

Ueber die Niederschläge, welche die kaustischen und die kohlensauren Alkalien in der Lösung des Alauns und der schwefelsauren Thonerde erzeugen.

Die Verbindungen, welche die kaustischen und die kohlensauren Alkalien aus Alaun und schwefelsaurer Thonerde fällen, sind bisher nur sehr wenig untersucht worden, sowohl qualitativ, als quantitativ. In letzterer Beziehung ist blos die Arbeit *Riffault's* über den basischen Kali- und Ammoniakalaun ¹⁾ anzuführen. Er hat nämlich die Verbindungen untersucht, welche durch eine unzureichende Menge von kaustischem Kali aus siedender Alaunlösung und von kaustischem Ammoniak aus siedendem Ammoniakalaun niedergeschlagen werden; aus diesen Analysen hat *L. Gmelin* ²⁾ die Formeln $KO + SO^3 + 3(Al^2O^3 + SO^3) + 9H^2O$ und $N^2H^3O + SO^3 + 3(Al^2O^3 + SO^3) + 9H^2O$ abgeleitet. In qualitativer Hinsicht wissen wir durch *Berzelius*, dass die Niederschläge aus Alaun und schwefelsaurer Thonerde durch kaustische Alkalien und ungenügende Mengen kohlensaurer Alkalien basisch-schwefelsaure Salze sind. Was ferner die Verbindungen betrifft, welche durch einen Ueberschuss der kohlensauren Alkalien aus Alaun und schwefelsaurer Thonerde gefällt werden, so hat man bisher die Ansicht gehabt, dass sie Verbindungen von Thonerde, Alkali und Kohlensäure seyen, eine Ansicht, deren *allgemeine* Gültigkeit ich nach den Resultaten der folgenden Untersuchungen bestreiten muss.

Die Niederschläge aus Alaun und schwefelsaurer Thonerde durch die kaustischen und kohlensauren Alkalien lassen sich in zwei Klassen eintheilen: basisch-schwefelsaure Salze und basisch-kohlensaure Salze. Jede dieser beiden Klassen lässt sich wieder in zwei Unterabtheilungen: einfache und Doppelsalze, zerfallen. Es liesse sich noch eine dritte Klasse, Thonerdehydrate, bilden, wenn man den Begriff des Niederschlags aus Alaun oder schwefelsaurer Thonerde auch auf Verbindungen ausdehnt, welche durch Zersetzung dieser

1) *Annales de chimie et de physique*. XVI, p. 355, 359.

2) *Gmelin Handbuch der Chemie*. Aufl. 4. Bd. 2, S. 310, 306.

Niederschläge mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien erhalten werden. Hieher würde dann die Verbindung $Al_2O_3 + 4H_2O$ gehören, welche *Marchand* ¹⁾ erhalten hat, indem er den durch überschüssiges Ammoniak aus kalter schwefelsaurer Thonerdelösung gefällten Niederschlag mehrere Male mit Ammoniak abwechselnd kochte und auswusch.

Ich werde nun die von mir untersuchten Verbindungen in der Ordnung, wie sie diese Eintheilung vorschreibt, abhandeln.

I. Basisch-schwefelsaure Thonerdesalze.

a) Einfache.

Man erhält sie, indem man die kalte Lösung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde mit einer ungenügenden Menge von kaustischem oder kohlen-sauren Alkali oder mit einer überschüssigen Menge von kaustischem Ammoniak versetzt.

Bekanntlich entsteht erst ein bleibender Niederschlag, wenn man eine gewisse Menge des Alkali zu der Lösung gesetzt hat. Sichere Merkmale für die noch ungenügende oder überschüssige Menge des Alkali bieten die Anwendung des Reagenspapiers und der Zusatz von Alkali zu der abfiltrirten Flüssigkeit dar. Bei der ungenügenden Menge des kaustischen oder kohlen-sauren Alkali zeigt die Flüssigkeit stets saure Reaktion, und gibt, abfiltrirt und mit dem betreffenden Alkali versetzt, einen Niederschlag. Der Ueberschuss des kaustischen Ammoniaks charakterisirt sich durch die Wirkung auf Curcumapapier und dadurch, dass die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mit Ammoniak, wohl aber mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde einen Niederschlag hervorbringt.

1) Eine kalte Auflösung von *schwefelsaurer Thonerde* wurde mit einer zur vollständigen Fällung *nicht hinreichenden* Menge von *kaustischem Ammoniak* versetzt, der entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Alle diese Thonerdeniederschläge halten die fremden Salze sehr hartnäckig fest, und sind daher schwierig auszusüßen. Besonders lange wird das schwefelsaure Kali zurückgehalten; ich habe stets in dem Waschwasser bis zuletzt dieses Salz vorgefunden, nachdem die anderen Salze längst ausgezogen worden waren. Als Reagentien habe ich dafür Chlorbaryum und Platinchlorid gebraucht; letzteres wurde zu der stark eingedampften Lösung gesetzt. Die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kali erklärt dieses Verhalten sehr gut. Obgleich nun alle diese Niederschläge sehr schwer auszusüßen sind, so zeigen sie doch in dieser Beziehung bedeutende Unterschiede, die sich keineswegs bloß aus der verschiedenen Menge der auszu-

1) *Erdmann* und *Marchand* Journal für praktische Chemie. Bd. 33. Hft. 1, S. 15 ff.

waschenden Salze und namentlich des schwefelsauren Kali erklären lassen. Ich werde deshalb das Verhalten jedes einzelnen Niederschlags in dieser Beziehung besonders anführen. Beim Aussüssen habe ich stets die untere Oeffnung des Trichters mit Papier so verstopft, dass das Wasser äusserst langsam durch die auszuwaschende Masse hindurchfloss. Längeres Stehenlassen des Wassers über dem Niederschlage durch luftdichtes Verschliessen der unteren Oeffnung hilft gar nichts; das Wasser reagirt nach Tage langem Stehen kaum auf Schwefelsäure. Nachdem der Niederschlag einigermassen durch öfteres Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser gereinigt war, habe ich den Trichter stets so verstopft, dass das Wasser etwa in 24 Stunden einmal durch das Filter ging, und dann von Neuem aufgegos- sen; gleichwohl bedurften manche dieser Niederschläge beim täglichen Aufgiessen einer dem Gewichte des Niederschlags etwa gleichen Wassermenge 3 bis 4, einige sogar 5 bis 6 Mo- nate zum vollständigen Aussüssen.

Was den hier zunächst in Rede stehenden Niederschlag betrifft, so gehört er zu den am leichtesten auszuwaschenden, schon aus dem Grunde, weil sich kein schwefelsaures Kali bildet.

Der lufttrockene Niederschlag bildete eine compacte, harte Masse, weiss, undurch- sichtig, auf dem Bruch eben und schwach glänzend. Sein spezifisches Gewicht im gepul- verten Zustande war, verglichen mit dem der anderen von mir untersuchten Thonerdenie- derschläge, gross. Er löst sich leicht in concentrirter, sowie in verdünnter, kalter Salz- säure, Salpetersäure, ebenso in kalter, verdünnter Schwefelsäure, aber nicht in concentrirter. Die Untersuchung wies darin *Thonerde*, *Schwefelsäure* und *Wasser* nach; beim Zusam- menreiben mit kaustischem Kali entwickelte sich keine Spur von Ammoniak.

Behufs der quantitativen Analyse wurden 1,218 Gramme der lufttrockenen Masse in verdünnter Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure aus der erhitzten Lösung durch Chlor- baryum gefällt, und nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung die Thonerde durch überschüssiges kohlen- saures Ammoniak. Der schwach geglühte schwefelsaure Baryt wog 0,593 Grm., die scharf geglühte, schwach grau gefärbte Thonerde 0,392 Grm.

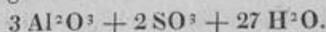
Alle diese Thonerdeniederschläge enthalten eine bestimmte Anzahl Wasseratome, deren Sauerstoff zu dem der Basen und Säuren in einem einfachen Verhältniss steht. Werden sie anhaltend bei 100° C. einem Luftstrome ausgesetzt, so verlieren sie eine bestimmte Anzahl ihrer Wasseratome, deren Sauerstoffmenge wieder in einfachem Verhältniss zu der des sämmtlichen Wassers und der anderen Stoffe steht. Um diese Niederschläge bei 100° im Luftbade zu trocknen, habe ich den *Liebig'schen* Apparat zur Austrocknung organischer Substanzen angewandt, doch ohne Chlorcalciumröhre, deren Anwendung, wie die Versuche lehr- ten, hier völlig überflüssig war. Dieser Apparat leistet hierzu vortreffliche Dienste, besonders auch deshalb, weil man durch blosses Beobachten des vorderen horizontalen Schenkels der Trockenröhre, ohne mühsame Wägungen, erkennt, ob alles Wasser ausgetrieben ist oder nicht.

0,943 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren im *Liebigschen* Apparate bei 100° 0,243 Grm. Wasser, wie sich aus der Wägung der mit dem Niederschlage gefüllten Trockenröhre vor und nach dem Versuche ergab.

Nach der ersten Analyse sind in 1,218 Grm. der lufttrockenen Verbindung enthalten:

| |
|---------------------|
| 0,392 Thonerde |
| 0,204 Schwefelsäure |
| 0,622 Wasser |
| 1,218. |

Diese Zusammensetzung führt auf die Formel:



Es enthalten 100 Theile der Verbindung:

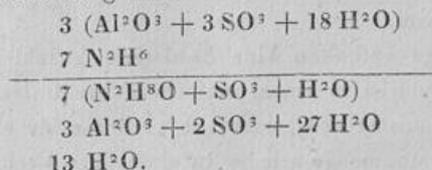
| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 32,30 | 32,18 |
| 2 SO ³ = 100,234 | 16,80 | 16,75 |
| 27 H ² O = 303,750 | 50,91 | 51,07 |
| 596,684 | 100,01 | 100,00. |

Der geringe Ueberschuss an Wasser ist dem in der Verbindung enthaltenen hygroskopischen Wasser zuzuschreiben.

Die zweite Analyse ergibt einen Wasserverlust von 13½ Atomen bei 100°, die gerade die Hälfte des Wassers ausmachen. Die Luftfeuchtigkeit liess den Wasserverlust um 0,003 Grm. zu hoch ausfallen.

Eine gleiche Zusammensetzung, in Bezug auf das Verhältniss der Thonerde gegen die Schwefelsäure, besitzt der Aluminit von Epernay, von *Lassaigne* ¹⁾ untersucht. Der Wassergehalt in diesem beträgt dagegen nur ⅔ der künstlich dargestellten Verbindung, indem dieser Aluminit die Formel 3 Al²O³ + 2 SO³ + 18 H²O hat ²⁾.

Stellen wir uns den chemischen Process bei der Bildung der hier untersuchten künstlichen Verbindung durch eine Formel dar.



2) und 3) Eine kalte *Alaunlösung* wurde durch *ungenügende* Mengen von *kaustischem Kali* und *Ammoniak* gefällt. Diese Niederschläge sind schwer auszuwaschen; getrocknet bilden sie weisse, undurchsichtige, selbst in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure,

1) *Annales de chimie et de phys.* XXIV, p. 97.

2) *Erdm. und March.* Journal f. pr. Ch. Bd. 33. Hft. 1, S. 12.

Schwefelsäure leicht lösliche Massen. Beide sind basisch-schwefelsaure Thonerden, ohne eine Spur von Kali und Ammoniak. Ihre quantitative Zusammensetzung habe ich noch nicht bestimmt.

4) Der Niederschlag, welchen eine ungenügende Menge von kohlensaurem Kali aus kalter Alaunlösung fällt, ist sehr leicht auszuwaschen, was um so auffallender ist, als sich bei diesem Process sehr viel schwefelsaures Kali bildet (31 Atome auf 9 Atome Alaun, vgl. die Formel). Die Attractionskraft dieser basisch-schwefelsauren Thonerde gegen die fremden Salze ist also spezifisch gering. Im lufttrockenen Zustande ist der Niederschlag weiss, undurchsichtig, leicht zerreiblich; das Pulver desselben besitzt verhältnissmässig ein geringes spezifisches Gewicht. Er ist ebenfalls leicht löslich in concentrirter und verdünnter kalter Salzsäure, Salpetersäure und in kalter verdünnter Schwefelsäure. Er enthält keine Spur von Kali, indem die salzsaure Auflösung, mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, stark concentrirt, mit vielem absoluten Alkohol versetzt, dann zur Abscheidung des Chlornatriums und schwefelsauren Natrons filtrirt und mit Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag liefert, selbst bei allmähligem Verdunsten an der Luft nicht die charakteristischen gelben Krystallkörner des Kaliumplatinchlorids abscheidet.

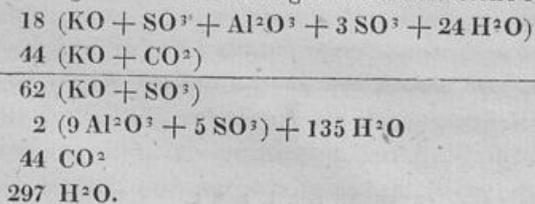
Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, der Thonerde und des Wassers geschah wie bei No 1; ich erhielt aus 1,404 Grm. der lufttrockenen Verbindung 0,642 Grm. schwefelsauren Baryt, enthaltend 0,221 Grm. Schwefelsäure und 0,510 Grm. schneeweisse Thonerde. Der Gewichtsverlust, = 0,673 Grm., besteht aus Wasser. Aus diesen Daten lässt sich die Formel $2(9\text{Al}^2\text{O}^3 + 5\text{SO}^3) + 135\text{H}^2\text{O}$ ableiten. 100 Theile der Verbindung enthalten nämlich:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---------------------------------------|------------|-----------|
| 18 Al^2O^3 = 1156,200 | 36,40 | 36,32 |
| 10 SO^3 = 501,170 | 15,78 | 15,74 |
| 135 H^2O = 1518,750 | 47,82 | 47,93 |
| <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| 3176,120 | 100,00 | 99,99. |

Der geringe Wasserüberschuss zeigt wieder die Luftfeuchtigkeit an.

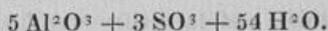
Ferner wurden 0,906 Grm. des lufttrockenen Niederschlags bei 100° im Liebig'schen Apparate getrocknet; sie verloren 0,220 Grm. Wasser, also die Hälfte = $67\frac{1}{2}$ Atomen. Hierbei fand sich wieder ein Ueberschuss von 0,0034 Grm. wegen der Luftfeuchtigkeit.

Bei der Bildung dieses Niederschlags wirken die Stoffe folgendermassen auf einander:



5) Versetzt man eine kalte *Alaunlösung* mit einer *ungenügenden* Menge von (*un-
derhalb-*) *kohlensaurem Ammoniak*, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen, und es schlägt sich eine basisch-schwefelsaure Thonerde nieder, welche im lufttrockenen Zustande als eine ziemlich harte Masse, weiss, undurchsichtig, auf dem Bruche eben und schwach glänzend erscheint. Ihr spezifisches Gewicht im gepulverten Zustande ist verhältnissmässig gross. Sie ist leicht löslich in concentrirter und verdünnter kalter Salpetersäure, Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure. Die Verbindung enthält weder Kali, noch Ammoniak.

0,833 Grm. der lufttrockenen Verbindung lieferten 0,334 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,115 Grm. Schwefelsäure, 0,246 Grm. Thonerde und 0,472 Grm. Wasser. Daraus ergibt sich die Formel



100 Theile der lufttrockenen Verbindung enthalten:

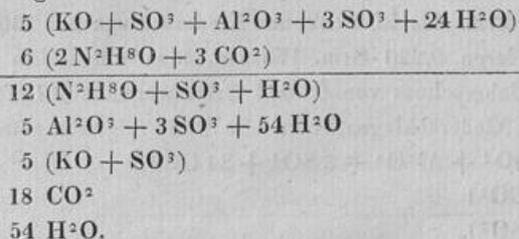
| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 5 Al ² O ³ = 321,165 | 29,77 | 29,53 |
| 3 SO ³ = 150,351 | 13,93 | 13,80 |
| 54 H ² O = 607,500 | 56,30 | 56,66 |
| 1079,016 | 100,00 | 99,99. |

Wegen des hygroskopischen Wassergehalts ein geringer Ueberschuss des Wassers.

0,979 Grm. der lufttrockenen Masse verloren im *Liebigschen* Apparat bei 100° 0,280 Grm. Wasser, also die Hälfte = 27 Atomen. Ueberschuss von 0,0044 Luftfeuchtigkeit.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung stimmt in Bezug auf das Verhältniss der Thonerde zur Schwefelsäure überein mit einer neuerlich bei Halle aufgefundenen Art des Aluminits, die von *Marchand* ¹⁾ untersucht worden ist. Der Wassergehalt dieses Aluminits ist aber wieder ein anderer, indem seine Formel $5 \text{Al}^2\text{O}^3 + 3 \text{SO}^3 + 36 \text{H}^2\text{O}$ ist, und zwar wieder, wie bei dem Aluminitt von Epernay und der aus schwefelsaurer Thonerde durch eine ungenügende Menge kaustischen Ammoniaks gefällten Verbindung, $\frac{2}{3}$ von dem der künstlich dargestellten Substanz.

Die Bildung der künstlichen Verbindung geschieht auf folgende Weise:



1) *Erdm. und March. Journal f. pr. Ch.* Bd. 33. Heft 1, S. 8 ff.

Alle diese, unter 1 bis 5 aufgeführten, weniger basischen schwefelsauren Thonerden unterscheiden sich durch einige Eigenschaften von der sehr basischen Verbindung, welche durch überschüssiges kaustisches Ammoniak aus kalter Alaunlösung gefällt wird, die ich unter 6 beschreiben werde.

Sie sind zuvörderst alle leicht löslich schon in kalter verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure.

Werden die völlig ausgewaschenen Niederschläge auf einem Filter mit Lackmuskintur übergossen, so färben sie diese, bei vollkommener Unauflöslichkeit in Wasser, augenblicklich roth und ziehen den rothen Farbstoff an. Ein Theil des rothen Farbstoffs bleibt anfangs aufgelöst; bei öfterem Filtriren wird jedoch die Flüssigkeit immer blässer und zuletzt ganz farblos, indem der Niederschlag sich mit dem Farbstoff verbindet und sich daher auf der Oberfläche mit einer rothen Schicht überzieht. Dass diese eine wirkliche chemische Verbindung ist, geht daraus hervor, dass sie, bei so lange fortgesetztem Auswaschen mit destillirtem Wasser, nicht im mindesten entfärbt wird. — Diese Eigenschaft der weniger basischen schwefelsauren Thonerden zeigt wiederum recht auffallend, welche schwache Basis die Thonerde ist, da sie den Charakter der stärkeren Säure, selbst bei überwiegender Atomenzahl, nicht aufzuheben vermag.

Bringt man die basisch-schwefelsauren Thonerden No. 1 bis 5, sogleich nachdem sie aus der Flüssigkeit niedergeschlagen sind, auf das Filter und lässt die abgelaufene Flüssigkeit ruhig stehen, so schlägt sich allmählig aus der Flüssigkeit noch eine geringe Menge schwefelsaurer Thonerde nieder. Qualitativ habe ich alle diese Niederschläge untersucht und die Bestandtheile des ausgewaschenen Niederschlags darin gefunden; eine quantitative Bestimmung war wegen der allzugeringen Menge der Niederschläge nicht möglich. Doch lässt sich kaum annehmen, dass sie eine andere Zusammensetzung haben, als der Hauptniederschlag; auch steht diese Erscheinung keineswegs vereinzelt da, sondern es ist bekannt, dass die Trägheit der Materie bei vielen Stoffen nur eine allmähliche Erzeugung gestattet, wiewohl dies bei flockigen Niederschlägen weniger stattfindet, als bei körnigen, besonders krystallinischen.

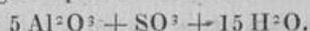
Eine Vergleichung dieser verschiedenen basisch-schwefelsauren Thonerden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ergibt das auffallende Resultat, dass die durch eine ungenügende Menge von kaustischem Ammoniak aus kalter schwefelsaurer Thonerdelösung gefällte Verbindung weniger basisch ist, als die Niederschläge, welche ungenügende Mengen von kohlen saurem Kali und Ammoniak aus Alaunlösung fällen. Eine entsprechende Anomalie zeigen die Niederschläge, welche ungenügende Mengen von kaustischem und von kohlen saurem Kali in der heissen Lösung des Alauns hervorbringen (s. unten). Dass ein Mehr oder Minder des Alkali, sobald nur die zugegossene Menge für die vollständige Zersetzung noch nicht ausreicht, keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlags habe, ergibt sich unzweifelhaft aus der Zusammensetzung aller von mir untersuchten Nie-

derschläge, welche stets auf eine einfache Formel führt und nicht ein einziges Mal ein Gemeng zweier Verbindungen andeutet. Dass kohlen-saures Kali eine stärker basische Verbindung aus kaltem Alaun fällt, als kohlen-saures Ammoniak, ist in der Ordnung, da Kali stärkere Basis und an weniger Kohlensäure gebunden ist, als das Ammoniak.

6) Kalte *Alaunlösung* wurde mit einem *Ueberschuss* von *kaustischem Ammoniak* versetzt und der voluminöse, besonders stark durchscheinende Niederschlag ausgewaschen. Er hielt sogar das kaustische Ammoniak sehr fest, indem das ablaufende Waschwasser nach achtmaligem Uebergiessen des Niederschlags mit vielem Wasser rothes Lackmuspapier noch sehr deutlich bläute. Der lufttrockene Niederschlag bildete eine weisse, undurchsichtige, harte Masse, nur sehr unvollständig löslich in verdünnter kalter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure; dagegen leicht löslich beim Erwärmen. Kali und Ammoniak fehlten gänzlich in dem Niederschlage.

Die quantitative Analyse wurde auf eine von den bisherigen etwas verschiedene Art ausgeführt. Es wurden zuerst 1,673 Grm. der bei 100° im *Liebigschen* Apparate getrockneten Verbindung in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und nun die Mengen der Bestandtheile auf die bekannte Weise bestimmt. Schwefelsaurer Baryt = 0,445 Grm., welche 0,153 Grm. Schwefelsäure enthalten; Thonerde = 0,993 Grm. Also 0,527 Grm. Wasser.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel



100 Theile der bei 100° getrockneten Verbindung enthalten:

| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 5 Al ² O ³ = 321,165 | 59,47 | 59,35 |
| SO ³ = 50,117 | 9,28 | 9,15 |
| 15 H ² O = 168,750 | 31,25 | 31,50 |
| 540,032 | 100,00 | 100,00. |

Dann wurden 1,173 Grm. des lufttrockenen Niederschlags im Platintiegel scharf geglüht. Es blieben 0,529 Grm. schneeweisser Thonerde zurück. Nach der aus der vorigen Analyse abgeleiteten Formel (5 Al²O³ + SO³ + 15 H²O) sind in dem Glühverlust 0,0824 Grm. Schwefelsäure enthalten; der Rest = 0,5616 Grm. entspricht 30 Atomen Wasser, indem der kleine Ueberschuss von 0,0055 Wasser von der hygroskopischen Feuchtigkeit herührt. Der lufttrockene Niederschlag hat also die Formel

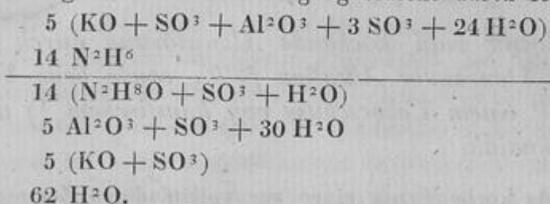


und besteht hiernach in 100 Theilen aus

| | | |
|--|---------|--|
| 5 Al ² O ³ = 321,165 | 45,31 | |
| SO ³ = 50,117 | 7,07 | |
| 30 H ² O = 337,500 | 47,62 | |
| 708,782 | 100,00. | |

Durch das Trocknen bei 100° verliert also die Verbindung die Hälfte ihres Wassers.

Die Bildung dieses Niederschlags geschieht durch folgenden chemischen Process:



Der Niederschlag aus kalter Alaunlösung durch überschüssiges Ammoniak wird sogleich vollständig gefällt, indem die schnell abfiltrirte Flüssigkeit beim Stehen durchaus keinen Niederschlag mehr absetzt.

Uebergiesst man den vollständig ausgewaschenen Niederschlag auf einem Filter mit Lackmustinktur, so wird diese augenblicklich vollständig entfärbt; der Niederschlag wird blau, indem seine oberste Schicht eine chemische Verbindung mit dem blauen Farbstoffe eingeht, die durch destillirtes Wasser nicht im Mindesten angegriffen wird. Bei dieser höchst basischen Verbindung tritt also die Wirkung der Säure nicht mehr hervor.

Die basisch-schwefelsauren Thonerden haben folgende allgemeine Eigenschaften:

Sie sind im frisch gefällten Zustande flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend; letztere Eigenschaft ist besonders stark bei der $\frac{1}{3}$ -schwefelsauren Thonerde No. 6. Im lufttrockenen Zustande erscheinen sie weiss und undurchsichtig. Im Wasser sind sie vollkommen unauflöslich; dagegen lösen sie sich mehr oder weniger leicht in den stärkeren Säuren. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure und dunstet die Lösung ein, so erhält man eine krystallinische Masse von neutraler schwefelsaurer Thonerde; löst man sie in verdünnter Salzsäure, so erhält man beim Eindunsten ausserdem zerfliessendes Chloraluminium. Bei 100° anhaltend erwärmt, verlieren sie die Hälfte ihres Wassers; eine Eigenschaft, die *Marchand* ¹⁾ auch bei den von ihm untersuchten Arten des Aluminites von Halle (von der Zusammensetzung $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3 + 9 \text{H}^2\text{O}$, $5 \text{Al}^2\text{O}^3 + 3 \text{SO}^3 + 36 \text{H}^2\text{O}$ und $5 \text{Al}^2\text{O}^3 + 2 \text{SO}^3 + 36 \text{H}^2\text{O}$) wahrgenommen hat und die wahrscheinlich allen natürlichen und künstlichen basisch-schwefelsauren Thonerden zukommt. Stark geglüht, verlieren die basisch-schwefelsauren Thonerden Wasser und Schwefelsäure und lassen schneeweisse Thonerde zurück, die theils mehr körnig, theils als eine zusammengesinterte, harte, eckige Masse erscheint, jenachdem die lufttrockene Verbindung gepulvert oder in Stücken angewandt wurde.

Man ist zu dem Schlusse berechtigt, dass auch die doppelt-kohlensauren Alkalien, in ungenügender Menge zu kalter Alaunlösung gesetzt, eigenthümliche basisch-schwefelsaure Verbindungen fällen. Somit kann die Schwefelsäure sich mit der Thonerde in sehr vielen Verhältnissen verbinden.

1) *Erdm.* und *March.* Journal f. pr. Ch. wie oben.

b) Doppelsalze.

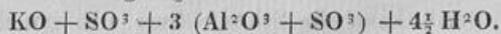
Man erhält sie, wenn man kochende Alaunlösung durch ungenügende Mengen kaustischer und kohlen-saurer Alkalien fällt, sowie beim Versetzen der kochenden Alaunlösung mit einem Ueberschuss von kaustischem ¹⁾ und (andert-halb-) kohlen-saurem Ammoniak.

1) Alaunlösung wurde kochend mit einer zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichenden Menge von kaustischem Kali gefällt und eine zeitlang mit dem Niederschlage im Kochen erhalten. Es ist hier nicht schwer, die richtige Menge Kali zuzusetzen, da jeder Ueberschuss eine Wiederauflösung des Niederschlags bewirkt und sich also sogleich bemerklich macht. Uebrigens ist auch die saure Reaktion der Flüssigkeit ein sicheres Kennzeichen, dass die Menge des zugegossenen Aetzkali noch ungenügend ist. Der Niederschlag lässt sich äusserst schwierig auswaschen. Lufttrocken ist er weiss, undurchsichtig, pulverförmig, von verhältnissmässig sehr grossem spezifischen Gewicht, unauflöslich in Wasser und daher geschmacklos. Er löst sich nicht in concentrirter Schwefelsäure, nur sehr wenig in kalter verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, dagegen leicht beim Erwärmen. Die Untersuchung wies als Bestandtheile nach: Schwefelsäure, Wasser, Thonerde und Kali. Letzteres wurde leicht entdeckt durch den Zusatz von Platinchlorid zu der mit kohlen-saurem Natron fast neutralisirten, mit absolutem Alkohol versetzten und von den ausgeschiedenen Salzen abfiltrirten Auflösung in Salzsäure; es entstand augenblicklich der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Diese Verbindung ist bereits von Riffault analysirt worden; ich habe gleichwohl die Analyse wiederholt und die von Gmelin entwickelte Formel bestätigt gefunden. Zugleich habe ich die Menge des bei 100° entweichenden Wassers bestimmt.

1,075 Grm. der im Liebigschen Apparat bei 100° getrockneten Verbindung wurden in erwärmter verdünnter Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, die Thonerde durch überschüssiges kohlen-saures Ammoniak; das Kali wurde als schwefelsaures Kali bestimmt durch behutsames Eindampfen der vom Thonerdeniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit und gelindes Glühen der Salzmasse im Platintiegel, das später, nachdem kohlen-saures Ammoniak auf einem Platinblech in den Tiegel gebracht und nachdem der Deckel aufgesetzt worden war, mit heftigem Glühen vertauscht wurde. Ich erhielt 1,242 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,427 Grm. Schwefelsäure, 0,413 Grm. schneeweisse Thonerde, und 0,231 Grm. schwefelsaures Kali, worin 0,125 Grm. Kali. 0,110 Grm. Verlust = Wasser.

Diese Zusammensetzung ergibt die Formel

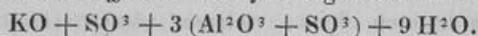


1) Hierüber fehlt die Analyse noch; doch lässt sich kaum bezweifeln, dass auch dieser Niederschlag ein basischer Alaun ist.

Die Verbindung enthält in 100 Theilen:

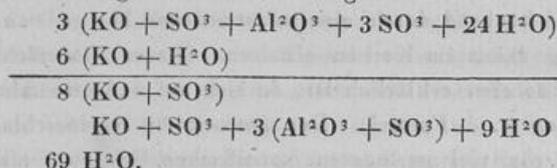
| | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| KO = 58,992 | 11,73 | 11,63 |
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 38,33 | 38,42 |
| 4 SO ³ = 200,468 | 39,87 | 39,72 |
| 4½ H ² O = 50,625 | 10,07 | 10,23 |
| 502,755 | 100,00 | 100,00. |

0,953 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren im *Liebigschen* Apparat bei 100° 0,178 Grm. Wasser. Dies entspricht 9 Atomen, wobei der kleine Ueberschuss von 0,004 Grm. als Luftfeuchtigkeit zu berechnen ist. Die Formel der lufttrockenen Verbindung ist also, wie sie schon *Gmelin* aus *Riffault's* Analyse abgeleitet hat:



Bei 100° anhaltend erwärmt, entweicht daraus die Hälfte des Wassers.

Die Verbindung bildet sich auf folgende Art:



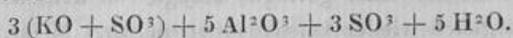
Löst man die Verbindung in erwärmter verdünnter Schwefelsäure und dunstet die Lösung ein, so erhält man Alaun und schwefelsaure Thonerde; bei Anwendung von Salzsäure dagegen Alaun und Chloraluminium.

2) und 3) Die Niederschläge, welche durch *ungenügende* Mengen von *kaustischem* und von *kohlensaurem Ammoniak* in der kochenden Alaunlösung entstehen, sind ebenfalls Kalidoppelsalze; quantitativ habe ich sie noch nicht näher bestimmt. Auf einen sehr wichtigen Umstand muss ich jedoch hier aufmerksam machen: auf das verschiedene Verhalten nämlich, welches die von diesen Niederschlägen abfiltrirte Lösung zeigt in Vergleich mit der von den entsprechenden Niederschlägen aus kalter Alaunlösung abfiltrirten Flüssigkeit. Erstere gibt erkaltet auf Zusatz einer geringen Menge von kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag, der aber sogleich wieder verschwindet und erst bleibt, nachdem eine grössere Menge des Reagens zugesetzt worden ist; letztere dagegen gibt mit der geringsten Menge von kohlensaurem Ammoniak einen bleibenden Niederschlag. Beide Flüssigkeiten *röthen* übrigens *das Lackmuspapier*. Dampft man die erstere ein und überlässt sie dann sich selbst, so erhält man ausser schwefelsaurem Kali und Ammoniak Alaunkrystalle in vollkommenen Oktaëdern. Erhitzt man dagegen die letztere, so trübt sie sich und setzt einen weissen Niederschlag ab; eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt, liefert sie über dem Niederschlage ebenfalls Alaunkrystalle. Offenbar besteht die von den heiss gefällten Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit aus unverändertem Alaun, die von den kalt gefällten abfiltrirte

dagegen aus dem sogenannten kubischen Alaun, der bekanntlich beim Erhitzen sich in den gewöhnlichen Alaun und in eine basische unauflösliche Verbindung zersetzt. Wie sich übrigens die von den Niederschlägen aus heisser und aus kalter Alaunlösung durch kaustisches und kohlen-saures Ammoniak in ungenügender Menge abfiltrirten Flüssigkeiten verhalten, so verhalten sich auch die Flüssigkeiten, zu denen andere kaustische oder kohlen-saure Alkalien in ungenügender Menge gesetzt worden sind. Jedenfalls ist die Betrachtung wichtig, dass die kalt gefällten Niederschläge eigentlich aus kubischem Alaun, die heiss gefällten dagegen aus dem oktaëtrischen entstehen. Ein näheres Studium der Zusammensetzung des kubischen Alauns erscheint also auch in dieser Beziehung sehr wünschenswerth. Bei dieser Gelegenheit muss ich die in mehreren chemischen Werken ausgesprochene Behauptung, dass der kubische Alaun, der auch wohl den Namen „neutraler Alaun“ führt, neutral reagire, als einen Irrthum rügen; vielmehr röthen selbst die aus heisser Alaunlösung durch ungenügende Mengen der kaustischen und kohlen-sauren Alkalien gefällten basischen Alaune die Lackmustinktur.

4) Alaunlösung wurde kochend durch eine *unzureichende* Menge von *kohlen-saurem Kali* gefällt und eine zeitlang damit im Kochen erhalten. Dieser Niederschlag war sehr schwer auszusüssen, was um so eher erklärlich ist, da sich auf 5 Atome Alaun 14 Atome schwefelsaures Kali ausscheiden (s. d. Formel). Der getrocknete Niederschlag war weiss, undurchsichtig, pulverig und von viel geringerem spezifischen Gewicht, als die anderen basischen Alaune. Er löste sich nicht in concentrirter Schwefelsäure, sehr wenig in kalter verdünnter Schwefelsäure, in kalter concentrirter verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, dagegen leicht in erwärmter verdünnter Schwefelsäure und langsam, aber vollständig, in erwärmter verdünnter oder concentrirter Salzsäure und Salpetersäure. Die Verbindung enthält Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser.

1,432 Grm. des lufttrockenen Niederschlags wurden in erwärmter verdünnter Salzsäure gelöst und die Mengen der Bestandtheile wie bei 1 bestimmt. Schwefelsaurer Baryt = 1,463 Grm., worin 0,503 Grm. Schwefelsäure; Thonerde, schwach grau gefärbt, 0,537 Grm.; schwefelsaures Kali 0,542 Grm., worin 0,293 Grm. Kali; Wasser = 0,099 Grm. Hieraus resultirt die Formel



Die Verbindung besteht in 100 Theilen aus

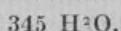
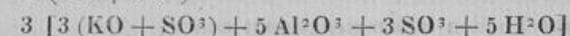
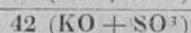
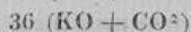
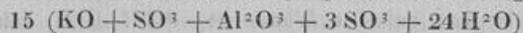
| | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| 3 KO = 176,976 | 20,70 | 20,46 |
| 5 Al ² O ³ = 321,165 | 37,56 | 37,50 |
| 6 SO ³ = 300,702 | 35,17 | 35,10 |
| 5 H ² O = 56,250 | 6,58 | 6,91 |
| <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| 855,093 | 100,01 | 100,00. |

Die Analyse ergibt also ebenfalls einen geringen Ueberschuss von Wasser, der von der Luftfeuchtigkeit herrührt.

1,132 Grm. des lufttrockenen Niederschlags verloren im *Liebigschen* Apparate bei 100° 0,078 Grm. Wasser, also die *ganze Wassermenge*. 0,0035 Grm. Ueberschuss durch die Luftfeuchtigkeit.

Um dies letztere Resultat zu controlliren, wurde etwas von der entwässerten Masse in der unten verschlossenen Glasröhre geglüht; es zeigte sich durchaus kein Wasserbeschlag.

Folgende Formel drückt den Vorgang bei der Bildung dieser Verbindung aus:



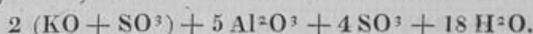
Eine Auflösung dieser Verbindung in verdünnter Schwefelsäure hinterlässt beim Abdampfen und Krystallisiren Alaun und schwefelsaure Thonerde; eine Auflösung in verdünnter Salzsäure dagegen Alaun, schwefelsaures Kali und Chloraluminium.

Eine Vergleichung der beiden Verbindungen 1 und 4 ergibt das schon oben besprochene auffallende Resultat, dass das kohlen saure Kali in ungenügender Menge eine stärker basische Verbindung aus heissem Alaun fällt, als das kaustische Kali.

5) Zu kochender Alaunlösung wurde (*anderthalb-*) *kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss* gesetzt und längere Zeit damit kochend erhalten. Um ganz sicher zu seyn, dass wirklich ein Ueberschuss des Füllungsmittels angewandt worden, wurde eine kleine Menge der trüben Flüssigkeit abgegossen und nach dem Erkalten mit kohlen saurem Ammoniak versetzt, wodurch nicht das mindeste Aufbrausen mehr entstand und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten wurde. Nun wurde die Hauptmasse der Flüssigkeit wieder ins Kochen gebracht und nochmals mit einer bedeutenden Menge von kohlen saurem Ammoniak nach und nach versetzt, was natürlich jedesmal ein heftiges Aufschäumen zur Folge hatte. Obwohl nun die Flüssigkeit nach kürzerem Kochen alkalisch, nach längerem neutral reagirte, so ist dennoch der gefällte Niederschlag, wie die Analyse später erwies, nicht eine kohlen saure Verbindung, sondern ein basischer Alaun, der noch dazu wenig basisch ist. Es kann also selbst durch einen Ueberschuss von kohlen saurem Ammoniak keine kohlen saure Verbindung aus kochendem Alaun erhalten werden, wovon die Ursache offenbar in der ausserordentlichen Flüchtigkeit des kohlen sauren Ammoniaks bei so hoher Temperatur liegt. Dieser Niederschlag ist ausserordentlich schwer auszuwaschen, obwohl sich auf 5 Atome Alaun nur 3 Atome schwefelsaures Kali ausscheiden. Dies wird übrigens, wie immer, viel länger festgehalten, als das schwefelsaure Ammoniak: trocknet man den Niederschlag nach längerem Auswaschen, wenn das Waschwasser noch sehr merkliche Mengen

von schwefelsaurem Kali enthält, und reibt ihn mit kaustischem Kali zusammen, so entwickelt sich durchaus kein Ammoniakgeruch. Der völlig ausgewaschene, an der Luft getrocknete Niederschlag ist weiss, undurchsichtig, pulverig und von sehr grossem spezifischem Gewicht. Er ist wenig löslich in concentrirter und verdünnter kalter Salzsäure und Salpetersäure, sowie in verdünnter kalter Schwefelsäure; leicht löslich dagegen in allen diesen Säuren beim Erwärmen. Von einem Aufbrausen ist nicht das Mindeste wahrzunehmen.

1,513 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben, in Salzsäure aufgelöst und auf bekannte Weise behandelt, 1,405 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,483 Grm. Schwefelsäure, 0,517 Grm. schwach grau gefärbte Thonerde, 0,347 Grm. schwefelsaures Kali, worin 0,188 Grm. Kali, und 0,325 Grm. Wasser. Diese Zusammensetzung ergibt die Formel



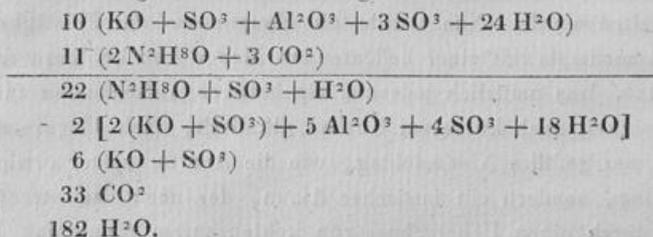
Die Verbindung ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus

| | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| 2 KO = 117,984 | 12,52 | 12,43 |
| 5 Al ² O ³ = 321,165 | 34,08 | 34,17 |
| 6 SO ³ = 300,702 | 31,91 | 31,92 |
| 18 H ² O = 202,500 | 21,49 | 21,48 |
| 942,351 | 100,00 | 100,00. |

Wenn bei diesem und einigen anderen lufttrockenen Niederschlägen keine Luftfeuchtigkeit gefunden wurde, so ist dies natürlich als ein Beobachtungsfehler anzusehen, der bei der geringen Menge des hygroskopischen Wassers sich leicht einstellt.

0,800 Grm. des lufttrockenen Niederschlags verloren, im *Liebigschen* Apparat bei 100° getrocknet, 0,106 Grm. Wasser. Dies sind $\frac{3}{4}$ des Wassergehalts oder $10\frac{1}{2}$ Atome, indem der kleine Ueberschuss von 0,003 Grm. als Luftfeuchtigkeit anzusehen ist.

Diese Verbindung entsteht durch folgenden chemischen Process:



In erwärmter verdünnter Schwefelsäure gelöst und eingedampft, gibt diese Verbindung Alaun und schwefelsaure Thonerde; aus der salzsauren Auflösung erhält man dagegen Alaun, schwefelsaures Kali und Chloraluminium.

Höchst wahrscheinlich wird übrigens der durch eine unzureichende Menge von kohlen-saurem Ammoniak aus kochender Alaunlösung gefällte Niederschlag von gleicher Zusammensetzung seyn, als der hier untersuchte.

Folgende Eigenschaften kommen allen basisch-schwefelsauren Thonerde-Kalialsalzen zu:

Sie sind im frisch gefällten Zustande körnig, dicht, weiss und undurchsichtig; getrocknet erscheinen sie pulverig, weiss, undurchsichtig, unlöslich in Wasser und daher geschmacklos, sehr wenig löslich in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure; dagegen vollständig löslich beim Erwärmen. — Werden die Flüssigkeiten von den durch die kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien eben gefällten Niederschlägen abfiltrirt, so setzen sie beim Stehen noch einen geringen Niederschlag ab, der sich bei der Analyse ebenfalls als ein basischer Kali-alun zeigt und der wahrscheinlich auch in seiner quantitativen Zusammensetzung mit dem Hauptniederschlag übereinstimmt. — Gegen die Lackmustinktur zeigen die basischen Alaune ganz dasselbe Verhalten, wie die aus der kalten Lösung der schwefelsauren Thonerde und des Alauns durch ungenügende Mengen kaustischer und kohlen-saurer Alkalien gefällten Niederschläge. — Stark geglüht, lassen diese Verbindungen Thonerde und schwefelsaures Kali als eine weisse, pulverförmige Masse von schwach salzig-bitterlichem Geschmack zurück. Doch ist die Hitze, welche sich im Platintiegel über der *Berzelius*schen Lampe hervorbringen lässt, zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichend, selbst wenn man mehrere Stunden lang glüht.

Auch bei der heissen Alaunlösung lässt die Anwendung der doppelt-kohlen-sauren Alkalien in ungenügender Menge Niederschläge von anderer Zusammensetzung erwarten.

Natronalaun und Ammoniakalaun, kochend mit ungenügenden Mengen der kaustischen und kohlen-sauren Alkalien behandelt, müssen Verbindungen liefern, welche in ihrer Zusammensetzung den Kalidoppelsalzen entsprechen. Eine Verbindung dieser Art hat *Riffault* dargestellt und analysirt: den Niederschlag aus heissem Ammoniakalaun durch eine ungenügende Menge von Aetzammoniak. Dieser entspricht in seiner Zusammensetzung dem auf gleiche Weise gefällten Kalialze (s. oben S. 3).

Aus dem Verhalten unzureichender Mengen der kaustischen und kohlen-sauren Alkalien gegen die kochende Alaunlösung lässt sich schliessen, dass auch die heisse Lösung der schwefelsauren Thonerde, mit ungenügenden Mengen dieser Fällungsmittel versetzt, basisch-schwefelsaure Doppelsalze liefern muss, worin Thonerde und das zugesetzte Alkali als Basen auftreten.

II. Basisch-kohlensaure Thonerdesalze.

a) Einfache.

Man erhält sie, wenn man die kalte Lösung des Alauns und der schwefelsauren Thonerde mit überschüssigem kohlensauren Alkali versetzt.

Um die nöthige Menge des kohlensauren Alkali zuzusetzen, hat man nur so lange damit fortzufahren, als noch ein Aufbrausen von Kohlensäure erfolgt; da aber dies Kennzeichen bei verdünnten Lösungen leicht trügen kann, so darf man nie versäumen, die Reaction der Flüssigkeit zu prüfen, welche alkalisch seyn muss. Ferner wird die abfiltrirte Flüssigkeit durch Alaun, nicht aber durch Alkalien gefällt werden.

Ich habe bei der Untersuchung dieser Verbindungen so sorgfältig nach Kali und Ammoniak gesucht, dass selbst kleinere Mengen derselben mir nicht hätten entgehen können. Gleichwohl habe ich, der herrschenden Ansicht entgegen, keine Spur davon auffinden können; vielmehr ergeben die Analysen die Existenz einer *eigenthümlichen basisch-kohlensauren Thonerde*, die man $\frac{1}{2}$ -kohlensaure Thonerde nennen kann, da der Sauerstoff der Kohlensäure sich zu dem der Thonerde wie 2:9 verhält. Diese $\frac{1}{2}$ -kohlensaure Thonerde tritt mit verschiedenen Mengen von Wasser chemisch verbunden auf, jenachdem sie auf die eine oder die andere Weise dargestellt wird. Somit wäre also diese so lange bezweifelte Verbindung in die Reihe der Thonerdesalze aufzunehmen.

Dass man aber stets behauptet hat, die kohlensauren Alkalien könnten nicht vollständig von dem Niederschlage getrennt werden, kann wohl nur darin seine Ursache haben, dass man das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt hat. Denn auch diese Thonerdeniederschläge sind schwierig auszuspülen, obwohl bedeutend leichter, als namentlich die basischen Alaune. Uebrigens halten sie ebenso, wie diese, das schwefelsaure Kali bei weitem am längsten fest: in dem Waschwasser finden sich nach längerer Zeit noch sehr bemerkbare Mengen von schwefelsaurem Kali, durch Chlorbaryum und in der eingedampften Lösung selbst durch Platinchlorid erkennbar, während von kohlensaurem Kali und Ammoniak keine Spur mehr wahrzunehmen ist.

Uebrigens beweist diese letztere Thatsache, dass die Salze nicht durch chemische Verwandtschaft, sondern nur durch mechanische Attraktion in dem sehr porösen Niederschlage festgehalten werden. Für die basisch-schwefelsauren Verbindungen gilt zwar dieser Beweis nicht; indess sprechen andere Gründe für die Annahme, dass die Salze auch in diesen nur mechanisch angezogen werden. Zunächst, insofern die basisch-schwefelsauren Verbindungen einen sehr ähnlichen Aggregatzustand besitzen, als die kohlensauren; insofern es noch andere Thonerdeverbindungen von gleichem Aggregatzustande und gleicher, unzweifelhaft mechanischer Anziehungskraft gegen fremde Stoffe gibt, wie Thonerdehydrat,

Thon; endlich, indem die Aufhebung der chemischen Affinität durch einen bloß auflösenden Stoff durch kein anderes Beispiel unzweifelhaft dargethan wird.

1) Eine kalte *Alaunlösung* wurde mit einem Ueberschuss von *kohlensaurem Kali* versetzt und der Niederschlag nach einigen Stunden auf ein Filter gebracht. Das Waschwasser setzt keinen Niederschlag mehr ab; das Auswaschen dieses Niederschlags geht ziemlich leicht von Statten, obwohl sich auf 1 Atom kohlensaure Thonerde 12 Atome schwefelsaures Kali ausscheiden. Der getrocknete Niederschlag war eine zusammenhängende Masse von mässiger Härte, weiss, undurchsichtig. Das Pulver desselben besass, verglichen mit anderen Thonerdeniederschlägen, ein ziemlich geringes spezifisches Gewicht. Es löst sich unter Aufbrausen in kalter concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, dagegen nur sehr unvollständig in diesen Säuren, wenn sie verdünnt und kalt angewandt werden; es löst sich dagegen leicht, sobald sie erwärmt werden; ebenso in erwärmter verdünnter Schwefelsäure.

1,179 Grm. der im *Liebig'schen* Apparate bei 100° getrockneten Verbindung wurden in die von *H. Rose* angegebene Gasentbindungsflasche hineingeschüttet, welche mit verdünnter Salzsäure angefüllt und mit einem Gasentbindungsrohr versehen ist, welches in eine Chlorcalciumröhre mündet. Da die Verbindung langsam zersetzt wird, so konnte ich sie aus einem kleinen trockenen Reagenziengläse in die geöffnete Flasche mit Salzsäure hineinschütten, ohne einen Verlust besorgen zu dürfen. Die Flasche wurde dann nach Aufsetzung des mit der Gasentbindungs- und Chlorcalciumröhre in Verbindung stehenden Pfropfs gelind im Sandbade erwärmt und nach vollständiger Auflösung der Verbindung und Wiederabkühlung der Flasche vorsichtig auf kurze Zeit geöffnet und nach 24 Stunden gewogen. Der Gewichtsverlust von 0,123 Grm., welchen der Apparat nebst der hineingeschütteten Verbindung erlitten hatte, gab die Menge der entwichenen Kohlensäure an. Die Thonerde wurde dann aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst kohlensauren Ammoniaks gefällt und das Wasser aus dem Verluste bestimmt. Geglühte Thonerde 0,840 Grm.; Wasser 0,216 Grm.

Diese Analyse führt auf die Formel

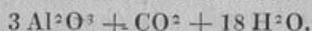


100 Theile der Verbindung enthalten:

| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 71,15 | 71,25 |
| CO ² = 27,500 | 10,15 | 10,43 |
| 4½ H ² O = 50,625 | 18,69 | 18,32 |
| 270,825 | 99,99 | 100,00. |

1,050 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben beim Glühen im Platintiegel 0,480 Grm. schwach grau gefärbter Thonerde. Der Glühverlust enthält nach der zur vorigen Analyse gehörenden Formel (3 Al²O³ + CO² + 4½ H²O) 0,0685 Grm. Kohlensäure;

die übrig bleibenden 0,5015 Grm. Wasser entsprechen fast genau 18 Atomen, indem diese 0,5044 Grm. erfordern. Also ist die Formel der lufttrockenen Verbindung

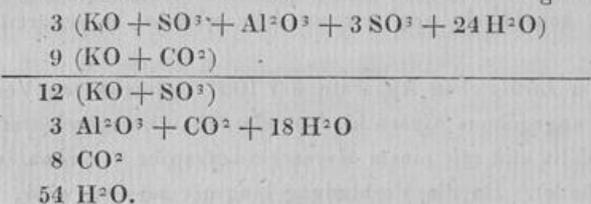


In 100 Theilen der lufttrockenen Verbindung sind demnach enthalten:

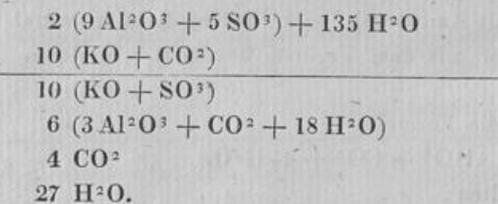
| | |
|--|---------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 45,59 |
| CO ² = 27,500 | 6,51 |
| 18 H ² O = 202,500 | 47,91 |
| 422,700 | 100,01. |

Die lufttrockene Verbindung verliert also, bei 100° anhaltend erwärmt, $\frac{3}{4}$ ihres Wassergehalts oder 13 $\frac{1}{2}$ Atome Wasser.

Diese basisch-kohlensaure Thonerde entsteht auf folgende Weise:



Betrachten wir aber den Vorgang bei der Bildung dieser basisch-kohlensauren Thonerde genauer, so finden wir, dass sich erst eine basisch-schwefelsaure Thonerde erzeugt und dass diese später durch einen Ueberschuss des kohlensauren Kali zersetzt wird. Durch die gegenseitige Einwirkung von 18 Atomen Alaun und 44 Atomen kohlensaurem Kali entsteht (s. oben S. 7) die basisch-schwefelsaure Thonerde 2 (9 Al²O³ + 5 SO³) + 135 H²O. Diese braucht noch 10 Atome kohlensaures Kali, um in $\frac{1}{3}$ -kohlensaure Thonerde verwandelt zu werden.



2) Eine kalte Auflösung von *neutraler schwefelsaurer Thonerde* wurde durch überschüssiges *kohlensaures Kali* gefällt und einige Stunden damit in Berührung gelassen. Dieser Niederschlag war verhältnissmässig leicht auszusüssen. Das zuerst ablaufende Waschwasser setzte beim Stehen noch einen geringen Niederschlag ab, der ebenfalls aus kohlensaurer Thonerde bestand. Die lufttrockene Verbindung war weiss, undurchsichtig, eine zusammenhängende, aber leicht zerreibliche Masse. Das Pulver besass ein verhältnissmässig sehr geringes spezifisches Gewicht. Es löste sich augenblicklich unter Aufbrausen in kalter concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure, langsamer, aber allmählig

vollständig in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sehr schnell beim Erwärmen.

Dieser Niederschlag hat, wie vorauszusehen war, ganz die Zusammensetzung des aus kalter Alaunlösung gefällten. Die Analyse wurde aber etwas anders ausgeführt. Es wurde nämlich der lufttrockene Niederschlag in der *Roseschen* Gasentbindungsflasche mit verdünnter Salzsäure aufgelöst, und Kohlensäure, Thonerde und Wasser auf bekannte Art bestimmt; nachher aber wurde eine Portion der bei 100° getrockneten Verbindung gewogen und der Glühverlust, den sie im Platintiegel erlitt, bestimmt. Erstere Analyse ergab aus 1,314 Grm. der lufttrockenen Verbindung 0,086 Grm. Kohlensäure, 0,597 Grm. Thonerde und 0,631 Grm. Wasser, welches die Formel



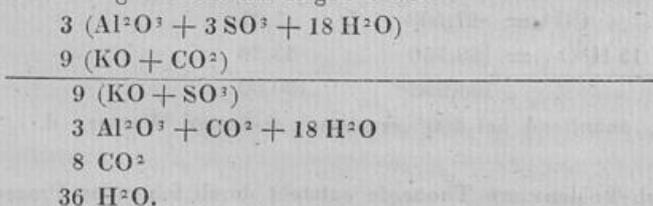
gibt. 100 Theile der Verbindung enthalten:

| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 45,59 | 45,43 |
| CO ² = 27,500 | 6,51 | 6,54 |
| 18 H ² O = 202,500 | 47,91 | 48,02 |
| 422,700 | 100,01 | 99,99. |

Geringer Wasserüberschuss durch die hygroskopische Feuchtigkeit.

1,234 Grm. des im *Liebigschen* Apparat bei 100° getrockneten Niederschlags wurden im Platintiegel scharf geglüht und hinterliessen 0,878 Grm. schneeweisser Thonerde. Der Glühverlust muss 0,1253 Grm. Kohlensäure enthalten; also bleiben noch 0,2307 Grm. Wasser, die genau 4½ Atomen entsprechen.

Die Verbindung entsteht auf folgende Art:

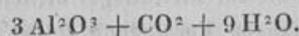


Dieser Niederschlag ist noch leichter auszuwaschen, als der aus Alaun gefällte, weil sich hier nicht, wie dort, fertig gebildetes schwefelsaures Kali ausscheidet, so dass die Menge des auszuwaschenden schwefelsauren Kali hier nur 9 Atome auf 1 Atom kohlen-saure Thonerde beträgt.

3) Zu einer kalten *Alaunlösung* wurde (*anderthalb-*) *kohlensaures Ammoniak* im Ueber-schuss gesetzt und einige Stunden damit hingestellt. Der Niederschlag war verhältnissmässig sehr leicht auszuwaschen; die abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Stehen durchaus keinen Nie-derschlag mehr ab. Die lufttrockene Masse ist weiss, undurchsichtig, zusammenhängend, aber leicht zerreiblich, und hat verhältnissmässig ein sehr geringes spezifisches Gewicht.

Sie löst sich leicht unter Brausen in kalter concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure, langsam dagegen, aber vollständig, in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sehr leicht beim Erwärmen. Die bei 100° getrocknete Verbindung löst sich noch langsamer in verdünnten kalten Säuren.

0,986 Grm. der im *Liebig'schen* Apparate bei 100° getrockneten Masse wurden in der *Roseschen* Gasentbindungsflasche in erwärmter verdünnter Salzsäure gelöst u. s. w. Kohlensäure = 0,086 Grm., Thonerde = 0,589 Grm., Wasser = 0,311 Grm. Dies stimmt überein mit der Formel



100 Theile der bei 100° getrockneten Verbindung enthalten:

| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> |
|--|-------------------|------------------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 59,95 | 59,74 |
| CO ² = 27,500 | 8,55 | 8,72 |
| 9 H ² O = 101,250 | 31,50 | 31,54 |
| 321,450 | 100,00 | 100,00 |

1,011 Grm. der lufttrockenen Verbindung hinterliessen nach dem Glühen im Platintiegel 0,497 Grm. schneeweisse Thonerde. Der Glühverlust besteht aus 0,071 Grm. Kohlensäure und 0,443 Grm. Wasser. Letztere Gewichtsmenge entspricht fast genau 15 Atomen, indem der kleine Ueberschuss von 0,004 Grm. der Luftfeuchtigkeit zuzuschreiben ist.

Die lufttrockene Verbindung hat also die Formel

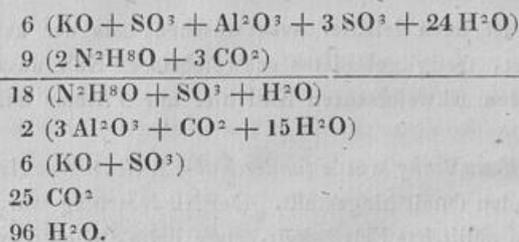


Sie besteht in 100 Theilen aus

| | |
|--|--------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 49,54 |
| CO ² = 27,500 | 7,07 |
| 15 H ² O = 168,750 | 43,39 |
| 368,950 | 100,00 |

Sie verliert, anhaltend bei 100° erwärmt, 6 Atome Wasser, d. i. $\frac{2}{3}$ der ganzen Wassermenge.

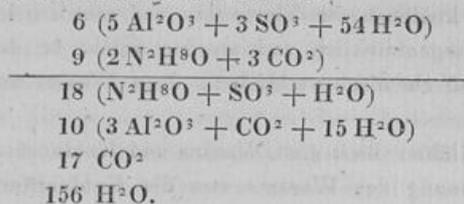
Diese basisch-kohlensaure Thonerde entsteht durch folgenden Process:



Da sich hier auf 1 Atom basisch-kohlensaurer Thonerde nur 3 Atome schwefel-saures Kali ausscheiden, so erklärt dies auch, weshalb dieser Niederschlag noch leichter

auszusüßen ist, als die durch kohlen-saures Kali aus Alaun und schwefelsaurer Thonerde gefällten Verbindungen.

Da aber das kohlen-saure Ammoniak nur nach und nach zu der Lösung des Alauns gesetzt wird, so bildet sich erst die basisch-schwefelsaure Thonerde $5 \text{Al}^2\text{O}^3 + 3 \text{SO}^3 + 54 \text{H}^2\text{O}$; diese gebraucht zu ihrer Umänderung in die basisch-kohlen-saure Verbindung noch $1\frac{1}{2}$ Atome kohlen-saures Ammoniak:



Diese Verbindungen der Thonerde mit der Kohlensäure unterscheiden sich also hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nur durch den Wassergehalt. Sonst zeigen sie keine bedeutenden Unterschiede. Sie sind alle im frisch gefällten Zustande flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend; beim Trocknen backen sie schwach zusammen und werden undurchsichtig. Ihr spezifisches Gewicht ist viel geringer, als das der basisch-schwefelsauren Thonerden. In Wasser sind sie ganz unlöslich und daher geschmacklos; ebenso sind sie aber auch in kohlen-saurem Wasser vollkommen unlöslich. Ich liess, um ihr Verhalten in dieser Beziehung zu studiren, eine gewogene Menge einer jeden von diesen Verbindungen $\frac{1}{2}$ Tag lang in einer wohl verkorkten und verkehrt aufgestellten Flasche mit frisch dargestellter Kohlensäurelösung von 11°R . an einem kühlen Orte stehen. Darauf wurde die Flüssigkeit schnell abfiltrirt und dann aufgekocht, wobei sie keine Spur eines Niederschlags absetzte. Dass die eben abfiltrirte Flüssigkeit noch stark Kohlensäure-haltig war, gab die Röthung des Lackmuspapiers zu erkennen. Zur Controllirung dieses Resultates wurde auch jedesmal der Niederschlag auf dem lufttrockenen Filter gewogen; sein Gewicht ward stets unverändert gefunden. Dagegen hat *Th. de Saussure* ¹⁾ gefunden, dass Thonerdehydrat in geringer Menge in kohlen-saurem Wasser sich auflöse. Die basisch-kohlen-sauren Thonerden sind dagegen leicht löslich unter Aufbrausen in kalter concentrirter, sowie in erwärmter verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, sowie in erwärmter verdünnter Schwefelsäure.

Dieses Verhalten der basisch-kohlen-sauren Thonerden gegen die Säuren gibt ein Mittel an die Hand, um *neutrale Thonerdesalze auf einem viel kürzeren Wege, als dem bisher üblichen, sehr umständlichen, darzustellen*. Besonders ist hierzu der durch kohlen-saures Ammoniak gefällte Niederschlag zu empfehlen, da er sich leicht auswaschen lässt. Auf diese Weise habe ich mir die schwefelsaure Thonerde dargestellt, deren ich für diese

1) *Gmelin Handbuch*, Bd. 2. S. 295.

Untersuchungen bedurfte. Man hat bei der Darstellung der neutralen Salze nur so viel, als möglich, einen Ueberschuss der zuzusetzenden Säure zu vermeiden, namentlich, wenn diese schwer flüchtig ist, da dieser Ueberschuss nothwendig wieder entfernt werden muss, was durch Verdampfen der Säure oder Auskrystallisiren des Salzes und Abwaschen nur mit Mühe und Verlust geschieht. Am besten setzt man nur so viel Säure zu, dass noch ein geringer Rückstand der kohlensauren Thonerde unzersetzt bleibt, und filtrirt dann ab.

Uebergiesst man die basisch-kohlensauren Thonerden auf einem Filter mit Lackmustinktur, so entfärben sie diese augenblicklich und werden selbst an der Oberfläche blau, indem sie sich mit dem Farbstoff chemisch verbinden: denn Wasser zieht auch hier nichts aus.

Durch anhaltendes gelindes Glühen lässt sich Wasser und Kohlensäure aus diesen Verbindungen austreiben. Eine Trennung des Wassers von der Kohlensäure durch sehr schwaches Glühen ist nicht ausführbar. Man glüht am besten scharf, um kaustische Thonerde aus diesen Verbindungen darzustellen. Letztere erscheint, jenachdem die kohlensaure Thonerde gepulvert oder als zusammenhängende Masse geglüht wurde, mehr körnig oder in harten, eckigen Stücken.

Uebergiesst man eine basisch-kohlensaure Thonerde mit kaustischem Ammoniak und lässt sie damit einige Zeit in einer luftdicht verschlossenen Flasche stehen und filtrirt dann die Lösung schnell, so findet man sie in geringem Grade Thonerdehaltig, indem sie beim Aufkochen wenige Flocken abscheidet, die mit Kobaltsolution die bekannte Reaction geben. Die Auflösung enthält etwas kohlensaures Ammoniak, indem sie aus neutralen Barytsalzen einen weissen, in Säuren unter Brausen löslichen Niederschlag fällt. Offenbar ist also die kohlensaure Thonerde durch das Ammoniak zersetzt worden: es hat sich kohlensaures Ammoniak und Thonerdehydrat gebildet, und letzteres hat sich in geringer Menge im Ammoniak gelöst. Der ungelöste Rückstand enthält hauptsächlich unveränderte basisch-kohlensaure Thonerde; er löst sich daher in concentrirter Salzsäure unter starkem Aufbrausen.

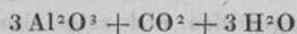
Erwärmt man basisch-kohlensaure Thonerde anhaltend mit einer Auflösung von Alaun und von schwefelsaurem Kali, so löst sich die Verbindung allmählig unter Entwicklung von Kohlensäure, indem sich offenbar kubischer Alaun bildet.

4) *Kochende Alaunlösung* wurde mit überschüssigem *kohlensauren Kali* versetzt und der entstandene Niederschlag mit der Flüssigkeit eine zeitlang gekocht. Dieser Niederschlag ist ebenfalls $\frac{1}{2}$ -kohlensaure Thonerde, aber von einem anderen Wassergehalte, als die bisherigen; besonders aber zeichnet er sich durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren aus. Der frisch gefällte Niederschlag ist fast farblos und stark durchscheinend, gelatinös. Er ist schwerer auszuwaschen, als die anderen basisch-kohlensauren Thonerden, aber leichter, als die meisten basisch-schwefelsauren Thonerden. Der lufttrockene Niederschlag ist

eine feste, harte Masse, farblos, durchscheinend, von fettglänzendem, muschligem Bruche. Das Pulver der Masse ist weiss und besitzt ein grösseres spezifisches Gewicht, als das der anderen basisch-kohlensauen Thonerden. Concentrirte kalte Salzsäure greift das Pulver nur wenig an unter Entwicklung von Kohlensäure; verdünnte Salzsäure löst dasselbe äusserst langsam bei stundenlangem Digeriren. Kali enthält die Auflösung nicht.

Die quantitative Analyse dieser Substanz musste wegen ihrer Schwerlöslichkeit auf eine andere Weise ausgeführt werden. 1,376 Grm. der bei 100° im *Liebigschen* Apparate getrockneten Verbindung gaben, im Platintiegel geglüht, 1,046 Grm. schwach grau gefärbter Thonerde. Der Glühverlust von 0,330 Grm. besteht aus Kohlensäure und Wasser. Um die Menge des Wassers in der Verbindung zu bestimmen, wurden 0,937 Grm. des bei 100° im *Liebigschen* Apparate getrockneten Niederschlags in ein kleines Glaskölbchen geschüttet, dessen Pfropfen mit einer Chlorcalciumröhre in luftdichter Verbindung stand, und scharf geglüht. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre durch den Versuch = 0,123 Grm. ergab die Menge des Wassers. Eine Glasröhre mit Kugel zwischen dem Glaskölbchen und der Chlorcalciumröhre konnte wegen der geringen Menge des Wassers vollkommen entbehrt werden. Es kommen also auf 1,376 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung 0,182 Grm. Wasser; der Gewichtsverlust = 0,148 Grm. gibt mithin die Menge der Kohlensäure.

Diese Analyse führt auf die Formel



für die bei 100° getrocknete Verbindung, welche in 100 Theilen enthält:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 75,88 | 76,02 |
| CO ² = 27,500 | 10,83 | 10,76 |
| 3 H ² O = 33,750 | 13,29 | 13,23 |
| 253,950 | 100,00 | 100,01. |

0,970 Grm. der lufttrockenen Verbindung hinterliessen beim Glühen im Platintiegel 0,525 Grm. schwach grau gefärbte Thonerde. Der Glühverlust besteht aus 0,075 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser. Letztere Menge entspricht 12 Atomen, indem der kleine Ueberschuss von 0,002 Grm. von der Luftfeuchtigkeit herrührt.

Die lufttrockene Verbindung hat also die Zusammensetzung

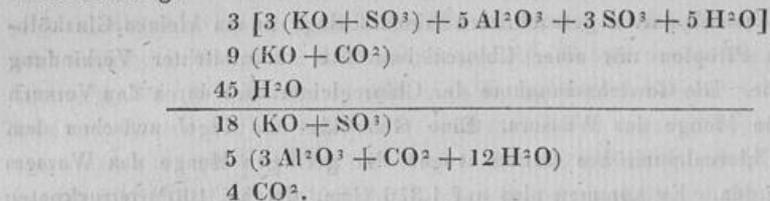


Sie enthält mithin in 100 Theilen:

| | |
|--|---------|
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 54,25 |
| CO ² = 27,500 | 7,74 |
| 12 H ² O = 135,000 | 38,01 |
| 355,200 | 100,00. |

Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° drei Viertel ihres Wassergehalts oder 9 Atome.

Um diese kohlen-saure Thonerde aus dem Alaun darzustellen, sind ebenfalls, wie bei der Bildung der kohlen-sauren Verbindung No 1, 9 Atome kohlen-saures Kali auf 3 Atome Alaun nöthig, und der Process scheint der Hauptsache nach derselbe. Genauer betrachtet, ist dies jedoch nicht der Fall, indem sich hier zuerst ein basischer Alaun bildet, der dann wieder durch kohlen-saures Kali zersetzt wird, während dort die zuerst gebildete basisch-schwefelsaure Thonerde umgeändert wird. Hier sind für die Zersetzung des basischen Alauns auf 1 Atom desselben 3 Atome kohlen-saures Kali und 15 Atome Wasser nöthig.



Diese basisch-kohlen-saure Thonerde ist ebenfalls in reinem, wie in kohlen-saurem Wasser völlig unauflöslich. Auf Lackmustinktur wirkt sie ebenso, wie die anderen kohlen-sauren Thonerden. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Alaun und schwefelsaurem Kali wird sie durchaus nicht angegriffen und zeigt also hier wieder ihren indifferenten Charakter.

Gewiss geben auch die doppelt-kohlen-sauren Alkalien, im Ueberschuss zu kalter Alaun- oder schwefelsaurer Thonerdelösung gesetzt, eigenthümliche Verbindungen der Kohlen-säure mit der Thonerde, die wenigstens im Wassergehalt von den bis jetzt untersuchten verschieden sind.

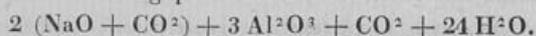
b) Doppelsalze.

Man erhält ein *Doppelsalz von kohlen-saurem Natron mit basisch-kohlen-saurer Thonerde*, wenn man *kochende Alaunlösung* mit *anderthalb-kohlen-saurem Natron im Ueberschuss* fällt und eine zeitlang damit im Kochen erhält. Der frisch gefällte Niederschlag ist weiss, flockig, auf dem Filter am Rande schwach durchscheinend und lässt sich sehr leicht auswaschen, weil sich auf 1 Atom des angewandten Alauns nur 1 Atom schwefelsaures Kali ausscheidet, das schwefelsaure Natron dagegen leicht löslich ist. Die schnell abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Stehen noch einen geringen Bodensatz ab, ebenfalls ein kohlen-saures Thonerde-Natron-doppelsalz, das beim Uebergiessen mit Salzsäure sich sogleich unter Brausen löste; Aetzammoniak fällte die Thonerdeflocken aus der Lösung, welche filtrirt, eingedampft und auf Platindraht geglüht, die Reaction der

Natronsalze zeigte. Der lufttrockene Niederschlag ist pulverig, weiss, undurchsichtig und von ziemlich geringem spezifischen Gewicht. Er ist leicht löslich unter Aufbrausen in kalter concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Das Natron lässt sich in der Verbindung durch die Löthrohrreaktion und durch Kieselflussäure sehr gut nachweisen. Kali, sowie Schwefelsäure, sind abwesend.

1,222 Grm. der lufttrockenen Masse wurden in die *Rosesche* Gasentbindungsflasche mit verdünnter Salzsäure gebracht. Die Menge der Kohlensäure betrug 0,165 Grm., die der Thonerde 0,377 Grm. Das Natron wurde als Chlornatrium bestimmt, indem die vom Thonerdeniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig eingedampft und die trockene Salzmasse im bedeckten Platintiegel bis zur Verflüchtigung alles Salmiaks geglüht wurde. Chlornatrium 0,283 Grm., welche 0,151 Grm. Natron entsprechen. Gewichtsverlust von 0,529 Grm. = Wasser.

Auf diese Zusammensetzung passt die Formel

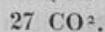
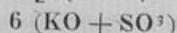
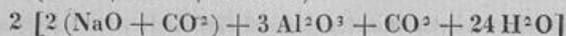
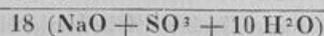
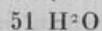
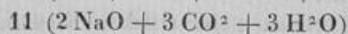
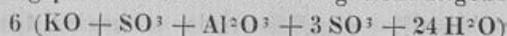


100 Theile der lufttrockenen Substanz enthalten:

| | <i>Berechnet:</i> | <i>Gefunden:</i> | |
|--|-------------------|------------------|--|
| 2 NaO = 78,180 | 12,54 | 12,36 | |
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 30,91 | 30,85 | |
| 3 CO ² = 82,500 | 13,23 | 13,50 | |
| 24 H ² O = 270,000 | 43,31 | 43,29 | |
| 623,380 | 99,99 | 100,00. | |

1,080 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° im *Liebigschen* Apparate 0,238 Grm. Wasser, welche ziemlich genau 12 Atomen entsprechen, indem der geringe Ueberschuss von 0,004 Grm. das hygroskopische Wasser anzeigt. Die Verbindung verliert also bei 100° die Hälfte des Wassers.

Den Bildungsprocess dieser Verbindung stellt folgende Formel dar:



Auf die Lackmustinktur wirkt dieses basisch-kohlensaure Doppelsalz ebenso, wie die einfach-kohlensauren Thonerden. Ebenso ist es auch in reinem, wie in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch anderthalb-kohlensaures Kali und die doppelt-kohlensauren Alkalien, im Ueberschuss zu kochender Alaunlösung gesetzt, eigene basisch-kohlensaure Doppelsalze liefern.

Hier schliessen sich endlich diejenigen Doppelsalze von kohlensaurem Alkali und kohlensaurer Thonerde an, welche, obwohl nicht unmittelbare Alaunniederschläge, doch durch die Zersetzung dieser mit kohlensauren Alkalien erhalten werden.

Durch Behandlung der sehr basisch-schwefelsauren Thonerde $5 \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3 + 30 \text{H}^2\text{O}$ (Niederschlag aus kaltem Alaun durch überschüssiges Ammoniak) mit (anderthalb-)kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali erhält man eigene kohlensaure Doppelsalze.

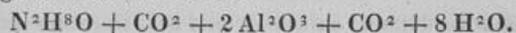
1) Ein *kohlensaures Ammoniak-Thonerdedoppelsalz* wird erhalten, indem man die $\frac{1}{15}$ -schwefelsaure Thonerde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die in ziemlich grossem Ueberschusse angewandt werden muss, mehrere Tage lang hinstellt. Eine Entwicklung von Kohlensäureblasen wird nicht wahrgenommen, indem nur sehr wenig Kohlensäure frei wird: 1 Atom auf 7 Atome des zugesetzten anderthalb-kohlensauren Ammoniaks, welche 21 Atome Kohlensäure enthalten. Nach einigen Tagen findet man die überstehende Flüssigkeit stark Schwefelsäure-haltig; am besten ist es, sie in einem verschlossenen Gefässe aufzubewahren, das nur von Zeit zu Zeit geöffnet wird, um die sich entbindende Kohlensäure entweichen zu lassen, indem man dann aus der Reaktion des kohlensauren Ammoniaks auf geröthetes Läckmuspapier leicht ersehen kann, ob man davon genug zugesetzt hat. Wenn dies der Fall ist, so ist auch der Niederschlag vollständig zersetzt und frei von Schwefelsäure. Dieser Niederschlag ist im feuchten Zustande auf dem Filter durchscheinend, voluminös und lässt sich sehr leicht auswaschen, indem gar kein schwefelsaures Kali darin festhängt. Getrocknet wird er zu einer zusammenhängenden, harten Masse, undurchsichtig und weiss. Das spezifische Gewicht der gepulverten Masse ist etwa so gross, als das der basisch-kohlensauren Thonerde, welche durch kohlensaures Kali aus kochender Alaunlösung gefällt wird; es kommt dem der schwereren basisch-schwefelsauren Thonerden nicht ganz gleich. Der trockne Niederschlag ist in concentrirter kalter Salzsäure und Salpetersäure, sowie in verdünnter kalter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht unter Aufbrausen löslich. Die Verbindung ist vollkommen geruchlos; beim Zusammenreiben mit trockenem Aetzkali entwickelt sie aber einen intensiven Ammoniakgeruch.

1,626 Grm. der lufttrockenen Verbindung wurden in der *Roseschen* Gasentbindungsflasche mit verdünnter Salzsäure zersetzt; Kohlensäure 0,294 Grm., Thonerde 0,678 Grm.

Um die Menge des Ammoniaks zu bestimmen, wurden 1,268 Grm. der lufttrockenen Substanz in eine kleine Glasretorte geschüttet, deren Hals luftdicht mit einer mit

trockenem Aetzkali angefüllten Röhre verbunden war. Der ganze Apparat wurde nebst der darin enthaltenen lufttrockenen Substanz gewogen und die Retorte nun einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, so lange, bis die abgekühlte Retorte beim vorsichtigen Abnehmen von der Kaliröhre keinen Ammoniakgeruch mehr wahrnehmen liess. Der Gewichtsverlust = 0,091 Grm. gibt die Menge des in der Verbindung enthaltenen Ammoniaks an. Der scharf geglühte Rückstand von schneeweisser Thonerde in der Retorte wog 0,530 Grm. Also kommen auf 1,626 Grm. des lufttrockenen Niederschlags 0,1166 Grm. Ammoniak und 0,6796 Grm. Thonerde. Die Thonerde ergibt sich also im Mittel aus beiden Versuchen zu 0,6788 Grm. Was noch fehlt an 1,626 Grm. ist Wasser = 0,5366 Grm.

Die Verbindung hat also die Formel

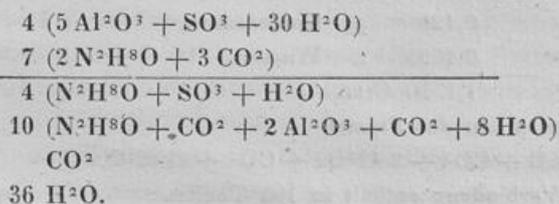


Sie enthält in 100 Theilen:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|------------------------------------|------------|-----------|
| $\text{N}^2\text{H}^6 = 21,454$ | 7,01 | 7,17 |
| $2\text{Al}^2\text{O}^3 = 128,466$ | 41,96 | 41,75 |
| $2\text{CO}^2 = 55,000$ | 17,96 | 18,08 |
| $9\text{H}^2\text{O} = 101,250$ | 33,07 | 33,00 |
| $306,170$ | 100,00 | 100,00. |

0,826 Grm. des im *Liebig'schen* Apparate bei 100° getrockneten Niederschlags hinterliessen beim heftigen Glühen im Platintiegel 0,366 Grm. rein weisser Thonerde. Nimmt man an, dass beim Trocknen des Niederschlags bei 100° nur Wasser entwichen ist, was darum nicht unwahrscheinlich ist, weil der bei dieser Temperatur getrocknete Niederschlag beim Zusammenreiben mit trockenem Aetzkali einen ebenso starken Ammoniakgeruch entwickelt, als die lufttrockene Verbindung, so besteht der Glühverlust aus 0,157 Grm. Kohlensäure, 0,061 Grm. Ammoniak und 0,242 Grm. Wasser. Diese Wassermenge beträgt fast genau $6\frac{2}{3}$ Atome, indem diese 0,246 Grm. Wasser erfordern. Die lufttrockene Verbindung verliert also unter obiger Voraussetzung $1\frac{1}{3}$ Atome oder $\frac{1}{3}$ des Wassergehalts durch das Trocknen bei 100°.

Die Zersetzung, welche die $\frac{1}{3}$ -basisch-schwefelsaure Thonerde ($5\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3 + 30\text{H}^2\text{O}$) durch das anderthälb-kohlensaure Ammoniak erleidet, ist folgende:



2) Ein *Doppelsatz* von kohlensaurem Kali mit basisch-kohlensaurer Thonerde erhält man, wenn man die durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak aus kalter Alaun-

lösung gefällte $\frac{7}{15}$ -schwefelsaure Thonerde ($5 \text{ Al}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3 + 30 \text{ H}^2\text{O}$) mit einer Lösung von kohlensaurem Kali übergiesst. Die Zersetzung beginnt augenblicklich, und es entwickelt sich Kohlensäure in bedeutender Menge, indem die Hälfte der Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Kali frei wird. Der Niederschlag wurde öfter umgerührt und einige Tage lang mit dem kohlen-sauren Kali hingestellt, dann abfiltrirt. Die ablaufende Flüssigkeit war stark Schwefelsäure-haltig; sie enthielt zugleich noch überschüssiges kohlen-saures Kali. Der Niederschlag war leicht auszusüssen, indem nur wenig schwefelsaures Kali auszuwaschen ist. Der lufttrockene Niederschlag ist weiss und undurchsichtig, leicht zerreiblich; sein Pulver besitzt ein verhältnissmässig grosses spezifisches Gewicht, etwa gleich dem der schwereren basisch-schwefelsauren Thonerden. Er löst sich leicht unter starkem Brausen in kalter concentrirter und verdünnter Salzsäure und Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure. Doch bleibt ein unlöslicher Rückstand von Thonerdehydrat, der erst bei sehr langem Kochen mit der Säure sich auflöst. Der Niederschlag ist völlig frei von Schwefelsäure.

1,265 Grm. der lufttrockenen Verbindung wurden in der *Roseschen* Gasentbindungsflasche mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt; sie verloren 0,128 Grm. Kohlensäure. Der unlösliche Rückstand von Thonerdehydrat ward auf einem lufttrockenen Filter gesammelt und lufttrocken gewogen = 0,080 Grm. Doch ging die Lösung trüb durch das Filter, wodurch der lufttrockene unlösliche Rückstand von Thonerdehydrat etwa um 0,010 Grm. zu leicht, die geglühte Thonerde um 0,003 bis 0,004 Grm. zu schwer erscheint. Die Menge der Thonerde wurde zu 0,448 Grm. bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig eingedampft und die erhaltene Salzmasse im bedeckten Platintiegel geglüht, bis aller Salmiak verflüchtigt war; es blieben 0,211 Grm. Chlorkalium, welche 0,1335 Grm. Kali entsprechen.

Zieht man die Menge des ungelösten Thonerdehydrats von der der lufttrockenen Substanz ab und corrigirt zugleich den geringen Fehler, welcher durch das Durchlaufen einer kleinen Menge von Thonerdehydrat durch das Filter entstanden ist, nach obiger Schätzung, so erhält man in 1,175 Grm. lufttrockener Verbindung:

| | |
|-------------|-----------------|
| 0,1335 | Grm. Kali, |
| 0,444 | ,, Thonerde, |
| 0,128 | ,, Kohlensäure, |
| 0,4695 | ,, Wasser. |
| 1,1750 Grm. | |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel



Die lufttrockene Verbindung enthält in 100 Theilen:

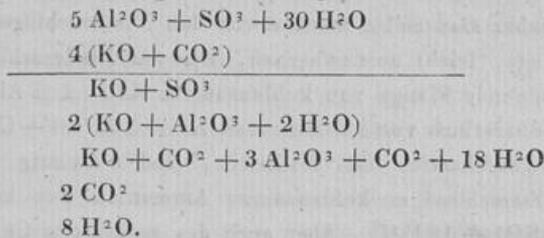
| | Berechnet: | Gefunden: |
|--|------------|-----------|
| KO = 58,992 | 11,59 | 11,36 |
| 3 Al ² O ³ = 192,700 | 37,84 | 37,79 |
| 2 CO ² = 55,000 | 10,80 | 10,89 |
| 18 H ² O = 202,500 | 39,77 | 39,96 |
| 509,192 | 100,00 | 100,00. |

Der geringe Wasserüberschuss rührt von der Luftfeuchtigkeit her.

Auch eine etwas veränderte Schätzung der durch das Filter gegangenen Menge des Thonerdehydrats und des erhaltenen Ueberschusses von geglühter Thonerde würde die aufgestellte Formel nicht umstossen.

0,920 Grm. des lufttrockenen Niederschlags verloren im *Liebigschen* Apparate bei 100° 0,194 Grm. Wasser, also die Hälfte, 9 Atome. Der Ueberschuss von 0,011 Grm. hierin rührt von der Luftfeuchtigkeit und dem Wasser des Thonerdehydrats her; anders lässt sich dieser Ueberschuss von 0,544 Atomen Wasser kaum deuten.

Die Verbindung entsteht auf folgende Art:



Es ist in der That auffallend, dass die Thonerde hier das kohlen-saure Kali zersetzt und sich mit dem Kali verbindet, während doch das Thonerdekali an der Luft gerade umgekehrt durch die Kohlensäure zersetzt wird; jedoch wird der erstere Process un-streitig durch die gleichzeitige Entstehung des basisch - kohlen-sauren Thonerde - Kali - Doppelsalzes möglich gemacht. Nach vollendeter Zersetzung der basisch - schwefelsauren Thonerde wird dann das aufgelöste Thonerdekali allmählig durch die Luft und durch die noch in der Auf-lösung vorhandene Kohlensäure zersetzt, und es scheidet sich daher Thonerdehydrat ab, welches den Niederschlag verunreinigt. Die nach einigen Tagen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Thonerdekali, indem sie, mit Säuren neutralisirt und dann mit Ammoniak ver-setzt, Thonerdeflocken fallen liess; auch setzte sie beim Stehen noch Thonerdehydrat ab. Dies bildet im lufttrockenen Zustande eine amorphe, durchsichtige, schwach gelbliche, glän-zende Masse und ist in verdünnten Säuren nur bei sehr lange fortgesetztem Digeriren auf-löslich. Die Auflösung ist frei von Schwefelsäure und Kali. Beim Glühen des Thonerde-hydrats in der unten verschlossenen Glasröhre entweicht daraus das Wasser.

Beide Doppelsalze sind im lufttrockenen Zustande weiss und undurchsichtig und von grösserem specifischen Gewicht, als die meisten anderen einfachen und Doppelsalze der basisch-

kohlensauren Thonerde. In reinem, so wie in kohlensaurem Wasser sind sie vollkommen unlöslich; sie lösen sich dagegen leicht unter Zersetzung in verdünnter und concentrirter kalter Salzsäure und Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure. Gegen Lackmustinktur verhalten sie sich wie die basisch-kohlensaure Thonerde.

Uebrigens werden sich noch mehrere solche Doppelsalze gewinnen lassen, theils indem man andere kohlensaure Alkalien zur Zersetzung anwendet, theils indem man andere basisch-schwefelsaure Thonerden und basische Alaune zersetzt.

Alle diese Thonerdeverbindungen halten die fremden Salze sehr fest, besonders aber das schwefelsaure Kali. Daher sind auch diejenigen am leichtesten auszuwaschen, bei deren Bildung dies Salz in der geringsten Menge entsteht. Uebrigens zeigen aber die Niederschläge eine sehr verschiedene Attraktion gegen die fremden Salze, die hauptsächlich von ihrer chemischen Zusammensetzung bedingt ist: offenbar zeigen die basischen Alaune die stärkste und die kohlensauren einfachen und Doppelverbindungen die schwächste Anziehung gegen diese Salze. Daher sind selbst manche von den Niederschlägen, in welchen viel schwefelsaures Kali festhängt, leicht auszuwaschen, wie der Niederschlag aus kalter Alaunlösung durch eine ungenügende Menge von kohlensaurem Kali: $2(9\text{Al}^2\text{O}^3 + 5\text{SO}^3) + 135\text{H}^2\text{O}$, und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali: $3\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CO}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$; andere dagegen, die wenig schwefelsaures Kali festhalten, sind schwierig auszuwaschen, wie der Niederschlag durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak aus heissem Alaun: $2(\text{KO} + \text{SO}^3) + 5\text{Al}^2\text{O}^3 + 4\text{SO}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. Aber auch das spezifische Gewicht der Niederschläge scheint von einem, wenn auch untergeordneten, Einflusse zu seyn, indem die dichteren Niederschläge stets schwerer auszuwaschen sind, als die zu derselben Abtheilung gehörenden leichteren. So ist der Niederschlag aus heissem Alaun durch überschüssiges kohlensaures Kali: $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CO}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$, viel schwerer auszusüssen, als der aus kaltem Alaun durch dasselbe Reagens: $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CO}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$; ferner der Niederschlag aus kalter Alaunlösung durch eine ungenügende Menge von kohlensaurem Ammoniak: $5\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{SO}^3 + 54\text{H}^2\text{O}$, viel schwerer, als der durch eine ungenügende Menge von kohlensaurem Kali: $2(9\text{Al}^2\text{O}^3 + 5\text{SO}^3) + 135\text{H}^2\text{O}$.