure ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$ ) 18 bis 30 Aeq.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten (Döpping).

e. Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in der Kälte mit kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit keine freie Säure mehr enthält

\*) Journ. f. prakt. Chem. 82. 268.

und in Folge der Bildung basischen Salzes zwar schon tief roth geworden ist, aber noch vollkommen klar erscheint, fügt alsdann essigsaures Natron hinzu und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so schlägt sich alles Eisen als *basisch essigsaures Eisenoxyd* nieder. — Das Gelingen dieser Fällung ist dadurch bedingt, dass die Eisenoxylösung hinlänglich verdünnt ist, dass die freie Säure derselben genügend abgestumpft und essigsaures Natron in hinlänglicher Menge zugefügt wird. Die Dauer des Kochens ist von geringerem Belang; bei richtig getroffenen Verhältnissen genügt schon einmaliges Aufkochen. Selbstverständlich ist es ferner, dass alles Eisen als Oxyd zugegen sein muss. Statt des kohlen-sauren- und essig-sauren Natrons lassen sich auch die entsprechenden Ammonsalze anwenden. — Der Niederschlag lässt sich zwar in der Regel gut abfiltriren und auswaschen, ohne dass Eisenoxyd ins Filtrat übergeht; zuweilen aber zeigt er auch entgegengesetzte Eigenschaften. Ich rathe beim Fällen nicht länger zu kochen, als nöthig, die Flüssigkeit ganz heiss zu filtriren und dem siedenden Auswaschwasser etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zuzusetzen, was ohne Nachtheil geschehen kann, da man den Niederschlag gewöhnlich doch wieder in Salzsäure löst und die Lösung schliesslich mit Ammon fällt.

f. Statt des in e. besprochenen essig-sauren Natrons oder Ammons lassen sich auch die entsprechenden ameisen-sauren Salze anwenden. Das niederfallende *basisch ameisen-saure Eisenoxyd* lässt sich leichter auswaschen, als das basisch essig-saure (Fr. Schulze\*).

## Basen der fünften Gruppe.

### §. 82.

#### 1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine lockere, hellweisse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues, mattes Pulver. Es lässt sich über einer Berzelius'schen Lampe nicht schmelzen, verändert beim Glühen sein Gewicht nicht. — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen Niederschlag dar. Die grossen, schwammigen Flocken reissen beim Schütteln

\*) Chem. Centralblatt 1861. 3.

kleinere Theilchen nieder, so dass sich die Flüssigkeit vollkommen klärt. Es ist dies aber nur dann in ganz befriedigender Weise der Fall, wenn die Flocken bei Gegenwart von überschüssiger Silberlösung entstanden und wenn sie frisch gefällt sind, vergl. G. J. Mulder\*). Das Chlorsilber ist in Wasser und in verdünnter Salpetersäure in hohem Grade unlöslich, starke Salpetersäure dagegen löst eine Spur. Salzsäure, namentlich concentrirte kochende, löst Chlorsilber in sehr wahrnehmbarem Grade. Nach Pierre bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. starke und 600 Thle. mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure. Bei genügendem Verdünnen einer solchen Lösung mit kaltem Wasser fällt das Chlorsilber so vollständig nieder, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Schwefelsäure, selbst concentrirte, löst das Chlorsilber nicht oder fast nicht, in verdünnter ist es so unlöslich als in Wasser. In einer Auflösung von Weinsteinsäure löst sich das Chlorsilber beim Erwärmen sehr merklich auf, beim Erkalten scheidet es sich, wenigstens zum grössten Theil, wieder ab. Die wässerigen Lösungen von Chlormetallen (Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzink etc.) lösen alle Chlorsilber in sehr merklicher Menge, namentlich wenn sie concentrirt und heiss sind. Bei genügendem Verdünnen mit kaltem Wasser scheidet sich der gelöste Antheil so vollständig ab, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. — Die Lösungen der salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden lösen ebenfalls das Chlorsilber etwas. Die Auflöslichkeit in der Kälte ist gering, in der Hitze dagegen sehr merklich. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst Chlorsilber in ziemlicher Menge, essigsäure Alkalien scheiden es aus der Lösung ab. Die Lösungen von Kali- und Natronhydrat zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Kochen, das Chlorsilber; es scheidet sich, unter Bildung von Chloralkalimetall, Silberoxyd ab. Die Lösungen des kohlen-sauren Natrons und Kalis zersetzen das Chlorsilber in der Siedehitze nur sehr unvollständig; nach längerem Sieden finden sich aber merkliche Spuren von Chloralkalimetall im Filtrat. In wässerigem Ammoniak, sowie in den Lösungen von Cyankalium und von unterschwefligsaurem Natron löst sich das Chlorsilber leicht. Nach Wallace und Lamont\*\*) löst sich 1 Thl. Chlorsilber in 12,88 Thln. starkem wässerigen Ammon von 0,89 specif. Gew. Bei Einwirkung des Lichtes wird das Chlorsilber bald violett, endlich schwarz, indem es Chlor verliert und theilweise in  $Ag_2Cl$  übergeht. Die Umwandlung ist ganz oberflächlich, aber die dadurch bedingte Gewichts-differenz doch durch die Wage sehr wohl nachweisbar (Mulder, a. a. O. S. 21). Behandelt man durch Lichteinwirkung violett oder schwarz gewordenes Chlorsilber mit Ammonflüssigkeit, so löst es sich unter Abscheidung einer sehr geringen Menge metallischen Silbers auf.  $Ag_2Cl$  gibt  $AgCl$  und  $Ag$  (Wittstein). Bei andauerndem (etwa 24stündigem) Con-

\*) Die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Seite 19 und 311.

\*\*) Chem. Gaz. 1859. 137.

tact r  
silber  
schei  
oxyd,  
Beim  
lösun  
Jodsi  
rig, l  
durch  
es sic  
lose o  
schme  
nicht  
ganz  
Chlor  
ten l  
einen  
aber

zen,  
meta  
welch  
Zerse  
unter  
nicht  
rem  
bei V  
geht  
(H. I

404.  
1860  
Aust  
\*

tact mit reinem Wasser, namentlich heissem von 75° C., wird das Chlorsilber, auch bei Ausschluss aller Lichteinwirkung, grau und — wie es scheint — in der Art zersetzt, dass sich bei dem Niederschlag etwas Silberoxyd, in dem Wasser aber etwas Chlorwasserstoffsäure findet (Mulder). — Beim Digeriren mit überschüssiger Bromkaliumlösung oder Jodkaliumlösung geht das Chlorsilber vollständig in Bromsilber, beziehungsweise Jodsilber über (Field\*). — Beim Trocknen wird das Chlorsilber pulverig, beim Erhitzen färbt es sich gelb, bei 260° C. schmilzt es zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkalte stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. Das Chlorsilber, in Chlorgas geschmolzen, absorbiert etwas Chlor; beim Erkalten entweicht dasselbe, aber nicht vollständig. Soll es vollständig ausgetrieben werden, wie dies bei ganz genauen Versuchen geschehen muss, so leitet man über das im Chlorstrom geschmolzene Chlorsilber kohlen saures Gas, bevor man erkalten lässt (Stas\*\*). — Mit Kohle geglüht wird das Chlorsilber nicht, in einem Strome von Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	75,28
Cl . . .	35,46 . .	24,72
	143,43 . .	100,00

c. Das Schwefelsilber stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich, nach dem Absitzen, gut abfiltriren und auswaschen und ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel. Cyankaliumlösung löst Schwefelsilber nicht, wenn es nicht in grossem Ueberschuss angewandt wird. In letzterem Falle löst es sich etwas, fällt aber leicht aus der Lösung meist schon bei Wasserzusatz nieder (Béchamp\*\*\*). Im Wasserstoffstrom geglüht, geht das Schwefelsilber leicht und vollständig in metallisches Silber über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	87,07
S . . . .	16,00 . .	12,93
	123,97 . .	100,00

\*) Quarterl. Journ. of the chem. soc. X. 234; — Journ. f. prakt. Chem. 73. 404. — \*\*) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, pag. 37. Die Gewichtsabnahme, welche etwa 100 Grm. Chlorsilber durch Austreibung des absorbirten Chlors erlitten, betrug 7 bis 13 Milligramm. — \*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 64.

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammon löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt es in Silber, welches gemengt mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas. — Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es nach Glassford und Napier unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	80,60
C <sub>2</sub> N . .	26,00 . .	19,40
	133,97 . .	100,00

### §. 83.

#### 2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlen-saure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlen-saure Bleioxyd* stellt einen schweren, weissen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Theil erfordert 50550 Theile, Vers. Nr. 47. a.), ein wenig leichter in solchem, welches Ammon und Ammonsalze enthält (vgl. die Vers. Nr. 47 b. u. c.), auch in kohlen-säurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlen-säure.

b. Das *oxalsaure Bleioxyd* ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammonsalzen (Vers. Nr. 48). In verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlen-sauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weissglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlen-säure an. Mit Salmiak geglüht, verwandelt es sich in Chlorblei. Das schmelzende Bleioxyd löst leicht Kieselsäure und damit verbundene Erden auf.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	92,83
O . . . .	8,00 . .	7,17
	111,50 . .	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem Wasser (Vers. Nr. 49), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 50), weit mehr in solchem, welches Ammonsalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 51), — nicht oder fast nicht in Alkohol und Weingeist. — Von den Ammonsalzen sind namentlich das salpetersaure, essigsäure und weinsäure geeignet, als Lösungsmittel für schwefelsaures Bleioxyd zu dienen; die beiden letzteren wendet man durch Ammon stark alkalisch gemacht an (Wackenroder). — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung, wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. — Eine mässig concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst das schwefelsaure Bleioxyd schon in der Kälte vollständig, rascher erfolgt die Lösung bei mässigem Erwärmen; beim Sieden schwärzt sich die Lösung unter Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei (J. Löwe\*). Die Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Bleioxyd. Die Lösungen der einfach-kohlensaurer Alkalien, nicht die der zweifach-kohlensaurer, lösen dabei etwas Bleioxyd auf (H. Rose\*\*). In heisser Kali- oder Natronlauge löst sich das schwefelsaure Bleioxyd leicht, an der Luft und bei gelindem Glühen ist es unveränderlich, in stärkerer Hitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 52), sofern jede Einwirkung reducirender Gase ausgeschlossen wird, — ist dies nicht der Fall, so nimmt das Gewicht durch Reduction des  $PbO$ ,  $SO_3$  zu  $PbS$  fortwährend ab (Erdmann\*\*\*). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei. Bei gesteigerter Hitze wirkt dasselbe auf unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd, so dass metallisches Blei und schweflige Säure resultiren. Beim Schmelzen mit Cyankalium erhält man alles Blei als Metall. Mengt man schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefel und setzt das Gemenge im Wasserstoffstrom einer starken Rothglühhitze aus, so erhält man die dem schwefelsauren Bleioxyd entsprechende Menge Einfachschwefelblei.

## Zusammensetzung:

$PbO$	..	111,50	..	73,60
$SO_3$	..	40,00	..	26,40
		151,50	..	100,00

\*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 348. — \*\*) Pogg. Annal. 95, 426. — \*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 381.

e. Das *Chlorblei* stellt entweder kleine, glänzende Krystallnadeln, oder ein weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 135 Theilen Wasser, weit leichter in heissem, weniger leicht in salzsäurehaltigem oder in salpetersäurehaltigem [1 Thl. bedarf 1636 Thle. des letzteren (Bischof)], reichlich in concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser theilweise fällbar, kaum in Weingeist von 70 bis 80 Proc., nicht in absolutem Alkohol. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

Zusammensetzung:

Pb . .	103,50 . .	74,48
Cl . .	35,46 . .	25,52
		138,96 . . 100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung aus einer freien Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ist zu beachten, dass nur bei starker Verdünnung alles Blei ausgefällt wird. Bei einem Gehalte der Flüssigkeit von 2,5 Proc. Cl H z. B. wird schon nicht alles Blei ausgefällt (M. Martin \*). An der Luft ist dasselbe unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Nach H Rose nimmt es dabei durch Oxydation an Gewicht merklich — bei länger fortgesetztem Trocknen um einige Procente — zu \*\*). Ich habe dies vollkommen bestätigt gefunden (vergl. analyt. Belege Nr. 53). Setzt man mit etwas Schwefelpulver gemengtes Schwefelblei im Wasserstoffstrom völliger Rothglühhitze aus, so erhält man reines krystallinisches Einfachschwefelblei; bei Anwendung schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung Pb S entspricht (H. Rose \*\*\*). In concentrirter heisser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	86,61
S . . . .	16,00 . .	13,39
		119,50 . . 100,00

g. Eigenschaften und Zusammensetzung des *chromsauren Bleioxyds* siehe bei Chromsäure §. 130.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 67, 374. — \*\*) Pogg. Ann. Bd. 91. 110 und Bd. 110. 134. — \*\*\*) Pogg. Annal. Bd. 110. 135.

silb  
Oxy

liche  
zeigt  
liche  
auch  
Koch  
Wen  
währ  
bleib  
sehr  
volls  
theil  
leich  
häng  
an, z  
dadu  
conce  
Salp  
es lo

schw  
löslic  
Chlo  
grau  
wöhr  
unte  
Quec  
cent  
zurü  
Salp  
und  
von  
der  
Das  
unve  
den,  
stän

## §. 84.

## 3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid, zuweilen auch als Oxyd gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweisses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360° C., verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein Wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge in Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. Nr. 54). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmählich die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer grösseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliessen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weisses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmählich zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmählich vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid ( $\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{ClH} + \text{O} = 2\text{HgCl} + \text{HO}$ ). Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpetersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorammonium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° C. kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher erst zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2Hg . .	200,00 . .	84,94
Cl . . .	35,46 . .	15,06
	235,46 . .	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure im verdünnten Zustande lösen es nicht, heisse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Aus Quecksilberchloridlösung, welche viel freie Salzsäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff nur bei gehöriger Verdünnung alles Quecksilber als Quecksilbersulfid ausgefällt; bei starker Concentration dagegen scheidet sich Quecksilberchlorür und Schwefel aus (M. Martin\*). Kalilauge, selbst kochende, nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es, aber nur bei Gegenwart von freiem Alkali, leicht (Vers. Nr. 55), Schwefelammonium, Cyankalium, sowie schwefligsaures Natron lösen es nicht. Die Auflöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelkalium bedingt es, dass man Quecksilber durch Schwefelammonium aus Lösungen nicht vollständig fällen kann, welche Kali- oder Natronhydrat oder kohlsaures Kali oder Natron enthalten. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn eine Quecksilberchloridlösung viel Chlorkalium oder Chlornatrium enthält, denn aus einer solchen fällt Kali- oder Natronhydrat kein Quecksilberoxyd (H. Rose\*\*). An der Luft ist das Quecksilbersulfid (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° C. erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

Hg . . .	100,00 . .	86,21
S . . . .	16,00 . .	13,79
	116,00 . .	100,00

d. Das *Quecksilberoxyd* stellt, auf trockenem Wege dargestellt, ein krystallinisches, ziegelrothes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz wird. Es erträgt mässige Hitze ohne zersetzt zu werden; bei anfangender Glühhitze aber zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. War es rein, so bleibt zuletzt kein fixer Rückstand, auch dürfen alsdann die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier nicht röthen. In Wasser löst sich das Quecksilberoxyd in Spuren, die Lösung reagirt ganz schwach alkalisch. In Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Quecksilberoxyd leicht:

Zusammensetzung:

Hg . .	100,00 . .	92,59
O . . .	8,00 . .	7,41
	108,00 . .	100,00

\*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 376. — \*\*) Pogg. Annal. 110. 141.

## §. 85.

## 5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in der Regel als Metall, als Oxyd oder als Kupfersulfür gewogen. Ausser diesen Formen müssen wir noch das Kupfersulfid, das Kupferoxydul und das Kupferschwefelcyanür genauer ins Auge fassen.

a. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weissglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlenstofffreier Luft verändert sich das geschmolzene Kupfer nicht, an feuchter kohlenstoffhaltiger Luft läuft es allmählich, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. Gefälltes fein zertheiltes Kupfer oxydirt sich mit Wasser und Luft in Berührung, namentlich bei erhöhter Temperatur, weit rascher. — An der Luft geglüht, überzieht sich das Kupfer mit einer schwarzen Oxydschicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, weder in der Kälte noch beim Kochen, bei Gegenwart von Luft langsam. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammon bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

b. *Kupferoxyd*. Versetzt man eine verdünnte, kalte wässrige Lösung eines Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat ( $\text{Cu O, H O}$ ), welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmählich braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser grösstentheils verliert und in  $3 \text{ Cu O, H O}$  übergeht (Harms\*). Dass diese Veränderung sogleich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit fast bis zum Sieden erhitzt, ist bekannt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. — Mischt man die oben genannten Lösungen in concentrirtem Zustande, so erhält man ausser einem blauen Niederschlage eine blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe sehr fein suspendirtem Hydrat verdankt. Aus einer solchen lässt sich auch durch anhaltendes Kochen nicht alles Kupfer fällen, wohl aber nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird durch überschüssiges Alkali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. Das durch Fällung mit Kali oder Natron aus heisser verdünnter Lösung erhaltene Oxydhydrat ( $3 \text{ Cu O, H O}$ ) hält einen Antheil Alkali mit Hart-

\*) Arch. der Pharm. 139. 35.

näckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlen-saurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Glühen über der Gas- oder Weingeistlampe, sofern alle reducirenden Gase ausgeschlossen sind, an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 56). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  über (Favre und Maumené). — Mit Kohle oder unter dem Einflusse reducirender Gase geglüht, wird das Kupferoxyd überaus leicht reducirt. An der Luft erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — Gemengt mit Schwefel-pulver im Wasserstoffstrom, zuletzt stark, geglüht, geht das Kupferoxyd in Kupfersulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) über (H. Rose). — In Berührung mit der At-mosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 57). — In Wasser ist das Kupfer-oxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammon. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent.

Zusammensetzung:

Cu . .	31,70 . .	79,85
O . . .	8,00 . .	20,15
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	39,70 . .	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Kupfersulfid* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar \*). Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird es grünlich und lackmusröthend, indem sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet; aus diesem Grunde muss das Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen werden. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpeter-säure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst; daher kommt es, dass aus einer Kupferlösung selbst bei grossem Gehalte an freier Salzsäure alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird (Grundmann\*\*). Nur wenn man ein Kupfersalz geradezu in reiner Salzsäure von 1,1 specif. Gew. löst, bleibt etwas unangefällt (M. Martin\*\*\*). Von Kali- und Schwefel-kaliumlösung, namentlich kochender, wird Schwefelkupfer nicht, von Schwefelammonium merklich, von Cyankalium leicht aufgenommen. Im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht es in reines Kupfersulfür,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , über.

\*) Aus den Versuchen, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Theil  $\text{Cu}_2\text{S}$  in etwa 950000 Thln. Wasser löst. — \*\*) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241. — \*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 375.

d. Versetzt man die blaue Lösung, welche man erhält, wenn man zu Kupferoxydlösung Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss bringt, mit Trauben- oder Milchzuckerlösung und erwärmt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von *Kupferoxydulhydrat*, welcher alles in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält und bald, namentlich bei stärkerem Erhitzen, roth wird, indem das Hydrat in Oxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) übergeht. Der in Wasser unlösliche Niederschlag hält hartnäckig Alkali zurück. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert es sich lösendes schwefel-saures Kupferoxyd und sich ausscheidendes Metall.

e. Das *Kupfer-Schwefelcyanür* ( $\text{Cu}_2, \text{CyS}_2$ ), welches immer entsteht, wenn Schwefelcyanalkalium mit einer Kupferoxydlösung zusammenkommt, die mit schwefeliger oder unterphosphoriger Säure versetzt ist, stellt einen weissen Niederschlag dar, welcher in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure so gut als unlöslich ist. Bei  $115^\circ\text{C}$ . getrocknet, enthält es noch 1 bis 3 Proc. Wasser, welches erst dann entweicht, wenn das Salz bis zu beginnender Zersetzung erhitzt wird, weshalb sich das Kupferschwefelcyanür zu directer Wägung nicht gut eignet. Bei Luftabschluss mit Schwefel geglüht, geht es in Kupfersulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) über (Rivot\*). Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung. Kali- und Natronlauge scheiden unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetallen Kupferoxydhydrat aus.

f. Das *Kupfersulfür* ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), wie man es durch Glühen des  $\text{CuS}$  im Wasserstoffstrom oder des  $\text{Cu}_2, \text{CyS}_2$  mit Schwefel erhält, stellt eine grauschwarze Masse dar, die sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen und schmelzen lässt.

Zusammensetzung:

2 Cu . .	63,40 . .	79,85
S . . .	16,00 . .	20,15
	79,40 . .	100,00

## §. 86.

### 6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen als Oxyd oder als chromsaures Wismuthoxyd ( $\text{BiO}_3, 2 \text{CrO}_3$ ) gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das basisch kohlen-saure Wismuthoxyd, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd und das Schwefelwismuth kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd in der Regel vermitteln.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlen-sauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blass citronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium wird es — und zwar ganz vollständig (H. Rose\*) — reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht. Beim Glühen mit Salmiak liefert es, unter Verpuffung, metallisches Wismuth.

Zusammensetzung:

Bi . .	208 . .	89,655
O <sub>3</sub> . .	24 . .	10,345
		232 . . 100,000

b. *Kohlensaures Wismuthoxyd*. Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlen-saures Ammon im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von kohlen-saurem Wismuthoxyd (Bi O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — (Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig.) Der Niederschlag lässt sich leicht aussüssen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

c. *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd*. Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, durch Vermischen einer keine oder wenig freie Säure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Wasser erhalten, stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar. Es lässt sich mit reinem kaltem Wasser nicht auswaschen, ohne merkliche Veränderung zu erleiden. Es wird nämlich basischer, während das Waschwasser saure Reaction zeigt und Wismuth enthält. — Anders als reines Wasser verhält sich eine kalte Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon mit 500 Thln. Wasser. Sie lässt das basisch salpetersaure Wismuthoxyd unverändert, so dass im Filtrat kein Wismuth nachgewiesen werden kann. Wäscht man dagegen mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Ammon, so finden sich im Filtrate nachweisbare Spuren von Wismuth. Diese Angaben haben nur dann Gültigkeit, wenn freie Salpetersäure nicht zugegen ist (J. Löwe\*\*). Beim Glühen geht das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in reines Oxyd über.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 188. — \*\*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 341.

d. Das *chromsaure Wismuthoxyd* von der Formel  $\text{Bi O}_3, 2 \text{Cr O}_3$ , welches man beim Zusammenbringen von einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer etwas überschüssigen Menge von saurem chromsauren Kali erhält, stellt einen orangegelben, dichten sich leicht absetzenden Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Anwesenheit von etwas freier Chromsäure, wohl aber in Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100 bis 112° C. lässt es sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden (Löwe\*).

Zusammensetzung:

$\text{Bi O}_3$ . . .	232,0 . .	69,59
$2 \text{Cr O}_3$ . . .	101,5 . .	30,41
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	333,5 . .	100,00

e. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium. Mässig concentrirte Salpetersäure löst es leicht, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. Bei Ausfällung von Wismuth aus salpetersaurer Lösung Sorge man daher für genügende Verdünnung und hinlänglichen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff; Salzsäure beeinträchtigt die Fällung durch Schwefelwasserstoff nur, wenn eine sehr grosse Menge zugegen und die Flüssigkeit ganz concentrirt ist. An der Luft ist das Schwefelwismuth unveränderlich, bei 100° getrocknet, nimmt es durch Sauerstoffaufnahme fortwährend etwas an Gewicht zu; bei länger fortgesetztem Trocknen ist diese Zunahme ziemlich bedeutend (Anal. Belege Nr. 58). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Schwefelwismuth vollständig reducirt (H. Rose), langsamer findet die Reduction beim Glühen im Wasserstoffstrom Statt.

Zusammensetzung:

Bi . .	208 . .	81,25
3 S . .	48 . .	18,75
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	256 . .	100,00

## §. 87.

### 7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Ausser diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlen saure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlen sauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver

\*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 291.

Preisenius, quantitative Analyse.

dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weissglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle, in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffgas wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	87,50
O . . .	8,00 . .	12,50
	<hr/>	
	64,00 . .	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weissen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlensaurem Ammon höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 59). In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht. Bei Ausfällung von Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff hat man daher zu beachten, dass nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sei. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Schwefelcadmium unter Abscheidung von Schwefel. Es lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100 oder 105° C. trocknen. Beim selbst gelinden Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich Cadmium in nicht unbedeutender Menge (H. Rose\*) und zwar zum Theil unzersetzt, zum Theil als Cadmiumdampf.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	77,78
S . . .	16,00 . .	22,22
	<hr/>	
	72,00 . .	100,00

### Basen der sechsten Gruppe.

#### §. 88.

##### 1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im regulinischen Zustande gewogen. Ausser dieser Form haben wir noch das Schwefelgold hier zu betrachten, da das Gold nicht selten als solches gefällt wird.

\*) Pogg. Annal. 110. 134.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes, schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. *Schwefelgold*. Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold ( $\text{AuS}_2$ ) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmählich in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür ( $\text{AuS}$ ) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ( $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{HS} + 3 \text{HO} = 2 \text{AuS} + 6 \text{HCl} + \text{SO}_3$ ). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

## §. 89.

## 2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid, selten als Schwefelplatin.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platin-schwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich. Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässrige Alkalien kaum an, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 70, die des *Kaliumplatinchlorids* §. 68 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin*. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünntere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfange kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmählich, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet

sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welcher sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmählich, Platin wird frei, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. — Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

## §. 90.

## 3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird als Antimonsulfür, als antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure), oder — aber nur in seltenen Fällen — im metallischen Zustande gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerother Niederschlag von amorphem *Antimonsulfür*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfür. Dasselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgenommen. Antimonlösungen werden daher von Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn sie nicht allzuviel freie Salzsäure enthalten und hinlänglich verdünnt sind. In Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst sich amorphes Antimonsulfür leicht, in Ammon wenig, in kohlensaurem Ammon sehr wenig, in saurem schwefligsauren Kali nicht. Das im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete amorphe Antimonsulfür nimmt bei 100° C. nur ganz wenig an Gewicht ab; länger bei 100° C. getrocknet bleibt sein Gewicht constant. Es enthält aber alsdann immer noch eine kleine Menge Wasser, welche selbst bei 190° C. noch nicht völlig entweicht, wohl aber bei 200° C., wobei es schwarz und krystallinisch wird (H. Rose\*) und analytische Belege Nr. 60). Im Kohlensäurestrom gelinde geglüht, bleibt das Gewicht des schwarz und krystallinisch gewordenen Schwefelantimons constant, nur bei sehr starkem Glühen verflüchtigen sich kleine Mengen von Schwefelantimon. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt amorphes Antimonsulfür lang-

\*) Journ. f. prakt. Chem. 59. 331.

sam Sauerstoff auf, so dass man dann beim Behandeln des Niederschlags mit Weinsteinssäure ein antimonoxydhaltiges Filtrat bekommt.

Die der antimonigen und Antimonsäure entsprechenden Antimonsulfurete sind in Wasser, auch in Schwefelwasserstoff enthaltendem, ebenfalls unlöslich. In wässrigem Ammon löst sich reines Fünffach-Schwefelantimon, namentlich beim Erwärmen, völlig, — in wässrigem kohlen-sauren Ammon lösen sich Spuren. Beim Erhitzen des getrockneten Fünffach-Schwefelantimons im Kohlensäurestrom entweichen 2 Aeq. Schwefel, schwarzes krystallinisches Dreifach-Schwefelantimon bleibt zurück.

Beim Behandeln des Dreifach- oder Fünffach-Schwefelantimons mit rauchender Salpetersäure tritt kräftige Oxydation ein. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, beim Eindampfen zur Trockne Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat, beim Glühen endlich antimonsaures Antimonoxyd. Auch beim Glühen des Schwefelantimons mit der 30- bis 50 fachen Menge Quecksilberoxyd erhält man antimonsaures Antimonoxyd (Bunsen\*). — Beim Glühen der Schwefelantimone in Wasserstoff erhält man metallisches Antimon.

Zusammensetzung:

Sb . .	122,00 . .	71,77
S <sub>3</sub> . .	48,00 . .	28,23
	170,00 . .	100,00

b. Das *antimonsaure Antimonoxyd* (die *antimonige Säure*) stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, unerschmelzbares, bei Ausschluss reducirender Gase feuerbeständiges Pulver dar. Es löst sich kaum in Wasser, sehr schwer in Salzsäure; mit Schwefelammonium übergossen, erleidet es keine Veränderung. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt es saure Reaction.

Zusammensetzung:

Sb . . .	122,0 . .	79,22
O <sub>4</sub> . . .	32,0 . .	20,78
	154,0 . .	100,00

c. Das *metallische Antimon* stellt, durch Fällung auf nassem Wege erhalten, ein glanzloses, schwarzes Pulver dar. Es lässt sich ohne Veränderung bei 100° C. trocknen. In mässiger Glühhitze schmilzt es, in einem Gasstrom, z. B. in Wasserstoff geglüht, verdampft es. Antimonwasserstoff bildet sich dabei nicht. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration derselben in mit mehr oder weniger antimoniger Säure gemengtes Antimonoxyd.

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 3.

## §. 91.

## 4. Zinnoxidul und 5. Zinnoxid.

Das Zinn wird in der Regel als Zinnoxid gewogen. Ausser dieser Verbindung interessiren uns hier zunächst die beiden Sulfurete, da sie die Ueberführung in Oxyd nicht selten vermitteln.

a. *Zinnoxid*. Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure, oder dampft man eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man das Hydrat des Zinnoxids b. (Metazinnsäurehydrat) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenig in Salzsäure, röthet auch nach vollständigem Auswaschen Lackmus. Fällt man dagegen Zinnchloridlösung durch ein Alkali, durch Glaubersalz oder salpetersaures Ammon, so erhält man das Hydrat des Zinnoxids a., welches sich in Salzsäure leicht löst. — Beide Hydrate gehen beim Glühen in Zinnoxid über. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass das Wasser in der blossen Rothglühhitze nicht ganz vollständig entweicht; erst bei stärkerem Glühen ist dies der Fall (Dumas\*). Das Zinnoxid stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Mit einem Ueberschuss von Salmiak geglüht, verflüchtigt es sich vollständig als Chlorid. Mit Cyankalium geschmolzen, erhält man alles Zinn in Form von Metallkugeln, von welchen man die Schlacke ohne Zinnverlust trennen kann, wenn man zu ihrer Lösung verdünnten Weingeist verwendet und die Flüssigkeit rasch vom Zinn abgiesst (H. Rose\*\*).

Zusammensetzung:

Sn . . .	59 . .	78,67
O <sub>2</sub> . . .	16 . .	21,33
	75 . .	100,00

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydullösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur dann vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Lösung genügend verdünnt ist. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammon, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, leicht in heisser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

\*) Annal. der Chem. u. Pharm. 105. 104.

\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 189.

c. Das *Zinnsulfidhydrat* stellt einen hellgelben Niederschlag dar. Er hat Neigung, beim Auswaschen mit reinem Wasser ein trübes Filtrat zu liefern und die Poren des Filters zu verstopfen; beim Auswaschen mit Wasser, welches Kochsalz, essigsaures Ammon oder dergleichen enthält, ist dies nicht der Fall (Bunsen). Beim Trocknen wird der Niederschlag dunkler. Er ist in Wasser unlöslich, Ammon löst ihn schwierig, saures schwefligsaures Kali nicht, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heisse Salzsäure leicht. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinlänglich verdünnt ist. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert das Zinnsulfid je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser  $\frac{1}{2}$  oder 1 Aeq. Schwefel und geht in Anderthalb- oder Einfach-Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht es in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

## §. 92.

## 6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd, als Arsensulfür, als arsensaure Ammonmagnesia oder als basisch arsensaures Eisenoxyd. Ausserdem haben wir noch das arsenikmolybdänsaure Ammon kennen zu lernen.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weisses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb erscheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser, auch Schwefelwasserstoff enthaltendem, unlöslichen \*) Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zerlegung zu erleiden, bei  $100^{\circ}$  C. trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und

\*) Aus den Versuchen, welche ich bei der Untersuchung des Weilbacher Wassers (Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Dr. Fresenius, V. Schwefelquelle zu Weilbach, Wiesbaden, Kreidel und Niedner 1856) angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Thl.  $\text{AsS}_3$  in ungefähr 1 Million Theilen Wasser löst.

verdampft unzersetzt. Alkalien, kohlensaure Alkalien und alkalische Schwefelmetalle, auch saures schwefligsaures Kali lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure.

Zusammensetzung:

As . . .	75 . .	60,98
3 S . . .	48 . .	39,02
	123 . .	100,00

c. Die *arsensaure Ammonmagnesia* stellt einen weissen, etwas durchscheinenden, feinkrystallinischen Niederschlag dar. Derselbe hat die Formel  $2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + 12 \text{aq}$ . Bei  $100^\circ \text{C}$ . verliert er 11 Aeq. Wasser und hat somit, bei dieser Temperatur getrocknet, die Formel  $2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{aq}$ . Beim Glühen verliert er sein Wasser und Ammon und geht in  $\text{AsO}_5, 2 \text{MgO}$  über. Da aber das entweichende Ammoniakgas reducirend auf die Arsensäure wirkt, so erhält man einen Gewichtsverlust, der um so bedeutender ist, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Der Verlust beträgt 4 bis 12 Proc. des Arsens, welches in dem Salze enthalten war (H. Rose). Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser. 1 Thl. des bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Salzes erfordert 2656 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 2788 Thle. Wasser von  $15^\circ \text{C}$ . In ammonhaltigem Wasser löst es sich noch weit schwieriger. 1 Thl. des bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Salzes erfordert 15038 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 15786 Thle. einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit (specif. Gewicht 0,96) und 3 Thln. Wasser bei  $15^\circ \text{C}$ . — In Salmiak enthaltendem Wasser ist der Niederschlag weit leichter löslich. 1 Thl. wasserfreies Salz bedarf 886 Thle. einer Lösung von 1 Salmiak in 7 Wasser. — Gehalt an Ammon verringert die Lösungsfähigkeit der Salmiaksolution. 1 Thl. des wasserfreien Salzes bedarf 3014 Thle. einer Flüssigkeit zur Lösung, welche aus 60 Thln. Wasser, 10 Ammon (0,96 specif. Gewicht) und 1 Salmiak gemischt ist; vergl. analyt. Belege Nr. 61.

Zusammensetzung:

Die bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia enthält:

2 MgO . .	40 . .	21,05
NH <sub>4</sub> O . .	26 . .	13,68
AsO <sub>5</sub> . . .	115 . .	60,53
HO . . . .	9 . .	4,74
	190 . .	100,00

d. *Arsensaures Eisenoxyd*. Der weisse, schleimige Niederschlag, welchen man erhält, wenn Eisenchlorid mit dem gewöhnlichen arsensauren Natron gefällt wird, hat die Zusammensetzung  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ ,

3 As  
Ausse  
Eisen  
man  
2 Fe<sub>2</sub>  
saure  
16 Fe  
schen  
zeliu  
die le  
Bestir  
nen S  
besser  
auswa  
gestei  
starke  
hierdu  
e  
entha  
Salpet  
von M  
Kocher  
Nieder  
sich zu  
und is  
mit Sä  
rem A  
zen un  
6,308

B.

1.

2.

\*) J.

$3 \text{AsO}_5 + 9 \text{aq.}$  Er löst sich in Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe. Ausser dieser Verbindung existiren noch mehrere andere mit grösseren Eisenoxydgehalten; so  $\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$ , welches + 5 aq. niederfällt, wenn man Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd fällt (Kotschoubey), so  $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$ , welches man + 12 aq. erhält, wenn man halb-arsensaures Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und Ammon zufügt, so  $16 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$ , welches sich + 24 aq. bildet, wenn die weniger basischen Verbindungen mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden (Berzelius). Die beiden letzten Verbindungen sind nicht in Ammon löslich, die letzte gleicht ganz dem Eisenoxydhydrat. — Bei der Berthier'schen Bestimmungsweise der Arsensäure erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Sie eignen sich, ihrer Unlöslichkeit in Ammon halber, um so besser, je basischer sie sind, auch lassen sie sich in dem Maasse besser auswaschen. — Beim Glühen entweicht, sofern die Hitze sehr allmählich gesteigert wird, nur das Wasser. Setzt man das Salz aber plötzlich einer starken Hitze aus (bevor das anhaftende Ammon entwichen ist), so wird hierdurch ein Theil der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (H. Rose).

e. *Arsenik-molybdänsaures Ammon.* Versetzt man eine Arsensäure enthaltende Flüssigkeit mit viel molybdänsaurem Ammon und so viel Salpetersäure oder Salzsäure, dass sich der erst entstehende Niederschlag von Molybdänsäure wieder löst, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich — wenn Molybdänsäure vorwaltet — ein gelber Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon aus. Derselbe verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich wie die analoge Phosphorsäureverbindung, und ist namentlich ebenso wie diese, bei Gegenwart von überschüssiger, mit Säure in mässigem Ueberschuss versetzter Lösung von molybdänsaurem Ammon, in Wasser, freien Säuren, namentlich Salpetersäure, und Salzen unlöslich. — Seligsohn\*) fand darin 87,666 Proc. Molybdänsäure, 6,308 Arsensäure, 4,258 Ammon, 1,768 Wasser.

## B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

### Säuren der ersten Gruppe.

#### §. 93.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 92).
2. Chromsäure.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 481.

Die Chromsäure wird entweder als Chromoxyd oder als chromsaures Bleioxyd gewogen.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 76.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorid. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraun, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, gibt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO . .	111,50 . .	68,94
CrO <sub>3</sub> . .	50,24 . .	31,06
	161,74 . .	100,00

### 3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird am besten als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 71.

### 4. Phosphorsäure.

Die hauptsächlichsten Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Gewichtsbestimmung überführt, sind phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaure Magnesia (3MgO, PO<sub>5</sub>), basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Uranoxyd, phosphorsaures Zinnoxid und phosphorsaures Silberoxyd. Ausserdem müssen wir das Verhalten des phosphorsauren Quecksilberoxyduls und des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons kennen lernen.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der Regel nicht rein, sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung (3PbO, PO<sub>5</sub>). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weisses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammon unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 74.

c. *Basisch phosphorsaure Magnesia* (3MgO, PO<sub>5</sub>). Man erhält dieselbe, gemengt mit überschüssiger Magnesia, wenn man eine salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkalis mit Magnesia vermischt, die

Mischung abdampft, den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es genügt für unseren Zweck, hier anzuführen, dass die fragliche Verbindung in Wasser, sowie in den Lösungen von Alkalisalzen so gut wie unlöslich ist (Fr. Schulze\*).

d. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.* Fällt man eine Auflösung von Phosphorsäure oder von phosphorsaurem Kalk in Essigsäure vorsichtig mit einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder mit einer Mischung von Eisenaun und essigsaurem Natron, so dass das Eisensalz nur eben erkennbar vorwaltet, so enthält der Niederschlag constant 1 Aeq.  $\text{PO}_5$  auf 1 Aeq.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Räwsky, Wittstein, E. Davy\*\*), waltet dagegen das essigsaure Eisenoxyd mehr vor, so wird der Niederschlag basischer. Wittstein fand für einen bei beträchtlichem Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd erhaltenen die Formel  $4\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5$ . Niederschläge, welche bei geringerem Ueberschuss des Fällungsmittels erhalten worden sind, haben eine wechselnde, zwischen den genannten Extremen liegende Zusammensetzung.

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  erhielt Rammelsberg (+ 4 aq.) und später Wittstein (+ 8 aq.) durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsauem Natron, während Letzterer bei unzureichender Menge von phosphorsauem Natron einen mehr gelblichen Niederschlag erhielt, welcher die Formel  $3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 8 \text{aq.}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO})$  hatte.

Versetzt man eine viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit wenig Eisenoxydlösung, dann mit essigsaurem Alkali, so erhält man ebenfalls stets einen Niederschlag von der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + \text{Wasser}$ , somit nach dem Glühen  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$ . Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe Wittstein's durch neue Versuche mit positiver Gewissheit überzeugt\*\*\*).

Zusammensetzung:

$\text{PO}_5$ . .	71,00 . .	47,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	80,00 . .	52,98
	<hr/>	
	151,00 . .	100,00

Löst man phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und erhitzt, so erhält man basischere Salze,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{PO}_5$  (Rammelsberg),  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  (Wittstein, nach längerem Auswaschen). In der ablaufenden Flüssigkeit war bei Wittstein's Versuch Phosphor-

\*) Journ. für prakt. Chem. 63. 440.

\*\*) Philos. Mag. XIX, p. 181. Journ. f. prakt. Chem. 80. 380.

\*\*\*) Auf diesem Wege hatte ich früher, zusammen mit Will (Annal. d. Chem. u. Pharm. 50. 379), einen Niederschlag von der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5, + 3\text{HO} + 10 \text{aq.}$  erhalten. Es ist mir seither nicht mehr gelungen, einen solchen wieder darzustellen.

säure enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd von weisser Farbe löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd,  $15 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{PO}_5$  (Rammelsberg), nieder. Aehnliche sehr basische Verbindungen erhält man stets (oft mit Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammon oder mit kohlensaurem Baryt fällt. Der durch letzteren erhaltene Niederschlag lässt sich gut abfiltriren und auswaschen, das Filtrat ist vollkommen frei von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure, — der durch Ammon entstandene Niederschlag dagegen ist, namentlich wenn der Ueberschuss des Ammons bedeutend war, schleimig, daher weniger gut auszuwaschen, auch findet man im Filtrat stets geringe Spuren von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure.

e. *Phosphorsaures Uranoxyd.* Versetzt man die heisse wässrige Lösung eines in Wasser oder Essigsäure löslichen phosphorsauren Salzes bei Gegenwart freier Essigsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Enthält die Flüssigkeit ein Ammonsalz in grösserer Menge, so enthält der Niederschlag auch noch Ammon. Dieser Niederschlag bildet sich auch dann, wenn Thonerde oder Eisenoxyd zugegen ist, er ist aber alsdann durch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde mehr oder weniger verunreinigt. Anwesenheit von Kali- oder Natronsalzen dagegen, oder von Salzen der alkalischen Erden, ist auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluss.

Das phosphorsaure Uranoxyd-Ammon,  $2 (\text{Ur}_2 \text{O}_3), \text{NH}_4 \text{O}, \text{PO}_5 + x \text{HO}$ , ist ein weissgelber, leicht ins Grüne spielender Niederschlag von etwas schleimiger Beschaffenheit. Man wäscht ihn daher am besten durch Aufkochen mit Wasser und Decantiren, wenigstens der Hauptsache nach, aus. Setzt man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt oder kocht auf, so setzt sich alsdann der Niederschlag weit leichter ab, als ohne diesen Zusatz.

In Wasser und Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht, wohl aber in Mineralsäuren; durch einen genügenden Ueberschuss von essigsaurem Ammon fällt derselbe beim Erhitzen wieder vollständig nieder. Beim Glühen erhält man aus dem ammoniakhaltigen, wie aus dem ammoniakfreien Niederschlage phosphorsaures Uranoxyd von der Formel  $2 (\text{Ur}_2 \text{O}_3), \text{PO}_5$ . Es besitzt eigelbe Farbe. Wirkt Kohle oder ein reducirendes Gas beim Glühen ein, so erscheint es, in Folge partieller Reduction zu phosphorsaurem Uranoxydul, grünlich, geht aber, mit etwas Salpetersäure erwärmt, leicht wieder in gelbes Oxydsalz über. Dieses ist nicht hygro-

skop  
un

sten  
säur

rein  
dem  
scha  
lich  
steh

Was  
in  
unv  
star

nutz  
die  
Es  
ist  
unt  
saur  
liefe  
und

eben

= 5  
glüh  
und  
Man  
sche

skopisch und kann daher auch in einem offenen Platinschälchen geglüht und gewogen werden (A. Arendt und W. Knop\*).

Zusammensetzung:

2 Ur <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	285,6 . . .	80,09
PO <sub>5</sub> . . .	71,0 . . .	19,91
	356,6 . . .	100,00

Man kann somit bei Analysen, bei welchen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt,  $\frac{1}{5}$  des Niederschlags als Phosphorsäure berechnen\*\*).

f. Das *phosphorsaure Zinnoxid* erhält man bei der Analyse niemals rein, sondern gemengt mit überschüssigem Metazinnsäurehydrat und, nach dem Glühen, mit Metazinnsäure. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Metazinnsäurehydrat, ist namentlich wie dieses unlöslich in Salpetersäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entsteht phosphorsaures und metazinnsaures Kali.

g. Das *dreibasisch phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammon leicht lösliches, in Ammonsalzen schwierig lösliches Pulver dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

3 AgO . . .	347,91 . . .	83,05
PO <sub>5</sub> . . .	71,00 . . .	16,95
	418,91 . . .	100,00

h. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul*. Dieses Salz wird nicht benutzt, um die Phosphorsäure in dieser Form zu wägen; es vermittelt aber die Abscheidung derselben von vielen Basen nach H. Rose's Methode. Es stellt eine weisse krystallinische Masse oder ein solches Pulver dar, ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich, geht beim Rothglühen unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, liefert es phosphorsaures Alkali, während Quecksilberdampf, Sauerstoff und Kohlensäure entweichen.

i. *Phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon*. Diese Verbindung dient ebenfalls als höchst wichtige Form, um die Phosphorsäure von anderen

\*) Chemisches Centralblatt 1856. 769, 803, und 1857. 177.

\*\*\*) Bei der obigen Berechnung ist das Aequivalent des Urans nach Ebelmen = 59,4 gesetzt. Nimmt man dasselbe mit Péligot = 60 an, so enthält das geglühte phosphorsaure Uranoxyd 80,22 Ur<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 19,78 Phosphorsäure. W. Knop und Arendt fanden in vier Versuchen 20,13, 20,06, 20,04 und 20,04 (in einem 20,77). Man erkennt, dass diese Zahlen besser mit der Berechnung nach dem Ebelmen'schen, als mit der nach dem Péligot'schen Uranäquivalent übereinstimmen.

Körpern zu scheiden. Sie stellt einen hochgelben, sich leicht absetzenden Niederschlag dar, welcher — bei 100° C. getrocknet — nach Seligsohn (im Mittel) besteht aus:

Molybdänsäure . . . . .	90,744
Phosphorsäure . . . . .	3,142
Ammoniumoxyd . . . . .	3,570
Wasser . . . . .	2,544
	100,000 *)

In reinem Zustande löst sie sich in kaltem Wasser wenig (1 : 10000 nach Eggertz), in heissem ist sie löslich. Aetzende, kohlen-saure und phosphorsaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammon lösen sie schon in der Kälte leicht, schwefelsaures Ammon wenig, salpetersaures Ammon sehr wenig, salpetersaures Kali und Chlorkalium wenig. In schwefelsaurem Kali und Natron, Chlornatrium und Chlormagnesium, Schwefelsäure (concentrirter wie verdünnter), Salzsäure (starker wie verdünnter), Salpetersäure (starker wie verdünnter) ist sie löslich. Wasser, welches 1 Volumprocent gewöhnliche Salpetersäure enthält, löst im Verhältniss 6600:1 (Eggertz). Die lösende Wirkung der genannten Körper wird durch Erhitzen nicht aufgehoben. — Das Verhalten gegen saure Flüssigkeiten ändert sich total bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon, so dass sie dann in Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung in Säuren geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon verhindert wird (J. Craw, Chem. Gaz. 1852. 216. — Pharm. Centralbl. 1852. S. 670). — Weinsäure und ähnliche organische Substanzen verhindern die Fällung des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons ganz und gar (Eggertz). Bei Anwesenheit eines Jodmetalles entsteht in Folge der reducirenden Einwirkung des Jodwasserstoffes auf die Molybdänsäure statt des gelben Niederschlages ein grüner oder auch gar keiner und es bildet sich eine grüne Flüssigkeit (J. W. Bill\*\*). Gleiche Wirkung haben natürlich auch andere die Molybdänsäure reducirende Substanzen.

#### 5. Borsäure.

Die Form, in welche man die Borsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, am besten überführt, ist das *Borfluorkalium*. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung eines borsauren Alkalis, am besten des

\*) Dass der Niederschlag, unter scheinbar denselben Umständen dargestellt, nicht vollkommen gleich zusammengesetzt ist, geht aus den abweichenden Resultaten verschiedener Analytiker hervor. Sonnenschein (Journ. für prakt. Chem. 53. 342) fand in dem bei 120° C. getrockneten Niederschlag 2,93 bis 3,12 Proc. PO<sub>5</sub>, — Lipowitz (Pogg. Annal. 109. 135) in dem bei 20 bis 30° C. getrockneten Niederschlag 3,607 Proc. PO<sub>5</sub>, — Eggertz (Journ. f. prakt. Chem. 79. 496) 37, bis 3,8.

\*\*\*) Sillim. Journ. July. 1858. — Journ. f. prakt. Chem. 76. 191.

Kalisalzes, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in einer Silber- oder Platinschale versetzt und zur Trockne verdampft. Der in der Kälte entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich dann beim Abdampfen in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die Verbindung hat die Formel  $KFl$ ,  $BFl_3$ . Sie löst sich in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, nicht aber in starkem Weingeist, auch nicht in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Das Salz kann bei  $100^\circ C$ . ohne Veränderung getrocknet werden (Aug. Stromeyer\*).

Zusammensetzung:

K . . .	39,11 . .	31,01
B . . .	11,00 . .	8,72
$Fl_4$ . .	76,00 . .	60,27
	<hr/>	
	126,11 . .	100,00

#### 6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure Kalk*. Zum Behufe der Bestimmung führt man diesen meist in kohlensauren Kalk über. — Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen siehe §. 73.

#### 7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, meist als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammon digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er nicht völlig unlöslich, wässrige Alkalien zersetzen ihn nicht. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr starker Glühhitze schmilzt es, bei heftigem Glühen an feuchter Luft wird es langsam und partiell in Kalk und Fluorwasserstoff zerlegt. Beim Glühen mit Salmiak nimmt das Gewicht des Fluorcalciums beständig ab, aber die Zersetzung ist unvollständig.

Zusammensetzung:

Ca . . .	20 . .	51,28
Fl . . .	19 . .	48,72
	<hr/>	
	39 . .	100,00

#### 8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie, — was selten der Fall ist — direct

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

bestimmt wird, gewöhnlich als kohlen-saurer Kalk gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 73.

### 9. Kieselsäure.

Wird Kieselsäure durch irgend einen Zersetzungsact auf nassem Wege abgeschieden, so ist sie immer hydratisch. Die hydratische Kieselsäure ist meist gallertartig, zuweilen aber auch pulverig. Die Wassermenge in den Kieselsäurehydraten ist verschieden, je nach den Umständen, unter denen sie entstehen; wenigstens scheinen mir nur so die grossen Differenzen erklärlich, welche von verschiedenen Chemikern bei Analyse auf gleiche Art getrockneter Kieselsäurehydrate erhalten worden sind\*).

Die gallertartige hydratische Kieselsäure ist nie ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Während aber der Löslichkeitsgrad relativ hoch ist, wenn das in Ausscheidung begriffene Hydrat gleich anfangs mit grösseren Flüssigkeitsmengen zusammentrifft, ist er dagegen ziemlich gering, wenn ausgeschiedenes, ausgewaschenes gallertartiges Hydrat mit Lösungsmitteln behandelt wird; so erfordert 1 Thl. Kieselsäure in dem hydratischen Zustande, in welchem man sie erhält, wenn man Fluorkieselgas in Wasser leitet und den Niederschlag vollkommen auswäscht, 7700 Thle. Wasser, 11000 Thle. kalte und 5500 Thle. kochende Salzsäure von 1,115 specif. Gewicht (J. Fuchs a. a. O.). — Bei 100° C. getrocknetes Kieselsäurehydrat stellt ein lockeres, weisses Pulver dar, es löst sich weder in Wasser noch in Säuren (Flusssäure ausgenommen), wohl aber in den Lösungen der reinen und kohlen-sauren fixen Alkalien, namentlich in der Hitze. In diesem Zustande erhält man auch die Kieselsäure, wenn man ihre Lösung in Wasser oder Salzsäure verdampft und den Rückstand bei 100° C. trocknet.

Beim Glühen gehen alle Kieselsäurehydrate in wasserfreie Kieselsäure über. Beim Entweichen der Dämpfe wirbeln von dem höchst feinen Pulver leicht Theilchen auf. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man das im Tiegel befindliche Hydrat mit Wasser befeuchtet, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann zunächst schwacher und erst allmählich starker Hitze aussetzt.

Die durch Glühen des Hydrats erhaltene Kieselsäure erscheint in der amorphen Modification, vom specif. Gewicht 2,2 bis 2,3. Sie stellt ein weisses, in Wasser, wie auch in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlösliches, in den Lösungen der reinen oder kohlen-sauren fixen Alkalien, namentlich in der

\*) Doveri (Annal. de Chem. et de Phys. 21. 40. — Annal. d. Chem. u. Pharm. 64. 256) fand in dem an der Luft getrockneten Hydrat 16,9 bis 17,8 Proc. Wasser, — J. Fuchs (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 119 bis 123) 9,1 bis 9,6, — G. Lippert (Anal. Belege Nro. 62) 9,28 bis 9,95. — Doveri fand in dem bei 100° C. getrockneten Hydrat 8,3 bis 9,4, — J. Fuchs 6,63 bis 6,96, — G. Lippert 4,97 bis 5,52. — In dem durch Digestion des Stilbits mit concentrirter Salzsäure ausgeschiedenen, bei 150° C. getrockneten Hydrat fand H. Rose (Pogg. Annal. 108. 1. — Journ. f. prakt. Chem. 81. 227) 4,85 Proc. Wasser.

Die Hitze, lösliches Pulver dar. Fluorwasserstoffsäure löst die amorphe Kieselsäure leicht, die Lösung hinterlässt, wenn die Kieselsäure rein war, in Platin verdampft, keinen Rückstand; mit Fluorammonium im Platintiegel erhitzt, verflüchtigt sie sich leicht. — An der Luft nimmt die geglühte amorphe Kieselsäure begierig Wasser auf und hält es bei 100 bis 150° C. noch fest zurück (H. Rose). In den stärksten Hitzgraden schmilzt die Kieselsäure. Die entstehende Masse ist glasig und amorph. Amorphe Kieselsäure mit Salmiak geglüht, verliert anfangs an Gewicht, später, wenn sie durch das Glühen dichter geworden, nicht mehr.

Von der amorphen Kieselsäure zu unterscheiden ist die krystallisirte oder krystallinische Kieselsäure, wie sie uns im Bergkrystall, Quarz, Sand etc. entgegentritt. Sie hat ein specif. Gew. von 2,6 (Schaffgotsch) und wird viel schwieriger, auch in weit geringerer Menge von Kalilauge oder der Lösung kohlenaurer fixer Alkalien gelöst, auch von Flusssäure oder Fluorammonium langsamer angegriffen.

Pflanzenfarben werden weder durch Kieselsäure noch durch ihre Hydrate verändert.

Zusammensetzung:

Si . . .	14,00 . .	46,67
O <sub>2</sub> . . .	16,00 . .	53,33
	30,00 . .	100,00

## Säuren der zweiten Gruppe.

### §. 94.

#### 1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe bei Gewichtsanalysen fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

#### 2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man bei Gewichtsanalysen immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weissen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammon ziemlich, in den Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und von Cyankalium leicht löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, sowie von den entsprechenden Brommetallen lösen Bromsilber in sehr merklicher Menge, während es in den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze ganz unlöslich ist. In den Lösungen salpetersaurer Alkalien löst sich das Bromsilber nur in Spuren. Beim Digeriren mit überschüssiger Jodkaliumlösung geht es vollständig in Jodsilber über (Field). Beim Glühen im Chlorstrom geht das Bromsilber in Chlorsilber, beim Glühen im Wasserstoffstrom

in metallisches Silber über. — Am Lichte wird es allmählich grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag . .	107,97 . .	57,44
Br . .	80,00 . .	42,56
		187,97 . . 100,00

### 3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammon ganz schwer löslichen Niederschlag dar. Nach Wallace und Lamont\*) löst sich 1 Thl. in 2493 Thln. ganz starken wässerigen Ammons (specif. Gew. 0,89), nach Martini löst sich 1 Thl. in 2510 Thln. von 0,96 specif. Gew. Von concentrirter Jodkaliumlösung wird es reichlich, von stark verdünnter gar nicht aufgenommen, in unterschwefligsaurer Natronlösung, sowie in Cyankaliumlösung löst es sich leicht, in den Lösungen salpetersaurer Alkalien nur in Spuren. Heisse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Bei Einwirkung überschüssigen Chlorgases in der Hitze geht das Jodsilber vollständig in Chlorsilber, beim Glühen in Wasserstoffgas in Silber über. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag . .	107,97 . .	45,95
J . . .	127,00 . .	54,05
		234,97 . . 100,00

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalles mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum

\*) Chem. Gaz. 1859. 137. — Jahresbericht von Kopp und Will. 1859. 670.

oder bei höherer Temperatur (70 bis 80° C.) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° C. getrocknet, verliert er eine Spur, bei 300 bis 400° C. alles Jod. Mit heissem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd . .	53,00 . .	29,44
J . . .	127,00 . .	70,56
	<hr/>	
	180,00 . .	100,00

#### 4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure führt man, sofern man sie gewichtsanalytisch und direct bestimmt, stets in Cyansilber über. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

#### 5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Gewichtsanalyse überführt, sind das Arsen-sulfür, das Schwefelsilber, Schwefelkupfer oder der schwefel-saure Baryt. Die Eigenschaften der ersteren finden sich §. 82, 85, 92, die der letzteren §. 71.

### Säuren der dritten Gruppe.

#### §. 95.

##### 1. Salpetersäure und 2. Chlorsäure.

Beide Säuren werden niemals direct, das heisst in Verbindungen, in denen sie enthalten sind, sondern immer indirect, häufig maassanalytisch, bestimmt.