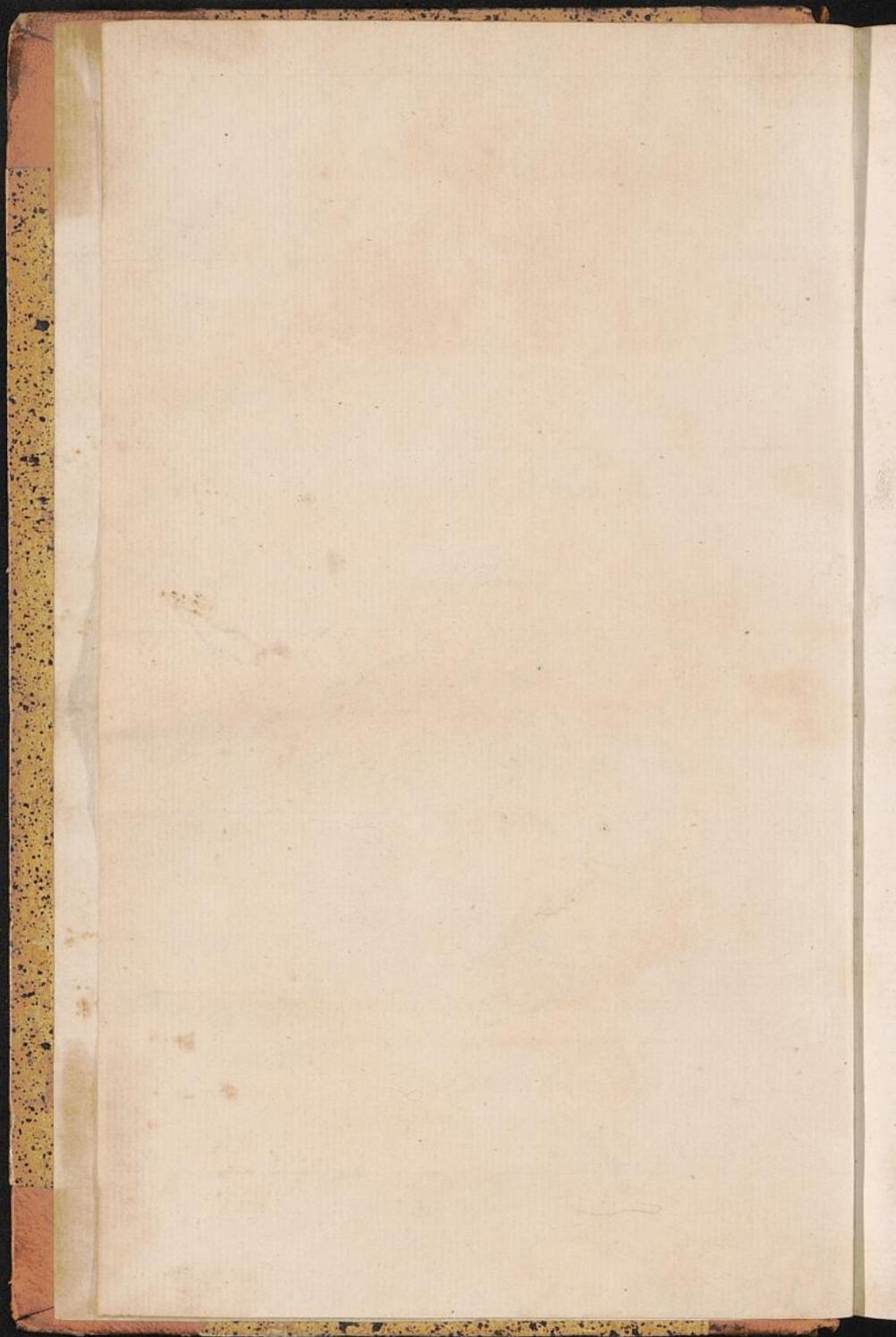


1305



1205
LEHRBUCH

der

C H E M I E

von

J. Jacob Berzelius.

Nach des Verfassers schwedischer Bearbeitung der *Blöde-
Palmstedt'schen* Auflage übersetzt

von

F. Wöhler.

Zweiten Bandes zweite Abtheilung.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1826.

LEHRBUCH

DES
HIMMELS

VON
J. Jacob Benzelm.

Das Buch ist Eigentum der Sternwarte der Universität zu
Düsseldorf. Nach dem Tode des Verfassers ist es
als Geschenk der Sternwarte an die Universität zu
Düsseldorf gekommen.



Zweites Bandes zweite Abtheilung

DRESDEN
in der Anstalt des Verlegers

1838

Inhalt.

Zweiten Bandes zweite Abtheilung.

Speciellere Beschreibung der Salze.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaure Salze, S. 424. Unterschwefelsaure 425. Schweflichtsaure, unterschweflichtsaure 426. Sälpetersaure, salpetrichtersaure 427. Phosphorsaure 428. Phosphorichtersaure, unterphosphorichtersaure, chloresaure, chlorichtersaure, Jodsaure, borsäure 430. Kohlensäure 431. Oxalsäure, kiesel-säure 432. Essigsäure, weinsäure, citronensäure 433. Apfelsäure, benzoësäure, galläpfelsäure, schleimsäure, ameisensäure, bernsteinsäure 434. Cyansäure, knallsäure, selensäure, arsenik-säure 435. Arsenichtsäure, chromsäure 436. Molybdänsäure, wolframsäure 437. Antimonsäure, antimonichtsäure, tellur-säure 438. Tantalsäure, titansäure 439.

B. Haloïdsalze. Chlormetalle, S. 439. Jodmetalle, Fluor-metalle 440. Borfluormetalle 441. Kieselfluormetalle, Cyanme-talle, Schwefelcyanmetalle 442.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschweflige Salze, S. 443. Kohlenschweflige 445. Wasserstoffcyanschweiflige, arsenikschweif-liche 447. Arsenichtschweflige 449. Unterarsenichtschweflige 450. Molybdänschweflige 451. Molybdänüberschweflige 453.

I. Salze von Kalium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Kali, S. 458. Un-terschwefelsaures, schweflichts. 459. Unterschweiflichtsaures, sal-peters. 460. Salpetrichtersaures, Stickstoffoxyd-, Stickstoffoxydul-Kali, phosphorsaures 472. Phosphorichtersaures, unterphospho-richts., chlors. 473. Oxychlorsaures 478. Chlorichtersaures, jods. 479. Kohlensäures 480. Oxalsäures 484. Borsäures, kiesels. 485. Essig-säures 488. Weinsäures 489. Weinsäures Bor-Kali 490. Brenz-lichweinsäures, citrons., apfels., brenzlichapfels., benzoës., gall-äpfels., schleims., brenzlichschleims., bernsteins., honigsteins., ameisens. 492. Cyansäures, selens. 493. Arseniks. 494. Arse-nichtsäures, chroms., molybdäns. 495. Wolframsäures, anti-mons. 496. Antimonichtsäures 497. Antimonoxyd-Kali, tellur-säures, tantals., titans. 498. Uranoxyd-Kali, mangansäures 499.

B. Haloïdsalze. Chlorkalium, S. 501. Jodkalium 502. Fluorkalium 504. Borfluorkalium 505. Kieselfluorkalium 507. Molybdänfluorkalium, Wolframfluorkalium, Tantalfuorkalium 508. Titanfluorkalium 509. Cyankalium 510. Schwefelcyankalium 513. Cyanschweifkalium 514. Selencyankalium, Tellurcyankalium 515.

*

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelkalium, S. 515. Kohlenschwefliges 517. Wasserstoffcyanschwefliges, arsenikschwefliges 518. Arsenichschwefliges 519. Unterarsenichschwefliges 520. Molybdänschwefliges 521. Molybdänüberschwefliges 523.

II. Salze von Natrium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Natron, S. 526. Schweflichtsaures 528. Unterschweflichtsaures, salpeters. 529. Salpetrichtersaures, phosphors. 530. Phosphorsaures Kali-Natron, phosphorichtersaures, chlors. 531. Jodsaures, kohlens. 532. Oxalsaares, oxals. Kali-Natron, borsaares 534. Kieselsaures 536. (Glas 536. Flüsse 540. Beinglas, Email 541.) Essigsaares, weins., weins. Kali-Natron 543. Borax-Weinstein, brenzlichweins., citrons., apfels. 544. Benzoësaures, galläpfels., schleims., brenzlichschleims., bernsteins., ameisens., honigsteins., selens. 545. Arseniksaures 546. Arseniksaures Kali-Natron, arsenichts., chroms., molybdäns. 547. Wolframsaures, Wolframoxyd-Natron, antimonsaures, antimonichts., tellurs., tantals., mangans. 548.

B. Haloidsalze. Chlornatrium, S. 548. Jodnatrium, Fluornatrium 550. Borfluornatrium, Kieselfluornatrium 552. Titan-, Tantal-, Molybdän-, Wolfram-Fluornatrium, Cyannatrium, Schwefelcyannatrium 553.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium, S. 553. Kohlenschwefliges, arsenikschwefliges 554. Arsenikschwefliges Schwefelkalium-Natrium, arsenichschwefliges, unterarsenichschwefl., molybdänschwefl. 556. Molybdänüberschwefliges 557.

III. Salze von Lithium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Lithion, salpetersaures, S. 557. Phosphorsaures, phosphors. Natron-Lithion 558. Kohlensaures, oxals., bors., essigs., weins., schleims. 559. Apfelsaures, benzoës., selens., chroms. 560.

B. Haloidsalze. Chlorlithium, Fluorlithium, Borfluorlithium, S. 560. Kieselfluorlithium 561.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefellithium, S. 561. Kohlenschwefliges, arsenikschwefl., arsenichschwefl., unterarsenichschwefl., molybdänschwefl. 562. Molybdänüberschwefliges 563.

IV. Salze von Ammonium.

A. Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren. Schwefelsaures Ammoniak, schweflichtsaures, unterschweflichts., S. 564. Salpetersaures, salpetrichts. 565. Phosphorsaures 566. Phosphors. Natron-Ammoniak 567. Phosphors. Lithion-Ammoniak, phosphorichtersaures, unterphosphorichts. 568. Chlorsaures, jods., kohlens. 569. Oxalsaares 570. Oxals. Kali-Ammoniak, borsaares 571. Kieselsaures, essigs., weinsaures, weins. Kali-Ammoniak 572. Weins. Kali mit bors. Ammoniak, brenzlichweinsaures, citrons., apfels., benzoës., galläpfels., schleims., brenzlichschleims., bernsteins. 573. Honigsteinsaures, ameisens., selens. 574.

Arseniksaures 575. Arseniks. Natron-Ammoniak, arsenichtsau-
res, chroms., molybdäns. 576. Wolframsaures, antmons., anti-
monichts., Antimonoxyd-Ammoniak, tellursaures 577. Tantal-
saures, goldsaures, salpeters. und kobaltsaures 578.

B. Haloïdsalze von Ammonium. Chloram-
monium, S. 578. Jodammonium, Fluorammonium 580. Bor-
fluorammonium 581. Kieselfluor-, Titanfluor-Ammonium 582.
Tantalfuor-, Molybdänfluor-, Wolframfluor-Cyan-Ammon. 583.
Schwefelcyanammonium 584.

C. Haloïdsalze von Ammoniak. Chlorphosphor-, Chlor-
bor-, Chlorkohlenoxyd-Ammoniak, Chlorkohlenoxyd-Amm. mit
unterschweflichts. Ammoniak, S. 585. Jod-, Fluorbor-Ammo-
niak 586. Fluorkiesel-, Cyan-Ammoniak 587.

D. Schwefelsalze von Ammonium. Wasserstoff-
schwefliges Schwefelammonium, S. 588. Kohlenchwefliges 589.
Kohlenchwefl. Ammoniak, Wasserstoffcyanschwefl. Schwefelam-
monium 590. Arsenikschwefliges 592. Arsenikschwefl. Natrium-
Ammonium, arsenichtschwefl. Schwefelammonium 593. Unter-
arsenichtschwefl., molybdänschwefl. 594. Molybdänüberschwef-
liges 595.

V. Salze von Baryum.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaure Baryterde, S. 596.
Unterschwefelsaure, schweflichts., unterschweflichts., salpeter-
saure 597. Phosphorsaure 598. Phosphors. u. salpeters., phos-
phorichts. 599. Unterphosphorichtsäure, chlors. 600. Jodsäure,
kohlens. 601. Oxalsäure, bors., kiesels., essigs., weins., weins.
Natron-Baryt, brenzlichweins., citrons. 602. Apfelsäure, brenz-
lichapfels., benzoës., galläpfels., schleims., brenzlichschleims.,
bernsteins., ameisens., honigsteins., cyans., selens. 603. Arse-
niksäure 604. Arsenichtsäure, chroms., molybdäns., wolframs.,
antmons., antimonichts., tantals., mangans. 605.

B. Haloïdsalze. Chlorbaryum, S. 606. Jodbaryum, Fluor-
baryum 607. Chlorfluorbaryum, Borfluorbaryum 608. Kiesel-
fluorbaryum, Cyanbaryum, Schwefelcyanbaryum 609.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelba-
ryum, S. 609. Kohlenchwefliges, wasserstoffcyanschwefl., arse-
nikschwefl. 610. Arsenichtschwefl., unterarsenichtschwefl., mo-
lybdänschwefl. 611. Molybdänüberschwefl. 612.

VI. Salze von Strontium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsäure Strontianerde, un-
terschwefels., schweflichts., unterschweflichts., salpeters. S. 613.
Phosphorsaure, phosphorichts., unterphosphorichts., chlors., jods.,
kohlens., oxals. 614. Borsäure, kiesels., essigs., weins., citrons.,
apfels., benzoës., bernsteins., selens. 615. Arseniksäure, arse-
nichts., chroms., molybdäns., wolframs. 616.

B. Haloïdsalze. Chlorstrontium, Jodstrontium, S. 616.
Fluorstrontium, Borfluor-, Kieselfluor-Strontium, Cyan-, Schwe-
felcyan-Strontium 617.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelstron-

tium, kohlenstoffschwefel., arsenikschwefel., molybdänschwefel., molybdänüberschwefel. 618.

VII. Salze von Calcium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaure Kalkerde, S. 619. Schwefels. Natron-Kalkerde, unterschwefels., schweflichts., unterschweflichts. 620. Salpetersaure, phosphors. 621. Phosphorichsaure, unterphosphorichs., chlors., chlorichs. 626. Jodsaure, kohlenst. 627. Kohlenst. Baryt-, Strontian-Kalkerde, oxals. 629. Borsäure, kiesels., kiesels. Kali-Kalkerde, essigs. 630. Weinsäure, weins. Natron-Kalkerde, brenzlichweins., citrons. 631. Apfelsäure, apfels. Kali-, Ammoniak-Kalkerde, benzoës. 632. Galläpfelsäure, schleims., brenzlichschleims., bernsteins., ameisens., honigsteins., selens., arseniks. 633. Arsenichsaure, chroms., molybdäns., wolframs., antimonis. 634. Antimonichsaure, tellurs., tantals., titansaure mit kiesels. 635.

B. Haloïdsalze. Chlorcalcium, S. 635. Jodcalcium 636. Fluorcalcium 637. Fluoreale. mit schwefels. Kalkerde, Borfluorcalcium 639. Kieselfluor-, Titanfluor-Calcium 640. Tantalfluorcalcium, Cyan-, Schwefelcyan-Calcium 641.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelcalcium, S. 641. Kohlenstoffschwefel. wasserstoffschwefliges. 642. Arsenikschwefliges, arsenichschwefliges. 643. Unterarsenichschwefliges, molybdänschwefliges, molybdänüberschwefliges. 644.

VIII. Salze von Magnesium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaure Talkerde, S. 645. Schwefels. Kali-, Natron-, Ammoniak-Talkerde 647. Unterschwefelsaure, schweflichts., schweflichts. Ammoniak-Talkerde, unterschweflichts., salpeters. 648. Salpeters. Ammoniak-Talkerde, phosphors., phosphors. Ammoniak-Talkerde 649. Phosphorichsaure, chlors., chlorichs., jods., kohlenst. 652. Kohlenst. Kali-, Natron-Talkerde 655. Kohlenst. Ammoniak-, Kalk-Talkerde, oxals., oxals. Ammoniak-Talkerde 656. Borsäure 657. Kieselsäure, kiesels. Kalk-Talkerde, Thonerde-Talkerde 658. Essigsäure, weins., weins. Kali-Talkerde, citrons., apfels., galläpfels., schleims., bernsteins., ameisens., selens. 659. Arseniks., chroms., molybdäns., wolframs. 660.

B. Haloïdsalze. Chlormagnesium, S. 660. Chlormagnesium-Ammonium, Jodmagnesium 661. Fluormagnesium, Borfluor-, Kieselfluor-, Tantalfluor-Magnesium, Cyanmagnesium 662.

C. Schwefelsalze. Wasserstoffschwefliges Schwefelmagnesium, S. 662. Kohlenstoffschwefliges 663. Arsenikschwefliges, arsenikschwefliges. Schwefelammonium-Magn., arsenichschwefliges. 664. Molybdänschwefliges, molybdänüberschwefliges. 665.

IX. Salze von Aluminium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaure Thonerde, schwefels. Kali-Thonerde, S. 666. Schwefels. Natron-Thonerde 669. Schwefels. Ammoniak-Thonerde, schweflichts., salpeters., phosphors. 670. Phosphors. Lithion-, Ammoniak-Thonerde, phosphorichs., chlors., kohlenst., oxals. 671. Oxals. Kali-Thonerde, bors., kiesels., kiesels.

Kali-Thonerde 672. Kiesels. Natron-Thonerde 673. Kiesels. Lithion-, Baryt-, Kalk-Thonerde 674. Kiesels. Talk-Thonerde, Porzellan 675. Essigs. 677. Weinsäure, citrons., apfels., benzoës., galläpfels. 678. Schleims., bernsteins., ameisens., honigsteins., selens., arseniks., chroms., molybdäns., wolframs., antimons., tellurs., tantals. 679.

B. Haloidsalze. Chloraluminium, Jodalum., Fluoralum., Fluorkalium-Aluminium, S. 680. Fluornatrium-, Fluorlithium-, Fluorammonium-Aluminium, Borfluoraluminium 682. Kieselfluoraluminium, Cyanalum., Schwefelcyanalum. 683.

C. Schwefelsalze, S. 683.

X. Salze von Beryllium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsäure Beryllerde, salpeters., phosphors., S. 685. Kohlensäure, oxalsäure, kiesels. Thonerde-Beryllerde 686. Essigsäure, weins., citrons., bernsteins., galläpfels., selens., arseniks., chroms. 687.

B. Haloidsalze. Chlorberyllium, S. 687. Fluorberyllium, Fluorberylliumkalium, Kieselfluorberyllium 688. Cyan-, Schwefelcyan-Beryllium 689.

C. Schwefelsalze. Arsenikschwefliges Schwefelberyllium, arsenichtschwefl. S. 689. Molybdänüberschwefliges 690.

XI. Salze von Yttrium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsäure Yttererde, S. 690. Schwefels. Kali-Yttererde, salpeters., phosphors. 691. Kohlensäure, kohleens. Ammoniak-Yttererde, oxals., oxals. Kali-Yttererde, bors., kiesels., essigs., weins., citrons., bernsteins. 692. Benzoësäure, selens., arseniks., chroms., molybdäns., wolframs., tantals. 693.

B. Haloidsalze. Chloryttrium, Fluoryttrium, Borfluoryttrium, S. 693. Kieselfluoryttr., Cyan-, Schwefelcyan-Yttrium 694.

C. Schwefelsalze. Arsenikschwefliges Schwefelyttrium, arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl., S. 694.

XII. Salze von Zirconium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsäure Zirconerde, S. 695. Schwefels. Kali-Zirconerde 696. Schwefels. Ammoniak-Zirconerde, salpeters., phosphors., kohleens., oxals. 697. Borsäure, kiesels., essigs., weins., citrons., benzoës., bernsteins., selens., arseniks., titans. 698.

B. Haloidsalze. Chlorzirconium, Fluorzircon., S. 699. Fluorzirconkalium, Kieselfluorzirconium, Cyan-, Schwefelcyan-Zirconium 700.

C. Schwefelsalze. Arsenikschwefliges Schwefelzirconium, arsenichtschwefl., unterarsenichtschwefl., molybdänschwefl., S. 701.

XIII. Salze von Cerium.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze, S. 701. Schwefelsäures Ceroxydul, schwefels. Kali-Ceroxydul 702. Unterschwefelsäures, schweflichts., salpeters., phosphors. 703. Kohleens., oxals.,

oxals. Ceroxydul-Kali, kiesels., essigs., weins. 704. Citronsaures, benzoës., galläpfels., bernsteins., selens., arseniks., chroms. 705. Molybdäns. 706.

b) Oxydsalze. Schwefelsaures Ceroxyd, schwefels. Ceroxyd-Kali, S. 706. Salpetersaures, kohleens., oxals., selens. 707.

B. Haloïdsalze. Cerchlorür, S. 707. Cerchlorid, Cerfluorür, Cerfluorid, Cyan-, Schwefelcyan-Cerium 708.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelcerium, arsenikschwefl., arsenikschweflicher Cerschwefel, S. 708. Arsenichschwefl. Schwefelcer., molybdänschwefl., molybdänschwefl. Cerschwefel, molybdänüberschwefl. Schwefelcer. und Cerschwefel. 709.

XIV. Salze von Mangan.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze, S. 709. Schwefelsaures Manganoxydul 710. Schwefels. Manganoxydul-Kali-, -Ammoniak, unterschwefelsaures 711. Schweflichtsaures, unterschweflichts., phosphors., kohleens. 712. Oxalsaures, bors., kiesels., essigs., weins., weins. Manganoxydul-Kali 713. Apfelsaures, benzoës., bernsteins., ameisens., selens. 714. Arseniksaures, chroms., molybdäns., wolframs., antimons., tellurs. 715.

b) Oxydsalze. Schwefelsaures Manganoxyd, schwefels. Manganoxyd-Kali, S. 716.

B. Haloïdsalze. Manganchlorür, S. 717. Ammonium-Manganchlorür, Manganchlorid, Jodmangan, Manganfluorür 718. Manganfluorid, Kieselfluormangan, Cyanmangan, Cyanmangan-kalium 719. Schwefelcyanmangan 720.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelmangan, arsenikschwefliges, S. 720. Arsenichschwefliges, unterarsenichschwefl. 721. Molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 722.

XV. Salze von Eisen.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze, S. 722. Schwefelsaures Eisenoxydul 723. Schwefels. Eisenoxydul-Kali, -Ammoniak, unterschwefels. 726. Schweflichts., unterschweflichts., salpeters., phosphors. 727. Phosphors. Eisenoxydul-Manganoxydul, kohleens., oxals. 728. Borsaaures, kiesels., kiesels. Eisenoxydul-Manganoxydul, Thonerde-Eisenoxydul 729. Essigsaaures, weins., weins. Eisenoxydul-Kali 730. Citronsaures, benzoës., galläpfels., bernsteins., selens., arseniks. 731. Arsenichsaures, chroms., Chromoxydul-Eisenoxydul, molybdäns., wolframs., wolframs. Eisenoxydul-Manganoxydul, antimons., antimonichs., tellurs., titans. 732. Tantalaaures Eisenoxydul-Manganoxydul 733.

b) Oxydsalze. Schwefelsaures Eisenoxyd, S. 733. Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali 734. Schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak, schwefels. Eisenoxyd-Oxydul 735. Salpetersaures 736. Phosphorsaaures 737. Chlorsaaures, jods., kohleens., oxals., bors., kiesels., essigs. 738. Weinsaaures, weins. Eisenoxyd-Kali 739. Weinsaaures Eisenoxyd-Oxydul, citrons., apfels., galläpfels., benzoës., bernsteins. 740. Ameisensaaures, honigsteins., knalls., selens.,

arseniks. 741. Arseniks. Eisenoxyd-Oxydul, chroms., molybdäns., antimons., tellurs. 743.

B. Haloïdsalze. Eisenchlorür, Ammoniumeisenchl., S. 714. Eisenchlorid, Ammoniumeisenchl. 745. Eisenjodür, Eisenjodid, Eisenfluorür 746. Kaliumeisenschwefel, Eisenfluorid, Kaliumeisenschwefel, Kieseisenfluorür 747. Kieseisenfluorid, Titaneisenfluorid, Eisencyanür 748. Eisencyanid. I. Doppelsalze von Eisencyanür 749. Kaliumeisencyanür 751. Natrium-, Ammoniumeisencyanür 753. Baryumeisencyanür 754. Strontium-, Calciumeisencyanür 755. Magnesiumeisencyanür, Doppelyanüre mit den Erd-Radikalen 756. Wasserstoffeisencyanür 758. Eisencyanüreyanid (Berlinerblau) 761. II. Doppelsalze mit Eisencyanid. Kaliumeisencyanid 767. Wasserstoffeisencyanid 769. Eisensulphocyanür 770. Eisensulphocyanid 771. Chlorocyanisen 772.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefeleisen, kohlenchwefl. Eisenschwefel, S. 772. Wasserstoffschwefel. Eisenschwefel, arsenikschwefl. Schwefeleisen, arsenikschwefl. Eisenschwefel 773. Arsenikschwefl. Schwefeleisen, arsenikschwefl. Eisenschwefel, molybdänschwefl. Schwefeleis. 774. Molybdänschwefl. Eisenschw., molybdänüberschwefl. Schwefeleisen 775.

XVI. Salze von Kobalt.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Kobaltoxyd, S. 775. Schwefels. Kobaltoxyd-Kali u. -Ammoniak, unterschwefels., salpeters., phosphors. 776. Kohlensaures, kohlen. Kobaltoxyd-Ammoniak, oxalsaures 777. Borsaures, kiesels., essigs., weins., weins. Kobaltoxyd-Kali, benzoës., bernsteins., ameisens., selsaures 778. Arseniksaures 779. Arsenichts., chroms., molybdäns., antimons. 780. Antimonichts. 781.

B. Haloïdsalze. Chlorkobalt, S. 781. Jodkobalt, Fluorkobalt, Fluorkobalt-Kalium u. Ammon., Kieselfluorkobalt, Cyankobalt, Cyankobaltkalium 783. Schwefelyankobalt 784.

C. Schwefelsalze, S. 784. Kohlenschwefliges Schwefelkobalt, arsenikschwefl., arsenikschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 785.

XVII. Salze von Nickel.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Nickeloxyd, S. 786. Schwefels. Nickeloxyd-Kali u. Ammon., salpeters., salpeters. Nickeloxyd-Ammon., phosphors. 787. Phosphors. Nickeloxyd-Ammon., kohlen., kohlen. Nickeloxyd-Ammon., oxals. 788. Oxals. Nickeloxyd-Kali, -Natron u. -Ammon., bors., kiesels., essigs., weins., weins. Nickeloxyd-Kali, citrons., benzoës. 789. Bernsteins., ameisens., galläpfels., selens., arseniks., arsenichts., chroms. 790. Molybdäns., antimons., tellurs. 791.

B. Haloïdsalze. Chlornickel, Chlornickelammon., Jodnickel, S. 791. Fluornickel, Fluornickel-Kalium, -Ammon., -Aluminium, Kieselfluornickel, Cyannickel, Cyannickelkalium 792. Cyannickel-Natrium, -Ammonium, -Baryum, -Calcium, Schwefelyannickel 793.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelnickel, arsenikschwefl., arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl., S. 794.

XVIII. Salze von Zink.

A. Sauerstoffsalze, S. 794. Schwefelsaures Zinkoxyd 795. Schwefels. Zinkoxyd-Kali, -Ammoniak, -Nickeloxyd 796. Unterschweifelsaures, schweflichts., unterschweiflichts. 797. Phosphorsaures, chlors., jods., kohlens. 798. Oxals., bors., kiesels., Thonerde-Zinkoxyd 799. Essigs. weins., weins. Zinkoxyd-Kali, citrons., apfels. 800. Benzoësaures, bernsteins., ameisens., knalls., selens., arseniks. 801. Molybdäns., molybdäns. Zinkoxyd-Kali, -Ammon., wolframs., antimons. 802.

B. Haloïdsalze. Chlorzink, S. 802. Jodzink, Fluorzink, Fluorzink-Kalium, -Aluminium, Borfluor-, Kieselfluor-Zink, Cyanzink 803. Cyanzinkkalium 804.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelzink, wasserstoffcyanschwefl., arsenikschwefl., arsenichtschwefl., S. 804. Molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 805.

XIX. Salze von Cadmium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Cadmiumoxyd, S. 805. Unterschweifelsaures, salpeters., phosphors., kohlens., oxals., bors., essigs., weins., citrons. 806.

B. Haloïdsalze. Chlorcadmium, S. 806. Jodcadmium, Fluorcadmium, Kieselfluorcadmium 807.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelcadmium, arsenikschwefl., S. 807. Arsenichtschwefl., molybdänschwefl. 808.

XX. Salze von Blei.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Bleioxyd, S. 808. Unterschweifelsaures, schweflichts. 809. Unterschweiflichts., salpeters. 810. Salpétrichts. 812. Phosphorsaures, salpeter- u. phosphors. 816. Phosphorichts., chlors., jods., kohlens. 817. Schwefel- u. kohlens., oxals., oxals. Bleioxyd-Kali, bors. saures, kiesels. 820. Essigs. 821. Weins. saures, weins. Bleioxyd-Kali, brenzlichweins., citrons., apfels. 823. Apfels. saures Bleioxyd-Ammoniak, -Zinkoxyd, brenzlichapfels., schleims., brenzlichschleims., benzoës. 824. Galläpfels. saures, ameisens., bernsteins., honigsteins., cyans. 825. Selens. saures, arseniks., arsenichts. 826. Chroms. saures 827. Molybdäns. saures, wolframs., antimons. 828. Tellurs. saures 829.

B. Haloïdsalze. Chlorblei, S. 829. Chlorblei mit phosphors. Bleiox. 830. — mit phosphorichts. — mit kohlensäurem — Jodblei, Fluorblei 831. Chlorfluor-, Borfluor-, Kieselfluor-, Titanfluor-Blei, Cyanblei 832. Schwefelcyanblei 833.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelblei, wasserstoffcyanschwefl., arsenikschwefl., S. 833. Arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 834.

XXI. Salze von Zinn.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze, S. 834. Schwefelsaures Zinnoxidul, schweflichts., unterschweflichts., salpetersaures 835. Kohlens., oxals., bors., essigs. 836. Weinsaures, weins. Zinnoxidul-Kali, apfels., benzoës., galläpfels., ameisens., bernsteins. 837.

b) Oxydsalze. Schwefelsaures Zinnoxid, salpeters., phosphors., chlors., jods., bors., kohle., essigs., selens. S. 838. Arseniks., arsenichts., chroms., molybdäns., wolframs. 839.

B. Haloïdsalze. Zinnchlorür, S. 839. Zinnchlorid 841. Doppelsalze, Zinnjodür, Zinnjodid, Zinnfluorür 843. Zinnfluorid, Kieselfluorzinn, Cyanzinn, Schwefelcyanzinn 844.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelzinn, kohleenschw. Zinnschwefel, arsenikschw. Schwefelzinn, S. 844. Arsenikschw. Zinnschwefel, arsenichtschw. Schwefelz., arsenichtschw. Zinnschw., molybdänschw. Schwefelz., molybdänschw. Zinnschw., molybdänüberschw. Schwefelz., molybdänüberschw. Zinnschwefel 845.

XXII. Salze von Wismuth.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures, schweflichts., salpeters. Wismuthoxyd, S. 846. Phosphorsaures 847. Jodsaures, kohle., oxals., bors., essigs., weins., benzoës., galläpfels. 848. Ameisens., bernsteins., arseniks., chroms., molybdäns. 849.

B. Haloïdsalze. Chlorwismuth, S. 849. Jod-, Fluor-, Cyan-, Schwefelcyan-Wismuth 850.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges, arsenikschwefl., arsenichtschwefl., molybdänschwefl. Schwefelwismuth, S. 850.

XXIII. Salze von Uran.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Uranoxydul, schwefels. Uranoxydul-Kali, schwefels. Uranoxyd, S. 851. Schwefels. Uranoxyd-Kali, salpeters. 852. Phosphorsaures, phosphorsaure Uranoxyd-Kalkerde, kohle., kohle. Uranoxyd-Kali, oxals. 853. Borsaares, essigs., weins., citrons., benzoës., selens., arseniks., chroms., molybdäns., wolframs. 854.

B. Haloïdsalze. Uranchlorür, S. 854. Uranchlorid, Kaliumuranchlorid, Uranfluorür, Uranfluorid, Cyanuran, Schwefelcyanuran 855.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliger Uranschwefel, S. 855. Arsenikschwefl., arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 856.

XXIV. Salze von Kupfer.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze, S. 856. Schwefelsaures, schweflichts. Kupferoxydul, schweflichts. Kupferoxydul-Kali, unterschweflichts. 857. Kohlensaures, essigs., selens. 858.

b) Oxydsalze, S. 858. Schwefelsaures Kupferoxyd 859. Schwefels. Kupferoxyd-Kali, -Ammoniak, unterschwefels. 861. Unterschwefels. Kupferoxyd-Ammon., schweflichts., unterschwef-

lichts., salpeters. 862. Salpeters. Kupferoxyd-Ammon., salpetrichtersaures, phosphors. 863. Phosphors. Kupferoxyd-Uranoxyd, chlors., jods., koh lens. 864. Koh lens. Kupferoxyd-Kali, oxals., oxals. Kupferoxyd-Kali, -Natron 866. Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak 867. Bors., kiesels., essigs. 868. Weinsaures, weins. Kupferoxyd-Kali, brenzlichweins. 873. Citrons., apfels., schleims., brenzlichschleims., benzoës., galläpfels., ameisens., bernsteins., honigsteins. 874. Knallsaures, selens., arseniks. 875. Arsenichts-aures 876. Chromsaures 877. Chroms. Kupferoxyd-Bleioxyd, molybdäns., wolframs., antimons., antimonichts., tellurs. 878.

B. Haloïdsalze. Kupferchlorür, S. 878. Kupferchlorid 880. Kupferjodid, Kupferfluorür, Kupferfluorid 881. Kalium-, Aluminium-, Bor-Kupferfluorid, Kieselkupferfluorür, -Fluorid 882. Titankupferfluorid, Kupfercyanür, Kupfercyanid. Kaliumkupfercyanid 883. Eisenkupfercyanid, Kupfersulphocyanür 884. Kupfersulphocyanid 885.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliger, wasserstoffcyaanschweff., arsenikschwefl. Kupferschwefel, S. 885. Arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 886.

XXV. Salze von Quecksilber.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze. Schwefelsaures Q. oxydul, S. 887. Schweflichts., salpeters. 888. Salpetersaures Q. oxydul-Amm., salpetrichts. 889. Phosphors., phosphorichts., chlors., jods., koh lens., essigs. 890. Oxals., oxals. Q. oxydul-Kali, bors., weins., brenzlichweins., citrons., apfels., brenzlichapfels., brenzlichschleims., benzoës., galläpfels., bernsteins., honigsteins. 891. Knallsaures 892. Selens., arseniks., arsenichts. 893. Chroms., molybdäns. 894.

b) Oxydsalze. Schwefels. Q. oxyd, S. 894. Schwefels. Q. oxyd-Ammon. 895. Schweflichts. u. unterschwefflichts., salpeters., salpeters. Q. oxyd-Ammon. 896. Phosphors., chlors. 897. Jodsaures, koh lens., oxals., bors., essigs., weins. 898. Citrons., apfels., benzoës., galläpfels., ameisens., bernsteins., selens. 899. Arseniks., arsenichts., chroms., antimons. 900. Tellursaures 901.

B. Haloïdsalze. Quecksilberchlorür, S. 901. Quecksilberchlorid 904. Ammonium-Q. chlorid 907 u. 897. Quecksilberjodür 907. Quecksilberjodid, Q. fluorür, -fluorid 908. Ammon. Q. fluorid, Kieselquecksilber-Fluorür, -Fluorid, Cyanquecksilber 909. Cyanquecksilber-Kalium, Cyanq. mit chroms. Kali 911. Quecksilbersulphocyanür 912. Q. sulphocyanid 913.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefliges Schwefelquecks., koh lenschw. Q. schwefel, S. 913. Wasserstoffcyaanschweff. Q. schw., arsenikschwefl. Schwefelq., arsenikschw. Q. schwefel, arsenichtschw. Schwefelq., arsenichtschwefl. Q. schwefel 914. Molybdänschwefl. Schwefelq., molybdänschwefl. Q. schwefel, molybdänüberschwefl. Schwefelq., molybdänüberschwefl. Q. schwefel 915.

XXVI. Salze von Silber.

A. Sauerstoffsalze, S. 915. Schwefels. Silberoxyd 916. Unterschweffels., schweflichts., unterschwefflichts. 917. Unter-

schweflichts. Doppelsalze 918. Salpetersaures 919. Salpeters. Silberoxyd-Quecksilberoxyd, salpeters. Silberoxyd-Cyanquecks., -Cyankupfer, salpetrichtersaures 922. Phosphorsaures 923. Chlorsaures, jods., kohleens., oxals., oxals. Silberoxyd-Kali 924. Borsaures, essigs., weins., weins. Silberoxyd-Kali, brenzlichweins., citrons., apfels. 925. Brenzlichapfels., schleims., brenzlichschleims., benzoës., galläpfels., ameisens., bernsteins., honigsteins., honigsteins. Silberoxyd-Kali 926. Cyans., knalls. 927. Knalls. Silberoxyd-Kali, -Natron, -Ammoniak 930. Knalls. Silberoxyd-Baryterde, -Strontianerde, -Kalkerde, -Talkerde, selensaures 931. Arseniksaures, arsenichts., chroms., molybdäns., wolframs., antimons., tellurs., tantals. 932.

B. Haloïdsalze. Chlorsilber, S. 933. Jodsilber, Fluorsilber 935. Kieselfluorsilber, Cyansilber 936. Cyans. mit salpeters. Silberoxyd, Schwefelcyansilber 937.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefl. Schwefelsilber, S. 937. Wasserstoffcyanschwefl., arsenikschwefl., arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefl. 938.

XXVII. Salze von Palladium.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures, salpeters. Palladiumoxyd, S. 939.

B. Haloïdsalze. Chlorpalladium, Chlorpalladium-Kalium, -Natrium, -Ammonium, S. 840. Jod-, Fluor-, Cyan-Palladium, Cyanpalladiumkalium, Cyanpall. mit salpeters. Palladiumoxyd, Schwefelcyanpall. 941.

XXVIII. Salze von Rhodium.

A. Sauerstoffsalze, S. 941. Schwefelsaures Rhodiumoxydul, schwefels. Rhodiumoxyd, salpeters. 942. Salpeters. Rhod.-Natron., essigs., essigs. Rhod.-Natron 943.

B. Haloïdsalze. Rhodiumchlorür, Rhodiumchlorid, Chlorrhodiumkalium, S. 943. Chlorrhodium-Natrium, -Ammonium 944.

XXIX. Salze von Iridium.

A. Sauerstoffsalze, S. 945.

B. Haloïdsalze. Iridiumchlorür, Iridiumchlorid, Kaliumiridiumchlorid, S. 945. Ammoniumiridiumchlorid 946.

XXX. Salze von Platin.

A. Sauerstoffsalze. a) Oxydulsalze. Schwefelsaures Platinoxydul, S. 946. Salpetersaures, essigs. 947.

b) Oxydsalze, S. 947. Schwefelsaures Platinoxyd, schwefelsaures Platinoxyd-Kali, -Natron, -Ammoniak 948. Schwefels. Platinoxyd-Baryterde, salpetersaures., salpeters. Platinoxyd-Kali, kohleens., oxals., pflanzensaure Oxydsalze 949.

B. Haloïdsalze. Platinchlorür, Quecksilberplatinchlorür, Platinchlorid, S. 950. Kalium-, Natrium-, Ammonium-Platinchlorid 951. Baryumplatinchlorid 952. Silberplatinchlorid, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Kiesel-Platinfluorid, Cyanplatin, Kaliumplatincyanid 953. Platinsulphocyanid 954.

C. Schwefelsalze. Kohlenschwefl. Platinschwefel, S. 954.

Arsenikschwefl., arsenichtschwefl., molybdän-, molybdänüberschweflicher 955.

XXXI. Salze von Gold.

A. Sauerstoffsalze, S. 955.

B. Haloïdsalze. Goldchlorür, S. 956. Goldchlorid 957. Doppelsalze, Goldjodür 959. Fluorgold, Cyangold, Doppelsalze 960. Schwefelcyangold 961.

C. Schwefelsalze. Kohlenschweflicher Goldschwefel, arsenikschwefl., arsenichtschwefl. 961. Molybdän-, molybdänüberschweflicher 962.

XXXII. Salze von Tellur.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Telluroxyd, S. 962. salpeters., phosphors., arseniks., molybdäns., wolframs., chromsaures 963.

B. Haloïdsalze. Chlortellur, Jodtellur, S. 963.

C. Schwefelsalze, S. 963.

XXXIII. Salze von Antimon.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures, schweflichts., salpeters. Antimonoxyd, S. 964. Phosphors., oxals. 965. Essigs., weins., weinsaures Antimonoxyd-Kali 966. Benzoësaures, bernsteins., ameisens., arseniks., arsenichts., molybdäns., chroms. 969.

B. Haloïdsalze. Antimonchlorid, S. 969. Antimonsuperchlorür, Antimonsuperchlorid 971. Jodantimon, Fluorantimon, Kieselfluorantimon, Cyanantimon 972.

C. Schwefelsalze, S. 972.

XXXIV. Salze von Molybdän.

A. Sauerstoffsalze. *a)* Oxydulsalze. Schwefelsaures Molybdänoxydul, S. 973. Salpeters., phosphors., kohlens. 974. Oxals., bors., essigs., weins., bernsteins., oxals., weins. und Molybdänoxydul-Kali, arseniks., chroms. 975.

b) Oxydsalze, S. 975. Schwefelsaures, salpeters., phosphorsaures Molybdänoxyd 976. Kohlens., oxals., oxals. M.-Kali, bors., essigs., weins., weins. M.-Kali 977. Bernsteins., arseniks., chroms., wolframs. 978.

c) Molybdänsäuresalze, S. 979. Schwefelsaure Molybdänsäure, salpeters., phosphors., oxals., oxals. Kali-Doppelsalz 980. Bors., essigs., weins., weins. Kali-Doppelsalz, bernsteins., arseniks. 981. Chroms. 982.

B. Haloïdsalze. Molybdänchlorür, S. 982. Kalium-, Ammonium-Molybdänchlorür, Molybdänchlorid 983. Ammoniummolybdänchlorid, Molybdänsuperchlorid 984. Molybdänjodür, Molybdänjodid, Molybdänfluorür, Kaliummolybdänfluorür 985. Natrium-, Ammonium-Molybdänfluorür, Molybdänfluorid, Kalium-, Natrium-, Ammon.-Molybdänfluorid, Molybdänsuperfluorid 986. Kieselmolybdän-Fluorür, -Fluorid, -Superfluorid, Cyanmolybdän 987. Eisenmolybdän-Cyanür, -Cyanid, -Supercyanid 988.

C. Schwefelsalze, S. 988.

XXXV. Salze von Chrom.

A. Sauerstoffsalze. Schwefelsaures Chromoxydul, schwefelsaures Chromoxydul-Kali, S. 989. Schweflichts., salpeters., phosphors., kohle., oxals., weins., essigs. 990.

B. Haloïdsalze. Chromchlorür, S. 990. Chromchlorid, Chromsuperchlorid 991. Chromfluorür, Kalium-, Natrium-, Ammonium-Chromfluorür, Chromfluorid, Chromsuperfluorid 992. Cyanchrom, Schwefelcyanchrom 994.

C. Schwefelsalze, S. 994. Kohlenschwefliges Schwefelchrom, arsenischwefl., arsenichtschwefl., molybdänschwefl., molybdänüberschwefliges 995.

XVII. Seite von Seiten

1. Generalität der Staatsverfassung
 2. Die Staatsverfassung als ein Ganzes
 3. Die Staatsverfassung als ein System
 4. Die Staatsverfassung als ein Organismus
 5. Die Staatsverfassung als ein Rechtssystem
 6. Die Staatsverfassung als ein Lebensorgan
 7. Die Staatsverfassung als ein Staatsorgan
 8. Die Staatsverfassung als ein Staatsorganismus
 9. Die Staatsverfassung als ein Staatsorganismus
 10. Die Staatsverfassung als ein Staatsorganismus

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiten Bandes zweite Abtheilung.

LEHRBUCH DER CHEMIE

J. J. Berzelius

Zweiter Theil zweite Abtheilung

Speciellere Beschreibung der Salze.

Die Lehre von den Salzen macht einen sehr wichtigen Theil der Chemie aus. Die älteren Chemiker nannten sie Halurgie.

Bei der einzelnen Beschreibung der Salze theilt man dieselben ein, entweder nach dem electronegativen Bestandtheil, so daß man z. B. alle schwefelsauren Salze der einzelnen Basen zusammen beschreibt, oder nach dem electropositiven Bestandtheil, so daß man alle Salze zusammen beschreibt, welche eine Basis mit den Säuren giebt. Ich habe vorzugsweise das Letztere gewählt, weil in einer größeren Anzahl von Fällen die Basis im Salze in wissenschaftlicher, technischer und pharmaceutischer Hinsicht mehr interessirt, als die Säure. Die Salze besitzen gewisse allgemeine Charaktere, welche auf eine solche Weise von ihren Bestandtheilen abhängen, daß z. B. alle schwefelsauren Salze Charaktere haben, welche theils auf der Schwefelsäure, theils auf ihrem Radikal, dem Schwefel, beruhen, und daß z. B. alle Kalisalze Charaktere besitzen, welche auf dem Kali beruhen, mit welcher Säure es auch verbunden sein mag. Die Kenntniß dieser Charaktere ist sehr wichtig und interessirt besonders den praktischen Chemiker, welcher, mit Hülfe derselben, leicht unterscheidet, mit welcher Art von Salz er zu thun haben kann. Ich werde deshalb zuerst in der Kürze über die Charaktere reden, welche den Salzen durch die Säuren zukommen, und dann bei den Salzen eines jeden Metalles der Eigenschaften erwähnen, welche dieselben durch die Basis haben.

A. Sauerstoffsalze.

Schwefelsaure Salze. Ihre Charaktere sind zusammengesetzt aus denen, welche dem Radikal, und aus denen, welche der Säure selbst angehören. Die ersteren kommen den Salzen von allen Säuren des Schwefels zu, die letzteren sind charakteristisch für die Schwefelsäure. Die auf dem Schwefel beruhenden Charaktere sind, daß das Salz, mit Kohlenpulver in einem verschlossenen Gefäße erhitzt, Schwefelmetall giebt, welches der Fall ist mit den schwefelsauren Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden und eines großen Theiles der Metalle, oder es bildet sich auch schweflichtsaures Gas, welches entweicht, während die Basis oxydirt zurückbleibt, und dieß findet statt mit den schwefelsauren Salzen von Talkerde, mit denen der eigentlichen Erden und einiger Metalle. Mit schwefelsauren Oxydsalzen, wovon das Radikal ein niedrigeres salzfähiges Oxyd hat, entsteht sowohl schweflichte Säure, als Schwefelmetall. Um die Gegenwart des Schwefels auf eine positive Weise zu erkennen, bedient man sich folgender Versuche; die zu prüfende Substanz wird mit kohlensaurem Natron vermischt und auf der Kohle vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer erhitzt. Dabei bildet sich ein Antheil Schwefelnatrium, worin man die Gegenwart des Schwefels erkennt, wenn man die Stelle der Kohle, worauf die geschmolzene Masse sitzt, herausbricht, welche man dann auf einem blanken Stück Silber mit einigen Tropfen Wassers übergießt. Das Silber wird dann sogleich vom Schwefel geschwärzt, oder wenn der Schwefelgehalt äußerst geringe war, wird es nach einigen Augenblicken braun. Man kann auch auf die Kohle selbst, worauf es sitzt, etwas Säure tropfen, wodurch sogleich der Geruch von Schwefelwasserstoffgas bemerklich wird. Diese einfache und empfindliche Probe ist von Smithson angegeben worden. Eine andere, von Gahn aufgefundene, Methode ist für sehr kleine Mengen Schwefelsäure, besonders in metallfreien Mineralien, passend. Sie besteht

darin, daß die Probe im Reductionsfeuer mit kohlen-sau-rem Natron und einem kleinen Stückchen Glas zusammen-geschmolzen wird, welches letztere am besten zuvor mit dem Natron zusammengeschmolzen worden war; man er-hält dann im Reductionsfeuer Schwefelnatrium im Glase aufgelöst, welches farblos ist, so lange es heiß ist, aber beim Erkalten gelb oder roth wird. Bei einem geringen Gehalte bleibt das Glas nach dem Erkalten durchsichtig, bei einem größern wird es ganz undurchsichtig. Das für die Schwefelsäure charakteristische Kennzei-chen ist, daß eine Auflösung des schwefelsauren Salzes, mit einem auflöselichen Barytsalze vermischt, schwefelsaure Baryterde niederschlägt, welche in Wasser und in Säuren vollkommen unauflöselich ist. Schwefelsaure Salze, welche sich in Wasser nicht auflösen, werden von Chlorwasser-stoffsäure aufgelöst und dann durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt. Man muß dabei beobachten, daß letzteres von allen stark sauren Flüssigkeiten gefällt wird, und daß deshalb die Auflösung in der Säure vor der Ver-mischung sehr verdünnt worden sein muß. Die Unauf-löselichkeit des Niederschlages in Säuren muß besonders geprüft werden, und man kann denselben, zu überflüssi-ger Sicherheit, vor dem Löthrohre auf Schwefelgehalt prü-fen. — Die Schwefelsäure giebt mit einigen wenigen Ba-sen saure Salze, wobei die Menge der Säure gegen die der Base verdoppelt ist. Sie bildet mit sehr vielen ba-sische Salze, worin die Base ein Multipel mit 3 und mit 6, und seltener mit 2 von der Menge der Base in dem neutralen Salze ist.

Unterschwefelsaure Salze erkennt man in fester Gestalt an ihrer Eigenschaft, im Glühen schweflichtsaures Gas zu geben und ein neutrales schwefelsaures Salz als Rückstand zu lassen; in aufgelöster Form daran, daß sie, im Kochen mit Schwefelsäure vermischt, schweflichte Säure geben, ohne Schwefel fallen zu lassen oder ohne sich zu trüben, wenn die Flüssigkeit zuvor klar war. In wel-chem Verhältniß die Unterschwefelsäure saure oder ba-sische Salze giebt, ist noch nicht ausgemittelt.

Schweflichtsaure Salze erkennt man an ihrem eigenen Geschmack, der ganz der schweflichten Säure angehört, welcher aber auch deutlich ist, wenn die Salze mit Basis im Ueberschuß vermischt sind. Zusatz von Schwefelsäure entwickelt den Geruch von schweflichter Säure, ohne Hülfe von Wärme und ohne Trübung der Flüssigkeit. In Wasser aufgelöst, absorbiren sie Sauerstoff und verwandeln sich in schwefelsaure Salze. In fester Form im Destillationsgefäße erhitzt, werden sie auf eine solche Weise zersetzt, daß sich $\frac{3}{4}$ des Salzes in schwefelsaures Salz und $\frac{1}{4}$ in Schwefelmetall verwandeln. Aus diesem Grunde verpuffen sie mit Salpeter. Die schweflichte Säure giebt mit den Alkalien, dem Anscheine nach, neutrale Salze, welche doppelt so viel Säure enthalten, als ihre neutralen Verbindungen mit den alkalischen Erden, worin sie mit noch einigen schwachen Säuren, z. B. der Kohlensäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, Aehnlichkeit hat.

Unterschweiflichtsaure Salze sind in fester Form in ihrem Verhalten den schweflichtsauren ähnlich, aber beim Glühen in verschlossenen Gefäßen verwandelt sich die Hälfte des Salzes in schwefelsaures Salz, während die andere Hälfte zu Schwefelmetall wird. In aufgelöster Form mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, stoßen sie den Geruch nach schweflichter Säure aus, und lassen entweder sogleich oder erst nach einiger Zeit Schwefel fallen. Der Niederschlag entsteht sehr schnell, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Auch können sie erkannt werden an ihrer Eigenschaft, frisch gefälltes Chlorsilber aufzulösen und dadurch einen süßen Geschmack zu bekommen. Wird eine Flüssigkeit, welche kein schwefelsaures Salz aufgelöst enthält, worin sich aber ein unterschweiflichtsaures Salz befindet, mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher in kurzer Zeit braun und zuletzt schwarz wird. Pfaff hält dies für ein sehr empfindliches Reagens. — Wenn diese Salze mit Schwefelsalzen oder mit einem auflöselichen Schwefelmetalle (Hepar) vermischt vorkommen,

so ist ihre Gegenwart nicht so leicht zu entdecken. Man muß dann den nicht oxydirten Schwefel durch ein Salz von Blei- oder Kupferoxyd, welche mit der unterschweflichten Säure auflösbare Salze geben, niederschlagen, worauf man auf die angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure prüfen kann. — In welchen Verhältnissen diese Salze sauer oder basisch erhalten werden, ist nicht bekannt.

Salpetersaure Salze erkennt man an ihrer Eigenschaft, mit Kohlenpulver oder einem anderen sehr brennbaren Körper vermischt, beim Erhitzen zu verpuffen. In aufgelöster Form entdeckt man die Gegenwart eines salpetersauren Salzes, wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und etwas echtem Blattgold vermischt und erwärmt wird, wobei sich das Gold auflöst und die Flüssigkeit gelb wird. Da aber diese Reaction auch bei chlor-sauren und jodsauren Salzen statt finden kann, so muß man eine Gegenprobe machen, die darin besteht, daß man etwas schwefelsaures Eisenoxydul in mit Schwefelsäure vermischem Wasser auflöst und dann die zu prüfende Flüssigkeit damit vermischt, während man etwas Kupfer zusetzt. Enthält sie nun Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit nach einer Weile eine dunkle, grünliche oder bräunliche Farbe an, welche davon herrührt, daß das Kupfer die Salpetersäure zu Stickstoffoxydgas reducirt, welches sich in dem Eisenoxydulsalze auflöst und dasselbe färbt. — Die Salpetersäure giebt keine saure Salze, dagegen giebt sie basische Salze in mehreren Graden, welche Multipeln mit 2, 3 und 6 von der Basis in dem neutralen Salze sind.

Salpétrichtsaure Salze geben dieselben Reactionen wie die salpetersauren, aber das Gemische mit Chlorwasserstoffsäure löst Gold nicht auf. Concentrirt ist dieses Gemische gelblich, was durch Verdünnung verschwindet, zum Beweise, daß die Farbe nicht von Gold herrührt. Salpétrichtsaure Salze entwickeln selbst in der Kälte mit Schwefelsäure rothe Dämpfe. Die Auflösungen dieser Salze entwickeln, wenn sie in Destillationsgefäßen gekocht werden, sehr langsam Stickstoffoxydgas, während

sich das Salz in salpetersaures verwandelt; $\frac{2}{3}$ ihres Stickstoffs entweichen dabei als Stickstoffoxydgas, während das $\frac{1}{3}$ in Salpetersäure umgewandelt wird. Bei freiem Luftzutritt oxydiren sie sich leicht beim Kochen zu neutralen salpetersauren Salzen. Saure salpétrichtsaurer Salze sind nicht bekannt. In den basischen verdoppelt sich die Basis 2 und 4 Mal.

Phosphorsaure Salze. In fester Form entdeckt man die Gegenwart des Phosphors, wenn ein wenig vom Salze mit Borsäure auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, und, nachdem alles Aufblähen aufgehört hat und das Glas ganz ruhig schmilzt, ein kleines Stück feinen Eisendrathes hineingelegt wird, worauf man die Kugel so stark als möglich erhitzt. Hierbei wird die Phosphorsäure zersetzt und der Phosphor verbindet sich mit dem Eisen zu Phosphoreisen, das zu einer Kugel schmilzt, welche man nach Abkühlung und Zerschlagung des Glases mit der Spitze eines magnetischen Messers auszieht. Enthielt das Salz nicht Phosphor genug, um alles Eisen zu schmelzen, so findet man den Eisendrath an einer Stelle dicker von aufgeschmolzenem Phosphoreisen; es versteht sich, daß dies genau unterschieden werden muß von der Unebenheit auf dem Drathe, welche durch die Oxydation der Enden und durch den unveränderten Zustand des mittleren Theiles entsteht, wenn keine Phosphorsäure vorhanden ist. — In aufgelöster Form entdeckt man die Phosphorsäure durch Zusatz von Kalkwasser, welches phosphorsauren Kalk in Gestalt einer halb gelatinösen flockigen, weißen Materie fällt, worin man dann die Gegenwart des Phosphors durch Behandlung vor dem Löthrohr mit Borsäure und Eisendrath darthut. Solche Metallsalze, welche im Wasser unauflöslich sind, oder solche, bei welchen die Reduction des Metalles das Resultat verwirren würde, werden in etwas Chlorwasserstoffsäure aufgelöst oder damit vermischt, worauf die saure Flüssigkeit kalt mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt, filtrirt und gekocht wird. Hierbei wird ein basisches Eisenoxydsalz niedergeschlagen, welches die Phosphorsäure enthält, die man

darin durch Behandlung mit Borsäure und Eisen entdecken kann. — Thénard und Vauquelin geben folgende Methode an, den Phosphor in seinen Salzen zu entdecken: Man legt die Probe auf den Boden einer zugeschmolzenen Glasröhre, und setzt, nachdem alles Wasser entfernt worden ist, Kalium zu, womit die Probe erhitzt wird, und wobei sich das freie Kalium sublimirt. Nach der Abkühlung bringt man Quecksilber in die Röhre, welches man gelinde erhitzt, bis daß sich das Kalium damit verbunden hat, worauf man es ausgießt. Nun bläst man feuchte Luft in die Röhre und nimmt nach einigen Augenblicken die Probe heraus, welche nun, wenn sie Phosphor enthält, deutlich nach Phosphorwasserstoff riecht. — Noch ein anderes Kennzeichen für die phosphorsauren Salze ist, daß ihre neutrale Auflösung, mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt, einen Niederschlag erzeugt, welcher, vor dem Löthrohr geschmolzen, in dem Augenblicke, wo er erstarrt, Krystallfacetten annimmt, eine Eigenschaft, welche dem phosphorsauren Bleioxyd eigenthümlich ist. — Die phosphorsauren Salze bieten eine größere Anzahl möglicher Verbindungen mit einer und derselben Basis dar, als die Salze irgend einer andern Säure, die Arseniksäure ausgenommen, welche sich in diesem Falle wie die Phosphorsäure verhält. Sie bildet erstens saure Salze, in welchen sich die Säure um $1\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{3}$ und 2 Mal um das Verhältniß vermehrt, in welchem sie zur Basis im neutralen Salze ist, und zweitens basische Salze, worin sich die Basis um $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3 Mal des Verhältnisses vermehrt, worin die Basis zur Säure im neutralen Salze steht. Indessen kommen diese Multipeln nicht mit allen Basen vor, sondern nur mit gewissen, und mehrere derselben sind nicht durch Kunst hervorgebracht worden, sondern wir haben sie im Mineralreich aufgefunden. Das gewöhnlichste Verhältniß ist, daß sich die Säure mit 2 und die Basis mit $1\frac{1}{2}$ vom Verhältnisse in dem neutralen Salze oder von demjenigen Verhältnisse zwischen Säure und Basis, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 5 : 2 verhält, multiplicirt.

430. Charaktere der Salze nach den Säuren.

Phosphorichtsaure Salze geben gleiche Reactionen hinsichtlich der Gegenwart des Phosphors, wie die phosphorsauren; aber sie unterscheiden sich von diesen dadurch, daß sie im Glühen Phosphor oder sich entzündendes Phosphorwasserstoffgas entwickeln, und ein phosphorsaures Salz hinterlassen. In aufgelöster Gestalt schmecken sie knoblauchartig nach phosphorichter Säure, reduciren Gold-, Silber- und Quecksilber-Auflösungen, wenn sie damit vermischt und erhitzt werden, und schlagen das Metall regulinisch nieder. Sie geben basische Salze, in welchen sich die Basis mit 2 und 4 multiplicirt.

Unterphosphorichtsaure Salze gleichen, hinsichtlich der Reaction des Phosphors, den phosphorichtsauren, von welchen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, daß die letzteren von Kalk- oder Barytwasser gefällt werden, was mit den unterphosphorichtsauren nicht der Fall ist. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Chlorsaure Salze detoniren sehr heftig, wenn sie mit Kohle oder anderen brennbaren Körpern erhitzt werden. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor oder Chloroxyd. Im Glühen für sich geben sie Sauerstoffgas und hinterlassen Chlormetalle. Verschiedene Sättigungsgrade sind unbekannt.

Chlorichtsaure Salze schmecken und riechen nach chlorichter Säure, und bleichen und zerstören Pflanzenfarben. Sie entwickeln mit Chlorwasserstoffsäure Chlor oder Chloroxyd. Sie bilden basische Salze, worin die Basis verdoppelt ist.

Jodsaure Salze detoniren schwach mit brennbaren Körpern, geben Sauerstoffgas im Glühen und hinterlassen Jodmetalle. Verschiedene Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Borsäure Salze sind daran zu erkennen, daß sie, mit verdünnter kochender Schwefelsäure zersetzt, beim Erkalten Borsäure in Krystallschuppen absetzen, und daß, wenn die saure Flüssigkeit eingetrocknet und die Masse mit Spiritus digerirt wird, dieser die Eigenschaft erhält, auf etwas Baumwolle mit grüner Flamme zu verbrennen,

welche wenigstens zuletzt deutlich grün ist, selbst wenn die Menge der Borsäure so geringe ist, daß sie nicht krystallisirt erhalten werden kann. Turner giebt folgende Methode an, vor dem Löthrohr kleine Mengen von Borsäure in ihren Verbindungen mit andern Körpern zu entdecken. Man vermischt innig 1 Th. geschlämmten Flusspath mit $4\frac{1}{2}$ Th. trockenem, zweifach schwefelsaurem Kali, welcher Fluß dann zu gleichen Theilen der Probe in Pulverform zugemischt, die Masse dann gelinde befeuchtet und auf dem Oehre eines umgebogenen feinen Platindrahtes befestigt wird, auf welchem sie vor dem Löthrohr so erhitzt wird, daß man sie etwas in die Spitze der blauen Flamme (d. h. dem Dochte etwas näher als die Spitze der blauen Flamme) hält. In dem Augenblicke, wo die Masse schmilzt, umgiebt sie sich mit einem schönen grünen Feuer, wenn die Probe Borsäure enthält. Diefes verschwindet sogleich und muß deshalb in diesem Augenblicke wahrgenommen werden, weil es mit derselben Probe nicht wieder erscheint. Auf diese Arten erkennt man die Gegenwart der Borsäure ziemlich sicher; aber es fehlen uns übrigens solche Reagentien, durch welche sie abgeschieden werden kann, wenn ihre Menge sehr geringe ist. Die meisten borsauen Salze sind leicht schmelzbar vor dem Löthrohr, und fliefsen mit einer Art von Aufschwellen, verursacht durch eingeschlossenes und entweichendes Wasser. In Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Sättigungsgrade der Borsäure verweise ich auf I. Th. p. 548.

Kohlensäure Salze werden von Säuren mit Aufbrausen und Entwicklung von kohlensaurem Gas aufgelöst. Die meisten derselben verlieren die Kohlensäure im Glühen, die anderen verlieren sie, wenn sie mit Kohlenpulver vermischt und stark geglüht werden, wobei Kohlenoxydgas entweicht. Sie bilden Salze mit Ueberschuß an Säure, worin die Säure multiplicirt ist mit $1\frac{1}{2}$ und mit 2, so wie basische Salze, worin sich die Basis um 2 und 4 Mal um das Verhältniß in demjenigen Salze vermehrt, worin der Sauerstoff der Säure 2 Mal so groß ist

als der der Base, welche Salze man gewöhnlich als die neutralen Salze der Kohlensäure betrachtet.

Oxalsäure Salze erkennt man in aufgelöster Form an dem Niederschlag, welchen sie mit Kalksalzen geben, selbst wenn die Flüssigkeit gelinde sauer ist; ferner an ihrer Eigenschaft, im Kochen das Gold aus seiner Auflösung metallisch zu fällen. In fester Form werden sie in der Destillation, ohne zu verkohlen, zersetzt. Diejenigen Basen, welche im Glühen ihre Kohlensäure nicht entweichen lassen (die feuerfesten Alkalien, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde), bleiben kohlsauer zurück, während sich Kohlenoxydgas entwickelt; diejenigen Basen, welche wohl die Kohlensäure verlieren können, aber nicht reducirt werden (die Talkerde, die eigentlichen Erden, die Oxydule von Mangan, Cerium und Chrom), bleiben kohlsäurefrei zurück, während sich ein Gemenge aus gleichen Volumen kohlsäurem und Kohlenoxydgas entwickelt; und endlich diejenigen Basen, welche leicht reducirbar sind, werden in metallischer Form wieder hergestellt, unter Entwicklung von kohlsäurem Gas, und hierzu gehört der größte Theil der Metalle (Blei und Zink werden nur zur Hälfte reducirt und hinterlassen Suboxyde). Oxalsäure Salze werden mit Ueberschuß an Säure zu 2 und 4 Mal um das Verhältniß in dem neutralen Salze erhalten. Auch giebt es basische Salze, die aber noch nicht untersucht worden sind.

Kieselsäure Salze werden daran erkannt, daß Säuren daraus die Kieselsäure in Form einer gelatinösen, halb durchscheinenden Masse abscheiden. Kieselsäure Alkalien werden ganz und gar in der Säure aufgelöst und setzen dann beim Abdampfen die Kieselsäure in Gestalt einer Gallerte ab. Die beste Art, die Gegenwart der Kieselsäure in unauflöslichen kieselsäuren Salzen zu entdecken, ist, daß man sie mit 3 bis 4 Mal ihres Gewichtes kohlsäurem Kali schmilzt und die geschmolzene Masse dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Flußspath geben sie Fluorkieselgas, der Versuch muß aber in Metall-

gefäßen angestellt werden. Vor dem Löthrohr entdeckt man die Kieselsäure durch Zusammenschmelzung mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron, worin sich die Kieselsäure nur in geringer Menge auflöst, während der größte Theil davon als aufgeschwollene Masse im Glase schwimmt, das beim Erkalten opalisirt. Wenn man als neutrale diejenigen Salze annimmt, worin die Kieselsäure 3 Mal den Sauerstoff der Basis enthält, so bildet sie saure Salze, worin die Säure ein Multipel mit $1\frac{2}{3}$ und 2 ist, so wie basische, worin die Basis ein Multipel mit $1\frac{1}{2}$, 3 und 6 ist.

Essigsäure Salze werden am besten entdeckt, wenn sie in trockner Form oder in sehr concentrirter Auflösung mit Schwefelsäure übergossen werden, wobei der eigenthümliche Geruch der Essigsäure sogleich kennbar wird. Auf trockenem Wege werden sie verkohlt, geben brennbare Gase und brenzliches Oel. Saure essigsäure Salze sind nicht bekannt; in den basischen multiplicirt sich die Basis 3 und 6 Mal.

Weinsäure Salze setzen, nachdem sie einige Zeit zuvor mit zweifach schwefelsaurem Kali vermischt wurden, zweifach weinsaures Kali krystallinisch ab. Wird ihre Auflösung mit einer geringen Menge aufgelösten Alauns oder mit einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes vermischt, so entsteht dann kein Niederschlag, wenn ein Alkali zugesetzt wird. Man muß dabei beobachten, weniger Thonerde- oder Eisenoxydsalz zuzusetzen, als die vermuthete Quantität Weinsäure in der Auflösung zurückhalten kann, denn der Ueberschuß wird vom Alkali ausgefällt. Auf trockenem Wege erkennt man sie an dem charakteristischen Geruch, welchen die Weinsäure bei der Zerstörung in höherer Temperatur ausstößt. In sauren Salzen verdoppelt sich die Weinsäure. Von basischen Salzen kennt man bloß ein einziges (weinsaures Kali-Antimon), welches vermuthen läßt, daß die Weinsäure für ihre basischen Salze dieselben Multipeln wie die Phosphorsäure hat.

Citronsaure Salze sind weniger leicht an einem der Säure angehörigen Charakter zu erkennen. Sie fallen

neutrale Bleisalze, gleich den meisten pflanzensauren Salzen; wird aber der Niederschlag abgeschieden und mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst er sich darin auf, was für das citronsäure Blei auszeichnend ist. Verschiedene Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Apfelsäure Salze erkennt man auch am besten an dem Bleisalz, welches von denselben durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Bleioxyd hervorgebracht wird. Ich verweise auf die Beschreibung dieses Salzes bei den Bleisalzen. Es giebt verschiedene Sättigungsgrade, sie sind aber hinsichtlich ihrer relativen Mengen nicht bestimmt.

Benzoësaure Salze sind leicht daran erkennbar, daß ihre Säure, welche in Wasser schwer auflöslich ist, leicht durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure abgeschieden wird, und dann leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden kann. Sie fällen außerdem die Eisenoxydsalze mit ziegelrother Farbe. Saure benzoësaure Salze sind nicht bekannt. In den basischen multiplicirt sich die Basis 3 und 6 Mal.

Galläpfelsäure Salze werden daran erkannt, daß sie Auflösungen von Eisenoxydsalzen schwärzen und sie in Tinte verwandeln. In Wasser aufgelöst, zersetzen sie sich schnell, werden gelb, grün und endlich braun, worauf die Base mit Kohlensäure oder irgend einem anderen, durch die Zersetzung der Säure entstandenen, Product verbunden zurückbleibt. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade verhalten sich wie die der benzoësauren Salze.

Schleimsäure Salze sind im Allgemeinen schwerlöslich. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, lassen sie die Säure fallen oder lassen sie unauflöst zurück. Im Glühen riechen sie den weinsauren Salzen etwas ähnlich.

Ameisensäure Salze riechen nach Ameisen, wenn sie mit Schwefelsäure übergossen werden. Mit salpetersaurem Silber vermischt und gelinde erhitzt, reduciren sie das Silber. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade verhalten sich wie die der Essigsäure.

Bernsteinsäure Salze schmecken nach der Säure. Sie fällen neutrale Eisenoxydsalze mit einer eigenen blafs-

rothen Farbe. Die verschiedenen Sättigungsgrade wie bei der Essigsäure.

Cyansäure Salze werden von Wasser, und die unauflöslichen von Säuren auf eine solche Weise zersetzt, daß sich aus den Bestandtheilen der Säure Kohlensäure und Ammoniak bilden, ohne Spur von Cyanwasserstoffsäure.

Knallsäure Salze werden mit sehr heftiger und gefährlicher Explosion zersetzt, wenn man sie erhitzt. Sie werden von Sauerstoffsäuren mit bemerklicher Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt.

Selensäure Salze sind am leichtesten an dem Geruch zu erkennen, welchen sie beim Erhitzen in der Löthrohrflamme verbreiten. Mit schweflichter Säure übergossen oder vermischt, wird daraus Selen, in der Kälte mit ziegelrother und im Kochen mit schwarzgrauer Farbe, reducirt. In trockner Form mit Salmiak vermischt und in einem Destillationsgefäße erhitzt, geht, durch Ammoniak reducirtes Selen über. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, geben sie mit Schwefelwasserstoffgas einen gelben Niederschlag, der bei gelinder Wärme zusammenbackt und im Trocknen feuerroth wird. In den sauren Salzen wird die Säure 2 und 4 Mal verdoppelt, in den basischen sind die Multipeln der Basen noch unbekannt (siehe weiter Th. II. p. 15.).

Arseniksäure Salze erkennt man an dem Geruch, den sie vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer verbreiten. Sie geben, mit Borsäure und Kohlenpulver in dem Ende einer zugeschmolzenen Glasröhre zusammengeschmolzen, sublimirtes metallisches Arsenik. Das Kennzeichen, wodurch man, wenn die Gegenwart des Arsens erkannt ist, die Arsensäure von der arsenichten unterscheidet, ist der braune Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in arseniksauren Salzen erzeugt. Uebrigens werden sie, wie die phosphorsäuren, von Kalkwasser gefällt, und im Niederschlage entdeckt man vor dem Löthrohr die Gegenwart des Arsens durch den Geruch. Aus den unauflöslichen arseniksauren Salzen, welche man in Sal-

petersäure aufgelöst hat, fällt essigsäures Bleioxyd basisches arseniksaures Bleioxyd, welches vor dem Löthrohr schmilzt und mit einer heftigen Entwicklung von Arsenik reducirt wird. Arseniksaure Salze, mit einer Säure übersättigt und sehr verdünnt, werden sehr schwierig und erst nach einer langen Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas gefällt, viel leichter aber in einer concentrirten Auflösung. Der Niederschlag ist hellgelb. — Sie geben saure und basische Salze in denselben Verhältnissen wie die phosphorsäuren.

Arsenichtsäure Salze verhalten sich, hinsichtlich der Gegenwart des Arseniks, wie die arseniksauren; aber sie unterscheiden sich charakteristisch davon dadurch, daß sie salpetersaures Silberoxyd mit blaßgelber Farbe fällen, zumal wenn sie wohl gesättigt sind und die Flüssigkeit keine freie Säure enthält. Werden arsenichtsäure Salze mit freier Säure versetzt, so werden sie von Schwefelwasserstoffgas sogleich und mit schön gelber Farbe gefällt. Mit Kupfersalzen erzeugen sie eine eigene grüne Farbe, bekannt unter dem Namen von Scheele's Grün, aber diese Reaction ist unzuverlässig. In fester Form in Destillationsgefäßen erhitzt, geben sie häufig arsenichte Säure oder metallisches Arsenik, und in letzterem Falle bleibt ein arseniksaures Salz zurück. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade sind nicht hinreichend untersucht, scheinen sich aber wie die der phosphorichten Säure zu verhalten.

Chromsäure Salze sind ausgezeichnet durch ihre citrongelbe, pomeranzengelbe oder rothe Farbe. Vor dem Löthrohr färben sie die Flüsse grün, und zwar sowohl im Oxydations- als im Reductionsfeuer. Mit Chlor- oder Fluormetallen und concentrirter, am besten wasserfreier, Schwefelsäure vermischt, geben sie beim Erwärmen in Metallgefäßen ein rothes Gas, welches an der Luft raucht und sich mit gelber oder rother Farbe im Wasser auflöst. Mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie Aether, und verwandeln sich in Chromchlorür, welches die Auflösung grün färbt. Sie geben saure Salze, worin die Säure ver-

ver-

verdoppelt ist, und basische, worin die Base ein Multipel mit $1\frac{1}{2}$ und 2 ist.

Molybdänsaure Salze schmecken schwach metallisch. Sie werden von Säuren gefällt und der Niederschlag löst sich in mehr zugesetzter Säure auf, wovon die Salpetersäure ausgenommen ist. Wird dann Zink in die verdünnte saure Flüssigkeit gestellt, so wird sie erst blau, dann grün und durch fortgesetzte Einwirkung des Zinks wird sie schwarz undurchsichtig, und es wird endlich Molybdänoxydul ausgefällt. Digerirt man die saure Flüssigkeit, statt mit Zink, mit Kupfer, so wird sie dunkelroth, durchsichtig. In trockner Form mit Salmiak vermischt und erhitzt, geben sie eine schwarze Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Molybdänoxyd hinterläßt, entweder allein oder mit der Basis als Chlormetall vermischt, wenn diese sich nicht in Wasser auflöst. Vor dem Löthrohr geben sie mit den Flüssen eine braune Masse im Reductionsfeuer, und mit kohlen saurem Natron entweder Molybdän oder eine Legirung desselben mit dem Radikal der Basis, wenn diese reducirbar ist. Sie geben saure Salze, worin die Säure verdoppelt ist. Basische Salze sind nicht untersucht.

Wolframsaure Salze haben einen bitteren und metallischen Geschmack. Sie werden von Säuren zersetzt, welche Wolframsäure ausfällen, die sich nicht wieder in einem größeren Zusatz von Säure auflöst. Wird das saure Gemenge mit Zink digerirt, so wird sie erst blau und dann kupferroth, wobei sich aber der färbende Stoff, welcher Wolframoxyd ist, nicht in Auflösung befindet. Es oxydirt sich, wenn das Zink weggenommen wird, wieder in Kurzem zu Wolframsäure. Mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, färben diese Salze den Fluß im Reductionsfeuer schön blau, wenn anders nicht die mit der Säure verbundene Base ebenfalls gefärbt ist und dadurch das Verhalten ändert, in welchem Falle die Base erst mit einer Säure ausgezogen werden muß. Die blaue Farbe geht im Oxyda-

tionsfeuer in die gelbe über, wodurch sie sich vom Kobaltblau unterscheidet, welches in beiden Flammen gleich bleibt. Etwas metallisches Zinn ruft die blaue Farbe leichter als die Reductionsflamme für sich hervor. Enthielt das wolframsaure Salz Eisen, so wird das Glas davon im Reductionsfeuer roth und mit Zinn grün. Mit kohlenurem Natron vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer erhitzt, geben diese Salze Wolfram oder Legirungen davon. Wolframsaure Salze verhalten sich hinsichtlich ihrer ungleichen Sättigungsgrade wie die molybdänsauren.

Antimonsaure und antimonichtsaurer Salze werden von Säuren gefällt, ohne daß ein Ueberschuß von Säure den Niederschlag auflöst, welcher, wenn durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, eine feuerrothe Farbe annimmt. Werden sie mit Chlorwasserstoffsäure oder zuerst mit saurem weinsauren Kali, und dann mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, während man ein blankes Eisen hineinbringt, so wird Antimon reducirt und schlägt sich in Gestalt eines dunklen metallischen Pulvers nieder, welches wegen seiner leichten Schmelzbarkeit und Brennbarkeit leicht als Antimon erkannt wird. Von Weinsäure wird die Auflösung der antimonsauren Salze getrübt, aber der Niederschlag löst sich wieder in hinreichender Weinsäure, mit Hülfe der Wärme, auf. Um antimonsaure und antimonichtsaurer Salze unterscheiden zu können, hat man keinen anderen Ausweg, als die Säure abzuscheiden und durch Erhitzung zu prüfen, ob sie Sauerstoffgas giebt oder nicht. Antimonsaure Metallsalze sind schwer zu erkennen. Man muß mittelst eines wasserstoffgeschwefelten Salzes aus denselben die Antimonsäure ausziehen, und dann Schwefelantimon durch Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Ungleiche Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Tellursaure Salze sind alle schwer auflöslich. Auf der Kohle werden sie vor dem Löthrohr mit der größten Leichtigkeit und mit einer Detonation reducirt, wobei sich ein grünes Feuer zeigt. Am besten erkennt man das Tellur in diesen Verbindungen, wenn die Probe mit etwas

Kalium in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird, worauf man die Masse in ganz wenig Wasser bringt, welches, wenn Tellur da war, eine weinrothe Farbe von Tellurkalium annimmt. Ungleiche Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Tantalsäure Salze erkennt man an der Unauflöslichkeit der Säure in Chlorwasserstoffsäure und an ihrer Unveränderlichkeit bei Behandlung mit wasserstoffgeschwefelten Salzen. Dasselbe ist wohl auch mit den kieselsauren und titansauren Salzen der Fall, aber von ersteren unterscheiden sich die tantalsäuren, durch die milchweiße Farbe der Säure, wenn dieselbe durch stärkere Säuren abgeschieden wird, durch ihre Schwere und durch die Eigenschaft, vor dem Löthrohr in hinlänglicher Menge in geschmolzenem Borax aufgelöst, ein klares Glas zu geben, welches milchweiß wird entweder beim Erkalten, oder wenn es, schon einmal erkaltet, von Neuem ganz gelinde erhitzt wird. Von den titansauren unterscheiden sie sich dadurch, daß sie im Reductionsfeuer die Flüsse nicht färben können. Ungleiche Sättigungsgrade sind wenig untersucht; in den natürlich vorkommenden basisch tantalsäuren Salzen vermehrt sich die Basis mit $1\frac{1}{2}$ und 3.

Titansäure Salze verhalten sich auf nassem Wege wie die vorhergehenden, haben aber bei der Löthrohrprobe einen ganz unterscheidenden Charakter darin, daß sie mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron in gutem Reductionsfeuer, oder bei Zusatz von metallischem Zinn, ein schön purpurfarbendes, in's Blaue fallendes Glas geben, dessen Farbe beim Erkalten zunimmt und in Schwarz übergeht, wenn man zuviel von der Probe genommen hat.

B. Haloïdsalze.

Chlormetalle erkennt man auf nassem Wege an ihrer Eigenschaft, mit salpetersaurem Silber einen weißen Niederschlag zu geben, welcher in allen Säuren unauflöslich ist. Mit concentrirter Schwefelsäure und Mangansu-

peroxyd entwickeln sie Chlor. Vor dem Löthrohr erkennt man sie, wenn man zuerst in phosphorsaurem Ammoniak-Natron Kupferoxyd bis fast zur Sättigung der freien Phosphorsäure, und dann etwas von dem zu prüfenden Salze einschmilzt, wobei sich Chlorkupfer entwickelt und die Flamme um die Glasperle herum für einen Augenblick blau färbt. Saure Salze sind äußerst selten. Dagegen bilden sie basische auf die Weise, daß sie sich mit einer Menge Oxyd von demselben Metalle verbinden, welches 1, 2, 3 und 4 Mal den Metallgehalt des Chlormetalle hat.

Jodmetalle in aufgelöster Form erkennt man an ihrer Eigenschaft, mit Salpetersäure oder Chlorwasser Jod abzusetzen, erkennbar an der braunen Farbe, welche die Flüssigkeit annimmt, so wie an dem Geruch. In kleinen Quantitäten erkennt man das Jod an der Farbe, welche es der Stärke ertheilt, welche nach verschiedenem Jodgehalt, im Verhältniß zur Stärke, roth, braun, schwarz oder blau wird. Wenn Jodmetalle mit Chlormetallen vermischt sind, so ist es schwierig, die Reaction auf Stärke hervorzubringen, besonders wenn der Jodgehalt geringe ist, weil bei Zusatz von Salpetersäure Chlorjodsäure entsteht, welche die Stärke nicht färbt. Man löst dann die Stärke in etwas verdünnter kochender Schwefelsäure auf, vermischt diese Auflösung mit der zu prüfenden Flüssigkeit, setzt hierauf einen oder einige Tropfen Chlorwasser zu und schüttelt die Mischung um. Es ist klar, daß wenn dabei die Flüssigkeit zu verdünnt wäre, die Reaction auf die Stärke zu schwach werden könnte, als daß sie deutlich zu bemerken wäre. Im Uebrigen verweise ich auf das, was ich schon im I. Th. p. 259. über die Entdeckung des Jods angeführt habe. — Vor dem Löthrohr erkennt man Jodmetalle durch eine ähnliche Probe, wie ich bei den Chlormetallen angeführt habe, an der schönen grünen Farbe, welche sie in dem Augenblicke, als das Jodmetall eingeschmolzen wird, der Löthrohrflamme ertheilen.

Fluormetalle sind am besten erkennbar durch ihre Eigenschaft, Glas anzugreifen, wenn sie mit Schwefelsäure vermischt werden. In aufgelöster Form vermischt man sie

mit Schwefelsäure und übergießt mit dieser sauren Flüssigkeit ein mit Wachs überzogenes Glas, worauf man gezeichnet oder sonst hier und da die Oberfläche des Glases entblößt hat, worauf man die Flüssigkeit auf dem Glase eintrocknen läßt. Hat man äußerst kleine Quantitäten zu prüfen, oder ist der Gehalt an Fluormetall in der Probe sehr geringe, oder ist sie kieselhaltig, so dunstet man sie auf einem Urglase (von solchem Glase, welches anders nicht von Säuren angegriffen wird) ab; wird dann das Salz in Wasser aufgelöst, so sieht man auf dem Glase ganz deutliche Zeichen da, wo die Salzmasse beim Eintrocknen lag. Am besten ist es gleichwohl immer die Probe in trockner Form anzuwenden, und nach der Vorschrift wie ich sie im I. Th. p. 624. gegeben habe. — Man entdeckt auch die Gegenwart eines Fluormetalls, wenn die Probe in dem Ende einer offenen Glasröhre in der Löthrohrflamme erhitzt wird, welche man in die Röhre treibt. Wasserdämpfe, die Fluorwasserstoffsäure enthalten, condensiren sich dann in der Röhre und hinterlassen sichtbare Flecken, wenn sie verdampft werden. Smithson hält die Probe entweder in einer Platinzange dicht vor die Oeffnung der Röhre, oder er verlängert die Röhre mit einem halben Cylinder von Platinblech, auf welchen die Probe gelegt wird, und in beiden Fällen wird die Löthrohrflamme in die Röhre geleitet. Auf diese Weise entdeckt man in Mineralien selbst sehr kleine Mengen von Fluor. Die Fluormetalle haben in ungefärbtem Zustande die Eigenschaft, daß wenn sie in Wasser gelegt werden, sie das Licht fast eben so wie das Wasser brechen, so daß sie darin gleichsam verschwinden. Ihre neutralen Auflösungen, selbst die mit Kalium und Natrium, können in Glasgefäßen nicht abgedampft und nicht einmal aufbewahrt werden, ohne das Glas anzugreifen. Fluormetalle verbinden sich mitunter mit Fluorwasserstoffsäure zu sauren Salzen, und mitunter mit einer Menge Oxyd ihres Metalles, die 1, 2, 3 und 4 Mal ihren Metallgehalt enthält, zu basischen Salzen.

Borfluormetalle geben in trockener Destillation

Fluorborgas mit Hinterlassung von Fluormetall. Bei der Destillation mit Schwefelsäure geben sie, aufser dem Gase, eine Portion flüssiger Borfluorwasserstoffsäure. Sie sind so zusammengesetzt, dafs das elektropositive Metall darin 4 Mal soviel Fluor aufnimmt, als in dem Fluormetall, und halb soviel Bor, als in dem neutralen Sauerstoffsalze.

Kieselfluormetalle geben in trockner Destillation Fluorkieselgas mit Hinterlassung von Fluormetall. Mit Schwefelsäure entwickeln sie Fluorkieselgas in Menge. Alkalien scheiden aus ihrer Auflösung entweder Kieselsäure allein (Salze mit alkalischer Basis), oder Fluormetall in Verbindung mit Kieselsäure (Salze der alkalischen Erden), oder kieselsaures Oxyd allein ab (Salze der eigentlichen Erden und Metalloxyde). Sie sind so zusammengesetzt, dafs das elektropositive Metall darin 3 Mal so viel Fluor aufnimmt, als im Fluormetalle, und so viel Kiesel, als zur Bildung eines Sauerstoffsalzes erforderlich ist, worin die Kieselsäure 2 Mal den Sauerstoff der Basis enthält.

Cyanmetalle erkennt man an ihrer Eigenschaft, mit Eisensalzen entweder einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau) oder einen weissen zu geben, welcher an der Luft blau wird, selbst wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschufs an Säure hat.

Schwefelcyanmetalle sind eben so leicht zu erkennen, an der rothen Farbe, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben, welche aber durch Ueberschufs an Säure zerstört wird. Diese rothe Farbe wird jedoch auch von einigen Pflanzensäuren hervorgebracht (Mekonsäure und Senfsäure), so wie von einigen noch wenig untersuchten Verbindungen von Chlor und Jod mit Knallsäure.

C. Schwefelsalze.

Was unter diesen Salzen verstanden wird, habe ich schon angeführt (Th. I. p. 719.). Nur eine sehr kleine Anzahl dieser Salze ist bekannt. Zu der an der angeführ-

ten Stelle mitgetheilten Art, diese Salze darzustellen, will ich hier noch folgende Methode hinzufügen, welche vor allen anderen den Vorzug verdient, wenn sie angewandt werden kann. Durch eine concentrirte neutrale Auflösung eines Sauerstoffsalzes wird so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, als noch vom Gase absorbirt wird, und bei gewissen Salzen, z. B. den tellursauren und selensauren, so lange, bis sich ein Niederschlag bildet, der sich beim Umschütteln nicht mehr auflöst. Nach diesem Punkte würde das Schwefelmetall durch das Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden, welches dann seine Stelle einnimmt. Indessen sind es eigentlich nur die Salze der metallischen Säuren, mit welchen diese Methode Schwefelsalze zu erhalten glückt. Man kann, statt des Schwefelwasserstoffs, wasserstoffgeschwefeltes Schwefel-Ammonium anwenden, wenn das Sauerstoffsalz eine alkalische Basis hat, wobei das dabei freiwerdende Ammoniak und der Ueberschuß von zugesetztem Ammoniaksalz durch Destillation abgeschieden werden kann. — Bei diesen Darstellungs-Methoden erhält man das Schwefelsalz so zusammengesetzt, daß sich die Radikale der Säure und der Base mit eben so viel Volumen Schwefel, als sie an Sauerstoff verloren haben, verbinden, weshalb für die Zusammensetzung dieser Salze dasselbe gilt, was ich über die der Sauerstoffsalze (Th. I. pag. 699.) angeführt habe.

Wasserstoffschweflige Salze. Ich habe bei dieser Säure angeführt (I. Th. p. 640—42.), daß sie alle Alkalien, Erden, so wie die Oxyde anderer Metalle in Schwefelmetalle, d. h. in Basen für Schwefelsalze verwandelt; mit 8 von diesen, nämlich mit denjenigen, welche von den Alkalien und alkalischen Erden gebildet werden, verbindet sich der Schwefelwasserstoff zu Salzen, welche in Wasser auflöslich sind und einen höchst unangenehmen hepatischen Geschmack und Geruch haben. Dieser Geruch gehört nicht dem Salze selbst an, sondern ist eine Folge seiner beständig fortwährenden Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, welche den Schwefelwasserstoff frei macht. Die Salze, welche mit den ba-

sischen Schwefelmetallen von Kalium, Natrium und Lithium gebildet werden, können in vor dem Zutritte der Luft verwahrten Gefäßen geglüht werden, ohne ihren Schwefelwasserstoff zu verlieren. Das Ammoniumsalz ist flüchtig, und die übrigen werden durch Hitze zersetzt. Die Salze von Calcium und Magnesium konnten nicht einmal anders als in aufgelöster Form erhalten werden. Um ein wasserstoffschwefliges Salz von seiner Schwefelbasis zu unterscheiden, kann man nicht das Aufbrausen und die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welche durch Zusatz von freier Säure entsteht, als Merkmal gebrauchen, weil sie, die Quantität ausgenommen, bei beiden gleich sind. Die beste Probe, um zu finden, ob das Salz ein wasserstoffschwefliges sei, ist, statt der Säure eine concentrirte Auflösung eines neutralen Salzes, mit Zinkoxyd, Manganoxydul oder Eisenoxydul zur Basis, anzuwenden, wobei Schwefelmetall ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff von den basischen Schwefelmetallen gebildet wird, aber mit Entwicklung von Schwefelwasserstoff von ihren wasserstoffschwefligen Salzen. Wasserstoffschweflige Salze werden durch den Zutritt der Luft zersetzt. Wenn dieser sehr beschränkt ist, so wird nur der Schwefelwasserstoff zersetzt und ein Schwefelmetall gebildet, welches, da es von Lithium und von den Radikalen der Erden meist schwerlöslich ist, in gelben Krystallen anschießt. Ist dagegen der Luftzutritt freier, so oxydirt sich auch ein Theil des basischen Schwefemetalles zu einem unterschweflichtsauren Salze, während ein anderer Theil in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht. Dieß ist die Ursache, weshalb wasserstoffschweflige Salze, obgleich an sich selbst farblos, fast augenblicklich gelb werden, wenn sie in Berührung mit der Luft kommen. Die wasserstoffschwefligen Salze werden von allen oxydirten Salzbasen zersetzt, indem diese von ihrem Schwefelwasserstoff zu Schwefelmetallen reducirt werden, wobei zugleich immer eine schwächere oxydirte Salzbasis ihren Sauerstoff mit dem Schwefel einer stärkeren vertauscht, so daß wenn wasserstoffschwefliges

Schwefelkalium durch z. B. Kupferoxyd oder Zinkoxyd zersetzt wird, Schwefelkupfer oder Schwefelzink, Wasser und Kali entsteht. Es ist nicht bekannt, daß es wasserstoffschweflige Salze von mehr als einem Sättigungsgrad giebt, worin der Schwefel der Base mit dem der Säure gleich ist.

Kohlenschweflige Salze sind sehr schwierig vollkommen rein zu erhalten, weil der Schwefelkohlenstoff die höheren Schweflungsstufen der basischen Schwefelmetalle nicht zersetzt, die sich folglich gewöhnlich einmengen, und weil oxydirte Salzbasen nur schwer davon zersetzt werden, wobei sich ein kohlen-saures Sauerstoffsalz und ein kohlen-schwefliges Schwefelsalz bilden. Man erhält sie am besten, wenn Schwefelkohlenstoff, Wasser und ein alkalisches Schwefelmetall, z. B. Schwefelkalium, Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium in einem vollen und verschlossenen Gefäße bei $+ 30^{\circ}$ digerirt werden. Die Verbindung erfordert gewöhnlich mehrere Tage Zeit, um vollständig zu werden. Auflösungen von Hepar in Alkohol, welche mit Schwefelkohlenstoff versetzt werden, erzeugen wohl ein kohlen-schwefliges Salz, fällen aber den Schwefel aus hepatischen Auflösungen der Alkalien in Alkohol sehr unvollkommen, und aus denen der alkalischen Erden gar nicht. Wasser scheidet Schwefelkohlenstoff ab und hinterläßt unveränderte Hepar oder ein Gemenge eines kohlen-schwefligen Salzes mit einem *Supersulphuretum*. Kohlenschweflige Salze mit alkalischem Radikal haben eine dunklere brandgelbe Farbe als Hepar; sie haben einen erst kühlenden, pfefferartigen Geschmack, der hintennach hepatisch wird. Sie werden alle beim Glühen in verschlossenen Gefäßen zersetzt. Die mit alkalischem Radikal schmelzen und verwandeln sich in eine höhere Schweflungsstufe vom Radikal der Basis, unter Abscheidung von Kohle. Wasser löst ein Schwefelmetall auf, welches 3 Mal so viel Schwefel, als das basische Schwefelmetall enthält, während Kohle als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Salze mit den Schwefelmetallen der alkalischen Erden und der

eigentlichen Metalle lassen den Schwefelkohlenstoff entweichen und hinterlassen Schwefelmetall. Enthält das Salz Wasser, so werden bisweilen die Erscheinungen durch die Zersetzung des Wassers mehr verwickelt, aber immer leicht zu verstehen. Concentrirte Auflösungen und trockne kohlenstoffige Salze erleiden keine oder nur geringe Veränderung durch Einwirkung der Luft und können lange aufbewahrt werden. Kohlenstoffige Salze, worin das Radikal der Basis ein Salz von einer noch höheren Schwefelungsstufe geben kann, z. B. das dem Oxydule proportionale kohlenstoffige Salz des Eisens, nehmen beim Trocknen Sauerstoff auf, und verwandeln sich in ein Gemenge, oder möglicher Weise auch in eine chemische Verbindung, von Oxydhydrat mit dem kohlenstoffigen Salz der höheren Schwefelungsstufe, das nicht weiter verändert wird. Die kohlenstoffigen Salze der 4 Alkalien und der 4 alkalischen Erden sind alle in Wasser auflöslich, die übrigen sind unauflöslich, lösen sich aber in größerer oder geringerer Menge in den ersten auf. Wird ein in Wasser auflösliches kohlenstoffiges Salz mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so wird ein ölartiger, gelber Körper abgeschieden, derselbe, welchen ich im I. Th pag. 644. unter dem Namen von Schwefelkohlenstoff-Wasserstoffsäure beschrieben habe, und welcher eine Verbindung von Schwefelwasserstoff (gebildet durch Zersetzung des basischen Schwefelmetalles) mit dem abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff ist. Anfangs ist die Flüssigkeit einer gelben Milch ähnlich, und es dauert eine Weile, ehe sich der ölartige Körper ansammelt. Von oxydirten schwächeren Salzbasen werden diese Salze so zersetzt, daß sich das schwächere in ein kohlenstoffiges Salz verwandelt, während das stärkere Radikal sich auf dessen Kosten oxydirt. Von der Luft werden kohlenstoffige Salze in verdünnter Auflösung sehr schnell zersetzt; selbst Kochen beim Ausschluß der Luft erzeugt ein kohlenstoffiges Salz und veranlaßt Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch Zersetzung des Wassers. Diese Salze können basische Verbindungen bilden, deren Ver-

hältnisse aber nicht untersucht sind. Die neutralen Salze sind so zusammengesetzt, daß wenn der Schwefel mit den proportionalen Quantitäten Sauerstoff ausgetauscht wird, neutrale kohlen-saure Salze entstehen.

Wasserstoff-Cyanschweiflige Salze. Diese Salze sind Verbindungen von elektropositiven Schwefel-metallen mit einer elektronegativen Schwefelverbindung, in dem Vorhergehenden schon unter dem Namen Schwefelcyanwasserstoffsäure beschrieben (Th. I. p. 652.). Ihre Salze sind meist citrongelb, einige heller, andere dunkler. Man erkennt sie an ihrer Eigenschaft, mit Kupferoxyd-salzen einen gelben, sich nicht verändernden Niederschlag, und mit Blei und Quecksilber einen hellgelben zu geben, welcher schnell in Schwarz übergeht. Die auflö-slichen dieser Salze, in offenen Gefäßen dem Zutritt der Luft in aufgelöster Form ausgesetzt, werden in Schwefelcyan-Verbindungen verwandelt, während der Wasserstoff in ihrem elektronegativen Bestandtheil durch den Sauerstoff der Luft in Wasser verwandelt und der Schwefel der Basis kry-stallisirt abgeschieden wird. Werden sie mit einem Metalloxyd behandelt, so wird der Wasserstoff auf dessen Kosten oxydirt, der Schwefel verbindet sich mit dem re-ducirten Metalle, und die Flüssigkeit enthält auch nun ein Schwefelcyanmetall aufgelöst, gleich wie wenn der Sauer-stoff aus der Luft genommen wird. Beim Kochen wer-den diese Salze ebenfalls zersetzt; schon $+ 50^{\circ}$ sind hin-reichend, ihre Zerstörung zu beginnen, es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und ein gelbes Pulver setzt sich ab, welches Cyanschweifwasserstoffsäure zu sein scheint. In trockener Destillation liefern sie keine Producte, welche Sauerstoff enthalten, zum Beweise, daß dieses Element nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört. Die Proportio-nen zwischen ihren Bestandtheilen sind so, daß wenn sich der Wasserstoff in der Säure mit dem Schwefel in der Basis zu Schwefelwasserstoff verbindet, ein Schwefelcyan-metall zurückbleibt.

Arsenikschweiflige Salze. Diese Salze ent-halten diejenige Schwefelungsstufe des Arseniks, deren

Zusammensetzung der Säure proportional ist. Ihre Farbe ist verschieden. Mit den alkalibildenden Metallen sind sie in wasserfreier Form citrongelb, mit chemisch gebundenem Wasser sind sie farblos oder nur gelblich. Ihr Geschmack ist hepatisch und hintennach höchst ekelhaft bitter. Bei Zersetzung mit einer Säure geben sie einen eigenen hepatischen Geruch, ähnlich dem von Operment in Leinölrnifs. Aus den festen Salzen oder aus concentrirten Auflösungen entwickelt sich dabei zugleich Schwefelwasserstoffgas, was nicht sichtbarlich mit verdünnten geschieht. Diejenigen Salze, welche gebildet werden mit den Radikalen der Alkalien, der alkalischen Erden, der Beryllerde und der Yttererde, so wie mit einigen wenigen Metallen, sind in Wasser auflöslich, die übrigen sind unauflöslich. Sie haben eine große Neigung, basische Salze zu bilden, welche dann meistens krystallisiren, ein Umstand, der selten bei den neutralen statt findet. Einige derselben können mit dem elektronegativen Bestandtheile im Ueberschuß verbunden werden, aber bei Behandlung mit Wasser, werden sie damit nicht völlig übersättigt, und außerdem hat die Concentration und Temperatur der Flüssigkeit Einfluß darauf. Eine mit dem elektronegativen Schwefelmetalle im Ueberschuß gekochte Auflösung, setzt beim Erkalten eine Portion davon ab. Alkohol zersetzt concentrirte neutrale Auflösungen dieser Salze auf die Art, daß ein basisches Salz gefällt und ein Salz mit der doppelten Menge Schwefelarsenik in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, welches durch Destillation auf die Th. II. p. 44. angeführte Weise zersetzt wird. Durch trockene Destillation geben die neutralen Salze Schwefel und verwandeln sich in arsenichtschweflige. Die basischen dagegen bleiben unverändert. Basische Salze mit alkalischem Radikal, und selbst die von Baryum, werden nicht in der Weißglühhitze zersetzt, aber die übrigen lassen mehr oder weniger vollkommen das Schwefelarsenik fahren, mit Zurücklassung des basischen Schwefelmetalles. In offenem Feuer erhitzt, werden sie ziemlich leicht zersetzt und hinterlassen die Base schwefelsauer oder bloß oxydirt, oder

bisweilen, bei den Metallsalzen, auch arseniksäurehaltig. In aufgelöster Form werden sie von Metalloxyden auf die Weise zersetzt, daß sich in der Flüssigkeit ein arseniksaures Sauerstoffsalz bildet und ein arsenikschwefliges Salz mit Ueberschuß vom elektropositiven Schwefelmetall ausgefällt wird. In concentrirten Auflösungen erhalten sich diese Salze in offener Luft ziemlich gut, aber in verdünnten werden sie zersetzt, wiewohl dieß sehr langsam geht, und mehrere Monate Zeit erfordert, um vollständig zu geschehen. Die Flüssigkeit trübt sich, setzt Schwefelarsenik und Schwefel ab, und enthält, außer unzersetztem Salz, arsenichtsaureres und unterschweflichtsaureres Salz, welches nach völliger Zersetzung in schwefelsaures verwandelt ist. Arsenikschweflige Salze geben leicht Doppelsalze. Wenn sich die Sauerstoffsalze zu Doppelsalzen verbinden, so findet man dasselbe bei den entsprechenden arsenikschwefligen Salzen. Ueberdieß lösen die arsenikschwefligen alkalischen Salze einen großen Theil der arsenikschwefligen Metallsalze auf. In den bis jetzt mit einiger Sicherheit beobachteten arsenikschwefligen Salzen von ungleichen Sättigungsstufen verhält sich der Schwefel im Schwefelarsenik zu dem Schwefel in der Basis, wie 5 zu 1, 2 und 3, wobei hier, wie bei den Sauerstoffsalzen, das Verhältniß 5:2 die neutrale Verbindung bildet.

Arsenichtschweflige Salze. Diese enthalten das Operment oder das mit der arsenichten Säure proportional zusammengesetzte Schwefelarsenik. Sie können nur auf trockenem Wege neutral und in fester Form erhalten werden, weil ihre Auflösungen bei einem gewissen Grade von Concentration zersetzt werden, ein braunes Pulver absetzen, welches ein unterarsenichtschwefliges Salz ist, und in der Flüssigkeit ein basisches arsenikschwefliges zurückbleibt; die Zersetzung wird jedoch nicht eher vollständig, als bis letzteres krystallisirt. Durch Verdünnung mit Wasser und Aufkochen wird der braune Niederschlag wieder aufgelöst und das arsenichtschweflige Salz wieder gebildet. Diese Zersetzung erfolgt auch, wenn

man die auf trockenem Wege bereiteten Salze mit einer geringen Menge Wassers behandelt, oder wenn man eine verdünnte Auflösung des arsenichtschwefligen Salzes mit Alkohol vermischt, welcher ein basisches Salz fällt, das in wenigen Augenblicken schwarz wird durch die eben erwähnte Zersetzung. Wenn Auflösungen von basischen arsenichtschwefligen Salzen von Ammonium, Baryum, Calcium, mit Alkohol gefällt werden, so erfolgt nicht diese Zersetzung des gefällten basischen Salzes, sondern nur dann, wenn die Auflösung ein neutrales Salz oder ein solches enthält, welches Operment im Ueberschufs enthält. Wird Operment bis zur völligen Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entweder in verdünntem kaustischen Alkali oder in wasserstoffschwefligem Schwefelalkali aufgelöst, so entsteht ein Salz, welches doppelt so viel Operment als das neutrale enthält, und wird dieses mit auf dem nassen Wege bereiteten Operment im Ueberschufs digerirt, so verwandelt sich das letztere in Realgar, dadurch, daß die Flüssigkeit Arsenik absetzt und sich von arsenichtschwefligem in arsenikschwefliges Salz verwandelt. Arsenichtschweflige Salze mit alkalischer Basis werden nicht durch trockene Destillation zersetzt. Die Schwefelbasis kann im Glühen mehrere Mal so viel Operment behalten, als zu ihrer richtigen Sättigung nöthig ist. Die übrigen Salze werden beim Glühen zersetzt, es geht Operment über, und es bleibt entweder ein basisches Salz oder auch die Schwefelbasis allein zurück. — Die arsenichtschwefligen Salze verhalten sich zu Metalloxyden, Säuren, beim Einflusse der Luft und in offenem Feuer, analog den arsenikschwefligen. In ihren verschiedenen Sättigungsgraden verhält sich der Schwefel in dem Schwefelarsenik zum Schwefel in der Schwefelbasis wie 3:1, 2 und 3, wobei das Verhältniß 3:2 die neutrale Verbindung bildet.

Unterarsenichtschweflige Salze. Diese enthalten rothes Schwefelarsenik, Realgar, dem, so viel bekannt ist, keine Verbindung des Arseniks mit Sauerstoff entspricht. Sie werden auf trockenem Wege erhalten, wenn

Schwefelbasen mit Realgar, oder wenn arsenichtschweflige Salze mit Arsenikmetall zusammengeschmolzen werden; sie können aber dabei soviel Realgar zurückbehalten, daß die geschmolzene Masse nicht mehr von Wasser aufgelöst wird. Die auf trockenem Wege erhaltene neutrale Verbindung wird von Wasser zersetzt, setzt schwarzes oder dunkelbraunes Schwefelarsenik ab, und verwandelt sich in ein arsenikschwefliges Salz. Man kann diese Salze nicht durch unmittelbare Behandlung von Realgar mit kaustischem Alkali oder mit einem wasserstoffschwefligen Salz erhalten, weil dabei auf gleiche Weise ein arsenikschwefliges Salz und schwarzes Schwefelarsenik gebildet werden. Man erhält sie aber, wenn Operment durch Kochen in einer einigermaßen concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron aufgelöst und die klare, farblose Auflösung kochendheiß filtrirt wird, worauf sie sich beim Erkalten trübt und in Menge eine braune, flockige, dem *Kermes mineralis* ähnliche Materie absetzt, welche dann eine neutrale Verbindung von Schwefelalkali mit Realgar ist. Man erhält sie auch, wenn arsenichtschweflige Salze zur Krystallisation abgedampft werden. Diese Salze sind roth oder dunkelbraun, die meisten derselben in Wasser unauflöslich. Die mit alkalischer Basis werden von reinem Wasser in ein auflösliches basisches Salz und in ein unauflösliches mit Ueberschuß an Realgar zersetzt. Säuren scheiden daraus Realgar ab. Sie sind übrigens wenig untersucht.

Molybdänschweflige Salze. Diese enthalten dasjenige Schwefelmolybdän, dessen Zusammensetzung der der Molybdänsäure proportional ist. Die von den Alkalien und den alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die Auflösung hat in neutralem Zustand eine schöne rothe Farbe, mit Ueberschuß an Schwefelmolybdän zieht sie in's Braune, und mit Ueberschuß an Schwefelbasis ist sie bradgelb. Sie krystallisiren; die Krystalle sind entweder braun, rubinroth, oder rubinroth im Durchsehen und schön grün im zurückgeworfenen Licht, ähnlich den grünen Flügeln verschiedener Coleopteren. Sie werden von Säuren

zersetzt, welche, im Ueberschuß zugesetzt, ein schwarzbraunes, fast schwarzes Pulver abscheiden, welches das darin enthaltene Schwefelmolybdän ist, und Schwefelwasserstoff entwickeln. In trockener Destillation werden sie auf die Weise zersetzt, daß sich entweder die Schwefelbasis mit Schwefel vom Schwefelmolybdän verbindet, worauf beim Zugießen von Wasser diese höhere Schwefelungsstufe der Base mit Hinterlassung von grauem Schwefelmolybdän zersetzt wird, oder, wenn die Base nicht höher geschwefelt werden kann, so entweicht der Schwefel, und der Rückstand enthält eine Verbindung oder nur ein Gemenge von grauem Schwefelmolybdän mit der Schwefelbase. Umgekehrt vermag auch nicht das der Säure proportionale Schwefelmolybdän auf nassem Wege höhere Schwefelungsstufen der Radikale der Alkalien und alkalischen Erden zu zersetzen. An der Luft erhalten sich concentrirte neutrale Auflösungen ziemlich gut, dagegen werden sie aber sehr schnell zersetzt, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuß entweder vom basischen Schwefelmetall oder von einer Sauerstoffbasis enthält. Die verdünnte Auflösung der neutralen Salze der Luft ausgesetzt, wird allmählich dunkel; die Base oxydirt sich theilweise darin zu einem unterschweflichtsauren Salze, während sich in der Flüssigkeit ein Schwefelsalz mit Ueberschuß an Schwefelmolybdän bildet, und auch dieses zersetzt sich endlich, es setzt sich Schwefelmolybdän ab, die Flüssigkeit wird blau, und enthält nun die Basis oxydirt und verbunden theils mit einer der Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure, und die blaue Farbe rührt von molybdänsaurem Molybdänoxyd her. Diese Zersetzung geht indess so langsam vor sich, daß dabei die Auflösung eintrocknet, und das Salz mehrere Male von neuem aufgelöst werden muß, ehe sie vollständig wird. Molybdänschweflige Salze bilden mehrere Sättigungsgrade. In den neutralen verhält sich der Schwefel im Schwefelmolybdän zum Schwefel in der Basis wie 3 : 1.

Molybdänüberschweflige Salze. Diese Salze enthalten eine höhere Schwefelungsstufe des Molybdäns,
mit

mit doppelt so viel Schwefel, als in dem grauen Schwefelmolybdän, und wovon es keine entsprechende Sauerstoff-Verbindung giebt. Diese Salze sind alle brandgelb oder roth, pulverförmig, selten krystallisirt. Sie sind in Wasser unauflöslich, mit Ausnahme der mit alkalischer Basis, die wohl in kaltem Wasser fast unauflöslich sind, sich aber in kochendem auflösen, ohne sich dann wieder beim Erkalten abzusetzen. Ihre Auflösung ist tief roth. Säuren scheiden aus diesen Salzen Schwefelwasserstoff und flockiges, schön dunkelrothes Schwefelmolybdän ab. Verschiedene Sättigungsgrade mit Basen sind nicht bekannt.

Phosphorschweflige, selenschweflige, tellurschweflige, antimonschweflige, wolframschweflige und zinnschweflige Salze existiren; chromschweflige scheint es zu geben, aber ihre Verhältnisse sind noch nicht so studirt, daß ich hier etwas im Allgemeinen darüber angeben könnte *).

*) Die Beschreibung verschiedener Klassen von Schwefelsalzen, welche ich hier gegeben habe, ist das Resultat einer Arbeit, welche seit der Redaction des Artikels Salzartige Verbindungen der Metalle, Salze, p. 696. Th. I., in der Absicht vorgenommen wurde, um an dieser Stelle im Lehrbuche eine Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, welche aber noch nicht einmal die Vollständigkeit erreicht hat, daß nur alle die interessanteren der Schwefelsalze untersucht werden konnten. Unter dieser Arbeit haben sich Ideen dargeboten, deren Erwähnung eigentlich unter die allgemeinen Begriffe von den Salzen an der oben citirten Stelle gehört hätte, welche ich aber jetzt nicht ganz vorbeigehen zu dürfen glaube, und ihnen deshalb hier eine Stelle einräume.

Von dem Augenblicke an, wo man anfang, bei Erklärung der chemischen Erscheinungen, von der elektrischen Ansicht auszugehen, wurde es nothwendige Folge, daß die entgegengesetzten elektrischen Tendenzen der Körper zwei Klassen von Erscheinungen ausmachten, die in einer jeden Klasse analog waren. Die Analogie zwischen den Eigenschaften der elektropositiven Verbindungen nennen wir Basicität, und die zwischen denen der elektronegativen Acidität. Durch diese Ansicht ist es begreiflich geworden, was man zuvor nicht verstehen konnte, daß ein mit Wasserstoff verbundener Körper, welcher ein basisches Oxyd zu zerstören sich bestrebt, während er zugleich die elektrochemischen Eigenschaften seines Radikals neutralisirt, eben so gut sauer schmecken und auf Pflanzenfarben sauer reagiren kann, als wenn er mit Sauerstoff verbunden ist und die oxydirte Basis neu-

Hinsichtlich der Benennung von Salzen nach der ungleichen Sättigungsstufe, auf welcher sie sind, so daß der Name die Sättigungsstufe bezeichnet, ist Folgendes zu beobachten: Wenn sich die Säure in einem Salze mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3 oder 4 multiplicirt, so wird dieß bezeichnet mit anderthalb, zweifach, dreifach, vierfach; z. B. anderthalb phosphorsaure Kalkerde, zweifach schwefelsaures Kali. (Statt zweifach doppelt zu sagen, könnte möglicher Weise zu einem Irrthume verleiten, da wir Doppelsalze haben, und Aehnlichkeit im Namen bei Verschiedenheit der Verbindung vermieden werden muß.) Vermehrt sich dagegen die Basis, so kann man nicht mit gleicher Leichtigkeit Zahlwörter zu dem Namen der Basis anwenden; man drückt deshalb in der Benennung des Salzes den Bruch von der Quantität der Säure aus, welche die

tralisirt, ohne dieselbe zu zerstören. Beispiele haben wir hiervon in der Chlorwasserstoffsäure, welche die Basis zersetzt, und in der Chlorsäure, welche sich damit verbindet. Das Product ist in beiden Fällen analog und besitzt diejenigen Eigenschaften, welche die Salze bezeichnen, ungeachtet es im ersteren Falle nur aus zwei Elementen, in letzterem aber aus drei besteht, oder, anders betrachtet, im ersteren Falle aus zwei einfachen Körpern, und im letzteren aus zwei Oxyden. Was wir ein Salz nennen, muß folglich auch aus einem elektrisch-chemischen Verhältniß, ohne Rücksicht auf die Anzahl der Elemente, bestimmt werden. Wir nennen deshalb die Verbindung von Chlor mit Natrium ein Salz, weil diese beiden Körper vollkommen ihre elektrisch-chemischen Beziehungen gegenseitig vernichtet haben. Wir nennen aber nicht die Verbindung von Sauerstoff mit Natrium ein Salz, weil der Sauerstoff nicht die elektrischen Reactionen des Natriums aufhebt. Der Umstand, daß Chlor ein elektropositives Metall neutralisirt, daß aber der Sauerstoff nicht dasselbe bewirkt, liegt nicht in der ungleichen elektrisch-chemischen Intensität dieser Körper, denn dann würde, wenn nicht das Natrium mit derjenigen Menge Sauerstoff, welche es in Natron verwandelt, neutral wäre, es dieß mit noch mehr Sauerstoff werden; aber das Natriumsuperoxyd ist es nicht, sondern hat statt dessen bestimmt mehrere der elektrisch-negativen Reactionen des Sauerstoffs angenommen. Wenn sich dagegen ein elektropositives Metall in mehreren Verhältnissen mit Chlor verbindet, so sind diese alle Salze. Die Ursache dieser charakteristischen Verschiedenheit im Verhalten kann demnach nicht einer ungleichen elektrischen Intensität zugeschrieben, sondern muß in einer andern ver-

Basis in Vergleich mit dem neutralen Salze aufnimmt; z. B. wenn die Basis um $1\frac{1}{2}$, 2, 3 und 4 Mal vermehrt wird, so wird dies mit ein Drittel, Halb, zwei Drittel, ein Viertel ausgedrückt; z. B. halb kohlen-saures Kupferoxyd, zwei Drittel schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Art der Benennung ist von Leopold Gmelin eingeführt worden, und wird auf ganz gleiche Weise für die verschiedenen Sättigungsgrade der Schwefelsalze gebraucht.

Für die Verbindungen der Haloïdsalze mit Oxyden gebraucht man die Benennung basisch, weil sie eine Verbindung des Haloïdsalzes mit einer Sauerstoffbasis sind, und je nachdem die letztere 2, 3, 4 oder mehr Mal so viel Metall, als das Haloïdsalz enthält, wird das Salz zweifach, dreifach, vierfach basisch genannt; z. B. zweifach-, dreifach-, vierfach-basisches Chlorblei. In dem

schiedenen Beschaffenheit der wägbaren Materie, woraus diese Körper gebildet sind, gesucht werden.

Die elektronegativen Körper zerfallen in dieser Hinsicht in drei Klassen:

1) Solche, welche die elektropositiven Metalle zu Salzen neutralisiren, und die ich Salz-bilder (*Corpora halogenia*) nenne, nämlich Chlor, Jod und Fluor.

2) Solche, welche die Metalle nicht neutralisiren, sondern mit denselben elektropositive und elektronegative Verbindungen (Basen und Säuren) hervorbringen, woraus ebenfalls Salze entstehen. Für diese möchte ich Säure- und Basenbilder (*Corpora amphigenia*) vorschlagen, und ich werde sie in dem Folgenden, der Kürze wegen, nur Basen-bilder nennen, weil die Säure und die Basis in einem Salze immer denselben elektronegativen Bestandtheil enthalten. Diese sind: Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.

3) Solche, welche keine von den Eigenschaften besitzen, wodurch die beiden vorhergehenden Klassen charakterisirt werden, welche aber mit Körpern der zweiten Klasse Säuren bilden, nämlich: Stickstoff, Wasserstoff, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Kiesel, Arsenik und die elektronegativen Metalle.

Die elektropositiven Körper dagegen bilden alle Salze mit der ersten, Basen mit der zweiten und Verbindungen (Alliagen) mit der dritten Klasse der elektronegativen, und bilden, aus diesem Gesichtspunkte, nur eine einzige Reihe.

Nach dem nun Angeführten können die Salze in zwei Klassen eingetheilt werden, in Haloïdsalze, welche aus der Verbindung eines Metalles mit einem Salz-bilder bestehen, und in A m-

Falle, wo sich Metalle in mehr als zwei Verhältnissen mit Chlor verbinden, wie z. B. beim Molybdän, Wolfram, Chrom, werden die höheren Verbindungsstufen Superchlorür und Superchlorid genannt, besonders, wenn sie den beiden Säurestufen entsprechen.

Hinsichtlich derjenigen Schwefelmetalle, welche Basen in den Schwefelsalzen werden können, so benennen wir sie mit einem allgemeinen Namen Schwefelbasen. Die alkalischen Schwefelbasen können Schwefelalkali genannt werden. Wenn ein und dasselbe Metall mehrere Sauerstoffbasen hat, so hat es gewöhnlich auch gleich viel Schwefelbasen, für welche dann besondere Namen notwendig sind, über die ich im Vorhergehenden nichts angeführt habe. Da wir bis jetzt nicht mehr als zwei Schwefelbasen von einem Metall kennen, so können wir diejenige, welche dem Oxydul entspricht, z. B. bei dem Eisen, Schwefeleisen, und die, welche dem Oxyd entspricht, Eisenschwefel nennen. Was dagegen die elek-

phidsalze, welche bestehen aus einer Basis, mag es nun sein eine Sauerstoffbasis, eine Schwefelbasis, eine Selenbasis oder eine Tellurbasis, verbunden mit einer Säure, d. h. einem elektronegativen Oxyd, oder mit einer elektronegativen Schwefel-, Selen- oder Tellur-Verbindung, und diese Amphidsalze theilen sich folglich in die 4 Unterabtheilungen, Sauerstoffsalze, Schwefelsalze, Selensalze und Tellursalze. Es ist klar, daß alle Amphidsalze als aus einem elektropositiven Metall, verbunden mit einem zusammengesetzten Salzbildner, zusammengesetzt betrachtet werden können, wenn man das ganze Quantum des Salzbildners mit dem elektronegativeren Metalle oder mit dem Metalloide im Salze verbunden betrachtet. Es ist nicht notwendig, daß eine dieser beiden Ansichten, nach welchen in dem einen Falle das Salz aus einer Säure und einer Basis, und in dem anderen als aus einem zusammengesetzten Salzbildner und einem Metall bestehend angesehen wird, richtiger als die andere sein solle, weil in dem Salze weder Säure, Basis, noch zusammengesetzter Salzbildner vorhanden ist, und das Salz selbst das Product vom Gleichgewicht der entgegengesetzten Kraftäußerungen ist. Bei der Zersetzung des Salzes beruht es auf der Zersetzungs-Methode, ob es in Säure und Basis zersetzt wird, oder ob es in elektropositives Metall, welches abgeschieden wird, und in einen Salzbildner, welcher in einer neuen Verbindung bleibt, zerlegt wird, z. B. wenn ein Kupfersalz von Eisen zersetzt und Kupfer abgeschieden wird, oder wenn die elektrische Säule das

tronegativen Schwefelmetalle betrifft, welche Säuren entsprechen, so bedürfen auch diese besonderer Namen. Wir nennen sie deshalb z. B. Arsenikschwefel, Arsenichtschwefel, Unterarsenichtschwefel, so oft von diesen Körpern in ihren salzartigen Verbindungen mit Schwefelbasen die Rede ist *).

Metall auf dem negativen Pole und den Sauerstoff mit der Säure, d. h. die Bestandtheile des zusammengesetzten Salzbilders, auf dem anderen Pole abscheidet. Diese verschiedenen Erklärungen sind folglich nur Vorstellungsarten, welche zu demselben Resultate führen, und von welchen eine jede richtig ist in Beziehung auf die Zersetzungs- oder Zusammensetzungs-Weise, welche für ein gegebenes Salz angewandt wird, und welche folglich gleich richtig sein müssen.

- *) Im ersten Theile dieses Werkes p. 721. wurde vorgeschlagen, die Salze dieser Säuren auf die Weise zu benennen, daß man sagte z. B.: arsenikgeschwefeltes Schwefelkalium, wasserstoffgeschwefeltes Schwefelammonium etc. Es ist aber wohl dem Sprachgebrauche angemessener, zu sagen z. B.: arsenikschwefliges, arsenichtschwefliges Schwefelkalium, wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, wie dieß auch schon in der vorhergehenden allgemeinen Charakteristik der Schwefelsalze geschehen ist.

I. Salze von Kalium.

A. Sauerstoffsalze von Kalium.

Die Kalisalze sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser leicht auflöslich; viele derselben werden an der Luft feucht. In fester Form enthalten sie weniger häufig Krystallwasser, als Salze anderer Basen. Sie vertragen besser Glühhitze als andere Salze, so daß Säuren, welche in Verbindung mit anderen Basen entweder durch die Hitze zersetzt oder ausgetrieben werden, in Verbindung mit Kali sich erhalten. Um das Kali in einem Salze zu erkennen, bedient man sich entweder der Weinsäure, deren concentrirte Auflösung zur Auflösung des Kalisalzes gemischt wird, wobei sich entweder sogleich oder erst nach einer Weile zweifach weinsaures Kali absetzt, oder auch einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, welche Alaun niederschlägt oder denselben nach einer Weile in Krystallen absetzt (was jedoch auch mit den Ammoniaksalzen statt findet), und endlich des Chlorplatin, welches ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz bildet, das entweder sogleich niederfällt, oder während des Abdampfens in kleinen, gelben, glänzenden Krystallen anschießt; aber auch dieses findet mit Ammoniaksalzen statt, so daß die Reactionsprobe immer mit einem zuvor geglühten Salze angestellt werden muß.

Schwefelsaures Kali. *a)* Neutrales wird gewöhnlich als Nebenproduct bei der Bereitung von Salpetersäure erhalten. Es schießt in schiefen, vierseitigen Prismen oder in doppelten sechsseitigen Pyramiden an, und zeigt oft, wenn das Anschiesen während allmählich vor sich gehender Abdampfung bei gelinder Wärme statt findet, ein Funkeln auf dem Boden der Flüssigkeit, welches von den Krystallkörnern auszugehen scheint. Der Lichtschein dabei ist blaßgelb. Die Krystalle verändern sich nicht in der Luft, enthalten kein Krystallwasser, ver-

knistern im Feuer und schmelzen erst bei einer sehr hohen Temperatur zu einer, während des Erkaltens so dicht springenden Masse, daß sie ihren Zusammenhang verliert. 100 Theile Wasser lösen von diesem Salz bei 0° Temperatur 8,36 Th. auf, und für jeden darüber steigenden Temperatur-Grad vermag das Wasser noch 0,1741 Th. aufzulösen. Es ist in Alkohol unauflöslich. *b*) Zweifach schwefelsaures Kali erhält man, wenn man das neutrale mit seinem halben Gewichte Schwefelsäure übergießt und damit im Platintiegel erhitzt, bis bei angehendem Glühen keine Schwefelsäure mehr weggeht. Es schießt nach dem Auflösen und Abdampfen in Prismen an. Es schmeckt sauer und fast beißend, schmilzt leicht, wird flüssig wie Oel, und verliert seinen Ueberschuß an Säure durch starkes Glühen. Es verwittert an der Luft schwach auf seiner Oberfläche. Es ist in zwei Theilen kalten, und in weniger als einem Theile kochenden Wassers auflöslich. Alkohol fällt aus seiner Auflösung neutrales Salz. Man braucht es vorzüglich zur Bereitung der Essig- und Ameisensäure, so wie zur Analyse mancher Mineralien, besonders solcher, welche Tantal oder Wolfram enthalten.

Unterschwefelsaures Kali wird erhalten, wenn unterschwefelsaure Baryterde mit schwefelsaurem Kali, oder wenn unterschwefelsaures Manganoxydul mit Kalihydrat gefällt und die Auflösung abgedampft wird, wobei das eingemengte, schwerer auflösliche schwefelsaure Kali durch Krystallisation getrennt wird. Das Salz wird durch weitere Concentration in Krystallen erhalten. In kaltem Wasser ist es schwer, viel leichter in kochendem Wasser auflöslich. Es hat einen bitteren Geschmack und ist völlig luftbeständig. Es enthält kein Wasser.

Schweflichtsaures Kali wird gebildet, wenn man schweflichtsaures Gas durch eine Kalilauge bis zur Sättigung durchleitet. Man kann sich hierzu des kohlensauren Kali's bedienen. Es krystallisirt in Blättern oder Nadeln, verknistert in der Hitze, und verwittert in der Luft,

indem es Sauerstoff aufnimmt. Es löst sich in gleichen Theilen kalten Wassers auf. Die schweflichte Säure bildet mit Kali zwei Salze, von welchen das eine zweifach schweflichtsaures Kali genannt werden könnte, und leichter krystallisirt als das andere. Sie werden von den Schriftstellern gewöhnlich mit einander verwechselt.

Unterschweflichtsaures Kali wird erhalten, wenn man das vorhergehende neutrale Salz mit mehr Schwefel digerirt, oder schweflichte Säure mit Schwefelkalium bis zum Verschwinden der Farbe vermischt. Es ist im Wasser sehr leicht auflöslich, löst sich aber nicht in Alkohol. Es kann, durch Abdampfung in einer Retorte, bis zur Consistenz von dünnem Syrup, in Krystallform erhalten werden. Es bildet sich auch, wenn eine Auflösung von Hepar in der Luft gelassen wird, bis die Farbe verschwunden ist. Die Auflösung geht hernach in schweflichtsaures, und endlich in schwefelsaures Kali über. Digerirt man, um dieses Salz zu bereiten, zweifach schweflichtsaures Kali mit Schwefel, so wird schweflichtsaures Gas entbunden. Löst man Schwefelkalium bis zur Sättigung in Alkohol auf und läßt die Auflösung in einer nicht verschlossenen Flasche stehen, so krystallisirt das Salz recht schön, in dem Maasse als es sich bildet, und das anhängende Schwefelkalium kann mit Alkohol abgewaschen werden.

Salpetersaures Kali (Salpeter — *Nitrum prismaticum*). Dieses merkwürdige, schon den Alten bekannte Salz, erhielt man anfangs bloß durch Auswitterung des Erdbodens in Egypten, Indien, in einigen Gegenden des südlichen Europa's und in Amerika. Späterhin hat man es in allen Ländern künstlich bereiten gelernt, und die vegetabilische Analyse hat es auch in mehreren Pflanzen, z. B. im Boratsch (*Borago offic.*), im Dill (*Anethum graveolens*) u. m. a. entdeckt. In Frankreich, Spanien und Ostindien kommt Salpeter in secundärem Kalkstein vor, aus welchem er mit Vortheil ausgelaugt wird; man behauptet, daß er in dem ausgelaugten Steine nach einigen Jahren wieder gebildet werde, so daß

er zu wiederholten Malen Salpeter geben kann. John Davy, welcher den Salpeterstein auf Ceylon untersucht hat, scheint zu glauben, die Salpetersäure werde zusammengesetzt aus den Bestandtheilen der Luft in einer feuchten, porösen Gebirgsart, welche aus einem mit Feldspath gemengten kohlen sauren Kalk besteht, und worin man von $2\frac{1}{2}$ bis 8 Procent ihres Gewichtes Salpeter findet. Er fand in dieser Gebirgsart eine geringe Spur von thierischer Materie, glaubt aber nicht, daß diese ursprünglich den Salpeter gebildet habe, der sich überdiels nur auf der Oberfläche findet, wo die Luft in die Gebirgsart eindringen konnte. Gegen diese Vermuthung streiten jedoch alle hinsichtlich der künstlichen Salpeter-Erzeugung angestellten Versuche, welche in dem Resultate übereinstimmen, daß nicht der Stickstoff der Luft Salpetersäure erzeugt, sondern daß hierzu stickstoffhaltige organische Stoffe erforderlich sind. Wenn in den von John Davy besuchten Salpetergrotten sich das Salz nur auf der Oberfläche findet, so kann diels davon eine Folge sein, daß die Gebirgsart, während salpetersaure Salze mit der Länge der Zeit durch die darin eingeschlossenen organischen Materien weit in ihrer Masse gebildet wurden, allmählich auf der Oberfläche in Berührung mit der Luft austrocknet, wobei die Flüssigkeiten aus dem Inneren nach und nach durch die Haarröhrchenkraft nach Außen geführt werden, und den Salpeter, welchen sie mit sich führen, auf oder in der Nähe der Oberfläche zurücklassen. Die künstliche Erzeugung des Salpeters geschieht gewöhnlich auf Kosten thierischer Stoffe, die mit Asche und kalkhaltiger Erde vermenget der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Die meisten Stoffe von thierischem Ursprunge enthalten Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, nebst etwas Schwefel und Phosphor. Wenn sie im verschlossenen Raume oder in Haufen zusammengebracht verfaulen, so vereinigen sich die brennbaren Körper wechselseitig, und der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoffe Ammoniak; hat aber die Luft einen eingeschränkten Zutritt, so oxydiren sich jene einfachen Stoffe zu Kohlensäure, Was-

ser u. s. w., und der Stickstoff giebt Salpetersäure, die sich dann mit dem Alkali und den Erden zu salpetersauren Salzen verbindet, durch welche die Säure zurückgehalten wird. Die Stätten, worauf man Salpeter erzeugen will, überbaut man mit einem Dache, um den Regen abzuhalten, welcher sonst den gebildeten Salpeter wegspülen würde.

Man nennt dergleichen Gebäude Salpeterhütten. Unter das Dach legt man lockere Erde, die mit vegetabilischen und animalischen Abgängen durchmengt und mit Asche und Kalk oder Mergel versetzt, zuweilen auch mit Reifsholz durchflochten wird, welches die Masse porös erhält. Uebrigens schüttet man das Gemenge in niedrigen Haufen oder Reihen auf, die man entweder fleißig umschaufelt, oder mit kleinen Löchern durchbohrt, um der Luft mehr Zutritt zu verschaffen. Von Zeit zu Zeit muß man es mit Urin übergießen, der an Stickstoff reicher als alle andere thierische Körper ist. Nach Verlauf von 2 bis 3 Jahren ist der Stickstoff in Salpetersäure verwandelt und der Salpeter gebildet. Man findet dies durch eine kleine Probe, die man auslaugt und zum Krystallisiren abdampft. Wenn die Salpetererde recht gut zum Sieden ist, so giebt sie 8 Loth Salpeter auf jeden Cubikfuß Erde. Man will bemerkt haben, daß bei dieser Gelegenheit mehr salpetersaures Kali gewonnen wird, als das vorher in der Erde enthaltene Kali geben könnte; wäre diese Beobachtung richtig, so würde sie einen neuen Beweis für die Erzeugung der Alkalien, durch uns unbekannte Prozesse, abgeben.

Die erhaltene Salpetererde wird mit siedendem Wasser ausgelaut, und dieses Wasser mehrere Male auf frische Erde gegossen, bis es einen gewissen Grad von Salpetergehalt angenommen hat. Dieses Wasser enthält nun vorzüglich Salpeter, salpetersaure Kalkerde, salpetersaure Talkerde, Kochsalz und einen braunfärbenden Extraktivstoff. Die salpetersauren Erdsalze können nicht krystallisiren; man braucht daher nur eine Lauge von Holzasche so lange zuzusetzen, als noch Erde ausgeschieden wird,

oder auch die Salpetererde vor dem Auslaugen hinlänglich mit Asche zu mengen, um die Erden abzusondern und alle Salpetersäure mit dem Kali der Asche zu verbinden. Die braune Lösung wird hierauf abgedampft, und die Rinde von Kochsalz, die sich ansetzt, abgezogen. Die eingekochte Lauge läßt man erkalten, wobei dann das salpetersaure Kali in gelblichbraunen prismatischen Krystallen anschießt, die man rohen Salpeter nennt. Die rückständige Lauge giebt nach fernerer Abdampfung noch mehr Salpeter.

Der rohe Salpeter ist von Kochsalz und gelbgefärbtem Extrakt verunreinigt. Dieses Kochsalz ist die schlimmste und hartnäckigste Unreinigkeit des Salpeters, und rührt von den angewandten thierischen Flüssigkeiten her, welche dieses Salz immer in Menge enthalten. Die Reinigung des rohen Salpeters geschieht auf die Weise, daß man ihn erst zur Zersetzung des Extraktivstoffs bei gelinder Hitze schmilzt, dann in kochendem Wasser von neuem auflöst, filtrirt und beim Erkalten anschießen läßt. Wiederholt man die Auflösung noch einmal, so wird der Salpeter um soviel reiner. Es wird dann geläuterter Salpeter genannt.

In Frankreich reiniget man ihn so, daß man rohen Salpeter in Haufen über einander legt, und mit der, nach dem Läutern des Salpeters übrigbleibenden Mutterlauge auswäscht, die man nach und nach in kleinen Gaben darüber gießt. Diese Lauge ist schon mit Salpeter gesättigt und löst nichts mehr davon auf, sondern zieht statt dessen die fremden Salze aus. Der auf diese Weise gewaschene Salpeter wird nun in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit $\frac{1}{2000}$ (vom Gewichte des Salpeters) aufgelösten Tischlerleim abgeklärt, die geklärte Flüssigkeit hierauf in einer freistehenden flachen kupfernen Pfanne abgekühlt, und gegen das Ende hin beständig umgerührt, so daß der Salpeter in kleinen Körnern zu Boden fällt, die man in besondere Gefäße ausschöpft, abtropfen läßt, dann nach und nach mit einzelnen kleinen Portionen reinen Wassers übergießt, bis die Mutter-

lauge ausgewaschen ist, und endlich trocknet. Die rückständige Mutterlauge wird, da sie noch viel Salpeter enthält, der Lösung des noch ungeläuterten Salpeters wieder zugesetzt.

Nach den in Schweden gegebenen Vorschriften zum Salpetersieden, wird die Salpeterlauge so lange gesotten, bis sich eine Salzkruste zeigt und eine genomme Probe krystallisirt. Die Salzkruste, die aus Kochsalz besteht, wird abgezogen und weggeschafft. Wenn die Lauge zum Krystallisiren gänzlich concentrirt ist, wird sie filtrirt und mit $\frac{1}{4}$ Wasser gemengt, wodurch das Kochsalz, wovon die kochendheiße Lauge mehr aufgelöst enthält, als sie beim Erkalten an sich behalten kann, hinlängliches Wasser bekommt, um in der Lauge zurück zu bleiben und nicht mit dem Salpeter zu krystallisiren. Wenn die Lauge soweit abgekühlt ist, daß sie anschießen will, rührt man sie beständig um, so daß sie durch die Schnelligkeit der Bewegung verhindert wird, in großen Krystallen anzuschließen und vielmehr nur kleine feine Salzkörnchen bildet. Sobald kein Salzpulver mehr gebildet wird, gießt man das Helle ab, und thut das Salzpulver in einen Sack von grober Leinwand, den man zum Abtropfen des Wassers aufhängt. Man läßt dabei reines Wasser tropfenweise durch einen Trichter mitten in den Sack einfallen, wodurch die braune Mutterlauge allmählich nach unten gedrängt wird, so daß das, was zuletzt abtropft, fast ganz farblos ist. Man drückt nachher den Sack gegen eine geneigte Ebene, um die Lauge noch mehr auszupressen, die in einem untergesetzten Gefäße aufgefangen wird, worauf man das Salz herausnimmt und trocknet. Später hat man diesen Sack verlassen und wäscht nach der französischen Methode den Salpeter in hölzernen Gefäßen aus. Das trockene Salz wird in einen Topf von Gufseisen eingelegt, und bis zum Schmelzen erhitzt; wenn das Aufschäumen vorüber ist, wird die geschmolzene Masse in Formen von Eisenplatten gegossen, welche 10 bis 20 Pfund halten, und worin man die Masse fest werden läßt. Diese Methode ist deshalb vorthellhaft, weil theils der Trans-

port erleichtert wird, indem der Salpeter nunmehr einen geringeren Raum einnimmt, auch kein Verlust beim Transporte möglich ist, theils der geschmolzene Salpeter den Stempel der Reinheit an sich trägt, und die Güte desselben nicht erst besonders untersucht zu werden braucht. Der reine Salpeter ist nämlich im Bruche strahlig, und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von $\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz zu 20 Pfund Salpeter macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ Pfunde bildet in der Mitte des Salpeters einen Streifen, der nicht strahlig ist, und bei einer Beimischung von $\frac{2}{3}$ Pfund Kochsalz ist derselbe nur an den Kanten noch von strahligem Bruche. Wird noch mehr Kochsalz zugesetzt, so verschwindet das Strahlige des Bruches gänzlich *). Was diese Methode betrifft, den Salpeter zu schmelzen und in Kuchen aufzubewahren, so hat dieselbe, ungeachtet der

*) In Schweden, wo jeder Grundeigenthümer die Verpflichtung hat, dem Staate ein bestimmtes Quantum Salpeter von untadelhafter Güte zu zinsen, ist es von Wichtigkeit, eine Probe zu haben, wodurch sowohl der Zinspflichtige, als auch der Einnehmer zugleich von der Güte der Waare sich überzeugen kann, und das Schmelzen des Salpeters ist von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet von vielem Nutzen. Früherhin warf man den Salpeter auf einen Haufen glühende Kohlen und schloß aus seinem Praseln auf seine Unreinheit; dabei setzte aber oft der Einnehmer zu seinem Vortheile und zum Nachtheile des Zinsenden den Gehalt des reinen Salpeters in dem gelieferten niedriger an. Jetzt hingegen wird der Einnehmer angehalten, den strahligen Salpeter anzunehmen, und wer den Salpeter so unrein liefert, daß er nach dem Schmelzen keinen strahligen Bruch hat, muß sich bei der willkürlichen Taxe des Einnehmers beruhigen und soviel unreinen Salpeter abliefern, als der vorgeschriebenen Menge annehmligen Salpeters entsprechend ist. Der ungeschmolzene Salpeter wird vom Einnehmer auf die Weise geprüft, daß er eine kleine Probe davon in eisernen Gießskellen schmilzt und in kleine Blechkästchen ausgießt, so daß der Kuchen nach dem Festwerden wenigstens 1 Zoll Dicke hat. Dieses Probiren geht ziemlich schnell von statten, und man kann mit Bequemlichkeit 3 Gießskellen auf einmal in Gebrauch nehmen und 30 Proben in der Stunde machen. — Diese Art, den Salpeter zu behandeln, ist vor nicht langer Zeit vom Oberdirektor Gustav Schwartz erfunden und nachher von der Regierung zur Nachahmung bekannt gemacht worden, jedoch ohne die Zinspflichtigen gegen ihren Willen zur Ablieferung geschmolzenen Salpeters zu nöthigen.

erwähnten Vortheile, Ungelegenheiten, welche ihre allgemeine Anwendung nicht zulassen, und weshalb sie nur eine in der Geschwindigkeit ausführbare Prüfungsmethode mit kleinen Mengen bleibt. 1) Wird die Zusammensetzung des Salpeters verändert durch zu starke Hitze beim Schmelzen, durch zufällig hineingefallene Kohle und durch den färbenden organischen Stoff, welchen er enthält, der, in der ganzen Masse des Salpeters verbreitet und allmählich mit demselben erhitzt, eine Menge salpetrichsaures Kali erzeugt. Es würde unbedeutend sein, wenn diese Stoffe diejenige Portion Salpeter, welche sie zersetzen können, in kohlen-saures Kali verwandelten, aber das salpetrichsaure Kali schießt mit dem salpetersauren an und verringert seine Anwendbarkeit für viele Zwecke; so z. B. wenn sich die Apotheker des geschmolzenen Salpeters zur Bereitung kühlender Pulver bedienen, die aus einem Gemenge von Salpeter mit saurem oxalsauren oder weinsaurem Kali bestehen, so riecht dasselbe beim Zusammenreiben nach salpetricher Säure, und das Präparat ist untauglich. 2) Löst sich das geschmolzene Salz ganz schwer im Wasser auf, und muß bei seiner Anwendung zu Pulver, zur Scheidewasser-Bereitung etc. einem langsamen und schwierigen Pulvern unterworfen werden, welches in dem Grade, als es Arbeit und Zeitaufwand kostet, den Werth der Waare verringert.

Der Salpeter krystallisirt, wenn er aus kleinen Auflösungen, d. h. von einem bis zu 400 Quart Raum, anschießt, in langen, unregelmäßigen, prismatischen, gestreiften Krystallen. Schießt er dagegen aus Auflösungen von 3 bis 4000 Quart Volum an, deren Abkühlung sehr langsam vor sich geht, so bildet er große sechsseitige Prismen, mit zwei breiteren Flächen und mit zweiflächiger Zuspitzung, inwendig gewöhnlich mit longitudinalen Höhlungen versehen. Diese Krystalle sind für schnelle Temperaturwechsel so empfindlich, daß, wenn man sie in die Hand nimmt, sie gewöhnlich an einer oder mehreren Stellen mit Knistern abspringen. Die Salpeterkrystalle, sie mögen nun größer oder kleiner sein, enthalten eine

Menge longitudinaler Zwischenräume eingeschlossen, welche Mutterlauge enthalten, die sie durch Haarröhrchenkraft behalten, und weshalb die Krystalle, ungeachtet das solide Salz rein ist, gleichwohl eine Portion unreiner Mutterlauge enthalten. Gerade aus diesem Grunde giebt die gestörte körnige Krystallisation ein um so viel vortheilhafteres Resultat. Auch geschieht es in Folge dieser eingeschlossenen Mutterlauge, daß krystallisirter Salpeter, der nicht durch Erwärmung getrocknet worden war, wenn er, selbst nach langer Aufbewahrung, im Mörser zerrieben wird, zusammenklebt und feucht scheint, weil diese Mutterlauge hervorkommt, sobald die Höhlungen geöffnet werden. Wenn man dann die zerriebene Masse trocknet, so hört dieß auf, und das Salz kann dann zu Pulver zerrieben werden. Die Salpeterkrystalle sind in der Luft unveränderlich. Der Salpeter schmilzt vor dem Glühen und fließt leicht. Bei einer höheren Temperatur giebt er Sauerstoffgas und wird zuerst in salpetrichsaures Kali, und dann in Stickstoffoxyd-Kali verwandelt. Er hat einen scharfen, kühlenden und bitteren Geschmack. In Wasser ist er leicht auflöslich. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen, nach Gay-Lussacs Versuchen, 13,3 Th., von 18° 29 Th., von 45° 74,6 Th., und von 97° 236 Th. Salpeter auf.

Wenn der Salpeter mit Kochsalz gemengt ist, so löst er sich in größerer Menge auf; ich habe aber bereits (Th. I. S. 424.) erwähnt, daß dieß daher rührt, daß ein Theil des Salpeters zerlegt und in salpetersaures Natron umgewandelt wird, indem sich zugleich Chlorkalium bildet. Man hat behauptet, daß der Salpeter beim Abdampfen seiner Auflösungen sich verflüchtige; dieß rührt aber wohl von einem beim Läutern durch unbekannte Ursachen veranlaßten Verluste her, wenigstens ist es nicht durch zuverlässige Versuche erwiesen. Soviel ist gewiß, daß beim Destilliren einer Salpeterauflösung kein Salpeter mit den Wasserdämpfen in die Vorlage mit übergeht. Der Salpeter ist in Alkohol von 0,833 sehr wenig auflöslich, in wasserfreiem Alkohol ist er aber ganz unauflöslich.

Mengt man Salpeter mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts Holzkohle, und berührt das Gemenge mit einem glühenden Körper, so brennt es mit Heftigkeit ab; die Kohle wird auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt, Kohlensäures Gas und Stickstoffgas entwickelt und Kohlensäures Kali zurückgelassen. Der Wärmestoff, welchen die Salpetersäure enthielt, wird dabei frei und erregt eine Hitze, die sich völlig mit der vergleichen läßt, wenn Kohle in Sauerstoffgas brennt.

Wenn man 3 Theile Salpeter mit 2 Theilen trockener Pottasche und 1 Theil Schwefel mengt, so erhält man ein Pulver, das beim langsamen Erhitzen bis zum Schmelzen in einem Augenblicke mit einem betäubenden Knalle abbrennt, und daher den Namen Knallpulver erhalten hat. Die Pottasche, welche mit dem Schwefel zu Schwefelkalium zusammenschmilzt, bewirkt, daß die ganze Masse sich flüssig durchmengen kann, wodurch die Zersetzung in demselben Augenblicke auf allen Punkten zugleich geschieht. Der Knall entsteht durch die schnelle Entwicklung des Stickstoffs in Gasgestalt. — Wenn man 3 Th. feingeriebenen Salpeter mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. trockenen Sägespänen zusammenmengt, und mit diesem Pulver eine kleine Silbermünze, z. B. einen Sechser, in eine Wallnufsschaale hineindrückt, und dasselbe dann anzündet; so brennt es mit solcher Heftigkeit ab, daß die Münze schmilzt, ehe die äußere Nufsschaale verbrennt. Das Metall wird dabei geschwefelt, was dessen Leichtschmelzbarkeit vermehrt. Man pflegt dieses Gemenge Baumé's Schnellfluß zu nennen. — Wickelt man 20 Gran feingeriebenen Salpeter mit 5 Gran Phosphor zusammen in ein Papier, und thut mit einem breiten und warmen Hammer einen heftigen Schlag darauf, so brennt derselbe mit einem außerordentlichen Knalle ab.

Der größte Theil vom gewonnenen Salpeter wird zur Bereitung des Schießpulvers verbraucht. Dieses besteht aus Salpeter, Schwefel und Kohle, welche man in verschiedenen Ländern zu verschiedenem Gebrauche in verschiedenen Verhältnissen zusammenmengt. Das gewöhn-

wöhnlichste Verhältniß ist 76 Th. Salpeter auf 15 Th. Kohle und 9 Th. Schwefel. Diese Stoffe werden gepulvert und zusammengemengt, entweder in einem Mörser von hartem Holze mittelst eines, mit Messing beschlagenen Stößels, oder in hölzernen Tonnen, die sich um ihre Axe drehen, und in welche man aufer der Pulvermasse eine große Menge kleiner metallener Kugeln einlegt, welche beim Umdrehen des Cylinders die Masse pulvern und mengen. Dieses Pulvern erfordert oft mehrere Stunden Zeit. Die Masse wird nachher mit Wasser angefeuchtet und zusammengestampft. Hierauf wird sie gelinde getrocknet und durch ein Sieb gedrückt, wodurch sie körnig wird. Diese Körner können alsdann polirt werden, indem man sie in ein Faß bringt, dieses halb damit anfüllt, und es dann einige Zeit um seine Axe schwingt. Zuletzt wird das Pulver auf Platten getrocknet, welche bloß durch Wasserdämpfe erhitzt werden dürfen. Es giebt übrigens, was das Mechanische der Pulverbereitung betrifft, vielerlei verschiedene Methoden.

Der Schwefel macht das Pulver leichter entzündlich, die Kohle vermehrt die Stärke der Explosion, und die genaue Mengung macht, daß die ganze Masse augenblicklich abbrennt. Man würde von Kohle und Salpeter allein ein noch stärkeres Schießpulver erhalten, das aber weniger sicher abbrennt. Beim Verbrennen des Schießpulvers verbinden sich der Schwefel und die Kohle mit dem Sauerstoffe der im Salpeter enthaltenen Salpetersäure und bilden damit Schwefelsäure und Kohlensäure. Die Schwefelsäure und ein Theil der Kohlensäure bleiben in Verbindung mit dem Kali des Salpeters; der größte Theil der Kohlensäure aber entweicht mit dem Stickstoff der Salpetersäure in Gasgestalt, und sie erweitern sich zu einem viele tausend Mal größern Umfange, als sie im Schießpulver einnehmen. Nach dem Abbrennen des Pulvers bleibt eine kohlige Masse von schwefelsaurem, kohlen-saurem Kali und Schwefelkalium, mechanisch mit Kohle gemengt, zurück, die nicht zum Verbrennen gelangt ist.

Die Ursache der gewaltsamen Explosion des Schieß-

pulvers liegt in der schnellen Entwicklung des kohlen-sauren Gases und des Stickgases, die im Augenblicke der Entwicklung durch die Hitze des Verbrennens in's Glühen gerathen. Je lockerer das Pulver beisammen liegt, desto größer ist seine Wirkung und desto vollkommener verbrennt es, und wenn man in einer gewöhnlichen Flinte einen kleinen leeren Raum zwischen dem Pulver und dem Pfropfe läßt, so kann das Gewehr leicht durch einen sehr mäßigen Schuß zersprengt werden, theils weil alles Pulver verbrennt, theils durch die Ausdehnung der mit eingeschlossenen Luft. Stampft man aber den Schuß fest, so wird ein großer Theil des Pulvers unverbrannt herausgetrieben, was man oft sieht, wenn man eine Büchse über einem Schneefelde abfeuert.

Die Zusammensetzung des Schießpulvers läßt sich leicht mit Sicherheit ausmitteln, und diese Untersuchung ist oft nöthig, besonders bei Anschaffung von Kriegsvorräthen. Man wiegt nämlich das Schießpulver, pulvert es fein und weicht es in 7 Mal soviel warmen Wasser auf; das Unaufgelöste bringt man dann auf ein gewogenes Filtrirpapier und wäscht es mit lauwarmen Wasser gut aus. Die gewaschene Masse wird dann mit dem Papier zusammen getrocknet und gewogen. Das Unaufgelöste besteht aus Kohle und Schwefel. Die durch's Filtrum gegangene Lösung und das Auswaschwasser enthalten den Salpeter, welcher zur trocknen Masse abgedampft und gewogen wird. Dieser ist fast immer von etwas Kochsalz verunreinigt, und jemehr er davon enthält, desto schlechter und schwächer ist das Schießpulver, weil der wahre Salpetergehalt dadurch um soviel geringer wird. Man bestimmt diesen auf die Weise, daß man den Salpeter wieder auflöst und mit salpetersaurem Silber fällt. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht, ausgesüßt und in ganz strenger Hitze getrocknet, oder noch besser in einem kleinen gewogenen Glase geschmolzen. 100 Th. dieses getrockneten Niederschlages entsprechen 41 Th. krystallisirtem Kochsalze. — Die Trennung des Schwefels und der Kohle kann man auf zweierlei Weise

bewerkstelligen: *a)* Gay-Lussac schreibt vor, den Schwefelgehalt folgendermaßen zu bestimmen: 1 Th. trocknes Schießpulver wird genau mit 1 Th. kohlensaurem Kali, welches keine Schwefelsäure enthalten darf, gemengt, wozu nachher 1 Th. Salpeter und 4 Th. Kochsalz gemischt werden. Das Gemenge wird in einem Platintiegel dem Feuer ausgesetzt. Es verbrennt ganz ruhig und wird weiß. Man löst es in Wasser auf und schlägt die Schwefelsäure durch Barytsalz nieder.

Um der Langsamkeit mit Fällung und Auswaschung und dergl. des schwefelsauren Baryts zu entgehen, wiegt man geglühtes Chlorbaryum ab, welches dann in einer ebenfalls abgewogenen Menge Wassers aufgelöst wird. Man fällt dann die Flüssigkeit mit der Vorsicht, daß die Schwefelsäure abgeschieden wird, ohne daß ein Ueberschuß von Chlorbaryum hinzukommt, was jedoch viel Vorsicht und ausgezeichnete Geduld erfordert, worauf die übrige unverbrauchte Auflösung von Chlorbaryum gewogen wird; hierdurch erfährt man, wieviel Chlorbaryum verbraucht wurde, und berechnet danach den Gehalt des Schwefels. Es sind 26 Theile Chlorbaryum erforderlich, um die Schwefelsäure auszufällen, welche von 4,02 Th. Schwefel gebildet wird. *b)* Man bläst an ein Stück Barometer-Röhre zwei Kugeln dicht neben einander, und legt Kohle und Schwefel in die eine Kugel. Durch diese Röhre leitet man dann Wasserstoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium gestrichen ist, und sobald durch das Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus den Kugeln ausgetrieben ist, erhitzt man die Kugel, worin das Gemenge liegt, sehr gelinde mit der Flamme einer Spirituslampe. Der Schwefel destillirt dann ab und wird von dem Wasserstoffgase in die leere Kugel geführt. Wenn kein Schwefel mehr übergeht, so läßt man die Kohle und den Schwefel in dem Wasserstoffgasstrom erkalten, schneidet dann die Röhre zwischen beiden Kugeln durch, wiegt den Schwefel und die Kohle zuerst mit den Gläsern, und dann diese gereinigt, worauf ihr Gewicht abgezogen wird. Man kann statt des Wasserstoffgases mit fast größerer Sicher-

heit im Resultate Chlorgas anwenden; man erhält aber dann nur das Gewicht der Kohle, und die Operation ist viel unangenehmer anzustellen.

Salpetrichtsaures Kali wird erhalten, wenn basisches salpetrichtsaures Bleioxyd durch kohlen-saures Kali zersetzt wird, oder wenn Salpeter in einem Platin- oder Eisentiegel so lange geschmolzen wird, bis das Aufkochen von entwickeltem Sauerstoffgas bei der Temperatur, wo es angefangen hat, abzunehmen anfängt. Das Salz wird aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft. Dabei schießt gewöhnlich zuerst unzersetztes salpetersaures Kali an, und hierauf, wenn die Flüssigkeit concentrirt wird, salpetrichtsaures Kali. Es ist farblos, reagirt nicht alkalisch und wird an der Luft feucht.

Stickstoffoxyd-Kali (schon erwähnt in Th. I. p. 486.) wird erhalten, wenn Salpeter in Metallgefäßen so lange geglüht wird, als er noch Sauerstoffgas ausgiebt, worauf das zurückbleibende Salz in Wasser aufgelöst wird. Es trocknet zu einer unregelmäßig krystallinischen Salzmasse ein, welche an der Luft zerfließt und brennend alkalisch schmeckt. Man prüft dasselbe auf die Weise, daß ein wenig vom Salze in eine mit Quecksilber gefüllte, umgestürzte Proberöhre gebracht, und hierauf etwas Chlorwasserstoffsäure zugelassen wird. Entwickelt sich dann ein farbloses Gas, so ist das Salz rein, ist das Gas roth, so enthält das Salz noch unzersetzte salpetrichte Säure.

Stickstoffoxydul-Kali. Ich verweise auf Th. I. p. 492.

Phosphorsaures Kali. *a)* Neutrales. Wird erhalten, wenn Phosphorsäure mit kohlen-saurem Kali gesättigt wird, bis daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, worauf die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, und dann langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in einer strahligen Krystallmasse anschießt, welche an der Luft wieder feucht wird, und welche in Alkohol unlöslich ist. *b)* Zweifach phosphorsaures Kali ist leicht in großen regelmäßigen Krystallen zu erhalten. Es ist in Wasser leicht auflöslich, in Alkohol un-

auf löslich. Es enthält 13,18 p. C. Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal der vom Kali ist. Mehrere Verfasser erwähnen noch eines Salzes mit größerem Ueberschuß an Säure, dessen Existenz jedoch nicht hinreichend erwiesen ist, und das nur eine Auflösung des vorhergehenden in flüssiger Phosphorsäure zu sein scheint, welche, wie bekannt ist, nicht eher als in Glühhitze eingetrocknet werden kann.

c) Basisches phosphorsaures Kali wird erhalten, wenn eines dieser Salze mit Kalihydrat versetzt, und dann das überschüssige Hydrat mit Alkohol weggenommen wird, wobei sich das basische Salz in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit niederschlägt. Es ist zerfließlich und schmilzt nicht in gelindem Glühen. Einige Chemiker geben an, daß wenn unterphosphorichtsaures Kali mit kaustischem Kali im Ueberschuß versetzt und das Salz zum Glühen erhitzt werde, man ein in Wasser sehr schwerlösliches basisches Salz erhalte, welches nach Auflösung in kochendem Wasser in krystallinischen Körnern gefällt werde, die leicht von Säuren aufgelöst, aber daraus wieder durch Alkalien gefällt würden. Was dieses Salz eigentlich sei, scheint nicht ausgemittelt zu sein. Daß es nicht bloß basisches phosphorsaures Kali ist, geht ziemlich klar daraus hervor, daß weder Kali noch Ammoniak das neutrale Salz fällt, und daß phosphorsaures Kali, mit Kalihydrat geglüht, an der Luft zerfließt.

Phosphorichtsaures Kali ist ein nicht krystallisierendes, zerfließliches, in Alkohol unlösliches Salz.

Unterphosphorichtsaures Kali erhält man, wenn Phosphor auf Kosten von Wasser durch Kochen mit Kalihydrat oxydirt wird. Das Salz wird nicht krystallisirt erhalten, sondern bildet eine in Alkohol lösliche, und an der Luft schneller als Chlorcalcium zerfließliche Salzmasse. Es läßt sich wegen seiner Auflöslichkeit in Alkohol leicht von Einmengungen der vorhergehenden Salze trennen.

Chlorsaures Kali. Die Darstellung dieses Salzes ist schon der Hauptsache nach im I. Th. p. 509. beschrieben worden, und besteht darin, daß man in eine Auflösung von kohlen saurem Kali so lange Chlorgas leitet, als

die Flüssigkeit noch davon verschluckt. Die Röhre, wodurch das Gas eingeleitet wird, verstopft sich dabei leicht durch das sich in ihrer Mündung bildende Salz. Ich pflege deshalb an das Ende der Röhre mittelst einer biegsamen Röhre von Federharz einen Glastrichter zu befestigen, wodurch das sich hervordrängende Gas Kraft erhält, die sich bildende breitere und dünnere Salzkruste zu durchbrechen. Die Lauge wird oft von Mangansäure *) etwas roth gefärbt; allein diese Färbung verschwindet wieder, sowie die Lauge mit Chlor völlig gesättiget wird, welches man daraus ersieht, daß ein hinein getauchtes Stück Lakmuspapier sogleich gebleicht wird, und daß die Lauge, mit Indigopulver gemengt, dieses rostfarbig macht. — Die Salze, welche während der Absorption des Chlors gebildet werden, sind anfangs bloß chlorrichsaures Kali und Chlorkalium, wovon ersteres in der Auflösung zurück bleibt, letzteres aber sich niederschlägt. Es ist deshalb eine große Erleichterung, wenn man, nachdem die Lauge ungefähr zur Hälfte mit Chlor gesättiget ist, dieselbe herausnehmen, das Unkrystallisirte abgießen, die Krystalle mit ein wenig Wasser abspülen, und dann das abgesehene nebst dem Spülwasser dem Durchstreichen des Chlors wieder aussetzen kann (siehe Th. I. p. 510.).

Das zuerst Krystallisirende ist Chlorkalium, mit so geringer Beimengung von chlorsaurem Kali, daß es kaum der Mühe lohnt, das Ausziehen desselben zu versuchen. Man prüft den Gehalt desselben dadurch, daß man das Salz trocknet und etwas davon auf glühende Kohlen wirft; wenn es da bloß knistert, und nur ein oder ein Paar Mal eine kleine Verpuffung zeigt, so ist es nicht der Mühe werth, es weiter zu extrahiren. — Späterhin schießt aus dem Liquidum, beim Durchstreichen des Chlors, mehr Salz an, welches immer reicher und reicher an chlorsaurem Kali wird, und wenn endlich kein Gas mehr absor-

*) Die Mangansäure kann einerseits von einem Manganerhalt der Pottasche herrühren, und anderseits als Mangansäure mit dem Chlorgase verflüchtigt sein.

birt wird und die Flüssigkeit den Geruch des Chlors annimmt, so kann die Lauge kein chlorsaures Kali mehr geben. Im Allgemeinen kann man es als ein Merkmal von der Sättigung der Flüssigkeit ansehen, wenn dieselbe die während der Arbeit angenommene rothe Farbe verliert und gelb wird. Man gießt dann die Flüssigkeit vom Salze ab, läßt es abtröpfeln, löst es in seinem $2\frac{1}{2}$ bis 3fachen Gewichte kochenden Wassers auf und filtrirt die Lösung kochendheiß durch Papier. Beim Abkühlen schießt das chlorsaure Kali in Schuppen an, die oft mit Regenbogenfarben spielen. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgegossen, welche dann nur noch so wenig chlorsaures Kali enthält, daß die Abdampfung nicht die Mühe lohnt. Das Salz wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt. Es ist rein, wenn dessen Auflösung im Wasser von salpetersaurem Silber nicht niedergeschlagen wird.

Die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit, aus welcher das Salz während der Arbeit krystallisirt, wird bis zur Hälfte abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt; dabei schießt noch mehr Salz an, das aus chlorsaurem und kohlen-saurem Kali nebst Chlorkalium gemengt ist, und woraus das chlorsaure Salz auf die eben angezeigte Weise abgeschieden wird. Bei dieser Abdampfung entweicht gewöhnlich eine Menge Gas, dessen Natur noch nicht untersucht ist, und die Flüssigkeit wird dabei vom aufgelösten Mangansalz gelblich roth. Das in der Mutterlauge dann noch rückständige Salz hält wenig oder gar kein chlorsaures Kali mehr. Nach dem Abdampfen schießt daraus noch ein Salz in kleinen Krystallen an, die entweder eine bloße Zusammenkrystallisirung, oder auch ein Doppelsalz von Chlorkalium und neutralem kohlen-sauren Kali sind. Löst man sie in kochendem Wasser auf und dunstet die Lösung langsam ab, so schießen sehr regelmäßige octaëdrische Krystalle an, die zwar nur Chlorkalium sind, das aber auf diesem Wege keine andere Krystallisation annimmt. Wenn diese Lauge nicht soviel Chlor aufgenommen hat, als sie wirklich aufnehmen kann, so enthält sie viel chlo-

richtsaures Kali, welches während des Abdampfens unter heftiger Gasentwicklung zerlegt wird, wobei ein Theil chlorsaures Kali anschießt. Dieses Gas, welches noch nicht untersucht ist, möchte wohl Sauerstoffgas sein.

Das chlorsaure Kali hat einen kühlenden, widerlichen, unangenehmen Geschmack, fast wie der Salpeter. 100 Th. Wasser lösen, nach Gay-Lussac, bei 0° Temperatur $3\frac{1}{2}$ Th., bei 15° 6 Th., bei 35° 12 Th., bei 49° 19 Th., und bei 104° (dem Kochpunkt der gesättigten Auflösung) 60 Th. dieses Salzes auf. Stößt man es stark im Mörser, so prasselt es, leuchtet und sprüht Funken. In einer Glasretorte geglüht, giebt es 39,15 Procent seines Gewichts Sauerstoffgas und läßt Chlorkalium zurück.

Reibt man es im Mörser mit Schwefel zusammen, so verpufft es, entweder theilweise, oder auf einmal; noch leichter geschieht dieß durch einen Hammerschlag auf einem Ambosse. Dieses Gemenge ist gefährlich zu machen, und darf nicht unvorsichtig aufbewahrt werden, weil man gefunden hat, daß es bisweilen ohne eine bemerkbare äußere Ursache abbrennt.

Auch Kohle verpufft damit; es muß aber dann angezündet werden. Berthollet schlug vor, dieses Salz zur Bereitung des Schießpulvers anzuwenden, auch gab es ein unglaublich wirksames Schießpulver; als man es aber zu einem größeren Versuche bereiten wollte, explodirte die Masse beim Zusammenstoßen und tödtete zwei Menschen.

Phosphor, mit ein wenig von diesem Salze in ein Papier gewickelt, verpufft bei einem Hammerschlage mit einem starken Knalle; dabei wird oft der brennende Phosphor umher geworfen, daher der Versuch an einem Orte gemacht werden muß, wo das Feuer keinen Schaden thun kann. Aehnliche Verpuffungen entstehen mit Zinnober, Schwefelkalium, Zucker, flüchtigen Oelen u. s. w., erfordern aber einen starken Schlag mit einem erwärmten Hammer. Statt dessen kann man auch diese Gemenge durch ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, oder durch Berührung mit einer, damit angefeuchteten, Glas-

röhre entzünden. Wenn man das Salz mit trockener Baumwolle stößt, so verpufft es fleckweise, und die Baumwolle entzündet sich zuweilen. Wirft man ein Gemenge dieses Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure, so bricht eine Flamme aus, ohne Explosion.

Man benutzt diese Eigenschaft des Salzes jetzt ziemlich allgemein zu einer Art Feuerzeuge. Man nimmt hierzu 30 Theile feingeriebenes chloresaures Kali, die man mit 10 Theilen geschlämmten Schwefel, 8 Theilen Zucker, 5 Theilen arabischen Gummi, und soviel Zinnober zusammenmengt, als zum Rothfärben des Gemenges erforderlich ist. Der Zucker und Gummi werden zuerst mit dem Salze zusammengerieben, dann die Masse mit Wasser zu einem Breie gemacht, und zuletzt der Schwefel zugesetzt. Die feuchte Masse wird nun gut durcharbeitet, damit Alles wohl durchmengt wird. Man darf den Schwefel nicht mit den übrigen Gemengtheilen in trockener Gestalt zusammenreiben, weil man Beispiele hat, daß dabei Explosionen entstanden sind, wodurch die Laboranten das Leben eingebüßt haben. In jenen Brei taucht man nun Schwefelhölzchen so ein, daß auf dem Schwefel eine dünne Decke davon hängen bleibt; worauf man diese Zündhölzchen trocknet. Man kann auf ihre Entzündlichkeit sich nicht eher, als nach mehrtägigem Austrocknen verlassen, weil das Gummi das Wasser lange zurückhält. Um ein solches Hölzchen zu entzünden, taucht man dessen äußerste Spitze in concentrirte Schwefelsäure, wodurch sich die Masse sogleich entzündet und den Schwefel, dieser aber das Hölzchen anbrennt. Man bedient sich zu diesem Behufe gewöhnlich kleiner Fläschchen, in welche man Amianth einlegt, der mit Schwefelsäure durchtränkt wird. Das Einlegen von Amianth hat den Zweck, daß das Schwefelhölzchen nicht zu tief in die Säure eingetaucht und das Holz nicht feucht davon werde, auch kein Tropfen Säure daran hängen bleiben und Kleider oder Hausgeräthe beschädigen könne. Das Fläschchen muß übrigens sehr gut verkorkt werden, weil die Schwefelsäure Feuchtigkeit

aus der Luft anzieht, und dann ihre zündende Kraft verliert. Man bereitet in neueren Zeiten auch eine Art Pulver davon, welches den Namen Percussionspulver erhalten hat, weil es durch einen Schlag entzündet wird, und welches man auf der Zündpfanne bei Jagdflinten gebraucht. Man hat mehrere Vorschriften zu seiner Bereitung. Die einfachste ist folgende: 10 Th. gewöhnliches Jagdpulver werden mit Wasser ausgelaugt, worauf das unaufgelöste noch nass mit $5\frac{1}{4}$ Th. chlorsaurem Kali, das zuvor zu äußerst feinem Pulver gerieben worden ist, innig vermischt wird. Man kann die Masse ganz dünn machen, weil das Salz so wenig in kaltem Wasser löslich ist, und es vermischt sich besser, wenn die Masse nicht zu steif ist. Dieses Pulver ist gefährlich zu handhaben, wenn es trocken ist. Man hat verschiedene Wege eingeschlagen, um es weniger gefährlich zu machen; man machte zuerst grobe Körner, von denen eines in die Zündpfanne gelegt und durch einen Schlag mit dem Hahne entzündet wurde; sie explodirten aber bisweilen in dem Pulverhorne. Dann machte man die Körner größer und überkleidete ein jedes mit Wachs, und endlich blieb man dabei stehen, in kleine Hütchen von Kupfer einen Tropfen der nassen Pulvermischung zu tropfen und ihn darin trocknen zu lassen. Die Flinte hat, statt der Zündpfanne, einen aufrechtstehenden Dorn, durch welchen ein Loch bis zum Pulver im Laufe geht. Auf diesen Dorn wird das Kupferhütchen beim Laden der Flinte gesetzt. Beim Losdrücken fällt der Hahn auf das Hütchen, wodurch sich das Pulver entzündet und die Flamme bis in den Lauf getrieben wird. Beim Abbrennen des Pulvers bildet sich etwas schwefelsaures Kali und Chlorgas, neben dem Chlorkalium, wodurch die Gewehre sehr schnell rosten, weshalb man nun meistens das Percussionspulver in diesen Hütchen mit knallsaurem Quecksilberoxydul vertauscht.

Oxychlorsaures Kali ist vom Grafen Stadion entdeckt worden. Man erhält es, wenn man das chlorsaure Kali schmilzt, und dann mit concentrirter Schwefelsäure übergießt, und damit bei $+ 40^{\circ}$ bis 50° so lange

destillirt, bis das Gemisch nicht mehr gelb ist. Die saure Salzmasse wird dann in kochendem Wasser aufgelöst und dem Krystallisiren überlassen. Das, was nicht krystallisirt, ist zweifach schwefelsaures Kali. Das krystallisirte Salz muß noch ein oder mehrere Male umkrystallisirt werden, um es gänzlich vom schwefelsauren Kali zu reinigen. Dieses Salz ist farblos, hat einen schwachen Geschmack nach Chlorkalium, erfordert 55 Gewichtstheile Wasser von $+ 15^{\circ}$ Wärme zu seiner Auflösung, wird aber von kochendheißem Wasser in großer Menge aufgelöst. In Alkohol ist es nicht löslich. Es verpufft schwach, wenn es mit Schwefel zusammengerieben wird. Bis zu einer Temperatur von ungefähr $+ 200^{\circ}$ erhitzt, wird es zersetzt, giebt 44 Procent seines Gewichts Sauerstoff ab, und läßt Chlorkalium zurück. Man erhält dieses Salz auch, wenn eine gesättigte Auflösung des chlorsauren Kali's durch die Platindräthe der elektrischen Säule zerlegt wird, wo es sich allmählich am $+$ Drahte ansetzt.

Chlorichtsaures Kali wird bei Bereitung des chlorsauren erhalten, wenn die Arbeit dann abgebrochen wird, sobald die Flüssigkeit das Lakmuspapier bleicht, ohne es vorher höher blau zu färben. Es hat die Eigenschaft, die Pflanzenfarben zu bleichen. Sein Geruch und Geschmack ist eigenthümlich, dem der chlorichten Säure ähnlich, so wie schweflichtsaure Salze nach schweflichter Säure schmecken. Beim Abdunsten wird dasselbe größtentheils zerlegt, entwickelt viel Gas und hinterläßt, wenn man es, nach Absonderung des sich absetzenden chlorsauren Kali's, bei $+ 40^{\circ}$ abdampft, eine Salzmasse, welche schwach detonirt, und bei der Digestion mit Alkohol diesen in eine eigene ätherartige Flüssigkeit verwandelt.

Jodsaures Kali wird auf eine der Bereitung des chlorsauren Kali's analoge Methode gewonnen. Allein vortheilhafter läßt es sich bereiten, wenn man Jod Chlorgas verschlucken läßt, und dann die daraus entstehende Verbindung mit Aetzkali sättiget, wobei das jodsaure Kali, als schwerlöslich, sich absondert und das Chlorkalium in der Flüssigkeit zurückbleibt. Das jodsaure Salz wird wie-

der in kochendem Wasser aufgelöst und dem Krystallisiren überlassen. Es schießt in kleinen Krystallen an, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt im Feuer und kommt in's Kochen, wobei es 22,59 Procent seines Gewichts Sauerstoff abgibt. Es erfordert zu seiner Zerlegung eine etwas stärkere Hitze als das chlorsaure Kali. Der Rückstand besteht aus Jodkalium. Ein Theil des Salzes erfordert 13,45 Theile Wasser von $+ 14^{\circ}$ zu seiner Auflösung; im Alkohol ist es unlöslich. In Schwefelsäure läst es sich mit Hülfe der Wärme ohne Zersetzung auflösen. Jodsaures Kali kann sich mit mehr Kali zu einem basischen, im Wasser löslichen, krystallisirenden Salze verbinden, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften noch nicht näher untersucht sind.

Kohlensaures Kali. *a)* Zweifach kohlensaures Kali wird erhalten, wenn man eine starke Solution gereinigter Pottasche mit Kohlensäure sättiget. Dieß geschieht am besten so, daß man diese Auflösung in eine flache Steingutschüssel gießt, und diese über eine in geistiger Gährung begriffene Flüssigkeit in einem Fasse stellt, wo dann das Kali die Kohlensäure einsaugt und in Krystallen anschießt. Dieß läst sich am leichtesten bei dem Branntweinbrennen bewirken, wo die gährende Masse etwas länger ungestört stehen bleibt. Wenn man das Faß geöffnet und das Gefäß mit der Lauge herausgenommen hat, wird das Flüssige davon abgossen, die Krystalle aber auf Löschpapier getrocknet.

Man kann es auch, wiewohl mit weit mehr Kosten, in einem Apparate von Glas, nach den Regeln bereiten, die ich oben über die Bereitung des kohlensauren Wassers gegeben habe.

Die mit Kohlensäure gesättigte Kalilauge setzt einen Theil der Kieselsäure ab, die dem Kali angehangen hat; doch bei weitem nicht alle, wie gewöhnlich angegeben wird. Ein anderer Theil davon wird abgesetzt, während das Salz nach gelinder Abdampfung anschießt. Die Krystalle sind ziemlich frei von Kieselsäure. Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge verliert beim Kochen wieder einen Theil ihrer Säure; sie muß daher so concentrirt wer-

den, daß sie entweder schon während der Arbeit, oder doch nach wenigem Abdampfen in einem flachen Gefäße auf einer lauwarmen Stelle krystallisirt. Am besten und regelmäsigsten erhält man das Salz krystallisirt, wenn man es auf einer trockenen Stelle der freiwilligen Verdunstung überläßt. Die erhaltenen Krystalle, welche oft mechanisch mit Kieselerde gemengt sind, müssen wieder in möglichst wenigem Wasser von $+ 50^{\circ}$ Wärme aufgelöst werden und nach dem Filtriren beim Abkühlen wieder krystallisiren.

Es schmeckt laugenartig, aber nicht scharf, reagirt schwach alkalisch, und ist in 4 Th. kaltem und in $\frac{5}{6}$ Th. kochendem Wasser löslich. Von kochendem Alkohol erfordert es 1200 Th. Es ist in der Luft nicht veränderlich. Es enthält 8,97 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem des Kali's gleich ist.

Dieses Salz darf nicht in eisernen Gefäßen aufgelöst werden, weil der Ueberschuß an Kohlensäure das Eisen, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auflöst. Die Lauge nimmt eine gelbe oder rothe Farbe an und enthält ein Doppelsalz von kohlensaurem Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, welches sich beim Eintrocknen nicht zersetzt, sondern im Wasser wieder löst. Durch Glühen oder durch Zusatz von ätzender Kalkerde, wird es zerlegt, und man erhält das Alkali wieder eisenfrei.

b) Anderthalb kohlensaures Kali erhält man, wenn eine Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange gekocht wird, als noch kohlensaures Gas mit den Wasserdämpfen entweicht. Es verliert dabei $\frac{1}{4}$ von seiner Kohlensäure, und schießt beim Erkalten der concentrirten Lauge in Krystallen an, welche an der Luft feucht werden und sich nicht in Alkohol auflösen. Man erhält dieses Salz sogleich, wenn man zu einer Auflösung von 100 Th. neutralem kohlensauren Kali 131 Th. fein geriebenes zweifach kohlensaures Kali setzt und die Flüssigkeit dann erkalten läßt. Diese Verbindungsstufe, in welcher die Kohlensäure 3 Mal den Sauerstoff der Base enthält, wurde zuerst von Berthollet 1809 entdeckt.

c) Neutrales kohlensaures Kali (*Alkali vegetabile*)

fixum, *Alkali tartari*, *Sal tartari* u. s. w. der älteren Chemiker) ist in der Pottasche enthalten, worin es mit verschiedenen fremden Salzen vermischt ist, und daraus auf folgende Art erhalten wird: Die Pottasche wird mit einem gleichen Gewichte kalten Wassers übergossen, womit sie, unter öfterem Umrühren, 24 bis 48 Stunden lang stehen gelassen wird, worauf man das Aufgelöste abseiht und eintrocknet. Es bleiben dabei die fremden Salze größtentheils zurück. Es versteht sich, daß das Unaufgelöste dann nicht mit Wasser ausgelaugt werden kann, weil sich die darin enthaltenen Salze auflösen würden. Man kann auch diese Pottasche in mehr Wasser auflösen und die filtrirte Auflösung bis zu 1,52 spec. Gew. abdampfen, wo dann die fremden Salze an einem kalten Orte anschießen, von denen die Auflösung dann mit geringerem Verluste abgegossen werden kann. Aber das auf diese Weise erhaltene Salz enthält sowohl schwefelsaures als kieselsaures Kali und Chlorkalium. — Reiner wird das kohlen saure Kali auf eine der folgenden Arten erhalten: *a*) Zweifach kohlen saures Kali in Krystallen wird in einem Platintiegel einer nicht zum Glühen reichenden Hitze ausgesetzt, bis daß mit dem Krystallwasser die Hälfte der Kohlensäure weg ist. Das Salz wird dann in Wasser aufgelöst, wobei es einen grauen Rückstand hinterläßt, der Kieselsäure ist, die durch die Erhitzung ihre Auflöslichkeit verloren hat. Glüht man das Salz, so treibt diese Kohlensäure aus, und löst sich dann mit dem Alkali auf; wird dagegen das Salz nicht erhitzt, so löst sich die mit den Krystallen abgesetzte Kieselsäure wieder im Wasser auf. Die filtrirte Auflösung wird zur Trockene abgedampft und das Salz in wohl verkorkten Glasgefäßen aufbewahrt. Zu analytischem Behufe bedient man sich vorzugsweise des auf diese Weise bereiteten Salzes. *b*) Wird zweifach weinsaures Kali (*Cremor tartari*) in Gefäßen von Eisen oder Platin bis zur Zerstörung der Weinsäure gebrannt, so bleibt ebenfalls dieses Salz zurück, aber seine Auflösung ist kalkhaltig und nicht kieselfrei. Läßt man sie einige Wochen lang in einem Glasgefäße stehen, so setzen

sich auf die innere Fläche des Glases kleine Krystalle ab, welche kohlenaurer Kalk sind. c) Werden zweifach weinsaures Kali und gereinigter Salpeter mit einander vermischt und in kleinen Antheilen nach einander in einen erhitzten Eisentiegel geworfen, so brennen sie ab, indem sich die Säuren einander zerstören, und es bleibt kohlensaures Kali zurück. Die älteren Chemiker nannten dieses Alkali *extemporaneum*. Nimmt man von beiden Salzen gleiche Theile, so erhält man den ehemals sogenannten weissen Fluß, weil die Kohle der Weinsäure vollkommen weggebrannt ist, aber es ist darin salpetrichtersaures Kali enthalten. Nimmt man 2 Th. zweifach weinsaures Kali auf 1 Th. Salpeter, so erhält man den schwarzen Fluß, weil ein Theil der Kohle von der Weinsäure unzerstört bleibt und die Salzmasse färbt, die durch Auslaugen rein erhalten wird. Den Namen Fluß hat diese Masse wegen ihrer Anwendung bei Reduction der Metalloxyde (siehe p. 672. Th. I.).

Kohlensaures Kali schmeckt scharf, aber nicht ätzend alkalisch, und wurde deshalb ehemals mildes Alkali genannt. Es hat große Verwandtschaft zum Wasser, und zerfließt an der Luft zu einer concentrirten, ölig fließenden Flüssigkeit, das *Oleum tartari per deliquium* der älteren Chemiker. Es kann krystallisirt erhalten werden, wenn die Auflösung bis zu 1,62 spec. Gewicht (in der Wärme genommen) abgedampft, darauf in ein hohes und schmales Cylinderglas gegossen und langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in langen, rhomboidalen Tafeln anschießt, welche an der Luft sogleich zu zerfließen anfangen. Die Mutterlauge, welche kalt 1,62 spec. Gew. hat, liefert bei erneuter Abdampfung noch mehr Krystalle. Das Salz ist in Alkohol unlöslich und wird bisweilen zur Entwässerung eines weniger concentrirten Spiritus angewandt. Die Krystalle enthalten 20 Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel wie der der Basis beträgt. Das eingekochte Salz ist wasserfrei. Wird es stark in einem Strome von Wassergas geblüht, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und Hy-

drat gebildet. Von Kohle wird es in heftiger Weißglühhitze in Kohlenoxydgas und Kalium u. a. m. zerlegt (s. die Darstellung des Kaliums). Seine Anwendung in der Chemie, Pharmacie und Technologie ist sehr ausgedehnt.

Oxalsaures Kali. a) Zweifach (*Sal acetosellae*). Dieses Salz findet sich in mehreren sauren Pflanzensäften, z. B. im Saft der *Oxalis acetosella*, *O. corniculata*, *Rumex acetosa*, *R. acetosella*, *Geranium acetosum* u. m. a. Man erhält es gewöhnlich aus dem Sauerklee (*Oxalis acetosella*), wenn der aus dieser Pflanze ausgepresste Saft aufgeköcht, mit Eiweiß geklärt und filtrirt, dann zur Syrupsdicke, oder bis sich ein Salzhäutchen zeigt, abgedampft wird. Das Salz schießt nach einigen Tagen in braunen Krystallen an, welche dadurch gereinigt werden, daß man sie in kochendem Wasser auflöst und filtrirt, worauf das schwerlösliche Salz beim Abkühlen wieder krystallisirt. 100 Pfund Sauerklee geben 50 Pfund Saft, und daraus erhält man nur 8 Loth reines Salz. Es wird im Großen in der Schweiz und in einigen Gegenden Deutschlands bereitet. Es hat einen scharf sauren, beinahe beißenden Geschmack. Auf glühenden Kohlen giebt es einen sauren stechenden Rauch, verkohlt aber nicht. Bei der Destillation giebt es eine saure gelbliche Flüssigkeit, aber kein Oel. Es verändert sich in der Luft nicht, und enthält 13,1 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel wie der Sauerstoff des Kali's beträgt. Dieses Salz giebt gern doppelte Verbindungen, wenn sein Ueberschuß an Säure mit einer anderen Basis gesättigt wird. Man benutzt es zum Ausmachen von Tintenflecken, in der Heilkunst aber als ein kühlendes Mittel. Es wird zuweilen mit *Cremor tartari* verfälscht, giebt aber dann beim Verbrennen Kohle. Bisweilen enthält es auch zweifach schwefelsaures Kali; dieses ist aber leichtlöslich und giebt überdiß mit Blei- oder Barytsalzen einen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag.

b) Vierfach oxalsaures Kali. Wenn man das vorhergehende Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöst und abdunstet, so wird ein Salz

Salz mit noch größerem Ueberschufs von Oxalsäure erzeugt, worin das Kali mit viermal soviel Oxalsäure, als im neutralen, verbunden ist. Es ist von Wollaston entdeckt; ein dreifach oxalsaures Kali konnte er nicht hervorbringen. Bérard hat seitdem erwiesen, daß das im Handel vorkommende saure Salz nicht selten das vierfache ist. Es ist schwerer auflöslich als das zweifache; es enthält 24,72 Th. Krystallwasser, dessen Sauerstoff 7 Mal soviel wie der Sauerstoff des Kali's beträgt.

c) Neutrales oxalsaures Kali wird durch Sättigung des vorigen mit Kali erhalten. Es krystallisirt nach der Abdampfung. Verwittert in warmer Witterung. Ist in 3 Th. kalten Wassers auflöslich.

Borsaures Kali ist ein krystallisirendes, noch wenig untersuchtes Salz. Wird Borsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kali geglüht, so entsteht, nach Arfwedson, halb borsaures Kali.

Kieselsaures Kali. Wenige chemische Verbindungen sind von einer so ausgedehnten Anwendbarkeit, als die Verbindungen der Kieselsäure mit Kali. Wird Kali im Schmelzen mit so viel Kieselsäure vereinigt, als es in einer lange fortgesetzten strengen Weißglühbitze aufzunehmen vermag, so wird Glas gebildet, eine allgemein bekannte, in Wasser und Säuren unauflösliche, durchsichtige, farblose Substanz. Im Glase, worüber ich beim kieselsauren Natron eine technische Auseinandersetzung geben werde, ist jedoch das Kali nicht allein die Basis; man wendet dazu oft Natron an, und fast alles Glas ist außerdem mit kieselsaurer Kalkerde und Thonerde, sowie bisweilen auch mit kieselsaurem Bleioxyd, vermischt. Schwerlich kann man die Glasarten als bestimmte Verbindungen betrachten; sie sind zu betrachten als festgewordene Auflösungen, worin die Bestandtheile in dem flüssigen Zustande auf mannigfaltige Weise veränderlich sein können, und im Allgemeinen hält die Kieselsäure 15 bis 18 Mal so viel Sauerstoff, als die Basis, womit sie verglast ist. — Wird Kieselsäure mit einer größeren Menge kohlen-sauren Kali's geschmolzen, so bringt sie, unter Austreibung der Koh-

lensäure, Salze hervor, welche sich in Wasser auflösen. Wird 1 Th. Kieselsäure mit 4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen und die Masse langsam erkalten gelassen, so daß man einen Theil ausgießen kann, während das Uebrige an den Wänden des Tiegels schon fest geworden ist, so erhält man kieselsaures Kali in perlmutterglänzenden Krystallen. Diese Verbindungen sind in Wasser auflöslich, und Säuren scheiden daraus die Kieselsäure theils augenblicklich ab, theils bildet sie eine erstarrende Gallert. Die älteren Chemiker nannten diese Auflösungen *Liquor silicum*. — Die Verbindungen der Kieselsäure mit Kali sind nie so studirt worden, daß man etwas über ihre möglichen verschiedenen Sättigungsgrade erfahren hätte. — Neuerlich hat Fuchs die technische Anwendung des kieselsauren Kali's durch Auffindung des von ihm sogenannten Wasserglases vermehrt. Es wird erhalten durch Zusammenschmelzung von 10 Th. kohlen-saurem Kali, 15 Th. fein gepulvertem Quarz und 1 Th. Kohle in einem Tiegel von feuerfestem Thon, bei einer 6 Stunden andauernden Hitze. Die Kohle wird zugesetzt, um die Kohlensäure zu zersetzen, welche die Kieselsäure nicht ohne Hülfe eines stärkeren und längere Zeit fortgesetzten Feuers auszutreiben vermag. Man erhält nun ein mit Blasen erfülltes und von rückständiger Kohle schwarz-graues Glas. Aus der Luft zieht es eine geringe Menge Wasser an, bekommt dabei Risse und ein mattes Ansehen. Zu dieser Veränderung sind mehrere Wochen Zeit erforderlich, wenn das Glas in Stücken ist, dagegen erfolgt sie bald, wenn es gepulvert dem Einfluß der Luft ausgesetzt wird. Versucht man, dasselbe in diesem Zustande von neuem zu schmelzen, so bläht es sich durch das Entweichen des Wassers auf. Wird das Glas, nachdem es sich mit Wasser aus der Luft verbunden hat, mit Wasser übergossen, so zieht dieses die fremden Salze aus, welche sich in der Pottasche befanden, und die im zerfallenen Zustande des Glases der Einwirkung des Wassers bloß liegen, wobei wenig oder nichts von der eigentlichen Glasmasse aufgelöst wird. Läßt man das Glaspul-

ver einige Wochen lang für sich liegen, während man es einmal des Tags umrührt, so wittern die Salze aus und lassen sich dann noch leichter wegspülen. Von kochendem Wasser wird das Glas vollkommen aufgelöst, wenn es mit 4 bis 5 Mal seines Gewichts Wasser, das man zuvor in's Kochen gebracht hat, vermischt wird, so daß man das Glaspulver, unter fortwährendem Kochen, in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umrühren zusetzt. Setzt man es auf einmal zu, so backt es zusammen und löst sich dann schwieriger auf. Das Kochen wird fortgesetzt, bis daß Alles, was aufgelöst werden kann, aufgelöst ist, wozu 3 bis 4 Stunden nöthig sind. Wenn die Flüssigkeit anfängt concentrirt zu werden, so bekommt sie eine Haut auf ihrer Oberfläche, welche sich beim Umrühren in der Flüssigkeit wieder auflöst. Diese hat nun die Consistenz von dünnem Syrup, 1,24 bis 1,25 spec. Gewicht, und erhält sich in bedeckten Gefäßen, ohne von der Luft zersetzt zu werden. In mehr verdünntem Zustande wird sie von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Die Flüssigkeit hat ein opalisirendes Ansehen, ist dickfließend und schmeckt und reagirt alkalisch. Bei einem spec. Gewicht von 1,25 enthält die Flüssigkeit 28 Procent kieselsaures Kali. Wird sie weiter abgeraucht, so wird sie zähe, so daß sie, wie geschmolzenes Glas, in Fäden gezogen werden kann. Läßt man sie in gelinder Wärme vollkommen eintrocknen, so erhärtet sie zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Masse, von muschligem und glänzendem Bruch, gerade so wie Glas, aber weniger hart; sie wird nicht von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Ihre wässrige Auflösung wird von Alkohol, so wie von Salzen, z. B. von Kochsalz, kohlen-sauren Alkalien u. a. m., gefällt, und sie hat in der Hinsicht mit verschiedenen Kalisalzen der schwächeren Metallsäuren Aehnlichkeit, welche sich nicht in einer kohlen-saures Kali enthaltenden Flüssigkeit auflösen, wenig in kaltem Wasser auflöslich sind, sich aber bei fortgesetztem Kochen in kochendem Wasser auflösen. Alkalische Erden fallen aus der Auflösung einen Theil der Kieselsäure, und

Erd- und Metallsalze fällen sie vollkommen aus; eben so Salmiak, unter Freiwerden von Ammoniak in der Flüssigkeit. Fuchs fand das trockne kieselsaure Salz zusammengesetzt aus 62 Th. Kieselsäure, 26 Th. Kali und 12 Th. Wasser. Dieß stimmt mit keinem bestimmten chemischen Verhältnisse überein und läßt voraussetzen, daß das sogenannte Wasserglas aus mehreren Sättigungsgraden von kieselsaurem Kali bestehen kann, wobei natürlich von den in Wasser löslichen Verbindungen das für technische Anwendung beste, das an Kieselsäure reichste ist. Fuchs hat gezeigt, daß die Auflösung des Wasserglases ein vortreffliches Mittel ist, Holz, Tapeten und Zeuge zu Decorationen in Wohnungen und anderen Orten schwer entzündlich und unvermögend zu machen, die Verbrennung weiter fortzupflanzen. Es ist schon zu den Theaterdecorationen in München angewandt worden. Die Zeuge, welche bemalt werden sollen, werden zuerst mit einem Gemische von Wasserglasauflösung von 1,24 spec. Gew. und einem anderen unlöslichen Körper, wie z. B. geschlämmtem Pulver von Kreide, Knochenasche, Thon, gewöhnlichem Glas oder Wasserglas, überstrichen. Bleioxydpulver giebt mit Wasserglasauflösung eine Masse, welche springt und von dem damit bestrichenen Holze abfällt, welche aber die beste Masse zum Anstreichen von Zeugen ist. Diese Anstriche erhärten nicht so, daß nicht das damit behandelte Zeug aufgerollt werden könnte, aber es kann nicht gefaltet werden, weil sonst das Glas abspringt.

Essigsaures Kali (*Terra foliata tartari*) erhält man, wenn destillirter Essig mit kohlensaurem Kali gesättigt und abgedampft wird. Die Lösung nimmt beim Abdampfen einen Ueberschuß von Alkali an, der gesättigt werden muß, und wird zugleich gelblich, was am besten durch Kochen mit gut ausgebranntem Kohlenpulver, besonders von gebrannten Knochen, weggebracht wird. Völlig farblos erhält man es nur von concentrirter Essigsäure, die mit reinem Alkali gesättigt wird. Das zur Honigdicke abgerauchte Salz schießt beim langsamen

Verdunsten in blättrigen Krystallen an. Bei schnellerer Abkühlung erstarrt es zu einem schuppigen Salze, das in der Luft feucht wird. Es ist in Alkohol auflöslich.

Wenn essigsäures Kali in vielem Wasser aufgelöst wird, verschimmelt es und zersetzt sich, bis endlich nur kohlen-saures Kali zurückbleibt. Wenn es mit arsenichter Säure destillirt wird, so erhält man in der Vorlage eine zähe, röthliche, stinkende Flüssigkeit, die in freier Luft einen dicken arsenikalischen Rauch ausstößt, zu kochen anfängt und sich endlich mit einer purpurrothen Flamme entzündet. Die Gefahr, diese Flüssigkeit zu behandeln, ist die Ursache, daß noch nicht gänzlich ausgemittelt ist, in welchem Zustande der Arsenik und die Essigsäure sich darin befinden.

Weinsaures Kali. *a*) Zweifach (saures) (*Cremor tartari*). Wenn säuerliche Weine ausgegohren haben, setzt sich am Boden und an den Wänden der Gefäße eine krystallinische Rinde an, welche man Weinstein (*Tartarus*) nennt, und die nach der Farbe des Weins roth oder graulich-gelb ist. Sie besteht aus zweifach weinsaurem Kali, und ist von weinsaurer Kalkerde, Farbstoff, Hefen und anderen Körpern verunreiniget, die sich beim Klären des Weins absetzen. Man reiniget sie dadurch, daß man sie in kochendem Wasser auflöst, und die gesättigte Lösung abkühlen läßt, wobei ein weißeres Salz anschießt. Es hat einen sauren, weniger angenehmen Geschmack, als das saure oxalsäure Kali, und enthält $4\frac{3}{4}$ Procent Wasser, welches durch Wärme nicht ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden kann. Das Wasser enthält eben soviel Sauerstoff, als das Kali des Salzes, welches mit doppelt soviel Säure als im neutralen Salze verbunden ist. Man sollte wohl auch annehmen können, daß der *Cremor tartari* ein Doppelsalz sei, in welchem Wasser und Kali die Basen bilden. Es wird in der Hitze leicht zerstört, giebt dabei einen eigenen sauren und stechenden Dampf, und läßt ein kohliges, schwammiges Kali zurück, welches sich nur schwer weiß brennen läßt. Bei der Destillation giebt der Weinstein sehr

viel kohlen-saures Gas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Oel, Essig und etwas kohlen-saures Ammoniak. Die saure Flüssigkeit, welche man dabei erhält, wird in den Apotheken unter der Benennung der brenzlichen Weinsäure benutzt. — Dieses Salz ist schwerlöslich und erfordert 95 Th. kaltes und 15 Th. kochendes Wasser. Es kann durch stärkere Säuren nicht völlig zersetzt werden; es schlägt sich vielmehr aus allen Kalisalzen nieder, wenn diesen Weinsäure in Ueberschusse zugesetzt wird. Man scheidet auf diese Weise oft die Kalisalze von den Natronsalzen, nur muß man dabei nicht außer Acht lassen, daß es auch ein zweifach weinsäures Natron giebt, welches nur 9 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung bedarf. Der im Handel vorkommende *Cremor tartari* enthält zugleich veränderliche Mengen von weinsaurer Kalkerde. Bucholz fand 14,3 Procent darin. Vauquelin verglich mehrere Sorten mit einander und fand einen veränderlichen Gehalt von 5 bis 7 Procent. Dieses Salz scheidet sich bei der Sättigung des Salzes mit Kali nicht völlig aus. Der *Cremor tartari* kommt oft mit Sand, Thon u. dgl. m. verfälscht vor, was sich aber leicht entdecken läßt, wenn man ihn in einer warmen alkalischen Lauge auflöst, wo diese Körper ungelöst zurückbleiben.

b) Neutrales weinsäures Kali (*Tartarus tartarisatus*) erhält man, wenn man das saure Salz vollkommen mit Kali sättiget. Es ist schwer zum Krystallisiren zu bringen; die Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, werden aber an der Luft feucht. Man raucht das Salz gewöhnlich bis zur Trockne ab. Es läßt sich in 4 Th. kalten, und beinahe in allen Verhältnissen kochenden Wassers auflösen. Von kochendem Alkohol braucht es zu seiner Auflösung 240 Th.

Weinsäure, Borsäure und Kali bilden zusammen ein eigenes Doppelsalz, welches den Namen *Cremor tartari solubilis* erhalten hat. Der französische *Codex medicamentarius* schreibt 5 Theile *Cremor tartari* gegen 1 Theil Borsäure vor, nach Vogel aber werden 4 Theile *Cremor tartari* mit 1 Theil Borsäure ge-

menget und mit kochendem Wasser übergossen, das Gemenge löst sich dann nach einer Weile auf, und man erhält ein saures Salz, welches sich nicht zur Krystallisation bringen läßt. Wenn dieses Salz in der Luft getrocknet wird, so erhält man ein Salzpulver, welches nur $4\frac{1}{2}$ Theil statt der angewandten 5 Theile wiegt, weil die Borsäure ihr Wasser fahren läßt, auch bei ihrer Vereinigung mit der überschüssigen Weinsäure im *Cre-mor tartari* zugleich das Wasser aus diesem austreibt, welches mit jenem zusammen $\frac{3}{2}$ Gewichtstheil ausmacht. Wenn man die Lösung des Salzes bis zur starken Concentrirung abdampft, und dann kochend ausgießt, so erstarrt sie zu einer durchsichtigen Masse, die an der Luft nicht feucht wird und 34 Procent Wasser enthält, welches aber leicht daraus verdunstet. Es schmeckt und reagirt stark sauer. Es löst sich in $\frac{3}{4}$ kaltem und in $\frac{1}{4}$ seines Gewichts kochendem Wasser. Von den stärkeren Säuren wird es eben so wenig, als vom Alkohol zerlegt. Neutrales weinsaures Kali bringt damit borsaures Kali und zweifach weinsaures Kali hervor. Nach dem Brennen hinterläßt es basisch borsaures Kali, welches mit kohlen-saurem Kali gemengt ist. Es ist lange räthselhaft gewesen, wie die Zusammensetzung dieses Salzes zu betrachten sei. Dafs in einem Salze, dessen Basis schon mit einer Säure übersättigt ist, eine andere schwächere Säure die Base mit der stärkeren sollte theilen können, scheint nicht wahrscheinlich, obgleich es diese Ansicht war, die sich zuerst darbot; aber wir haben seitdem gefunden, dafs die Borsäure, gleich vielen der schwächeren Metallsäuren, die Eigenschaft hat, sich, als Salzbasis, mit stärkeren Säuren zu verbinden, woraus folglich hervorgeht, dafs dieses Salz ein Doppelsalz von weinsaurem Kali mit weinsaurer Borsäure ist. Nach einer Analyse von Soubeiran würde dieses Salz so zusammengesetzt sein, dafs das Kali und die Borsäure darin gleiche Quantitäten von Sauerstoff enthalten. Dieß stimmt jedoch nicht mit den zur Bereitung des Salzes angewandten Mengen überein. Es ist wahrscheinlich, dafs zweifach weinsaures Kali sich mit Borsäure

in mehreren Verhältnissen verbinden kann, und daß der Sauerstoff der Borsäure eben so viel, doppelt oder 3 Mal so viel, wie der Sauerstoff des Kali's betragen kann, weil sonst nicht so ungleiche Proportionen zur Bereitung des Salzes vorgeschrieben werden könnten; denn man findet bis zu 8 Th. Weinstein auf 1 Th. Borsäure vorgeschrieben. Diefs Salz wird in der Medicin angewandt.

Brenzlichweinsaures Kali bildet blättrige Krystalle, nimmt keinen Ueberschuß von Säure auf, und ist in Alkohol löslich.

Citronsaures Kali zerfließt an der Luft. Es macht gewöhnlich den Hauptbestandtheil eines Heilmittels, der *Mixtura salina*, aus.

Aepfelsaures Kali. *a)* Neutrales, bildet eine zerfließende Salzmasse. *b)* Saures, giebt luftbeständige Krystalle, die in Alkohol nicht auflöslich sind.

Brenzlichäpfelsaures Kali giebt Farrenkraut ähnliche Krystalle, die an der Luft gelinde feucht werden.

Benzoësaures Kali wird in der Luft feucht, löst sich sowohl im Alkohol, als im Wasser, und hat einen scharfen salzichten Geschmack.

Galläpfelsaures Kali giebt ein krystallisirendes Salz, welches übrigens noch nicht weiter untersucht ist.

Schleimsaures Kali ist im Wasser schwer löslich, indem es 8 Th. kochendes Wasser zu seiner völligen Auflösung erfordert, wobei nach dem Erkalten der größte Theil davon wieder in Gestalt eines feinkörnigen Krystallpulvers anschießt.

Brenzlichschleimsaures Kali krystallisirt schwierig; eine concentrirte Auflösung gesehet beim Erkalten zu einer körnigen Masse, die an der Luft feucht wird, und sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich ist.

Bernsteinsaures Kali verwittert in der Wärme auf der Oberfläche, wird aber in kalter Luft feucht und knistert auf glühenden Kohlen.

Honigsteinsaures Kali krystallisirt in langen Nadeln und ist gewöhnlich sauer.

Ameisensaures Kali gleicht dem essigsauren, wird

aber nicht so leicht feucht. Bei der Bereitung wird es so lange eingekocht, bis es nicht mehr raucht. Es wird nach dem Erkalten fest.

Cyansaures Kali wird, nach Wöhler, erhalten, indem gleiche Theile von Wasser befreiten Cyaneisenkaliums und Mangansuperoxyd genau mit einander gemengt und zum schwachen Glühen erhitzt werden. Liebig häuft das Gemenge in einen Kegel auf, dessen Spitze er anzündet, worauf er langsam bis durch die ganze Masse zu verglimmen fortfährt, und auch auf diese Weise wird dieses Salz gebildet. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben und mit Weingeist von 0,86 gekocht, der das Salz auszieht, welches beim Erkalten anschießt. Der Weingeist, aus welchem es auskrystallisirt ist, wird auf's Neue mit der geglübten Masse gekocht, und dieß wird so oft wiederholt, als er noch Krystalle absetzt. Das Salz wird sowohl von Wasser als Säuren zersetzt, wobei sich die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt, aus Gründen, die ich schon bei der Cyansäure Th. I. p. 596. anführte. Dieses Salz krystallisirt in, dem chlor-sauren Kali ähnlichen Blättchen, schmeckt wie Salpeter, hält kein Wasser, und läßt sich in der Glühhitze in vor Luft und Feuchtigkeit verwahrten Gefäßen schmelzen. Wird es mit Kalium zusammengeschmolzen, so verwandelt es sich ganz ruhig in ein Gemenge von Kali und Cyankalium, und schmilzt man es mit Schwefel zusammen, so erhält man ein Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali.

Selensaures Kali. *a*) Das neutrale Salz ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäßes ab. Es schießt während des Erkalten der Flüssigkeit nicht an, sondern es muß fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer

fließt es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiß im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich. *b)* Zweifach selensaures Kali schießt nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daß sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab. *c)* Vierfach selensaures Kali ist nicht zum Anschiefen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfließt es sehr schnell.

Arseniksaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfliessende Salzmasse. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn arsenichte Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die arsenichte Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik. Man erhält zweifach arseniksaures Kali, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, daß ein darin getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man große und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratocäeder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unveränderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arsenichter Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität

Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem in der Base wie 2 : 1 verhält.

Arsenichtsaurer Kali wird erhalten, wenn arsenichte Säure bis zur Sättigung mit kaustischem Kali digerirt wird. Es kann nicht angeschossen erhalten werden, und trocknet zu einer Salzmasse ein.

Chromsaurer Kali kann sowohl neutral als sauer erhalten werden. Ersteres ist citrongelb. Beim Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an; bei langsamer Abdampfung schießt es in Krystallen an; es hat große Neigung zum Effloresciren, und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so starke färbende Kraft, daß es, nach Thomsons Versuchen, 40,900 Mal seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20 Mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieser eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24 Stunden im Munde zurückbleibt. Es löst sich in kochendheißem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Th. Wasser, von $+ 15^{\circ}$ Temperatur, lösen $48\frac{1}{2}$ davon auf; durch diese große Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es schmilzt sehr schwer bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist. Zweifach chromsaurer Kali hat eine tiefe, feuerrothe Farbe. Es schmeckt metallisch und bitter. Wasser von $+ 15^{\circ}$ löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, aber es wird nicht von Alkohol aufgelöst. Im Glühen schmilzt es zur durchsichtigen, rothen Masse, die beim Erkalten orange-gelb und halb durchsichtig wird. Es detonirt schwach mit brennbaren Körpern.

Molybdänsaurer Kali ist in Wasser leicht löslich, und schießt in luftbeständigen Krystallen an. Es hat einen

metallischen, zusammenziehenden Geschmack. Säuren fällen daraus ein saures Salz, welches in 4 Th. kochenden Wassers auflöslich, leicht schmelzbar, und nach dem Erkalten gelb ist. Wird Chlor in eine concentrirte Auflösung von molybdänsaurem Kali geleitet, so wird, unter Bildung von chlorichtsaurm Kali, ein weißes Salzpulver gefällt, welches ein zweifach molybdänsaures Kali zu sein scheint. Es wird von kaltem Wasser sehr schwer, aber von kochendem augenblicklich aufgelöst. Beim Erkalten setzt die Auflösung ein Salz mit einem noch größeren Säure-Ueberschuß ab, das nicht von kochendem Wasser aufgelöst wird.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Kali-Auflösung auflöst; es wird beim Abdampfen als ein weißes Pulver, oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20 Mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack, und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es anfangs für die reine Säure an.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit 6 Th. seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf, und ein saures Salz bleibt unauflöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farblos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läßt, so gesteht sie zur weißen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fort-

gesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiß wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist zweifach antimonsaures Kali. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Th. Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmacopoe schreibt vor, daß die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Diefß darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der größte Theil sich beim Waschen auflösen würde.

Antimonichtsaures Kali wird erhalten, indem man antimonichte Säure mit überschüssigem kaustischen oder kohlenauren Kali schmilzt, die erhaltene Masse mit Wasser übergießt, das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser auswäscht, und sie dann mit Wasser kocht. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, daß ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern zur gelblichen Salzmasse eintrocknet, die in Wasser sich wieder auflösen läßt, und zu-

gleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von überschüssiger Säure zersetzt wird.

Antimonoxyd-Kali ist ein körniges, in Wasser schwer lösliches Salz, dessen ich schon beim Antimonoxyd erwähnte.

Tellursaures Kali löst sich in Wasser nur schwer auf, wird im Kochen leichter aufgelöst, und schlägt sich beim Erkalten als ein weißes Pulver, ohne deutliche Zeichen zur Krystallisation, nieder. Schmilzt man Salpeter mit Telluroxyd zusammen, so wird die Salpetersäure ausgetrieben, und man erhält eine emallweißse Masse, die sich in kaltem Wasser nur schwer auflöst. In kochendem Wasser aufgelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, giebt es einen weißen Niederschlag, der auf Lackmuspapier wie Säure reagirt und in der Destillation Wasser giebt. Es ist saures tellursaures Kali. Sowohl das saure als das neutrale Salz wird mit Kohle sehr leicht in einer geringen Hitze zu Tellurkalium reducirt.

Tantalsaures Kali erhält man, wenn Tantalsäure mit kohlen saurem Kali geschmolzen, die Masse darauf zu Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlen saure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsäure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Mal mit ein wenig kaltem Wasser ab gespült, wonach es in kochend heißem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen.

Titansaures Kali wird erhalten, wenn fein gepulvertes kohlen saures Kali mit Titansäure vermischt und im Platintiegel so lange geschmolzen wird, als noch Gasentwicklung statt findet. War das Kalisalz im Ueberschuß,

so findet man nach dem Erkalten zwei getrennte Lagen, von welchen die obere kohlen-saures, und die untere titan-saures Kali ist. Es wird von Wasser zersetzt. Siehe das Weitere bei Titansäure, Th. II. p. 137.

Uranoxydkali erhält man, wenn ein Uranoxydsalz mit kaustischem Kali im Ueberschuß gefällt wird. Es ist ein gelbes Pulver, das in der Glühhitze Krystallwasser verliert und gelbroth wird. Es entsteht auch, wenn Uranoxyd mit kohlen-saurem Kali geschmolzen und der Ueberschuß des letztern dann mit Wasser ausgelaugt wird.

Mangansaures Kali (*Chamäleon minerale* der älteren Chemiker) erhält man, wenn gleiche Theile Manganoxyd und Kalihydrat genau gemengt, und dann eine Zeit lang bei Zutritt der Luft in gelindem Glühen erhalten wird, damit das Mangan sich zu oxydiren Gelegenheit hat, man löst es nach dem Abkühlen in sehr wenig Wasser auf, gießt die klare rothe Auflösung ab, die nicht durch Papier filtrirt werden darf, und dampft sie sogleich ab, bis sie kleine Krystallnadeln zu zeigen anfängt, wenn sie an einen warmen Ort zum Krystallisiren gestellt wird, wobei man dunkelpurpurfarbige, 6 bis 8 Linien lange, nadelförmige Krystalle erhält. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und kann in trockener Gestalt aufbewahrt werden. Es hat einen anfangs süßen, aber später zusammenziehenden Geschmack, wird mit einer ausgezeichnet schönen purpurrothen Farbe aufgelöst, die, nach ungleichem Zusatze von Wasser, bis in's Ponceaurothe übergehen kann. Es gleicht dem Carmin an Schönheit und Höhe der Farbe. Eine geringe Menge davon giebt selbst sehr vielem Wasser eine starke rothe Farbe. Wenn man zur Bereitung dieses Salzes mehr Alkali nimmt, so erhält man eine grüne Auflösung; dasselbe geschieht auch, wenn man eine etwas concentrirte Auflösung des rothen Salzes mit einer ziemlichen Menge einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat versetzt. Die Farbe geht durch Dunkelviolett, Indigblau und reines Blau in's Grüne über. Die grüne Verbindung reagirt immer alkalisch und ist also ein basisches Salz, da das rothe neutral ist. Setzt man das Kalihydrat

mit Wasser verdünnt zu, so geschieht keine Veränderung der Farbe, ehe man sie zu schütteln anfängt; dann aber geht sie durch dieselben Nuancen in's Grüne über. Bereitet man ein Chamäleon aus 3 Th. Kalihydrat und 1 Th. Manganoxyd, so bekommt man eine grüne Auflösung, die, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, eine rothe Farbe annimmt. Sie bleibt nach dem Abkühlen roth, aber wenn sie dann geschüttelt wird, so geht es in's Grüne über. Chevillot und Edwards, welche diese Erscheinungen zuerst beobachteten, erklären dieses auf die Art, daß das Verdünnen mit Wasser, so wie das Erwärmen, das freie Kali als Hydrat in der Flüssigkeit, und also nur mit dem neutralen Salze gemischt, zu behalten streben; aber daß, wenn das Kali concentrirt ist, oder mit der Auflösung des neutralen Salzes geschüttelt wird, ein Theil davon sein Wasser abgiebt, um sich mit dem neutralen Salze zur grünen basischen Verbindung zu verbinden. Aus derselben Ursache färbt sich auch die grüne Auflösung roth, wenn eine Säure, die den Ueberschuß von Kali wegnimmt, zugesetzt wird. Werden Krystalle dieses rothen Salzes in einem Destillationsapparate erhitzt, so geben sie Sauerstoffgas ab, und man erhält eine schwarze Masse, aus welcher Wasser das grüne Salz auszieht und das Manganoxyd unauflöslich zurückläßt. Das mangansaurer Kali wird von brennbaren Körpern mit größter Leichtigkeit zersetzt; diese reduciren die Mangansäure zum Oxyd oder Oxydul, und das mangansaurer Kali ist in dieser Hinsicht den salpetersauren oder chlorsauren Salzen ähnlich. Mangansaurer Kali allein giebt schon bei $+ 230$ bis 235° , unter einer Art von Zerknistern, Sauerstoffgas. In Wasserstoffgas erhitzt, wird es leicht zersetzt, und schon bei $+ 160^{\circ}$ ist die Zersetzung vollkommen und giebt ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul. Wird es im Gas schnell erhitzt, so geschieht die Zersetzung unter Lichterscheinung. Phosphor verpufft damit bei $+ 70^{\circ}$ gewaltsam, auch durch bloßes Zusammenreiben in einem Mörser. Schwefel, mit gleichen Theilen mangansaurer Kali gemengt, explodirt bei $+ 177^{\circ}$ mit Flamme. Durch Reiben mit Schwefel ent-

ent-

entstehen partielle und kleinere Verpuffungen. Kohle, Arsenik und Antimon verbrennen nur bei dem Erhitzen. Auf dem nassen Wege werden diese Salze von allen organischen Stoffen, von Papier, wodurch man es zu filtriren versucht, von Extraktivstoff im Wasser, von Pflanzensäuren und vom Staube in der Luft, zersetzt; so daß eine Auflösung, in einem offenen Gefäße an der Luft gelassen, nach einiger Zeit ihre Farbe verliert und ein gelbes Präcipitat niederschlägt, welches Manganoxydoxydul zu sein scheint. Diese Veränderung geschieht nicht, wenn die Auflösung von organischen Stoffen frei ist und in reinen, mit gläsernen Pfropfen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Die unedlen Metalle, sogar Quecksilber, zerlegen die Mangansäure, das Alkali wird frei und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Wenn mangansaures Kali in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bekommt man, ohne Entwicklung von Sauerstoffgas, und ohne daß sich etwas niederschlägt, eine dunkelolivengrüne Auflösung. Durch Verdünnung mit kleinen Portionen nach einander zugesetzten Wassers geht sie in's Hellgelbe, dann zum Feuerrothen, Schönrothen, Scharlachrothen und endlich, durch Zusatz von viel Wasser, zum Purpurrothen, der natürlichen Farbe des Salzes, über. In concentrirter Salpetersäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Concentrirte Phosphorsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Verdünnung roth wird, nur langsam auf. Diese Auflösungen in Säuren sind von keiner Dauer, sie fangen bald an Sauerstoff zu entwickeln, wenn sie concentrirt sind, und man bekommt endlich ein Salz von Kali und Manganoxyd. Eine Auflösung des Salzes in Salpetersäure, die mit 3 Mal ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, braucht einen Monat, ehe alle Entwicklung von Sauerstoffgas beendigt ist.

B. Haloïdsalze von Kalium.

Chlorkalium (salzsaures Kali, *Sal digestivum Syl-vii*) wird als Nebenproduct erhalten bei verschiedenen

II.

33

chemischen und pharmaceutischen Operationen, besonders bei der Salpeter-Raffination, wobei das, gewöhnlich Kochsalz genannte, während der Abdampfung anschließende Salz größtentheils aus diesem Salze besteht. Es ist dem Kochsalze ähnlich, dessen Geschmack und Krystallform es hat; es ist aber im Wasser leichter auflöslich, erzeugt mehr Kälte bei seiner Auflösung, und wird deshalb von denen gesucht, welche Crème von Eis machen. Wird 1 Th. fein gepulvertes Chlorkalium in 4 Th. Wassers in einem Gefäße von dünnem Glas, das auf einem die Wärme schlecht leitenden Körper steht, aufgelöst, so fällt, während sich das Salz beim Umrühren auflöst, die Temperatur um $11^{\circ},4$, während dagegen bei der Auflösung des Kochsalzes, unter gleichen Umständen, die Temperatur um nicht mehr als $1^{\circ},9$ fällt. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 29,2 Th. Chlorkalium auf, und auf jeden Thermometergrad, welchen das Wasser darüber hat, werden 0,2738 Th. mehr aufgelöst. Es wird auch von Alkohol aufgelöst. Das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei brauner Glühhitze, und verflüchtigt sich, und verraucht allmählich in offenen Gefäßen.

Jodkalium. a) Kaliumjodür erhält man, wenn so viel Jod in kaustischem Kali aufgelöst wird, bis das sich die Flüssigkeit zu färben anfängt. Hierauf wird sie abgedampft, bis das jodsaurer Kali anschießt, welches man abscheidet, worauf man die das Jodkalium enthaltende Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft und die Salzmasse schmilzt, um das möglicherweise darin eingemengte jodsaurer Kali zu zerstören. Das zuerst erhaltene jodsaurer Kali kann auf gleiche Weise in Jodkalium verwandelt werden. Man kann auch die Salzmasse abdampfen und schmelzen, ohne das letztere Salz zuvor davon zu trennen; aber die Masse kocht und spritzt dann beim Schmelzen, wodurch leicht etwas verloren geht. Das geschmolzene Jodkalium ist krystallinisch und perlmutterglänzend, und in sehr starker Hitze flüchtig; es ist in Wasser leicht auflöslich und wird an der Luft feucht. Durch Erkältung einer stark concentrirten Auflösung kann es in rechtwink-

ligen, vierseitigen Prismen angeschossen erhalten werden, welche kein Krystallwasser enthalten. Man hat neuerlich angefangen, dieses Salz in der Medicin zu benutzen. Man hat mehrere Arten zu seiner ökonomischen Bereitung vorgeschlagen, worunter ich die angeführte Bereitungsart für die beste halte. Baup schlägt vor, Jod mit Wasser und Eisenfeilspähnen im Ueberschuß zu vermischen, wodurch eine Auflösung von Eisenjodür erhalten wird, die man durch kohlenaures Kali zersetzt, filtrirt und abdampft. Aber bei dieser Operation, welche außerdem schwer so zu bewerkstelligen ist, daß man nicht einen Ueberschuß von Kali erhält, läuft man Gefahr, beim Filtriren, Auswaschen und durch die höhere Oxydation des Eisens, wobei es Jod mit sich niederschlägt, größeren Verlust zu haben, als durch das Spritzen bei Zersetzung des jodsauren Salzes.

b) Kaliumjodid wird, nach Baup, erhalten, wenn das Jodür in Wasser aufgelöst und mit Jod im Ueberschuß macerirt wird, so lange als sich noch etwas auflöst. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, um so langsamer geht die Sättigung vor sich, wird aber doch immer endlich erreicht. Das Kalium nimmt darin noch einmal so viel Jod auf und die Flüssigkeit wird dunkelbraun. Diese Verbindung entspricht einer Oxydationsstufe, welche das Kalium nicht hat. Wird das Salz durch eine Säure zersetzt, so bildet sich ein Kalisalz und diejenige Jodwasserstoffsäure, welche aus gleichen Volumen Jod und Wasserstoff besteht, oder die braune Hydriodsäure. Das Kaliumjodid ist in fester Form unbekannt.

c) Kaliumsuperjodid erhält man, ebenfalls nach Baup, wenn das Jodür in einem gleichen Gewichte Wassers aufgelöst und mit mehr Jod, als es aufzulösen vermag, macerirt wird. Die Auflösung ist schwarz oder schwarzblau, in Refraction an dünnen Rändern dunkelroth, aber in Reflection fast metallglänzend. Die Flüssigkeit läßt sich mit $1\frac{1}{2}$ Mal vom Gewichte des Jodürs Wasser ohne Zersetzung vermischen, wird sie aber darüber verdünnt, so scheidet sich Jod in krystallinischen Blättern aus, während Jodid in der Auflösung zurückbleibt. Das

Superjodid ist so zusammengesetzt, daß wenn das Kalium auf Kosten des Wassers zu Superoxyd oxydirt wird, farblose Jodwasserstoffsäure entsteht.

Fluorkalium (flußsaurer Kali). *a*) Neutrales. Dieses Salz erhält man am besten, wenn Fluorwasserstoffsäure fast, aber nicht vollkommen, mit kohlensaurem Kali gesättigt, das Salz dann zur Trockenheit abgedampft und zur Verjagung der überschüssigen Säure geglüht wird. Es hat einen scharfen Salzgeschmack, reagirt alkalisch und zerfließt an der Luft. In Wasser aufgelöst, ist es schwierig zum Krystallisiren zu bringen; man erhält eine concentrirte Flüssigkeit, die sich in der Wärme flüssig erhält und die beim Abkühlen erhärtet. Wird das Salz auf sehr flachen Gefäßen bei einer Temperatur von $+ 35^{\circ}$ bis 40° abgedampft, so kann man Krystalle erhalten, die dann Würfel oder rechtwinklige, vierseitige Prismen mit einem Diagonalkreuz am Ende bilden, welches bisweilen in eine trichterartige Vertiefung, wie bei dem Kochsalz, übergeht; aber diese Krystalle werden an der Luft so schnell feucht, daß man sie kaum untersuchen kann. Wird das Salz auf Glas abgedampft, oder seine Auflösung darin aufbewahrt, so wird dieses angegriffen und seine Oberfläche wird matt. Wird eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit so viel Essigsäure vermischt, daß sie nicht mehr alkalisch reagirt, und das Salz dann, bei sehr gelinder Wärme, zur Trockne abgedampft, so bekommt man ein Salz, das sich in concentrirter Auflösung neutral erhält, welches aber, bei Verdünnung der Auflösung mit viel Wasser, sauer wird und freie Essigsäure enthält. Bei der Destillation giebt es auch Essigsäure und läßt Fluorkalium zurück. Fluorkalium löst im Schmelzen Kieselsäure auf, ohne zersetzt zu werden, und man erhält eine klare geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten emailweiß wird. Wasser zieht daraus das Salz mit Hinterlassung der Kieselsäure aus, und die geschmolzene Masse zerfließt an der Luft. Fluorkalium bildet kein basisches Salz.

b) Saures Fluorkalium (saurer flußsaurer Kali) wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz mit Fluor-

wasserstoffsäure versetzt und in Platingefäßen zur Krystallisation abgedampft wird. Die Masse bildet beim Erkalten am häufigsten einen festen, zusammenhängenden Körper, der aus breiten, in allen Richtungen sich kreuzenden Blättern besteht, die trapezoidale Zwischenräume lassen, worin die Mutterlauge so eingeschlossen ist, daß der Klumpen herausgenommen werden kann, ohne daß die Flüssigkeit abfließt. Wird die Auflösung auf einem flachen Gefäße der freiwilligen Verdampfung überlassen, so schießt das Salz in rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln an; ist die Flüssigkeit tiefer und geht die Verdampfung langsam, so erhält man das Salz in Würfeln. Es ist in einer, freie Fluorwasserstoffsäure haltenden Flüssigkeit sehr schwer auflöslich, löst sich aber sehr leicht in reinem Wasser auf. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt in Dampfform entweichende Fluorwasserstoffsäure und hinterläßt Fluorkalium. Bei anfangendem Glühen ist die Zersetzung vollendet. Das Salz ist so zusammengesetzt, daß das Fluorkalium und die Fluorwasserstoffsäure gleichviel Fluor enthalten. Es enthält kein Krystallwasser; wird es aber mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, so giebt es 11,6 Procent Wasser, welches vom Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Bleioxyds herrührt.

Borfluorkalium (flußsaures Borkali) entsteht, wenn Borfluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Fluorkalium oder von irgend einem anderen neutralen Kalisalze getropft wird. Das Salz setzt sich in Gestalt eines durchsichtigen, gallertartigen Niederschlages ab, welcher, bei Verdünnung der Flüssigkeit und bei Zusatz der Säure im Ueberschuß, im auffallenden Lichte mit Regenbogenfarben spielt. Wird es auf's Filtrum genommen, so verliert es seine Durchsichtigkeit, und giebt dann, beim Daraufdrücken in noch feuchtem Zustande, einen Laut, wie beim Drücken von Stärke. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes, feines Mehl. Es hat einen schwachen, bitteren, aber nicht im Geringsten sauren Geschmack, und röthet nicht das Lackmuspapier. 100 Th. kaltes Wasser lösen 1,42 Th. davon auf; von kochendem Wasser aber

wird es in weit größerer Menge aufgelöst, und beim Erkalten setzt die Auflösung kleine, glänzende Krystalle ab, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist auch in geringer Menge in Alkohol auflöslich, woraus es beim Erkalten anschießt. Wird dieses Salz erhitzt, so schmilzt es kurz vor dem Glühen, geräth dann in's Kochen und stößt Fluorborgas aus, welches sich, wenn das Salz nicht vollkommen wasserfrei war, auf die kälteren Wände in feinen, einem Sublimate völlig ähnlichen, Tröpfchen condensirt. Zur vollständigen Zersetzung erfordert es eine lange anhaltende und strenge Hitze, und hinterläßt endlich Fluorkalium. Wird es in einem Platintiegel geglüht, so setzt sich um den Rand des Deckels herum geschmolzene Borsäure an, aus dem Fluorborgase durch das Wasser der Luft oder der Flamme da niedergeschlagen, wo jenes hervordringt. Wird das Salz im Glühen unvollständig zersetzt, so bleibt der unzersetzte Theil, beim Uebergießen mit Wasser, unaufgelöst zurück. Von Schwefelsäure wird dieses Salz schwierig und erst mit Hülfe der Wärme zersetzt; es entwickelt sich zuerst Fluorborgas und hierauf destillirt ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und liquider Borfluorwasserstoffsäure über. Von Salzbasen wird dieses Salz nicht zersetzt. Von kaustischem Ammoniak wird es nicht mehr als von dem in ihm enthaltenen Wasser aufgelöst, und kocht man dieses Gemenge, so krystallisirt das Kalisalz beim Erkalten unverändert heraus. Würde dieses Salz mit Kieselfluorkalium, welchem es sehr ähnlich ist, verunreinigt vorkommen, so können sie dadurch von einander getrennt werden, daß das Ammoniak das letztere zersetzt. Im Kochen wird es von kohlensaurem Kali und Natron, ohne daß Kohlensäure entwickelt wird, aufgelöst, und aus einer kochend gemachten Auflösung in kaustischem Kali schießt es unverändert an. Diese starke Verwandtschaft erklärt die paradoxe Erscheinung, daß wenn man Borsäure zu einer Auflösung von saurem Fluorkalium mischt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt; es wird Borfluorkalium gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dabei ein Antheil Fluorkalium, welches die Reaction bewirkt. In diesem Salze, so

wie in allen Borfluormetallen, ist das Fluormetall (Fluorkalium) mit einer Quantität Fluorbor verbunden, welche die dreifache Menge Fluor enthält.

Kieselfluorkalium (flußsaures Kieselkali) entsteht, wenn Kieselfluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Fluorkalium oder irgend eines Kalisalzes getropft wird. Es schlägt sich dann nieder, ohne daß man anfangs eine Trübung in der Flüssigkeit bemerkt, zumal wenn sie verdünnt ist, sie fängt aber an, mit Regenbogenfarben zu spielen, die, besonders im unmittelbaren Sonnenlichte, recht schön sind. Allmählich setzt sich der Niederschlag zu Boden und bildet eine halbdurchsichtige Lage, worin sich das Farbenspiel concentrirt. Wird er auf's Filtrum genommen, gewaschen und getrocknet, so verliert er sein gallertartiges Ansehen, und verwandelt sich in ein feines, weißes und zart anzuführendes Pulver. In Wasser ist dieses Salz schwer auflöslich, in kochendem etwas leichter als in kaltem, und wenn eine gesättigte Auflösung abgedampft wird, so schießt es in kleinen Krystallen an, denen von Borfluorkalium ähnlich, aber gewöhnlich noch kleiner als diese. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Das Salz schmilzt bei anfangendem Glühen, geräth dann in's Kochen und entwickelt Fluorkieselgas, wobei es immer schwerflüssiger wird, bis endlich Fluorkalium zurückbleibt. In offenen Gefäßen beginnt die Gasentwicklung, ehe das Salz schmilzt. Zur vollständigen Zersetzung erfordert es eine lange anhaltende Glühhitze, jedoch weniger lang als beim vorhergehenden Salze. Das Gefäß, worin man das Glühen vornimmt, bedeckt sich rund herum mit, sich sehr fest ansetzender Kieselsäure, die aus dem Fluorkieselgase durch die Feuchtigkeit der Luft gefällt wird. Kieselfluorkalium wird bei gewöhnlicher Temperatur weder von kaustischem noch kohlen-saurem Kali verändert; wird es aber damit gekocht, so löst es sich auf, und beim Erkalten der Auflösung scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab, und das Salz hat sich in Fluorkalium verwandelt. Mit einem Ueberschuß von Kali giebt es kein basisches Salz.

Molybdänfluorkalium (flußsaurer Molybdänkali) erhält man durch Vermischung von Fluormolybdän mit einer warmen Auflösung von Fluorkalium. Nach einer Weile schießt die Verbindung in farblosen, glänzenden, schuppigen, der Borsäure ähnlichen, Krystallen an. Diese Krystalle verändern sich nicht in der Luft, lösen sich in kochendem Wasser auf, und setzen sich daraus beim Erkalten wieder ab. Bei $+ 50^{\circ}$ bis 60° verliert es Krystallwasser, das 6,03 Procent seines Gewichts beträgt, und die Farbe des Salzes wird graugelb. Es kann bei einer höheren Temperatur ohne Zersetzung geschmolzen werden und wird dann gelbbraun. Dieses Salz ist zusammengesetzt aus molybdänsaurem Kali, verbunden mit einer Quantität Molybdänfluorkalium in dem Verhältnisse, daß beide Salze gleiche Mengen Kalium und Molybdän enthalten. Das Molybdänfluorkalium dagegen ist so zusammengesetzt, daß das Fluormolybdän (das Molybdänsuperfluorid) 3 Mal so viel Fluor als das Fluorkalium enthält. Der Sauerstoff des Krystallwassers ist 2 Mal der des Kali's.

Wolframfluorkalium (flußsaurer Wolframkali) erhält man auf eine dem vorigen analoge Weise, dem es dem Ansehen nach so sehr gleicht, daß man sie nicht von einander unterscheiden kann. Bei einer, $+ 100^{\circ}$ etwas übersteigenden Temperatur verwittert es und verliert sein Krystallwasser, das 4,58 Procent beträgt, indem es zu einem feinen Staub zerfällt. Das wasserfreie Salz kann dann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Die Farbe des geschmolzenen Salzes zieht gewöhnlich etwas in's Grüne, und das Platin, worauf es geschmolzen wurde, wird rothbraun angegriffen. Dieses Salz ist dem vorhergehenden analog zusammengesetzt, so daß man bei Erklärung seiner Zusammensetzung nur das Wort Molybdän mit Wolfram zu vertauschen braucht.

Tantalfluorkalium (flußsaurer Tantalkali) erhält man, wenn Tantalfluorwasserstoffsäure mit so viel Kali vermischt wird, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Man muß diese Zumischung in der Wärme machen, worauf das Salz beim Erkalten in Krystallschuppen anschießt.

In kaltem Wasser ist es schwer löslich, welches dasselbe aber doch, in hinlänglicher Menge angewandt, vollkommen auflöst. In warmen Wasser ist es viel leichter auflöslich. Im Kochen wird es zersetzt und setzt ein weißes Pulver ab, welches Tantalsäure in einem größeren Verhältnisse als das aufgelöste enthält. Dieses Salz erhält man auch, wenn saures Fluorkalium mit Tantalsäure und Wasser vermischt und die Flüssigkeit erwärmt wird. Nachdem das Salz auskrystallisirt ist, enthält die Flüssigkeit neutrales Fluorkalium. — Wird in kochendheißem Wasser aufgelöstes tantalsaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuß vermischt, so erhält man ein aus denselben Bestandtheilen in anderen Verhältnissen zusammengesetztes Salz. Es schießt in kleinen, kurzen Nadeln an und ist, wie das andere, in Wasser schwer auflöslich. Keines dieser Salze enthält chemisch gebundenes Wasser und in verschlossenen Gefäßen können sie in der Weißglühhitze ohne Zersetzung geschmolzen werden. Selbst durch Zusammenschmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali werden sie nicht zersetzt, sondern die Schwefelsäure entweicht, und das geschmolzene Salz giebt dann, bei Behandlung mit wasserhaltiger Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure.

Titanfluorkalium entsteht, wenn Titanfluorwasserstoffsäure mit so viel kaustischem Kali vermischt wird, bis der Niederschlag beständig zu werden anfängt. Das Salz schießt beim Erkalten in, der Borsäure ähnlichen, Schuppen an. Beim Trocknen wird es milchweiß und seidenglänzend. In Wasser ist es ohne alle Zersetzung wieder auflöslich. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, schmilzt im Weißglühen und verliert kein Fluortitan. Zweifach schwefelsaures Kali zersetzt dasselbe beim Zusammenschmelzen theilweise, es verflüchtigt sich etwas Fluortitan, das Meiste aber bleibt zurück. Dieses Salz ist so zusammengesetzt, daß das Fluortitan doppelt so viel Fluor als das Fluorkalium enthält.

Fluor giebt keine entsprechende Verbindung mit Chrom und Kalium, wenigstens konnte bis jetzt keine

hervorgebracht werden; dagegen giebt es aber ähnliche Verbindungen mit Selen, Antimon, Phosphor, Arsenik, die aber bis jetzt nicht näher untersucht worden sind. Auch hat man keine Verbindungen von Fluor mit Chlor oder Jod und Kalium hervorbringen können.

Cyankalium (blausaures Kali) wird erhalten, wenn einer Lauge von Aetzkali Cyanwasserstoffsäure bis zur vollen Sättigung zugesetzt wird. Diese Verbindung ist sehr lose und wird von dem Sauerstoffgase und der Kohlensäure der atmosphärischen Luft, und selbst durch Kochen zerstört. Besser hält sie sich in trockener Gestalt. Die erhaltene Lösung schmeckt nach bitteren Mandeln und reagirt wie Alkali, selbst wenn es keine Cyanwasserstoffsäure mehr aufnimmt. Wird sie in freier Luft abgedunstet, so wird theils Cyanwasserstoffsäure durch die Einwirkung der Kohlensäure gebildet, theils wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs das Cyan zersetzt und Cyanammonium hervorgebracht. Beim Abdampfen in einer Retorte erleidet sie beinahe dieselben Veränderungen, jedoch in geringerem Grade. Wenn man die Auflösung dieses Salzes in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt, so wird es nach einiger Zeit zerstört und hinterläßt kohlen-saures Kali und Ammoniak.

Nach einer von Richter gegebenen Vorschrift, wird dieses Salz mit den geringsten Kosten gewonnen, wenn man durch Kochen mit Wasser coagulirtes, von seinen Salzen gereinigtes und darauf getrocknetes und gepulvertes Blut mit einer Auflösung von halb soviel reinem, kohlen-saurem Kali mengt und damit zur trocknen Masse abraucht. Dieselbe wird dann in einem geräumigen Tiegel gebrannt und, sobald das Aufblähen derselben aufhört, niedergedrückt und geglüht, so lange bis sich keine flatternden Flammen mehr auf dessen Oberfläche zeigen. Man nimmt sie dann sogleich aus dem Feuer und läst sie abkühlen. Die kohlige Masse wird in Alkohol eingeweicht, der ein Salz daraus auflöst, welches ich weiter unten beschreiben werde, das Cyankalium und kohlen-saure Kali aber ungelöst zurückläßt. Diese werden nun im Wasser

aufgelöst und zur Wegschaffung des kohlensauren Kali's so lange mit essigsaurem Kalke versetzt, als noch kohlensaurer Kalk gefällt wird, dann aber filtrirt und schnell bis zum Entstehen des Salzhäutchens abgedampft. Man läßt es nun 24 Stunden lang auf einer kühlen Stelle anschiefsen, und das krystallisirte Salz ist nun reines Cyankalium. Man bringt es auf Löschpapier, spült es mit Alkohol ab und drückt alle Feuchtigkeit heraus. Es wird trocken aufbewahrt. Die rückständige Lauge enthält, neben essigsaurem Kali und Cyankalium, auch noch einen Antheil kohlensaures Kali, welches sich beim Einkochen auf Kosten des Cyans von neuem bildet; sie muß daher während des Abdunstens mit essigsaurem Kalke behandelt werden, um das kohlensaure Kali fortzuschaffen, welches sonst mit dem Cyankalium anschieft.

Vielleicht wäre es bei diesem Verfahren am rathsamsten, wenn man die gebrannte Salzmasse in so wenig Wasser wie möglich auflöste, sie dann mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalke niederschläge und, nach Abseihung des Kalks, so lange mit Alkohol versetzte, als noch Cyankalium gefällt wird. Man würde dadurch dem bedeutenden Verluste an Salz entgehen, welches beim Abrauchen zerstört wird.

Man prüft das Cyankalium auf kohlensaures Kali, wenn man es mit 5 Th. wasserfreiem Alkohol übergießt, der mit $\frac{2}{3}$ vom Gewichte des Salzes concentrirter Essigsäure, von wenigstens 1,056 specifischem Gewichte, gemengt ist. Entsteht dabei kein Aufbrausen, so war das Salz rein; im entgegengesetzten Falle entwickelt sich ein Gemenge von kohlensaurem und cyanwasserstoffsäurem Gase, wobei das kohlensaure Kali in essigsaures verwandelt und im Alkohol aufgelöst wird. Derjenige Theil des Cyankaliums, welcher nicht zerlegt wird, bleibt zurück, verabsäumt man aber das Niederschlagen durch essigsauren Kalk, so ist das Salz gewöhnlich so kohlensäurehaltig, daß alles zusammen zersetzt wird.

Bei Bereitung des Cyankaliums muß man vorzüglich auf zwei Hauptumstände Acht geben, a) daß man nicht

eher zu feuern aufhört, als bis die flatternde Flamme verschwunden ist, dann aber nicht weiter fortfeuert. In beiden Fällen bekommt man eine gelbe, eisenhaltige Verbindung. *b*) Dafs die Abdampfung so schnell als möglich und auf flachen Gefäfsen geschehe, damit die Auflösung nicht durch langwierige Hitze zersetzt werde.

Man erhält auch Cyankalium, wenn man Holzkohle mit Kali brennt; doch bildet es sich dabei in ganz geringerer Menge; ein kleiner Zusatz von Salmiak vermehrt dasselbe durch den Zutritt von Stickstoff, welcher zu seiner Bildung nothwendig erforderlich ist.

Das krystallisirte Cyankalium schmeckt scharf, etwas alkalisch und nachher stark nach bitteren Mandeln. Es reagirt wie Alkali auf Curcumapapier, geröthetes Lackmuspapier und Veilchensaft, ungeachtet es weder den essigsauren Kalk, noch die schwefelsaure Talkerde niederschlägt, und es braust nicht mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf, zum Beweis, dafs es weder freies kaustisches, noch auch kohlen-saures Kali enthält. Wenn man dieses Salz mit Wasser übergiefst, so fängt es an sich zu zersetzen, doch geht die Zersetzung bei der gewöhnlichen Temperatur und in verschlossenen Gefäfsen langsam vor sich; in der Luft hingegen und bei höherer Temperatur geht sie schneller von statten. Der Kohlenstoff des Cyans verbindet sich dabei mit dem Sauerstoffe des Wassers und der Luft zu Kohlensäure, der Stickstoff aber mit dem Wasserstoffe der Säure und des Wassers zu Ammoniak. Es bildet sich aber dabei mehr Kohlensäure, als zur Sättigung des zerstörten Salzes erforderlich ist; durch diesen Ueberschufs wird ein Theil Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben und nebst Cyanammonium und kohlen-saurem Ammoniak verflüchtigt, so dafs zuletzt nur kohlen-saures Kali zurückbleibt.

Tropft man eine frisch bereitete Auflösung dieses Salzes in eine Auflösung von Eisenchlorid, so entsteht ein röthlich brauner Niederschlag, weil die Cyanwasserstoffsäure keine Verwandtschaft zum Eisenoxyde allein hat, wenn es nicht zugleich einen Zusatz von Eisenoxydul enthält, womit sie

dann die, unter dem Namen Berlinerblau bekannte, Verbindung hervorbringt. Läßt man das Gemenge eine Weile stehen, so wird auf Kosten eines Theils der freigebliebenen Cyanwasserstoffsäure ein Antheil Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, und die Säure verbindet sich dann mit beiden zum Berlinerblau, indem der Niederschlag nach und nach dunkler wird. Ein Ueberschuß von cyanwasserstoffsaurem Kali löst einen Theil des Niederschlags mit gelber Farbe auf.

Schwefelcyankalium (schwefelblausaures Kali) wird erhalten, wenn man Cyaneisenkalium mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel mischt und in einem gläsernen Kolben erhitzt, bis das die Masse vollkommen schmilzt. Der Schwefel verbindet sich dann mit den Cyanmetallen zu Schwefelcyan-Metallen. In der Hitze aber, die erforderlich ist, um die Verbindung zu vollenden, fängt schon das Schwefelcyaneisen an sich zu zerlegen, es wird Schwefeleisen gebildet, und Schwefelkohlenstoff mit Stickgas entbunden. Die geschmolzene Masse wird vom Schwefeleisen schwarz. Die Verbindung des Schwefels mit den Cyanmetallen fängt schon bei einer Temperatur an, die den Schmelzpunkt des Schwefels unbedeutend übersteigt; zu ihrer Vollendung aber muß die ganze Mischung völlig schmelzen *). Bei einer zu hohen Temperatur wird das Schwefelcyaneisen ganz zerlegt, was vermieden werden sollte, weil man nachher das Eisensalz durch kohlenensaures Kali zersetzen kann, und dadurch eine größere Ausbeute bekommt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst und durchgeseiht. Der schwarze Rückstand auf dem Filter ist Schwefeleisen in Maximum. Die Flüssigkeit wird durch Oxydation des

*) Wenn die Bildung unvollständig ist, so erhält man durch Auflösung in Wasser eine Flüssigkeit, welche Eisensalze mit der nämlichen Farbe fällt, wie die Galläpfelsäure. In verdünnten Auflösungen wird die Farbe röthlich braun, in mehr concentrirten aber schwarz. Ein Gemenge von Cyaneisenkalium mit Cyan-schwefelkalium giebt auch eine ähnliche Flüssigkeit, hier ist also gar keine Galläpfelsäure mit im Spiel.

Eisens bald roth. Man mischt sie mit kohlen saurem Kali und filtrirt sie. Die Auflösung wird eingetrocknet, und der Rückstand in Alkohol aufgelöst, welcher das überschüssig zugesetzte kohlen saure Kali nicht auflöst. Die geistige Auflösung wird abgedampft und nachher in trockener Luft sich selbst überlassen, wo dann das Salz nach und nach anschießt. In diesem Zustande ähnelt es sehr dem Salpeter. Es ist im Wasser sehr auflöslich und zieht es sogar aus der Luft an, wenn diese feucht ist. Es hat einen kühlenden, dem des Salpeters ähnlichen salzigen Geschmack. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man dieses Salz in Gefäßen, die vor Zutritt der Luft verwahrt sind, so schmilzt es, wird dann durchsichtig, kann geglüht werden ohne sich zu zersetzen, und wird durch Abkühlung wieder fest, krystallinisch und undurchsichtig. Beim Zutritt der Luft wird es zerlegt, und wenn diese feucht oder wenn das Salz nicht ausgetrocknet ist, wird der Kohlenstoff oxydirt, es entbindet sich kohlen saures Ammoniak und es wird Schwefelkalium gebildet. Wird es nachher in Wasser aufgelöst, so schmeckt und reagirt es hepatisch. In einer großen Menge Wassers aufgelöst, zersetzt es sich mit der Zeit auf Kosten der Luft. Das Cyankalium ist so zusammengesetzt, daß das Kalium, wenn es oxydirt wird, mit dem ebenfalls zur Säure oxydirten Stickstoff neutralen Salpeter, mit dem Kohlenstoff zweifach kohlen saures Kali, und mit dem Schwefel zweifach schwefel saures Kali bilden kann.

Cyanschweifelkalium wird, nach Wöhlers Versuchen, erhalten, wenn der Cyanschweifelwasserstoff (d. h. das gelbe Pulver, welches sich durch Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet) mit einer kaustischen Kalilauge übergossen wird. Es nimmt Kali aus der Flüssigkeit auf und wird dunkler von Farbe, löst sich aber nicht auf. Es ist nun in Cyanschweifelkalium verwandelt. Man gießt die Flüssigkeit ab und spült das Alkali von dem Unaufgelösten mit Alkohol ab. Wenn es nun mit reinem Wasser übergossen wird, ändert es seine Farbe

in's Rubinrothe um, löst sich im Wasser auf und bildet eine braunrothe Flüssigkeit, die völlig neutral ist. Nach dem Abdampfen bleibt eine nicht krystallinische, rothbraune Masse zurück, welche beim völligen Austrocknen Risse bekommt. Von reinem Wasser wird sie unverändert wieder aufgenommen, löst sich aber nicht in alkalihaltigem Wasser auf. Wird die trockene Verbindung bei Ausschließung der Luft erhitzt, so wird sie so zerlegt, daß sich Schwefel sublimirt und Schwefelcyankalium in geschmolzenem Zustande zurückbleibt. Das Cyanschweifelkalium wird durch Säuren zerlegt, und Cyanschweifelwasserstoff daraus niedergeschlagen. Es giebt mit Eisenoxydauflösungen keine rothe Farbe und schlägt Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze mit gelber Farbe nieder.

Selencyankalium wird gebildet, wenn Cyaneisenkalium in einer Retorte mit Selen geschmolzen wird. Es entwickeln sich Stickgas und Selenkohlenstoff, und in der Retorte bleibt Seleneisen und Selencyankalium zurück. In Wasser aufgelöst und zur Syrupconsistenz abgedampft, schießt das Salz in Krystallen an, die vollkommen denen von Schwefelcyankalium gleichen und die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Bei Ansschluß der Luft kann das Salz in der Glühhitze geschmolzen werden. Seine Auflösung wird von Säuren mit rother Farbe gefällt und der Niederschlag sieht wie Selen aus. Einen ähnlichen Niederschlag geben auch alle Salze mit schwächeren Basen. Was dieser Niederschlag ist und was dabei aus dem Cyan wird, ist noch nicht untersucht.

Tellurcyankalium wird durch Schmelzen von Tellur mit Cyankalium erhalten, wobei beide zusammengehen und eine homogene Masse bilden. Diese wird jedoch vom Wasser zersetzt, welches Cyankalium auflöst und pulverförmiges Tellur abscheidet.

C. Schwefelsalze von Kalium.

Wasserstoffschwefliges Schwefelkalium (Schwefelwasserstoff-Kalium, Hydrothionkali). Diese Ver-

bindung kann sowohl auf trockenem als nassem Wege bereitet werden. Auf trockenem Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussacs und Thénards Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden wird. Auf eine leichtere Art wird es folgendermaßen bereitet. Wasserfreies kohlen-saures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase ausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt in's Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlen-saures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgase zu erhitzen, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange als das Kochen anhält. Man läßt dann das Gas fortwährend durchströmen, bis daß der Apparat kalt geworden ist. Das erhaltene Salz, welches im geschmolzenen Zustande schwarz erschien, wird nach dem Erkalten weiß, oder, wenn die Luft nicht vollkommen abgehalten war, schwach gelblich und krystallinisch. Das Schwefelkalium ist darin mit Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniß verbunden, daß beide gleichviel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermaßen. In eine tubulirte Retorte gießt man eine Auflösung von reinem, kohlen-säurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Schwefelwasserstoff-

gas

gas als das Wasser ab, bis das die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschließt die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und läßt sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blaßgelb erscheint. Die reine Verbindung schießt in großen, ungefärbten, 4 oder 6 seitigen Prismen mit 4 oder 6 seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bitteren Geschmack; wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff weg, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénards Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des Schwefelkaliums im Maximum, der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird.

Kohlenschwefliges Schwefelkalium erhält man am leichtesten so, daß man Schwefelkalium (Hepar) in wenig Alkohol auflöst und darauf so lange Schwefelkohlenstoff zusetzt, als noch die Flüssigkeit etwas aufnimmt. Sie trennt sich dabei in drei Schichten, von welchen die unterste syrupsdick ist und das kohlenschweflige Salz enthält; die zweite aber ist überschüssiger Schwefelkohlenstoff, und die oberste enthält Hepar, Schwefel und Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Diefs Salz wird auch erhalten, indem das durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali mittelst Kohle gewonnene Schwefelkalium in einer concentrirten Auflösung mit Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß vermischt und in einer angefüllten und verkorkten Flasche

bei $+ 30^{\circ}$ digerirt wird, bis die Schwefelbasis gesättigt ist. Mit kaustischem Kali geht die Vereinigung schwierig und die Auflösung enthält dann zugleich ein neugebildetes kohlen-saures Salz. Die concentrirte Auflösung dieses Salzes ist tief brandgelb, fast roth; bei $+ 30^{\circ}$ bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert sie beim Erkalten ein gelbes krystallinisches Salz, welches an der Luft schnell feucht wird und zerfließt. Wird das krystallinische Salz einer Temperatur von $+ 60^{\circ}$ bis 80° ausgesetzt, so verliert es mit dem Krystallwasser seine krystallinische Textur, und bekommt eine dunklere, in's Rothe ziehende Farbe. In einem Destillationsgefäße erhitzt, giebt es nichts flüchtiges, schmilzt beim anfangenden Glühen und wird schwarz. Nach dem Erkalten ist es dunkelbraun. Wasser zieht das dritte Schwefelkalium aus und hinterläßt Kohle als ein schwarzes Pulver. Dieses Salz ist in Alkohol schwer löslich, der sich gleichwohl davon brandgelb färbt. Dieß ist ein Mittel, um das Salz von Einmengungen höherer Schwefelungsstufen vom Kalium zu befreien.

Wasserstoffcyanschweifliges Schwefelkalium gewinnt man, nach Zeise's Versuchen, am besten auf die Art, daß das entsprechende Ammoniaksalz mit einer geringeren Menge kaustischen Kali's, als zu seiner Zersetzung nöthig ist, vermischt wird, worauf das Gemenge im luftleeren Raume über Schwefelsäure vom Ammoniak befreit, hierauf mehr Kali zugesetzt und der Versuch so oft wiederholt wird, bis man die vollständige Zersetzung richtig getroffen hat. Hierauf wird es im luftleeren Raume über Chlorcalcium zur Trockenheit abgedampft. Es ist ein farbloses, krystallinisches, sowohl im Wasser als Alkohol lösliches Salz.

Arsenikschweifliges Schwefelkalium. a) Neutrales wird am besten erhalten, wenn das neutrale Sauerstoffsalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Im luftleeren Raume abgedampft, hinterläßt es eine zähe, gelbliche Masse, die einige Zeichen von Krystallisation zeigt und nicht völlig austrocknet. In der Luft erhält sie

sich flüssig, geseht aber nach einiger Zeit zu einer krystallisirten Masse, worin man rhomboidale Tafeln unterscheiden kann. Wird das Salz, welches man durch Einwirkung von wasserstoffschwefligem Schwefelkalium auf überschüssigen Arsenikschwefel erhält, in der Luft abgedampft, so bedeckt es sich zuerst mit einer Schwefelhaut, setzt dann eine rothe Kruste ab, und trocknet endlich zu einem steifen Syrup ein, der nun von überschüssigem Arsenikschwefel befreit ist. Beim völligen Eintrocknen wird das Salz citrongelb. An der Luft erweicht es allmählig und wird zähe. *b)* Basisches, d. i. zwei Drittel arsenikschwefliges, entsteht durch Vermischung der Auflösung des neutralen Salzes mit Alkohol, wodurch es milchig wird und nachher eine ölartige Flüssigkeit absetzt, die eine concentrirte Auflösung dieses Salzes ist. Es ist zerfließlich, wird beim Eintrocknen in gelinder Wärme strahlig krystallinisch, aber nachher wieder in der Luft feucht. *c)* Das zweifach arsenikschweflige Salz bleibt im Alkohol aufgelöst. In fester Form ist es unbekannt, denn beim Abdampfen wird es auf die Th. II. p. 44. erwähnte Art zersetzt. *d)* Uebersättigtes arsenikschwefliges Schwefelkalium wird durch Fällung des neutralen Salzes mit Kohlensäure oder durch Zersetzung des sauren Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, wobei es gefällt wird, erhalten. Es ist ein gelbes Pulver, welches, wohl ausgewaschen, aus 97,1 Th. Arsenikschwefel und 2,9 Th. Schwefelkalium besteht.

Arsenichtschwefliges Schwefelkalium entsteht, wenn Operment in wasserstoffschwefligem Schwefelkalium, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, aufgelöst wird, bis daß alles Schwefelwasserstoffgas entwichen ist. Die Auflösung enthält zweifach arsenichtschwefliges Schwefelkalium; sie trübt sich beim Abdampfen, auch bei gewöhnlicher Temperatur, und setzt ein braunes Pulver ab, welches das folgende Salz ist. Jenes kann daher nicht durch Abdampfung in fester Form erhalten werden. Wird aber neutrales arsenikschwefliges Schwefelkalium in einem Destillationsgefäße geschmolzen, so entweicht Schwe-

fel und es bleibt neutrales arsenichtschwefliges Salz in Gestalt einer dunklen, geschmolzenen, nach dem Erkalten gelb werdenden Masse zurück. Bei der Auflösung im Wasser wird es auf dieselbe Weise zersetzt, als wenn man die Abdampfung des Salzes versucht, und verwandelt sich, unter Fällung eines braunen Pulvers, in ein basisches arsenikschwefliges Salz. Wird eine Auflösung dieses Salzes in Wasser mit Alkohol vermischt, so fällt im ersten Augenblick ein weißes Salz nieder, welches ein zwei Drittel arsenichtschwefliges ist, und das sich unter der Flüssigkeit in Gestalt eines bald dunkelbraun werdenden Syrups ansammelt und die niedrigste Schwefelungsstufe des Arsens absetzt. Wird kohlen-saures Kali mit Ueberschuß im Ueberschuß in einer Retorte bei einer, den Ueberschuß abdestillirenden Hitze zusammengeschmolzen, so erhält man ein mehrfach arsenichtschwefliges Schwefelkalium, welches vom Wasser zersetzt wird, das daraus das zweifach arsenichtschweflige Salz mit Hinterlassung eines, einen noch größeren Ueberschuß an Schwefelarsenik haltenden Salzes auflöst.

Unterarsenichtschwefliges Schwefelkalium. Kocht man Arsenichtschwefel mit kohlen-saurem Kali in einer einigermaßen concentrirten Auflösung und filtrirt es kochend heiß, so läuft eine farblose Flüssigkeit durch, die nach dem Erkalten und innerhalb 12 Stunden in Menge eine, dem Mineralkermes vollkommen ähnliche, Materie absetzt. Dieselbe ist unterarsenichtschwefliges Schwefelkalium. Für sich ist es im Wasser löslich, so lange dieses kein arsenikschwefliges Schwefelkalium aufgelöst enthält. Man sammelt es daher auf einem Filter und gießt, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, mehrere Male ganz wenig Wasser auf. Es schwillt bald auf, wird gelatinös und die Flüssigkeit läuft brandgelb durch. Es schlägt sich dann wieder nieder, wenn man sie in der schon zuvor durchgelaufenen auffängt, und man gießt dann mehr Wasser auf. Die durchgehende Auflösung ist in Masse schön dunkelroth. Beim Abdampfen gelatinirt sie vor dem Eintrocknen, wahrscheinlich wegen anhängen-

genden arsenikschwefligen Salzes, welches das unterarsenichtschweflige aus dem Auflösungswasser verdrängt, und trocknet dann zu einer durchscheinenden rothen Masse ein. Diese Auflösung ist ein basisches Salz. Auf dem Filter bleibt ein dunkelbraunes, im Wasser ganz unlösliches Pulver, welches zweifach unterarsenichtschwefliges Schwefelkalium ist. Erhitzt, schmilzt es leicht, giebt nichts Flüchtiges, und hinterläßt eine durchsichtige, dunkelrothe, in Wasser unlösliche Masse. Kaustisches Kali löst dasselbe mit denselben Erscheinungen wie Realgar auf.

Molybdänschwefliges Schwefelkalium. Dieses Salz erhält man am besten auf folgende Weise: kohlen-saures Kali wird mit etwas mehr als der Menge Schwefels, welche zur Bildung des siebenten Schwefelkaliums erforderlich ist, so wie mit etwas Kohlenpulver, zur Zersetzung des sich zugleich bildenden schwefelsauren Kali's, vermischt, diesem Gemenge dann ein großer Ueberschuß von gepulvertem, natürlichen Schwefelmolybdän zugesetzt, hierauf in einen hessischen Tiegel gelegt, mit Kohlenpulver bedeckt, und anfangs so gelinde erhitzt, daß ein mit Schwefel übersättigtes Schwefelkalium entsteht, wozu keine Glühhitze nöthig ist. Wenn kein Schwefel mehr aus den Fugen unter dem Deckel des Tiegels herausbrennt, so verstärkt man das Feuer bis zum Glühen, und hält damit so lange an, als noch die aus dem Ofen aufsteigende Luft nach schweflichter Säure riecht. Hierbei entsteht durch den Ueberschuß an Schwefel Molybdänschwefel, welcher aus der Verbindung den Ueberschuß an Schwefel austreibt, der den Geruch nach schweflichter Säure über dem glühenden Tiegel verursacht. Man wendet Weißglühhitze an und fährt damit 3 Stunden lang fort. Die erkaltete Masse ist schwarz, porös, nicht geschmolzen, erhitzt sich gelinde mit Wasser und giebt eine tief dunkelrothe, ganz undurchsichtige Auflösung. Sie wird in einem cylindrischen Glas bei $+ 40^{\circ}$ abgedampft, wobei sich dunkelrothe Krystalle bilden, die auf Fließpapier genommen werden. Wenn dieses die Mutterlauge einge-

sogen hat, so zeigen diese Krystalle im reflectirten Lichte den schönsten grünen Metallglanz, ganz gleich dem, welchen die Flügel mehrerer Käfer, wie z. B. der spanischen Fliegen, zeigen. Sie bilden vier oder achtseitige Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, deren fast dreiseitige Facetten auf den ersten Blick einer Zusammenhäufung von Octaëdern gleichen. Die Auflösung dieser Krystalle in Wasser hat eine schön rothe Farbe, ähnlich einer stark concentrirten von zweifach chromsaurem Kali, und bei einer höheren Temperatur gesättigt, schießt das Salz beim Erkalten in kleinen vierseitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen an, die im reflectirten Lichte einen schönen, grünen Metallglanz haben und mit schön rubinrother Farbe durchsichtig sind. Der Bruch dieses krystallisirten Salzes ist glasig, uneben und reflectirt ein eben so schönes grünes Licht, als die Krystallflächen. Dieses Salz ist wahrscheinlich, hinsichtlich seines reichen Farbenspiels, eines der schönsten, welches die Chemie aufzuweisen hat. Es giebt ein schön dunkelrothes Pulver, welches unter dem Pistill sich zusammendrücken läßt und dann glänzend und grün wird. Es enthält kein Krystallwasser. Wird seine Auflösung in Alkohol gegossen, so fällt es in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers nieder, und aus der Flüssigkeit schießen zinnoberrothe Schuppen an, welche, herausgenommen und getrocknet, grünen Metallglanz annehmen; die mit Alkohol vermischte Auflösung ist schön roth und läßt, wiewohl in geringer Menge, nach dem Abdampfen ein, dem gefälten vollkommen gleiches Salz anschießen.

Wird molybdänschwefliges Schwefelkalium, in einer nicht zu sehr verdünnten Auflösung, mit einer viel geringeren Menge Säure, als zur Zersetzung desselben erforderlich ist, vermischt, so verändert sich die Farbe der Auflösung und wird dunkler, ohne daß aber etwas gefällt wird. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann zu einer schwarzgrauen, glänzenden Masse ein. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines, mit Molybdänschwefel übersättigten Salzes, welches am leichtesten für sich erhalten wird, wenn das

neutrale mit Essigsäure vermischt wird, bis es auf Lackmuspapier sauer reagirt. Diese Säure zersetzt, in verdünntem Zustande, nicht das übersättigte Salz, aber das essigsaure Kali verdrängt den größeren Theil davon aus der Auflösung. Es ist ein dunkelgelbes, in's Braune ziehende Pulver, das sich beim Auswaschen mit gelber Farbe allmählich auflöst. Getrocknet ist es schwarz, aber mit graulichem Metallglanz. Von kochendem Wasser wird es vollständig aufgelöst; die Auflösung ist dunkelgelb und hinterläßt beim Verdampfen eine gesprungene Masse, die ein schwarzgraues, glänzendes, grobes Pulver bildet.

Werden Krystalle von molybdänschwefligem Schwefelkalium in einer, keinen Sauerstoff haltenden Atmosphäre, z. B. in Wasserstoffgas, erhitzt, so wird das Salz grau, ohne daß sich etwas davon sublimirt oder in Gasform entwickelt. Beim Auflösen in Wasser bleibt nun graues Schwefelmolybdän zurück, und der aufgelöste Theil hat eine ausgezeichnet schöne brandgelbe Farbe. Die Zersetzung ist aber nur unvollständig. Abgedampft giebt er schöne, im Durchsehen rubinrothe und im reflectirten Lichte grüne Krystalle von neutralem Salz, um welche herum eine gelbe Salzmasse efflorescirt, die in kurzem ganz weiß wird.

Molybdänüberschwefliges Schwefelkalium. In einem meiner Versuche habe ich dieses Salz krystallisirt erhalten. Ein molybdänsaures Kali, welches viel zweifach molybdänsaures Salz in einer etwas verdünnten Auflösung enthielt, war durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die Auflösung durch Destillation concentrirt worden. Als die Flüssigkeit, wegen der Menge von gebildetem Niederschlag, nicht mehr leicht kochte, so wurde sie erkalten gelassen. In dem Niederschlage erschienen dann rubinrothe, schwerere Krystallkörner. Sie sind sehr klein, zeigen sich unter dem Microscope als rechteckige, durchsichtige, rubinrothe Schuppen, quer über die Längensfläche dicht gestreift. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie im Wasser, in Chlorwasserstoffsäure und in kaustischem Kali ganz unauflöslich. Beim Kochen lösen sie sich im Wasser

zu einer schön rothen Flüssigkeit auf, woraus der Uebermolybdänschwefel durch Chlorwasserstoffsäure gefällt wird. Bei gelindem Glühen geben sie, unter einigem Zerknistern, Wasser und eine geringe Spur von Schwefel und Schwefelwasserstoff und werden grau glänzend. Wasser zieht daraus nur Schwefelkalium, welches durch Chlorwasserstoffsäure mit weißer Farbe gefällt wird. Der unaufgelöste Theil ist graues Schwefelmolybdän, von der Form der Krystalschuppen.

Wird eine Auflösung von molybdänschwefligem Schwefelkalium, mit Ueberschuß an Molybdänschwefel, mit Wasser verdünnt, und in eine Temperatur von $+ 60^{\circ}$ bis 80° gestellt, so trübt sich die dunkelbraune Auflösung durch und durch von einer helleren, pulverigen Materie, die allmählich zu Boden sinkt. Diese Materie ist dieselbe Verbindung, gebildet durch Einwirkung der Luft und folglich ohne gleichzeitige Fällung von Schwefelmolybdän. Auf's Filter genommen und getrocknet, bildet sie eine brandgelbe zusammenhängende Masse, die aus kleinen, seidenglänzenden Krystallpunkten besteht. Von kaltem Wasser, welches sich davon blafs gelb färbt, wird dieses Salz äußerst schwierig aufgelöst, aber in $+ 80^{\circ}$ warmen Wasser löst es sich mit rother Farbe auf, und die Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab. Abgedampft giebt sie eine rothe, nicht im Mindesten krystallinische, durchsichtige Masse, die von kaltem Wasser, selbst nach mehrtägiger Berührung damit, nicht aufgelöst wird, sondern nur erweicht und sich vom Glase ablöst, sich aber beim Erhitzen des Wassers sogleich auflöst. In dieser krystallinischen Pulverform erhält man dieses Salz auch, wenn Molybdänüberschwefel noch feucht mit wasserstoffschwefligem Schwefelkalium übergossen wird; im ersten Augenblick scheint etwas aufgelöst zu werden, setzt sich aber bald ab, indem die Masse allmählich zu einem brandgelben Pulver zusammenfällt und die Flüssigkeit fast farblos wird. Enthielt der Molybdänüberschwefel eingemengten Molybdänschwefel, so wird dieser mit rother Farbe aufgelöst und bleibt in der Flüssigkeit, wodurch also diese

beiden Schwefelungsstufen leicht von einander getrennt werden können. Sollte etwas vom überschweifigen Salze in der Anflösung zurückbleiben, welches besonders geschieht, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, so scheidet sich dasselbe bei Concentrirung in gelinder Wärme ab. — Ich habe schon oben p. 82. der Bereitung dieses Salzes durch Kochen in einem Destillationsapparate, Auswaschung des Gefällten mit kaltem Wasser und nachherige Auflösung in kochendem erwähnt. Abgedampft, liefert diese Auflösung das Salz in Gestalt einer durchsichtigen, rothen, extraktartigen Masse.

Die Auflösung, welche, nach beendigtem Kochen, beim Filtriren vom gefällten überschweifigen Salze abläuft, hat eine sehr schöne und klare brandgelbe Farbe. Sie enthält nun, neben einer Portion nicht zersetztem molybdänschwefligen Salz, die neuen, während des Kochens gebildeten Verbindungen, nämlich überschweifiges Salz, unterschweflichtsaures und molybdänsaures Kali. Abgedampft giebt sie einen brandgelben Syrup, der, in der Wärme eingetrocknet, eine zinnoberrothe Masse giebt, und, in der Luft stehen gelassen, eine Masse von Salztheilchen zeigt, die dem bloßen Auge nur roth erscheinen, worin aber das Microscop farblose, gelbe und rothe Krystalle mit einander gemengt entdeckt. Dieses Salz enthält kaum mehr als $\frac{1}{5}$ von der Menge Molybdän, welche sich vor dem Kochen mit der Basis darin verbunden fand.

II. Salze von Natrium.

A. Sauerstoffsalze von Natrium.

Die Natronsalze haben, hinsichtlich des Geschmacks, der Farblosigkeit und mitunter auch der Krystallform, sehr viele Aehnlichkeit mit den Kalisalzen. Sie enthalten meistens große Mengen von Krystallwasser und viele derselben verwittern. Man hat kein charakterisirendes Kennzeichen für

das Natron in seinen Salzen, man schließt aber auf Natron, wenn die Reactionen auf Kali, Ammoniak oder Lithion nicht vorhanden sind, und wenn die Auflösung des Salzes nicht bei Zusatz von kohlensaurem Kali gefällt wird. Um bestimmt das Natron zu erkennen, muß man dasselbe von der Säure, womit es verbunden ist, trennen, und es dann mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder überhaupt einer von den Säuren verbinden, womit es wohl charakterisirte Salze giebt.

Schwefelsaures Natron. *a) Neutrales (Sal mirabile Glauberi, Glaubersalz).* Es findet sich häufig in der Natur und wird bei mehreren technischen Operationen als Nebenproduct erhalten. Die Krystalle desselben sind zuweilen von ungewöhnlicher Größe und durchsichtig. Es besitzt einen Anfangs kühlenden und dann bitteren Geschmack; verwittert an der Luft und zerfällt zu einem weißen Pulver, wobei es 55,76 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Natrons = 10 : 1 verhält, verliert. Uebergießt man es dann mit gerade dieser Menge Wasser, so erstarrt es damit nach einer Weile zu einer salzartigen Masse. Es schmilzt leicht in seinem Krystallwasser; das fatiscirte Salz aber erfordert eine sehr strenge Hitze zum Flüssigwerden. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 12 Theile, von 18° 48 Th., von 25° 100 Th., von 32° 270 Th., von 33° 322 Th. schwefelsaures Natron auf. Wird die bei dieser Temperatur gesättigte Flüssigkeit darüber erwärmt, so vermindert sich das Lösungs-Vermögen des Wassers und das Salz setzt sich ab, so daß bei + 50° die Flüssigkeit nur 262 Th. Salz auf 100 Th. Wasser aufgelöst enthält. Geschieht diese Erwärmung sehr langsam, so schießt das Salz in Krystallen an. Diese Krystalle enthalten viel weniger Krystallwasser, verwittern nicht in der Luft und schmelzen nicht in der Wärme. Man erhält sie auch, wenn das Salz mit seinem Krystallwasser geschmolzen und die Flüssigkeit langsam abgedampft wird, wobei dieses Salz anschießt. Schwefelsaures Natron ist in Alkohol unlöslich; das verwitterte nimmt daraus Wasser auf, und

kann denselben bis zu einem gewissen Grade concentriren.

Wenn man dieses Salz in gleichen Theilen kochenden Wassers in einer Florentiner Flasche auflöst und die Flasche, nachdem die Luft durch die Wasserdämpfe daraus vertrieben ist, verschließt und abkühlen läßt, so krystallisirt das Salz nicht. Oeffnet man aber dann die Flasche und läßt die Luft eindringen, so krystallisirt es in wenigen Augenblicken. Dieser Umstand gab zu der Vermuthung Anlaß, daß die Salze unter dem Drucke der Luft leichter krystallisirten; allein Gay-Lussac hat bewiesen, daß der Luftdruck nichts dabei wirke, weil die kleinste eindringende Luftblase schon Krystallisation bewirkt, und weil übrigens diese Erscheinung sonst bei keinem anderen Salze eintritt. Wenn man, statt die Flasche zu verkorken, die Lösung während des Kochens mit einer Schicht Terpenthinöl übergießt, welche den Zutritt der Luft ausschließt, so entsteht keine Krystallisation; bringt man aber einen fremden festen Körper, z. B. eine Glasröhre, hinein, so nimmt sie sogleich, wie durch eine Zauberei, ihren Anfang.

Nachdem man in neueren Zeiten angefangen hat, das Glaubersalz sehr häufig zur Bereitung von kohlensaurem Natron, wie auch zur Bereitung von Glas anzuwenden, so ist die Gewinnung dieses Salzes, im Großen, ein Gegenstand der Industrie geworden. In Frankreich macht man Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelsäure und läßt die dabei sich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure unbenutzt entweichen. Zu Fahlun gewinnt man Glaubersalz aus dem Grubenwasser, so wie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriol-Fabrication, indem man sie mit einer richtigen Menge Kochsalz vermischt, zur Trockne verdampft und glüht. Das Grubenwasser enthält mehrere schwefelsaure Metallsalze, vorzüglich Eisen, aufgelöst, welche im Glühen das Kochsalz zu schwefelsaurem Natron zersetzen, während sich Chlormetalle bilden und sich theils verflüchtigen, theils Chlor abgeben und Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die gebrannte Salzmasse wird in ko-

chendem Wasser aufgelöst und krystallisirt, worauf man das Krystallwasser in der Wärme verjagt. Man hat auch vorgeschlagen, Schwefelkies, Kohlenpulver und Kochsalz zusammen zu rösten, um dadurch Glaubersalz zu bilden, ich weiß aber nicht, daß dies irgend wo so geglückt sei, daß es die Mühe gelohnt habe.

Schwefelsaures Natron wird ziemlich häufig in der Medicin als kühlendes Abführungsmittel angewandt.

b) Zweifach schwefelsaures Natron erhält man, wenn 10 Th. wasserfreies neutrales Salz mit 7 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen werden und das Salz bei gelinder Wärme geschmolzen wird, mit der Vorsicht, daß die Masse nicht überkocht. Das Kochen entsteht durch das Entweichen des Wassers der Schwefelsäure; man fährt zu erhitzen fort, bis das Salz bei braunem Glühen ohne zu kochen fließt, worauf man es erkalten läßt. Dieses Salz ist im Wasser leicht löslich; es löst sich in seinem doppelten Gewicht kalten und in noch weniger kochenden Wassers auf. Aus der kochend heiß gesättigten Auflösung schießt es beim Erkalten in Prismen an. Die Krystalle enthalten Wasser und verändern sich nicht in der Luft. Man hat angegeben, daß sie in der Luft feucht würden; wenn dieses richtig beobachtet ist, so muß dies einem Salze mit noch größerem Ueberschuß an Säure zukommen. Das wasserfreie Salz wird zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure benutzt, die in der Rothglühhitze davon abdestillirt.

Schweflichtsaures Natron erhält man durch Sättigung von kohlensaurem Natron mit schweflichter Säure. Setzt man von letzterer so viel zu, daß das Salz deutlich sauer reagirt, und dampft es dann ab, so erhält man ein in Krystallen angeschossenes Salz, welches nicht Lackmuspapier röthet, welches aber, bei Verwandlung der schweflichten Säure zu Schwefelsäure, zu zweifach schwefelsaurem Natron wird. Fügt man zu diesem Salze noch einmal so viel Natron, als es zuvor enthielt, so erhält man nach dem Abdampfen ein anderes Salz, angeschossen in prismatischen Krystallen und so zusammengesetzt, daß es

durch Oxydation in der Luft zu neutralem schwefelsaurem Natron wird. Es reagirt schwach alkalisch, schmeckt, wie alle schweflichtsauren Salze, nach schweflichter Säure, und löst sich in 4 Th. kalten und in weniger als seinem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf. Letzteres Salz ist als neutrales und ersteres als zweifach schweflichtsaures Natron zu betrachten.

Unterschweflichtsaures Natron wird auf gleiche Weise wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Auf die leichteste Art gewinnt man es, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelnatrium sich allmählich an der Luft oxydiren läßt. Es schießt in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen an, die bisweilen sehr groß erhalten werden. Im Wasser ist es leicht auflöslich, und im Alkohol unauflöslich.

Salpetersaures Natron (*Nitrum cubicum*) erhält man am leichtesten, wenn man die Erdsalze in der Salpeter-Mutterlauge mit kohlensaurem Natron niederschlägt und dann die Lauge zum Krystallisiren abdampft. Hält dieselbe viel Ueberschuß an Alkali, so krystallisirt das Salz sehr schwer. — Es hat einen scharfen, kühlenden Geschmack; löst sich in 2 Th. kaltem und weit weniger kochendem Wasser, so daß es am besten während des Abkühlens anschießt. Es wird in der Luft leicht feucht und taugt daher nicht zu Schießpulver. Wenn man aus 5 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. Kohle Schießpulver bereitet, so brennt dieses 3 Mal langsamer ab, als ein ähnliches, mit Salpeter gemachtes Pulver. Es brennt mit einer schönen, pomeranzengelben Farbe und kann daher zu Feuerwerken benutzt werden. Die Säure wird beim Verbrennen des Salzes unvollkommen zerlegt, und Stickstoffoxydgas, mit etwas Stickstoffoxydulgas gemengt, entwickelt. Dieses Salz kommt, nach Mariano de Rivero, in unerschöpflichem Vorrath in der öden Landschaft Atacama in Peru vor. Es bildet ein von Alluvialerde und Thon bedecktes Lager, welches, mit abwechselnder Mächtigkeit, in einer Richtung eine Ausdehnung von 25 Meilen hat. Es könnte, als ein weniger theurer

Handelsartikel als gewöhnlicher Salpeter, an dessen Stelle zu mehrfachem Behufe, wie zur Schwefelsäure-Fabrication, zur Bereitung von Scheidewasser, von Chromgelb, zum Einsalzen und dergl., wozu jetzt das Kalisalz angewandt wird, benutzt werden.

Salpétrichtsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es ist wenig untersucht.

Die Verbindungen der Stickstoffoxyde mit Natron verhalten sich vollkommen wie die entsprechenden Kali-Verbindungen.

Phosphorsaures Natron findet sich in ansehnlicher Menge im Urin, wird aber am besten aus Phosphorsäure und Natron unmittelbar zusammengesetzt. Man übergießt 3 Th. gebrannte Knochen mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche mit 24 Th. Wasser verdünnt worden, und digerirt das Gemenge 24 Stunden lang unter fleißigem Umrühren, seihet es dann durch Leinwand, und laugt den ungelösten Gyps wohl mit Wasser aus. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann abgedampft, so daß der größte Theil des aufgelösten Gypses sich absetzt; hierauf wird dieselbe wieder filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Die saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, phosphorsaure Kalkerde und etwas Gyps enthielt, wird durch das Natron zerlegt, so daß die phosphorsaure Kalkerde mit etwas kohlen-saurer gemengt, niedergeschlagen wird, das phosphorsaure Natron aber, mit einem geringen Antheile schwefelsauren Natrons gemengt, in der Lösung zurückbleibt. Diese wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedunstet.

Dieses Salz schießt am besten aus einer Auflösung an, welche etwas Ueberschuß an Alkali enthält. Es reagirt alkalisch. Es enthält 61,71 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Wassers wie 12 : 1 verhält. Es verwittert sehr schnell. Es löst sich in 4 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers; zerfließt in der Wärme in seinem Krystallwasser und schmilzt beim Glühen zu einer klaren Glasperle, die beim Erkalten undurchsichtig wird. Es wird in der Medicin als Laxirmittel gebraucht.

Zweifach phosphorsaures Natron wird erhalten, wenn das neutrale mit Säure übersättigt und die stark concentrirte Auflösung in Ruhe stehen gelassen wird, wobei dieses Salz endlich in großen Krystallen anschießt. Es enthält 25,95 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 4 Mal der der Base ist. Mitscherlich hat bei diesem Salze die Eigenschaft gefunden, daß es bei unverändertem Wassergehalt in zwei ungleichen Grundformen anschießen kann. Wenn man eine Auflösung von Phosphorsäure mit Natron sättigt, so daß die Auflösung weder sauer noch alkalisch reagirt, und die Flüssigkeit dann abdampft, so schießt zuerst gewöhnliches phosphorsaures Natron an, das alkalisch reagirt, und die Mutterlauge, welche nun sauer reagirt, giebt Krystalle vom sauren Salz. Letzteres ist in Weingeist unauflöslich, welcher daraus freie Phosphorsäure auszieht, wenn das Salz dieselbe im Ueberschuss enthält. — Phosphorsaures Natron bildet kein basisches Salz, sondern Weingeist zieht das Natronhydrat aus, womit es vermischt sein kann.

Phosphorsaures Kali-Natron wird, nach Mitscherlich, erhalten, wenn das saure Salz von einer der Basen mit der andern gesättigt wird; z. B. wenn man zu zweifach phosphorsauerm Kali so lange kohlen-saures Natron setzt, als noch Aufbrausen entsteht. Das Doppelsalz schießt nach dem Abdampfen an und enthält 27,38 Th. phosphorsaures Kali, 22,12 Th. phosphorsaures Natron und 50,50 Th. Wasser, dessen Sauerstoff 17 Mal der von einer der Basen ist.

Phosphorichtsaures Natron ist ein in Wasser, so wie auch in wasserfreiem Alkohol sehr leicht auflösliches Salz.

Chlorsaures Natron entsteht durch Sättigung von kohlen-sauerm Natron mit Chlor; aber das Salz ist schwer von dem zugleich gebildeten Kochsalz zu trennen; man bedient sich indess dazu des Alkohols, welcher das chlorsaure Salz etwas leichter als das Chlornatrium auflöst. Am besten ist es, entweder Chlorsäure mit Natron zu sättigen, oder 9 Th. chlorsaures Kali mit 7 Th. Kiesel-

fluornatrium und einer hinreichenden Menge Wassers zu kochen, wobei man chloresaures Natron in der Flüssigkeit erhält, die man dann abdampft. Das Salz schieft in vierseitigen Tafeln oder in unbedeutend schiefen Rhomben an. Es schmilzt leicht bei höherer Temperatur und giebt Sauerstoffgas. Der Rückstand ist deutlich alkalisch. Es ist in 3 Th. kalten und in unbedeutend weniger kochenden Wassers, so wie auch leicht in Weingeist auflöslich. Bei sehr feuchter Luft soll es feucht werden.

Jodsaures Natron wird eben so wie das Kalisalz bereitet. Es setzt sich in kleinen Krystallkörnern ab, die kein gebundenes Wasser enthalten. Es schmilzt in der Hitze wie Salpeter, wird dabei zerlegt und giebt Sauerstoffgas, das mit etwas Jod gemengt ist, und hinterläßt ein etwas basisches Jodnatrium. 100 Th. Wasser von $+ 14\frac{1}{4}$ lösen 7,3 Th. des Salzes auf. Im Alkohol ist es nicht auflöslich. Basisches jodsaures Natron erhält man durch Versetzung des neutralen Salzes mit ätzendem Natron. Es ist leichter löslich als das neutrale, schmeckt alkalisch und enthält viel Krystallwasser; verändert sich nicht an der Luft, schmilzt in der Wärme und verpufft auf Kohlen.

Kohlensaures Natron. a) Zweifach. Dieses wird erhalten, wenn man 1 Th. reines kohlensaures Natron in 2 Th. Wasser auflöst und bei $+ 10^\circ$ mit soviel Kohlensäure schwängert, als es aufzunehmen vermag. Das Salz schlägt sich entweder nieder, oder, wenn die Lösung etwas mehr verdünnt war und langsam mit Kohlensäure geschwängert wurde, krystallisirt es in ganz kleinen Krystallen. Es schmeckt schwach alkalisch und reagirt zwar nicht auf Curcumapapier, wohl aber auf Fernambuck- und geröthetes Lackmuspapier alkalisch. Es enthält 10,74 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem des Natrons gleich ist. Es ist in 13 Th. kalten Wassers löslich. Im kochend-heißen Wasser wird es mit Entwicklung von kohlensaurem Gase zerlegt; eben so auch beim gelinden Abdampfen, wo jedoch ein Theil davon unverändert anschieft. Es hält sich in der Luft und wird nur auf der Oberfläche
etwas

etwas trübe. Im Kalten trübt es die Auflösungen der Talksalze nicht. *b)* Anderthalb. Dieses Salz wird erhalten bei Zerlegung des zweifach kohlen-sauren Natrons durch Kochen. Es ist leichter als das vorhergehende, und schwerer als das folgende im Wasser löslich. Es fatiscirt nicht in der Luft. Der Sauerstoff der Basis verhält sich darin zum Sauerstoffe der Säure wie 1:3. Es enthält 21,8 Procent Wasser, kommt zuweilen unter dem Namen Trona-Salz im Handel vor, und enthält gewöhnlich einige Procente schwefelsaures Natron und Kochsalz. In diesem Zustande wird es aus den sogenannten Natron-Seen in Ungarn und besonders in Afrika gewonnen, wo es in der trockenen Jahreszeit, nach der Verdunstung des Wassers, aufgesammelt wird. *c)* Einfach kohlen-saures Natron. Schon beim Natron habe ich erwähnt, daß dieses Salz aus Soda bereitet wird, die man im Wasser auflöst, durchsieht, zur Krystallisation abdampft, und wenn dann bei $+ 15^{\circ}$ nichts mehr anschießt, einer Temperatur von 0° oder einiger Grade mehr aussetzt, wo dann das einfache Salz krystallisirt. Es zerfällt in trockener Luft; löst sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem Wasser, und schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, welches 62,9 Procent seines Gewichts ausmacht, und dessen Sauerstoff sich zu dem des Natrons wie 10:1 verhält. Wenn man die geschmolzene Masse abgießt, findet man einen Theil des Salzes ungeschmolzen, welches sein Wasser an das Geschmolzene abgegeben hat, und dampft man das letztere ab, so schießt daraus ein Salz an, welches ein Drittel weniger Krystallwasser enthält und in der Luft nicht fatiscirt. Wenn man geschmolzenes krystallisirtes kohlen-saures Natron gerinnen läßt, so sinkt dessen Temperatur bis auf $+ 29^{\circ}$ oder $+ 29\frac{1}{4}^{\circ}$ herab; schüttelt man aber die Masse um, so steigt sie schnell bis auf $+ 33\frac{2}{3}^{\circ}$ und hält sich auch darauf während des Gerinnens, so daß $+ 33\frac{2}{3}^{\circ}$ der Gefrierpunkt dieses Salzes zu sein scheint. Das wasserfreie Salz schmilzt leichter als das Kalisalz. Das kohlen-saure Natron wittert oft in Gestalt eines feinen Filzes aus alten Mauern aus,

wo es vermuthlich von einer langsamen Zerlegung des Kochsalzes durch den zum Mauern gebrauchten Kalk erzeugt wird. Kohlensaures Natron kommt in einigen Quellwassern in großer Menge aufgelöst vor.

Oxalsaures Natron ist im Wasser schwerlöslich; mit etwas Ueberschuß von Alkali ist es leichter, mit Ueberschuß von Säure aber schwerer löslich. Nach Berard hält das neutrale 12 Procent Krystallwasser, und im sauren Salze ist das Natron mit doppelt soviel Säure und Krystallwasser als im neutralen verbunden. Ein vierfach oxalsaures Natron läßt sich nicht hervorbringen.

Oxalsaures Kali-Natron erhält man durch Sättigung von zweifach oxalsaurem Kali mit kohlensaurem Natron und Abdampfung der Auflösung. Die Krystalle haben dem Ansehen nach mit Alaun Aehnlichkeit und verwitern in der Luft.

Borsaures Natron (Borax). Dieses Salz wittert an einigen Orten aus der Erde aus. Das meiste wird unter dem Namen Tinkal oder roher Borax aus dem südlichen Asien zu uns gebracht. Es wird in Holland gereinigt und heißt dann raffinirter Borax. Der Tinkal giebt ungefähr die Hälfte seines Gewichts reinen Borax; das Uebrige soll aus einer seifenartigen Verbindung von Natron mit einem fettigen Stoffe bestehen. Das meiste dieser Verbindung sitzt auf der Oberfläche dieses Salzes; um es davon zu reinigen, übergießt man den Tinkal einige Zoll hoch mit kaltem Wasser, und setzt nach Verlauf einiger Stunden $\frac{1}{100}$ seines Gewichts frisch gelöschten Kalk hinzu. Die Masse wird hierauf gut umgerührt und 12 Stunden stehen gelassen, dann aber stark umgeschüttelt und das trübe Wasser abgegossen. Man läßt es sich setzen, und sobald es sich abgeklärt hat, wozu $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist, wird dasselbe wieder auf das Salz gegossen, das letztere gut durch einander gerieben, und dann das Trübe wieder zum Abklären abgegossen. Dies wird so lange wiederholt, bis das Wasser noch etwas Trübes aufnimmt. Das auf diese Weise ausgewaschene Salz wird hierauf in $2\frac{1}{2}$ Theilen kochenden Wassers auf-

gelöst, und diese Lösung mit einer Lösung von Chlorcalcium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei gewöhnlich 2 Procent vom Gewichte des Tinkals verloren gehen. Die seifenartige Verbindung wird dabei zersetzt und die Kalkerde schlägt sich in einer unlöslichen Verbindung mit dem Fette nieder. Man kocht nachher die Flüssigkeit bis zu 18 bis 20° nach Beaumé's Areometer ein, und läßt sie sodann in hölzernen oder bleiernen Gefäßen langsam abkühlen, indem man diese Gefäße entweder mit einer warmen Atmosphäre umgiebt, oder mit Stroh umwickelt, welches eine zu schnelle Abkühlung verhütet.

Der Borax hat einen süßlichen Laugengeschmack und reagirt alkalisch; er ist in 12 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers löslich, verwittert schwach und langsam in trockener Luft, und leuchtet stark, wenn man ihn im Dunkeln zusammenreibt. Er schmilzt auf glühenden Kohlen und windet und bläht sich dabei auf; zuletzt bleibt eine aufgeschwollene weiße Masse zurück, die leicht zu Pulver zerfällt. Er verliert dabei 47,1 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Natrons wie 10:1 verhält. Wird er einer höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt er zu einem klaren, ungefärbten Glase, das sich in Wasser wieder auflöst. Er wird als Flufsmittel beim Löthen, sowie bei Löthrohr-Versuchen gebraucht. Man schmilzt mit ihm die Körper zusammen, welche man untersuchen will, und bildet damit Gläser, aus deren Farbe man oft sehr geringe Mengen solcher Metalloxyde erkennt oder auffindet, welche gefärbte Gläser geben. Man hat auch einen mit Salpetersäure neutralisirten Borax dazu vorgeschlagen; allein dann darf das Blasen nicht auf Kohle geschehen.

Man hat in Frankreich angefangen dieses Salz im Großen zu bereiten und zwar auf die Weise, daß man die Borsäure, die man aus Italien bezieht, wo sie in den Wassern einiger kleinen Seen vorkommt, mit Natron sättigt und krystallisirt. Dieser Borax ist reiner, als der raffinirte ostindische, hat aber das Unbequeme, daß sich

seine Krystalle sehr leicht nach ihren natürlichen Spaltungsflächen trennen, und daher zerbröckeln, wenn man sie zum Behuf des Löthens braucht und die heißen Metalle damit bestreicht, wo dann die abfallenden Stückchen verloren gehen. Man kann dem aber zuvorkommen, wenn man der Boraxauflösung vor dem Krystallisiren etwas Tinkal zusetzt.

Der fettige Stoff, welcher den Tinkal umgiebt, kann durch Säuren davon geschieden werden. Er löst sich selbst in kochendheißem Alkohol schwer auf, dagegen ist er nach Robiquets Versuchen im Aether, selbst im kalten, leichtlöslich. Nach dem Abdampfen hinterläßt der Aether ein dunkelbraunes ranziges Oel, welches Borsäure enthält, die sich aber durch Wasser ausziehen läßt.

Das Salz, welches man durch Sättigung des Boraxes mit Borsäure erhält, ist noch wenig bekannt. Es krystallisirt schwer. Wird Borsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron geschmolzen, so bildet sich, nach Arfwedsons Versuchen, ein Gemenge von unzersetztem kohlensauren Natron und einem basischen borsäuren Natron, worin die Säure doppelt so viel Sauerstoff wie das Natron enthält (drittel borsäures Natron).

Kieselsaures Natron hat mit dem kieselsauren Kali gleiche Eigenschaften, und bildet ein völlig gleiches sogenanntes Wasserglas, welches in technischer Anwendung, nach den Versuchen von Fuchs, selbst das mit Kali bereitete übertrifft.

Glas. Dieses kann im Allgemeinen als geschmolzenes saures kieselsaures Alkali, mehr oder weniger mit kieselsauren Erden und Metalloxyden vermischt, betrachtet werden. — Das Glas wurde von phönizischen Kaufleuten entdeckt, welche Natron aus Egypten führten, indem sie sich eines Tages an den Ufern des Belus lagerten, und beim Anzünden eines Feuers ein Paar Stücke Natron als Dreifufs brauchten, welche dabei mit dem Sande zu Glas zusammenschmolzen. Die Anwendung des Glases ging indessen so langsam vor sich, daß man noch im dritten und vierten Jahrhunderte erst an wenigen Orten Fensterscheiben davon besaß.

Im Großen wird das Glas aus Kieselsand oder reinem Quarz mit Pottasche oder Soda bereitet. Es giebt zwei Hauptarten davon, das weiße (farblose) und grüne. Das erstere theilt man, nach den verschiedenen Graden seiner Durchsichtigkeit und Brechungsvermögen, in Krystallglas, Flintglas, Kronglas u. s. w. Weißes Fensterglas wird aus 60 Th. Kieselsand, 30 Th. reiner Pottasche, 15 Th. Salpeter, 1 Th. Borax und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. weißem Arsenik zusammengeschmolzen, oder: Kieselsand 100 Th., Pottasche 50 bis 65 Th., gelöschter Kalk 6 bis 12 Th., Glasabfall beim Blasen des nämlichen Glases 10 bis 100 Th. — Krystallglas bereitet man aus 120 Th. Kieselsand oder Feldspath, 46 Th. Pottasche, 7 Th. Salpeter, 6 Th. weißem Arsenik und $\frac{1}{5}$ Braunstein, oder Kieselsand 100 Th., *Soda alicantina* 100 Th., Glasabfall 100 Th., Braunstein $\frac{1}{2}$ bis 1 Th. — Flintglas aus 120 Th. weißem Sand, 35 Th. Pottasche, 40 Th. Mennige, 13 Th. Salpeter, 6 Th. weißem Arsenik, und $\frac{1}{2}$ Th. Braunstein, oder: Kieselsand 100 Th., Mennige 80 bis 85 Th., gereinigte Pottasche 35 bis 40 Th., Salpeter 2 bis 3 Th., Braunstein 0,06 Th. — Spiegelglas aus 60 Th. Kieselsand, 25 Th. Pottasche, 15 Th. Salpeter, 7 Th. Borax und $\frac{1}{5}$ Braunstein, oder: Kieselsand 100 Th., gereinigte Soda 45 bis 48 Th., gelöschter Kalk 12 Th., Glaubersalz 100 Th. — Uebrigens sind die Vorschriften dazu sehr mannigfaltig. Das grüne Glas oder Bouteillenglas wird aus 2 Th. Asche, 1 Th. Sand und einem Antheile von Kochsalz, oder von Kieselsand 100 Th., Varc (Soda) 200 Th., Asche 50 Th., zerschlagenen Bouteillen 100 Th., zusammengeschmolzen. Zum grünen Fensterglase nimmt man 60 Theile Sand, 25 Th. Pottasche, 10 Th. Kochsalz, 5 Th. Salpeter, 2 Theile weißen Arsenik und $\frac{1}{4}$ Braunstein. Zum grünen Glase bedient man sich mit großem Vortheil der ausgelaugten Holzasche, deren reineres Alkali zum weißen Glase angewandt wird. Diese ausgelaugte Asche enthält kieselsaures Kali mit kieselsaurer Kalkerde und Thonerde verbunden, welches man nachher durch Zusatz von Sand in grünes Glas verwandelt. — In späteren Zeiten bedient

man sich mit Vortheil, statt des kohlen-sauren, des schwefelsauren Natrons, aus welchem die Kieselsäure in anhaltendem Feuer die Schwefelsäure austreibt.

Diese Materien werden alle fein gepulvert und auf das genaueste mit einander vermengt, dann aber gebrannt, bis die Masse zu einem Klumpen zusammengesintert ist. Darauf wird sie in großen Tiegeln im sogenannten Glasofen geschmolzen, und wenn man findet, daß das Glas vollkommen geschmolzen und ohne Blasen ist, so wird das auf der Oberfläche ausgeschiedene, welches man Glasgalle nennt, davon abgeschäumt, und das Glas verarbeitet. — Das fertige Glas muß in einem besonderen Ofen (dem Kühlofen) langsam abkühlen, weil es sonst spröde wird, und bei der geringsten Gewalt, oder bei unbedeutenden Temperatur-Veränderungen, leicht zerspringt. Je langsamer es abkühlt, desto haltbarer ist es, und umgekehrt. Inzwischen hat man beobachtet, daß Glas, welches zu schnell abgekühlt und spröde geworden ist, wenn man es in einen Topf voll Wasser steckt, dieses bis zum Kochen erhitzt, dann zugedeckt hinstellt und so langsam als möglich erkalten läßt, durch dieses langsamere Abkühlen sehr verbessert wird.

Die Ursache von der Sprödigkeit des schnell erkalten Glases ist, daß das Aeußere durch das Abkühlen sich schneller zusammenzieht, als das Innere; dadurch gerathen die kleinsten Theilchen des Glases in eine andere Stellung gegen einander, und werden dann durch die geringste Gewalt von einander getrennt, oder durch eine unvorsichtig schnelle Erwärmung oder Erkältung geneigt gemacht, ihre Lage gegen einander zu ändern. Man sieht dieß an den sogenannten Glastropfen und Springkolben. Die ersteren sind Tropfen von geschmolzenem Glase, die man in kaltes Wasser fallen läßt, wobei sie einen langen dünnen Schweif bekommen, der zuerst abkühlt. Auf das dickere Ende, welches langsamer erkaltet, kann man schlagen u. s. w., ohne daß es entzwei geht; bricht man aber die Spitze ab, so zerfällt der ganze Tropfen mit einem Knall zu Pulver. Springkolben

sind gewöhnliche kleine Glaskolben mit dickem Boden, welche aber nicht in den Kühlöfen gekommen sind. Ihre innere Oberfläche ist am langsamsten erkaltet, und hält den ganzen Kolben so zusammen, daß er kleine Stöße von außen, und das Auffallen runder, glatter Körper von innen aushält; sobald man aber einen eckigen Körper, selbst einen ganz kleinen, z. B. ein kleines Splitterchen Feuerstein, hineinfallen läßt, so fällt der Boden heraus und der Kolben zerspringt, und zwar durch Aufhebung der Spannung, in welcher die äußere Oberfläche vorher erhalten wurde. Man kann sich dieses Verhalten durch die Vergleichung mit einem straff ausgespannten Stück Zeug versinnlichen, welches der Spannung so lange widersteht, als es noch unverletzt ist, aber bei dem kleinsten Risse, den man mit einer Scheere oder einem Messer darein macht, zerreißt.

Alkali und Kieselerde sind die Hauptbestandtheile des Glases. Natron giebt ein leichtflüssigeres und blasenfreieres Glas, als Kali, macht es aber gewöhnlich etwas grünlich. Ein Zusatz von Kochsalz dient meist dazu, dem Glase einen Zusatz von Natron zu geben, indem sich Chlorkalium als Glasgalle ausscheidet. Salpeter, Arsenik und Mangan setzt man deshalb zu, um mittelst ihres Sauerstoffs solche brennbare Stoffe zu verbrennen, welche etwa in die Masse gekommen sein und dieselbe färben könnten. Das Bleioxyd macht das Glas leichter schmelzbar und daher gleichförmiger, und weniger blasig und streifig. Das grüne Glas hat seine Farbe von dem in der Asche enthaltenen Eisenoxyd. Sie wird vermindert durch einen passenden Zusatz von Braunstein, den man auch dem weißen Glase zusetzt, um ihm allen Schein in's Grüne zu benehmen.

Zuweilen setzt man einen Antheil von in der Luft zerfallenem Kalke zu, weil die Glasmasse dadurch leichter schmelzbar wird; doch darf dieser Zusatz nicht $\frac{1}{25}$ von dem Gewichte der Masse übersteigen, weil sonst das Glas theils von Säuren angegriffen wird, theils die Tiegel durchfrisst. Schlechtes Glas, welches zuviel Alkali enthält, wird

mit der Zeit trübe und verwittert auf der Oberfläche. Wenn man es erhitzt, wird es, selbst noch unter der Siedehitze, auf der Oberfläche zerlegt, undurchsichtig, und es blättern sich kleine Schuppen davon ab.

Gutes Glas ist vollkommen durchsichtig. Sein spec. Gew. wechselt zwischen 2,3 und 4,0 nach Verhältniß der darin enthaltenen Menge Bleioxyds. In der Glühhitze läßt es sich zu so feinen Fäden ziehen, daß man sie kaum mit bloßen Augen erkennen kann. Es ist elastisch und klingend, und wird, außer von der Fluorwasserstoffsäure und von starken Laugen ätzender Alkalien, nur von wenigen Stoffen angegriffen. In höherer Temperatur wird es selbst von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure angegriffen, und durch lange anhaltendes Kochen wird es selbst vom Wasser zerlegt, wie ich im 1 Th. S. 362. schon erwähnt habe. Natronglas widersteht der Einwirkung der Säuren weit besser als das Kaliglas, weil das Natron eine schwächere Basis ist. Am schlechtesten ist, zum chemischen Gebrauch, das Glas, welches viel kiesel-saure Kalkerde enthält, weil diese im Schmelzen nicht hinlänglich sich mit Kieselsäure übersättigen kann, um der Wirkung der Säuren zu widerstehen.

Ehe man Glas zum chemischen Gebrauche anwendet, muß man es zuvor prüfen, welches am besten auf die Weise geschieht, daß man einige Stunden lang Königswasser darin bis zur Trockne einkocht, und dann das Glas auswächst und trocknet. Wenn das Glas bei völliger Trockenheit keinen Fleck auf dem Boden hat, und folglich nicht angegriffen ist, so ist es gut. Bei Analysen kann man kein Glas anwenden, welches nicht diese Probe ausgehalten hat; und solches ist (in Schweden) selten, weil man zur Bereitung desselben fast allgemein Pottasche und keine Soda anwendet.

Flüsse nennt man gefärbte Glassorten, womit man verschiedene Edelsteine nachahmt. Man bereitet sich dazu erst eine helle Glasmasse, Strafs genannt, aus 2 Loth feingeriebenem Bergkrystall, 1 Loth geglühtem kohlen-sauren Natron, $\frac{3}{4}$ Loth gebranntem Borax und 30 Gran

kohlensaurem Blei, die genau mit einander durchmengt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem gelinden Glühen in der stärksten Hitze, die man hervorzubringen vermag, geschmolzen werden. Läßt man den Ofen mit den eingesetzten Tiegeln langsam abkühlen, so springt die Glasmasse nicht. Aus diesem Glase, welches nachher wieder mit Metalloxyden zusammenschmolzen wird, erhält man dann gefärbte Glasflüsse. Roth färbt man sie durch Goldpurpur und Kupferoxydul. Das letztere giebt ein sehr schönes rothes Glas, nur geht es leicht in Oxyd über und färbt dann das Glas grün. Durch einen geringen Zusatz von einem reducirenden Körper, z. B. von Zinn- oder Eisenspähnen oder Lampenrufs, kann man es aber wieder roth erhalten. Gelb giebt das Antimonoxyd, besonders das verglaste. Eine Beimengung von Eisen färbt pomeranzen-gelb. Silberoxyd und Chlorsilber färben das Glas ebenfalls gelb, es wird aber leicht opalisirend. Grün erhält man von Kupferoxyd. Ein Paar Gran davon sind hinreichend, ein Loth Straß zu färben. Das schönste Smaragdgrün wird mit Chromoxydul erhalten. Blau giebt das Kobaltoxyd; Schwarz ein reichlicher Zusatz von Eisenoxydul (Hammerschlag); Violett das Mangan. Durch Veränderung der Menge und durch mancherlei Vermischung dieser färbenden Stoffe kann man eine unendliche Verschiedenheit in den Farbenabänderungen dieser Flüsse hervorbringen.

Undurchsichtiges weißes Glas, oder sogenanntes Beinglas oder Milchglas erhält man durch Zusammenschmelzen des Glases mit weißgebrannten Knochen; $\frac{1}{3}$ Knochenmehl macht dasselbe vollkommen weiß und undurchsichtig.

Email oder Schmelz wird ein weißes, undurchsichtiges Glas genannt, welches man auf folgende Weise bereitet. Man schmilzt unter der Muffel eines Probir-Ofens 3 Th. reines Zinn und 10 Th. Blei zusammen und brennt es so lange, bis es in ein weißes, farbloses Oxyd verwandelt ist. Dieses wird darauf mit 10 Th. reiner Kieselerde, 2 Th. kohlensaurem Kali oder Natron und,

auf jedes Pfund der Masse, mit 8 Gran Braunstein zusammen geschmolzen. Mit dieser Masse überzieht man nachher Bleche von Gold oder Kupfer auf die Weise, daß man dieselbe fein reibt, schlämmt, auf der Oberfläche der Metalle gleichförmig verbreitet, und dann unter der Muffel des Probirofens darauf festbrennt; worauf sie abgeschliffen und polirt werden. Auf diese Weise werden die Emailzifferblätter auf unseren Uhren fertig *)).

Zum Schlusse muß ich noch der Abänderung erwähnen, die man, nach ihrem Entdecker, Réaumur'sches Porzellan nennt. Man erhält sie, wenn man Glas mit Gyps oder Sand umgiebt, in einen Ofen einsetzt, und darin lange glühend erhält, ohne es zu schmelzen. Es verliert dabei seine Durchsichtigkeit, bekommt eine unebene Oberfläche, widersteht dem Temperaturwechsel und äußerer Gewalt kräftiger als vorher, ritzt das Glas, giebt Funken am Stahl und gleicht einigermaßen dem Porzellan. Man glaubte lange, daß das Glas bei dieser Behandlung einen großen Theil seines Alkali's verliere und

*) Auf dieses Email kann man nachher mit eigenen Farben malen, die nach dem Trocknen eingebrannt werden. Purpur erhält man aus Goldpurpur, oder noch besser aus Knallgold, das mit 4 bis 20 Th. feingeriebenem Email und ein wenig Salpeter und Borax zusammengemengt wird. Roth erhält man aus Alaun und Eisenvitriol, die mit einander gemengt und so lange gebrannt werden, bis die Schwefelsäure ausgetrieben ist. 3 Th. Alaun und 1 Th. Vitriol geben Fleischfarbe, mehr Vitriol giebt ein dunkleres Roth. Eisenoxyd für sich, ohne Thonerde, würde zu einem grünlichen Glase schmelzen. Gelb erhält man von gleichen Theilen (oder anderen Verhältnissen) Antimon- und Bleioxyd, welche mit gleichen Theilen Alaun und Salmiak vermischt und so lange gebrannt werden, bis sie eine schöne gelbe Farbe annehmen. Auch giebt schwefelsaures und phosphorsaures Silber diese Farbe. Grün erhält man von Chrom- und Kupferoxyd; doch muß letzteres mit einem schwerer schmelzbaren Emailpulver gemengt werden, weil es sonst ausläuft. Blau erhält man aus Kobalt, und Violett vom Mangan. Alle diese Farben werden mit gepulvertem Email gemengt. Eisenoxyd und Kobaltoxyd geben Schwarz; oder vielmehr ersteres eine so dunkelgrüne, und letzteres eine so dunkelblaue Farbe, daß sie als schwarz erscheinen.

das Zurückbleibende mehr Kieselerde enthalte; dieß ist aber unrichtig. Die Zusammensetzung bleibt dieselbe; allein die kleinsten Theilchen des Glases ändern in dem erweichten Zustande, während des langen Glühens, ihre Lage gegen einander, und nehmen, ihrer Aggregationskraft folgend, ein krystallinisches Gefüge an. Réaumurs-Porzellan ist daher nichts anderes, als eine krystallinische Glasmasse.

Essigsäures Natron. Die Krystalle zerfallen (fatsirciren) langsam in der Luft, und verlieren dabei 40,11 Procent am Gewicht. Es hat einen scharfen, nicht unangenehmen, salzigen Geschmack, und löst sich in 2,86 Th. kalten Wassers. In Alkohol ist es auflöslich.

Weinsaures Natron. *a)* Neutrales, ist an der Luft unveränderlich, zerfällt aber bei gelinder Erhitzung. Es läßt sich in 1 Th. kaltem und in $1\frac{1}{2}$ Th. kochendheißem Wasser auflösen, kann aber in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser fließend erhalten werden. Im wasserfreien Alkohol ist es nicht löslich. Es enthält nach Bucholz 17 Procent Wasser. *b)* Zweifach weinsaures Natron erhält man, wenn man das vorhergehende Salz in 8 Th. kochendheißem Wasser auflöst und mit halb soviel Weinsäure, die in so wenig Wasser wie möglich aufgelöst worden, mischt. Nach dem Abdampfen schießt es beim Abkühlen in kleinen Krystallen an. Es hat einen sauren, schwach salzigen Geschmack, löst sich in 8 Th. kaltem und in 1,8 Th. kochendem Wasser auf; ist dagegen im Alkohol unlöslich. Es enthält 15 Procent Wasser. Es verbindet sich, wie das Kalisalz, mit der Borsäure, und giebt damit ein saures Salz, das nach dem Abdampfen an der Luft wieder feucht wird.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) erhält man durch Sättigung des *Cremor tartari* mit Natron und durch langsame Abdampfung der Lösung zum Krystallisiren. Dieses krystallisirte Salz enthält oft einen Antheil weinsauren Kalk, wovon es durch abermaliges Auflösen und Krystallisiren befreit werden muß. Man bereitet dasselbe auch auf die Weise, daß man 6 Th. *Cremor*

tartari mit Kali sättiget und dann mit einer Auflösung von 5 Th. Glaubersalz mischt. Nach dem Einkochen krystallisirt erst das schwefelsaure Kali und dann das Doppelsalz. Dieses Salz zeichnet sich durch seine großen Krystalle aus. Es hat einen unangenehmen salzigen Geschmack, verändert sich an der Luft wenig, ausgenommen, daß es in trockener und warmer Luft auf der Oberfläche verwittert. Es enthält 30 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der beiden Basen zusammengerechnet wie 5:1 verhält. Es läßt sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger warmen Wasser auflösen. Man braucht es in der Heilkunde; es ist nach dem Apotheker Seignette zu la Rochelle benannt, der es zuerst bereitete.

Borax-Weinstein (*Tartarus boracatus*) wird ein saures Salz genannt, welches aus 3 Th. *Cremor tartari* und 1 Th. Borax bereitet wird, die man in 6 Th. Wasser auflöst und zur Trockenheit abdunstet. Es bildet sich eine zähe, klebrige Salzmasse, die an der Luft leicht feucht wird; aus den angewandten 4 Th. Salz erhält man nur 3,6 trockenes Doppelsalz. Es löst sich in gleichen Th. kalten Wassers auf, wobei sich gewöhnlich etwas weinsaurer Kalk absetzt. Es ist im Alkohol nicht löslich und wird von Säuren fast gar nicht zerlegt, ausgenommen von der Weinsäure, welche etwas *Cremor tartari* daraus absondert. Dieses Salz scheint eines von den wenigen Beispielen der uns bis jetzt bekannten doppelten Verbindungen von Salzen zu sein, wo sowohl die Säuren, als die Basen von einander verschieden sind. Es wird, obgleich selten, in der Heilkunde gebraucht.

Brenzlichweinsaures Natron ist ein zerfließliches Salz.

Citronsaures Natron giebt prismatische, in der Luft schwach verwitternde Krystalle, löst sich in $\frac{3}{4}$ kalten Wassers auf, und schmilzt in der Wärme, ehe es sich verkohlt.

Aepfelsaures Natron ist eine zerfließende Salzmasse. Das saure Salz krystallisirt.

Benzoësaures Natron giebt nadelförmige Krystalle, die in der Luft verwittern, sich im Wasser leicht auflösen, und einen süßlichen, stechenden Geschmack haben. Es ist in Alkohol wenig auflöslich, selbst in der Kochhitze.

Galläpfelsaures Natron giebt eine unregelmäßige Salzmasse.

Schleimsaures Natron bildet kleine körnige Krystalle, welche 5 Th. kochendes Wasser zu ihrer Auflösung erfordern, und sich beim Abkühlen größtentheils wieder absetzen.

Brenzlichschleimsaures Natron krystallisirt schwierig, wird in der Luft feucht, ist unbedeutend in Alkohol löslich.

Bernsteinsaures Natron giebt prismatische Krystalle, schmeckt bitter, und wird in höherer Temperatur zerstört, ohne zu schmelzen. Wird als Reagens, um Eisenoxyd von anderen Metalloxyden zu trennen, sehr viel gebraucht.

Ameisensaures Natron krystallisirt nach dem Abdampfen und wird an der Luft nicht feucht. Löst sich in 2 Th. kalten Wassers.

Honigsteinsaures Natron krystallisirt in seiden-glänzenden, zusammengehäuften Nadeln.

Selensaures Natron. *a)* Das neutrale Salz löst sich mit der größten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Auflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emailweißen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst. *b)* Doppelt selensaures Natron schießt erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die

aus concentrischen Strahlen bestehen. Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung weiß, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weißer Rauch, und läßt endlich das neutrale Salz zurück. c) Vierfach selensaures Natron schießt in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

Arseniksaures Natron wird erhalten, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem, kohlsaurem Natron gesättigt wird. Es schießt in großen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 12 Mal so groß wie der der Base ist, oder 0,548 vom Gewichte der Krystalle ausmacht. Leopold Gmelin hat gezeigt, daß, wenn dieses Salz, bei einer Temperatur von $+ 18^{\circ}$ bis 20° , aus einer concentrirten, der freiwilligen Abdampfung überlassenen Auflösung anschießt, es nur 44 Procent Krystallwasser enthält, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel wie der des Natrons beträgt. Es verwittert nicht, und hat eine, von der des anderen verschiedene Krystallform. — Mitscherlich hat gefunden, daß, wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, daß alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, die Säure in dieser Verbindung $3\frac{1}{2}$ Mal den Sauerstoff der Base enthält, und sie ist an Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, daß das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge ein Salz zurück bleibt, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt nie-

derschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung statt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine ausgemachte Neigung, mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer. Man erhält zweifach arseniksaures Natron, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung Chlorbaryum nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in großen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein gerades Prisma mit rhombischer Base ist. Diese Krystalle enthalten 19,71 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Base wie 4:1 verhält.

Arseniksaures Kali-Natron wird auf gleiche Weise wie das phosphorsaure Doppelsalz erhalten, dem es vollkommen gleicht. Es besteht aus 30,24 Th. arseniksaurem Kali, 26,65 Th. arseniksaurem Natron und 44,11 Th. Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem von einer der Basen wie 17:1 verhält.

Arsenichtsaurer Natron bildet nach dem Abdampfen eine zähe Masse, und aus der bis zu Syrupsconsistenz abgedampften und erkälteten Flüssigkeit schießt das Salz in kleinen körnigen Krystallen an.

Chromsaurer Natron. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Kalisalz, sowohl neutral als sauer. Es schießt in gelben, durchsichtigen, in geringem Grade in Alkohol löslichen Krystallen an.

Molybdänsaurer Natron bildet große, in der

Luft verwitternde, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Säuren fallen daraus ein saures Salz.

Wolframsaures Natron bildet an der Luft unveränderliche Krystalle, von scharfem Geschmack, und ist in 2 Th. kochenden und 4 Th. kalten Wassers auflöslich. Säuren fallen daraus ein saures Salz. Schmelzendes neutrales Salz löst viel Wolframsäure auf und erstarrt beim Erkalten zu einer sehr krystallinischen Masse.

Wolframoxyd-Natron. Siehe Th. II. pag. 85.

Antimonsaures und antimonichtsaurer Natron sind in Wasser auflösliche, bisher noch nicht weiter untersuchte Salze.

Tellursaures Natron ist nicht untersucht.

Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es ist in Wasser schwerer auflöslich, und fällt aus der kochendheissen Auflösung größtentheils wieder als weißes Pulver nieder.

Mangansaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten, und bildet ein grünes basisches und ein rothes neutrales Salz; letzteres krystallisirt aber schwieriger wie das Kalisalz, mit dem es übrigens gleiche Eigenschaften hat.

B. Haloïdsalze von Natrium.

Chlornatrium (salzsaures Natron, Kochsalz) kommt in der Natur häufiger, als irgend ein anderes im Wasser lösliches Salz vor. Man trifft es theils in fester Gestalt in ganzen Lagern, theils in Brunnen und Quellen, theils in den Gewässern des großen Oceans. Alle unsere Quellwasser enthalten eine grössere oder geringere Menge Kochsalz. Wo das Kochsalz nicht in trockener fester Gestalt vorkommt, muß es aus seinen Lösungen durch Abdampfen gewonnen werden. Mit Meerwasser geschieht dies besonders im südlichen Europa und hauptsächlich am Mittelmeere, dessen Wasser salziger als das im Ocean ist,
auf

auf die Weise, daß man das Meerwasser andämmt, und durch die Sonne langsam abdunsten läßt. In Deutschland und in anderen Ländern, wo man das Salz aus Solen gewinnt, geschieht das Abdampfen durch Einkochen; doch dunstet man es, um Brennmaterial zu sparen, erst in freier Luft auf sogenannten Gradierwerken ab. Diese Gradierwerke sind hohe Gebäude, welche nach allen vier Wänden mit Dornen durchflochten sind, über und durch welche das Wasser nach und nach durchtropft. Das Salzwasser (die Sole) erhält dadurch die größtmögliche Oberfläche und verdunstet sehr schnell. Wenn man findet, daß es nach wiederholter Gradierung einen gewissen Grad von Stärke erlangt hat, so wird es in eisernen Pfannen eingekocht, bis das Salz krystallisirt.

Das Salz, welches man bei einem oder dem anderen von diesen Verfahrensarten gewinnt, ist indessen nicht rein, sondern von Chlorcalcium und vorzüglich von Chlormagnesium verunreiniget, daher es die Eigenschaft besitzt, in der Luft feucht zu werden. Um es chemisch rein zu machen, muß es in Wasser aufgelöst und so lange mit kohlensaurem Natron kochend versetzt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt; dann wird es filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Zum öconomischen Gebrauche ist es jedoch meist rein genug, und als Tafelsalz reiniget man es durch Brennen, wodurch das Chlormagnesium zersetzt und der färbende Stoff des Salzes zerstört wird. Es wird nachher wieder in Wasser aufgelöst und krystallisirt.

Das Kochsalz krystallisirt in Würfeln, deren Seitenflächen oft, nach dem Mittelpunkte des Würfels zu, treppenförmig vertieft sind. Es ist im kalten Wasser beinahe eben so leicht löslich, wie im kochenden. Vom erstern werden $2\frac{1}{7}$ und vom letztern $2\frac{1}{7}$ dazu erfordert, so daß das Kochsalz beim Abkühlen nicht krystallisirt, sondern nur beim fortgesetzten Abdampfen. Nach Gay-Lussacs Versuchen lösen 100 Theile Wasser, bei einer Temperatur von $+14^{\circ}$, 36 Th. Kochsalz auf, von 60° 37 Th., von $109^{\circ},7$, dem Kochpunkte der gesättigten Auflösung, 40,38 Th. Bei 0° Temperatur löst das Was-

ser etwas mehr Kochsalz als bei $+ 14^{\circ}$. Es löst sich leicht im Weingeist, im wasserfreien Alkohol aber nur äußerst unbedeutend auf. Es enthält kein Krystallwasser. Auf glühende Kohlen gestreut, zerknistert es, wegen des mechanisch darin eingeschlossenen Wassers; schmilzt erst bei hoher Temperatur, und verflüchtigt sich bei einer noch höheren. Wird das Kochsalz mit eisenhaltiger Kiesel- oder Thonerde gemengt, so schmilzt das Natron mit diesen zusammen, und das Chlor wird mit dem Eisen ausgetrieben. Hiernach gründet sich die Salzglasur des Steinguts; das Kochsalz wird in den Brennofen geworfen, von der Hitze verflüchtigt, und dann wiederum vom Steingut condensirt, dessen Oberfläche mit einer Glaskruste überzogen wird, während Chlorwasserstoff und Chloreisen sich verflüchtigen.

Jodnatrium findet sich in der, bei Bereitung der Soda aus Kelp oder Varec rückständigen Mutterlauge, kann aber doch nur rein erhalten werden, wenn das Jod in ätzendem Natron aufgelöst wird, was auf dieselbe Weise geschieht, wie beim Jodkalium angegeben worden ist. Die Krystalle enthalten viel Wasser, zerfließen aber dessen ungeachtet an der Luft. Wenn das Krystallwasser ausgetrieben ist, schmilzt das trockene Salz leicht, verliert aber dabei etwas Jod, nimmt einen alkalischen Geschmack an und reagirt alkalisch. Beim Glühen ist es flüchtig, doch weit weniger bedeutend als das Jodkalium. 100 Th. Wasser von $+ 14^{\circ}$ lösen 173 Th. davon auf; auch im Alkohol ist es löslich.

Fluornatrium. *a)* Neutrales (Flusssaures Natron). Dieses Salz erhält man, außer dadurch, daß man reine Fluorwasserstoffsäure mit Natron sättigt, ganz leicht, wenn man 10 Th. Kieselfluornatrium mit 11,2 Th. wasserfreiem kohlen-sauren Natron und so viel Wasser vermischt, daß die Masse einen dünnen Brei bildet. Hierauf kocht man dieselbe, wobei sich kohlen-saures Gas entwickelt und die Masse zu einem Klumpen erstarrt, worauf man sie erkalten läßt, wieder zu Pulver reibt und mit mehr Wasser kocht, so lange als noch Aufbrausen

statt findet. Würde man zur Zersetzung mehr Wasser nehmen, so würde man die Kieselsäure in gelatinösem Zustand erhalten, worin sie sich beim Auswaschen in bedeutender Menge auflöst und das Salz verunreinigt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und abgedampft. Bei langsamer Abdampfung bildet das Salz regelmäßige cubische Krystalle auf dem Boden des Gefäßes, und bei schnellerer Eintrocknung setzt es sich als eine Salzkruste auf der Oberfläche ab. Während des Anschiefens bei langsamer Abdampfung zeigt dieses Salz dieselbe Funken-Erscheinung, deren ich schon beim schwefelsauren Kali erwähnte. Das Abdampfen muß in metallenen Gefäßen geschehen, weil dieses Salz, gleich dem Kalisalze, das Glas angreift. Bei einer gewissen Concentration opalisirt die Auflösung, sie wird dann zur Trockne verdampft und das Salz gelinde geglüht, um die darin noch übrige Kieselsäure unlöslich zu machen, worauf das Salz von Neuem in Wasser aufgelöst und umkrystallisirt wird. Es schießt immer in Würfeln an, wenn es rein ist, in Octaëdern, wenn die Auflösung kohlenaures Natron enthält, und wenn das Salz durch Glühen von Kieselfluornatrium gebildet ist, so schießt es nach der Auflösung und Abdampfung in rhomboëdrisch opalisirenden Krystallen an, die beim Umkrystallisiren cubisch werden. Dieses Salz ist sehr schwer schmelzbar und fließt schwerer als Glas. Es ist nicht im Mindesten in kochendheißem Wasser auflöslicher als in kaltem, so daß eine kochendheiße Auflösung beim Erkalten nichts absetzt. 100 Th. Wasser lösen 4 Th. Fluornatrium auf, d. h. 1 Th. Salz erfordert 20,8 Th. Wasser, um aufgelöst erhalten zu werden. Indes erhält man die Auflösung auf keine andere Weise so gesättigt, als daß man sie zur Krystallisation abdampft. Durch Einkochen, bis sie auf der Oberfläche ein Salzhäutchen absetzt, erhält man eine Auflösung von 1 Th. Salz in 23 Th. Wasser. Das Salz löst sich dazu so langsam auf, daß wenn man es nicht zum äußerst feinen Pulver reibt, es schwer ist, dasselbe aufgelöst zu bekommen. Alkohol nimmt nur eine Spur davon auf. Im Schmelzen löst es Kieselsäure

auf und schmilzt damit leichter als für sich; es wird aber davon nicht zersetzt, und beide Substanzen können nachher wieder durch Wasser getrennt werden.

b) Saures Fluornatrium (saures flusssaures Natron). Dieses Salz wird durch Uebersättigung des neutralen mit Fluorwasserstoffsäure erhalten. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer auflöslich, aber viel leichter auflöslich in kochendem, so daß eine kochendheiß gesättigte Auflösung beim Erkalten den größten Theil, und zwar in sehr kleinen Krystallen, absetzt. Bei langsamer freiwilliger Verdampfung bildet es regelmäßige rhomboëdrische Krystalle. Beim Erhitzen geben diese Krystalle Fluorwasserstoffsäure ab und werden milchweiß, ohne aber ihre Form zu verlieren. Sie enthalten kein Wasser und hinterlassen 68,1 Proc. ihres Gewichts Fluornatrium. Werden sie mit Bleioxyd vermischt und erhitzt, so erhält man 14,4 Procent vom Gewichte des Salzes Wasser, gebildet durch den Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure.

Borfluornatrium (flusssaures Bornatron) gewinnt man am besten durch Vereinigung von Fluornatrium mit Borfluorwasserstoffsäure. Es schießt beim Erkalten in großen, klaren, rechtwinkligen, an den Enden quer abgestumpften Prismen an. Es hat einen schwachen bitteren, etwas säuerlichen Geschmack, und röthet stark das Lackmuspapier. Es enthält kein Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht auflöslich, und löst sich auch in geringer Menge in Alkohol auf. Es schmilzt vor dem Glühen, und die Krystalle behalten ihre Durchsichtigkeit, bis sie schmelzen. Im Glühen wird es schwer zersetzt und erfordert dazu ein starkes und anhaltendes Feuer.

Kieselfluornatrium (flusssaures Kieselnatron) wird auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz, erhalten, dem es dem Ansehen nach völlig gleicht; es schlägt sich übrigens in größeren Körnern nieder, sinkt leichter zu Boden und spielt nicht mit Regenbogenfarben; es sieht aber, so lange es feucht ist, gelatinös aus und wird beim Trocknen zu einem feinen Mehl. Es ist in Wasser leichter auflöslich

als das Kalisalz, und löst sich weit mehr in kochendem als in kaltem Wasser auf; aber ein Ueberschuß an Säure vermehrt nicht dessen Auflöslichkeit. Wird eine kochend-heiß gesättigte Auflösung abgedampft, so schießt das Salz dabei in kleinen, glänzenden Krystallen an, die sich unter dem Microscope als sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen zeigen. Es enthält kein Krystallwasser, schmilzt vor dem Glühen und läßt den Fluorkiesel leichter als das Kalisalz fahren, indem es dabei fest wird.

Titanfluornatrium ist im Wasser sehr auflöslich, krystallisirt schwierig und bildet meistens eine unregelmäßige Salzkruste.

Tantalfluornatrium verhält sich eben so. Es wird im Kochen zersetzt, unter Abscheidung eines weißen Pulvers.

Molybdän- und Wolfram-Fluornatrium sind in Wasser leicht auflöslich und schwer in regelmäßigen Krystallen zu erhalten.

Cyannatrium wird auf gleiche Weise wie das Cyankalium erhalten, mit dem es im Allgemeinen gleiche Eigenschaften theilt. Es ist in Wasser leicht auflöslich, unauflöslich in Alkohol, und schwer in regelmäßigen Krystallen angeschossen zu erhalten, weil die abgedampfte Flüssigkeit gewöhnlich zu einer Masse gesteht.

Schwefelcyannatrium wird auf analoge Weise wie das Kalisalz gebildet. Es schießt beim Erkalten einer sehr concentrirten warmen Auflösung in rhomboëdrischen, an der Luft feucht werdenden Krystallen an.

C. Schwefelsalze von Natrium.

Wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium (Hydrothionatron, Schwefelwasserstoffnatron) wird auf gleiche Weise wie das Kalisalz erhalten, welchem es in jeder Hinsicht gleicht. Es schießt in farblosen, an der Luft zerfließenden Krystallen an. Es ist auch in Alkohol auflös-

lich. Wird eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat vermischt und das Gemische erkältet, so schießen rechtwinklige, vierseitige prismatische Krystalle mit vierflächiger Zuspitzung an, welche Schwefelnatrium mit Krystallwasser sind und zuvor für ein basisches wasserstoffschwefliges Natronsalz gehalten wurden.

Kohlenschwefliges Schwefelnatrium bildet ein gelbes, bei hohem Grade von Concentration krystallisirendes Salz, das an der Luft feucht wird und leicht in Alkohol löslich ist.

Arsenikschwefliges Schwefelnatrium. *a)* Neutrales. Seine Auflösung dampft zu einer zähen Flüssigkeit ab, welche zuletzt in gelinder Wärme eintrocknet und citrongelb wird. In feuchter Luft erweicht es. Enthält es einen Ueberschuß an Arsenikschwefel, so wird es vor dem Eintrocknen gelb; bei gelinder Wärme schmilzt es in seinem chemisch gebundenen, sich dabei verflüchtigen Wasser und wird beim Erkalten wieder fest. Die geschmolzene Masse ist wenig gefärbt, die erstarrte ist gelb. *b)* Zwei Drittel arsenikschwefliges wird erhalten, sowohl wenn das neutrale Salz mit Alkohol gefällt, als auch, wenn es mit wasserstoffschwefligem Schwefelnatrium versetzt und der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Alkohol fällt es in schneeweißen Krystallschuppen aus, die auf's Filter genommen, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet werden können. Waren sie wohl abgewaschen, so erhalten sie sich nach dem Trocknen weiß. Aus seiner, fast ganz farblosen Auflösung in Wasser schießt dieses Salz in regelmässigen Krystallen an. Ich habe es in mehreren Formen erhalten. Aus einer Auflösung von Arsenikschwefel in kaustischem Natron wurden rhomboëdrische, unregelmässige Tafeln mit einem Diagonalkreuz erhalten, von welchem Strahlen ausschossen, welche die Tafel bildeten. Aus einer Auflösung des mit Alkohol gefällten Salzes in kochendem Wasser schossen beim Erkalten lange, sechsseitige, etwas platte Prismen mit 2 spitzeren Winkeln an; beim freiwilligen Verdampfen, oder

bei einer langsameren Krystallisation durch Abkühlung werden durchsichtige vierseitige Prismen mit rhombischer Basis erhalten, die mit 2 Flächen von dem spitzen Winkel zugespitzt sind, und endlich bei einer noch langsameren und erst durch Abkühlung bis unter den Gefrierpunkt geschehenden Krystallisation erhielt ich weiße undurchsichtige Octaëder mit rhombischer Basis. Die durchsichtigen größeren Krystalle haben einen schwachen Stich in's Gelbe und einen Glanz, den man wohl Diamantglanz nennen kann. Die undurchsichtigen sind milchweiß. Dieses Salz ist in der Luft unveränderlich. Es löst sich leicht und in Menge in Wasser auf. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht sein Krystallwasser; beim gelinden Erwärmen aber entweicht das Krystallwasser und die Krystalle werden milchweiß, ohne ihre Form zu verlieren. Wird es zuletzt stark erhitzt, so wird es gelb, und es entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoffgas, wahrscheinlich dadurch, daß ein Theil der überschüssigen Basis Wasser zersetzt und sich in Natron verwandelt. In Destillationsgefäßen erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser zu einer kaum gelb gefärbten Flüssigkeit, allmählich geht das Wasser weg, und es bleibt ein weißes Salz zurück, das bei dem letzten Eintrocknen eine Art Decrepitation zeigt, wobei sich etwas Schwefelwasserstoffgas entwickelt und das Salz gelb wird; es schmilzt hierauf ganz ruhig ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, wird nach dem Erkalten gelb und löst sich vollkommen wieder in Wasser auf, nachdem es zuerst sein Krystallwasser angezogen hat und weiß geworden ist. Es enthält 32,7 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff, im Falle die Base oxydirt wäre, 5 Mal so viel wie der der letzteren beträgt. *c)* Zweifach arsenikschwefliges wird durch Alkohol erhalten. Es ist nur in Auflösung in Alkohol bekannt, welcher, wenn davon eine gewisse Menge abdestillirt wird, ein Supersulphuretum in den schönsten Krystallschuppen absetzt. *d)* Ein übersättigtes Salz wird wie das Kalisalz erhalten. Es ist gelb, pulverförmig.

Arsenikschwefliges Schwefelkalium-Natrium wird durch Vermischung der beiden Salze erhalten. Die basischen krystallisiren zusammen in sehr regelmässigen, farblosen oder schwach gelblichen Krystallen, die vierseitige Tafeln bilden.

Arsenichtschwefliges und unterarsenichtschwefliges Schwefelnatrium verhalten sich wie die entsprechenden Kaliumsalze.

Molybdänschwefliges Schwefelnatrium wird erhalten durch Zersetzung des neutralen krystallisirten Sauerstoffsalzes durch Schwefelwasserstoffgas und bildet beim Abdampfen, und erst bei sehr starker Concentration, kleine körnige, dunkelrothe Krystalle, in die sich die ganze Masse verwandelt. Es ist sehr schwer in regelmässigen Krystallen zu erhalten und wird, nach mehreren wiederholten Auflösungen, durch Einmischung von wiedererzeugtem Sauerstoffsalz hellroth und strahlig. Einmal erhielt ich durch Abkühlung einige lange, feine Prismen, welche, nachdem sie auf Fliesspapier getrocknet waren, wie das Kalisalz grünes Licht reflectirten. Es ist in Alkohol viel auflöslicher als das Kalisalz, so daß wenig oder nichts ausgefällt wird, wenn man seine Auflösung damit vermischt. Im Glühen wird es mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge unzersetzten Salzes zerlegt. — Ich habe versucht, dieses Salz durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron, Schwefel, Kohlenpulver und einem Ueberschuss von natürlichem Schwefelmolybdän zu bereiten, und erhielt dabei gewiß eine Portion der gesuchten Verbindung, aber mit so viel Hepar vermischt, daß beim Abdampfen kein reines Salz abgeschieden werden konnte. Es scheint demnach, wenn seine Darstellung glücken soll, einen weit größeren Ueberschuss von natürlichem Schwefelmolybdän zu erfordern, als das Kaliumsalz. Es bildet, gleich dem letzteren, ein mit Molybdänschwefel übersättigtes, in Wasser schwer lösliches Salz, welches in allen seinen Verhältnissen so sehr dem Kaliumsalz gleicht, daß sie durch ihre äußern Eigenschaften nicht von einander unterschieden werden können; auch ist ihre Darstellungsweise dieselbe.

Molybdänüberschwefliges Schwefelnatrium verhält sich wie das Kaliumsalz und wird auf gleiche Weise erhalten.

III. Salze von Lithium.

A. Sauerstoffsalze von Lithium.

Die Lithionsalze zeichnen sich aus durch die Eigenschaft dieses Alkali's, mit Phosphorsäure ein schwer auflösliches Salz zu geben. Eine Salzauflösung, welche in der Kälte nicht von kaustischem oder bei Siedhitze von kohlen-saurem Alkali gefällt wird, und welche, mit phosphor-saurem Natron vermischt, sich beim Abdampfen trübt und nach dem Eintrocknen des Salzes und der Wiederauflösung ein weißes Pulver hinterläßt, welches langsam niedersinkt, enthält Lithion. Die Lithionsalze zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus, welche sie auch anderen Salzen mittheilen, wenn sie ihnen in geringer Menge beigemischt sind. Wird eine Auflösung eines Lithionsalzes in Alkohol angezündet, so brennt sie mit einer purpurrothen Farbe.

Schwefelsaures Lithion schießt in platten Prismen oder Tafeln an. Die Krystalle werden größer in einer Auflösung mit Säure-Ueberschuß, aber es bildet sich kein saures Salz. Sie enthalten 14,27 Procent Wasser, dessen Sauerstoff gleich dem des Lithions ist. Das Salz schmilzt bei anfangendem Glühen; ist es aber mit einer, selbst sehr geringen, Menge schwefelsaurer Kalkerde vermischt, so schmilzt es noch vor dem Glühen. Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich und in der Luft unveränderlich.

Salpetersaures Lithion ist ein sehr leichtlösliches Salz, welches bei langsamen Abdampfen krystallisirt. Es ist äußerst leicht schmelzbar, wird in der Luft sehr schnell feucht, und schmeckt wie Salpeter.

Phosphorsaures Lithion. *a)* Neutrales ist in einem solchen Grade schwerlöslich, daß sich dasselbe, wenn man essigsaures Lithion mit Phosphorsäure mischt, nach einer Weile beinahe gänzlich niederfällt. *b)* Saureres ist in Wasser leicht auflöslich und setzt sich, bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung, in durchsichtigen Körnern ab.

Phosphorsaures Natron-Lithion wird erhalten, wenn ein Lithionsalz mit phosphorsaurem Natron vermischt und zur Trockne abgedampft wird. Die Auflösung trübt sich dabei, indess scheint sich das meiste Doppelsalz doch erst beim Eintrocknen der Masse zu bilden. Bei Wiederauflösung der Salzmasse in wenigem Wasser bleibt es als ein weißes, leichtes Pulver unaufgelöst zurück. In einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze enthält, ist es unauflöslich, in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich, und etwas auflöslicher in kochendem. Es ist aus beiden Salzen so zusammengesetzt, daß beide gleich viel Phosphorsäure enthalten. Das geglühte Salz enthält 15,08 Procent Lithion. Dieses Salz ist in so geringem Grade in kaltem Wasser auflöslich, daß man sich desselben zur Entdeckung von Lithion in Flüssigkeiten bedient, welche nur Spuren davon enthalten. Nachdem die Flüssigkeit erst mit kohlensaurem Natron zur Trockenheit abgedampft und die Masse geglüht und wieder in Wasser aufgelöst worden ist, so sind alle Erden und andere Salze, welche von der Phosphorsäure ausgeschieden werden könnten, weggeschafft. Die Flüssigkeit wird hierauf mit reinem phosphorsaurem Natron *) vermischt und zur völligen Trockenheit abgedampft. Beim Auflösen der Salzmasse bleibt das Doppelsalz unaufgelöst zurück. Dem Ansehen nach gleicht es vollkommen den unauflöslichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde oder Talkerde, es unterscheidet sich aber davon

*) Dieses phosphorsaure Natron muß zuvor zur Trockenheit mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß eingetrocknet und dann wieder aufgelöst worden sein, damit man sicher ist, daß es kein phosphorsaures Erdsalz enthalte, wie es gewöhnlich der Fall ist; dieses bleibt dann bei der Auflösung des Salzes unaufgelöst.

durch folgende Proben: mit kohlensaurem Natron vermischt und bis zum Schmelzen auf einem Platinblech erhitzt, fließt das Doppelsalz zu einer klaren Masse, welche beim Erstarren unklar wird. Die Erdsalze schmelzen nicht mit dem Alkali; geschieht der Versuch auf Kohle, so zieht sich das geschmolzene Doppelsalz mit dem kohlensauren Natron in die Kohle; die Erdsalze aber bleiben auf der Kohle zurück, wenn das Natronsalz eingesogen wird.

Kohlensaures Lithion ist sehr schwerlöslich, schmilzt beim Braunglühen, und hinterläßt eine emailweiße Masse von dichtem Bruche. Eine Lösung desselben im Wasser setzt beim Abdampfen eine unregelmäßige Salzrinde ab. In Alkohol ist es unauflöslich. Wird dieses Salz mit kohlensaurem Gase gesättigt, so wird es etwas löslicher, und setzt dann bei freiwilliger Verdunstung eine Rinde von kleinen krystallinischen Körnern ab, die beim Erhitzen heftig decrepitiren. Kohlensaures Lithion kommt in einigen Mineralwassern im Ellenbogener Kreise in Böhmen aufgelöst vor.

Oxalsaures Lithion schießt schwierig in kleinen undurchsichtigen, warzenförmigen Salzmassen an und ist leicht in Wasser löslich; mit Ueberschuß an Säure bildet es ein schwerlösliches Salz, welches sich in kleinen durchsichtigen Krystallkörnern absetzt.

Borsaures Lithion gleicht dem Borax; es schmeckt und reagirt alkalisch, bläht sich im Feuer auf und schmilzt dann zu einem hellen Glase.

Essigsaures Lithion ist ein zerfließendes Salz, welches bei fortgesetzter Verdunstung eine gummiartige Masse, ohne Zeichen von Krystallisation, bildet.

Weinsaures Lithion ist leichtlöslich, besonders mit Ueberschuß von Säure. Die Lösung efflorescirt beim Abdampfen. Wenn zweifach weinsaures Kali oder Natron mit kohlensaurem Lithion gesättigt wird, so entstehen Doppelsalze, welche in Wasser leicht auflöslich sind und prismatische Krystalle durch Abdampfung geben, die in der Luft auf der Oberfläche verwittern.

Schleimsaures Lithion bildet weiße, glänzende

Nadeln, welche an der Luft unklar werden und sich leicht in Wasser auflösen.

Aepfelsaures Lithion bildet, sowohl sauer als neutral, nach dem Abdampfen einen nicht krystallisirenden Syrup, der bei gelinder Wärme nicht zur festen Salzmasse gebracht werden kann.

Benzoësaures Lithion trocknet zu einer weissen, undurchsichtigen, nicht krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse ein.

Selensaures Lithion wird an der Luft feucht und schmilzt noch vor dem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden, perlmutterglänzenden, großblättrig krystallinischen Masse erstarrt.

Chromsaures Lithion schieft in gelben, leicht auflösliehen, schiefen Prismen an.

B. Haloëdsalze von Lithium.

Chlorlithium (salzsaures Lithion) ist ein in Wasser höchst auflösliehes Salz, welches beim Abdampfen in der Wärme cubische Krystalle bildet; es zerfließt schneller, als irgend ein anderes Salz, und ist in wasserfreiem Alkohol auflöslieh. Es schmilzt leicht und raucht beim Glühen.

Fluorlithium. *a)* Neutrales ist in Wasser ungefähr eben so schwer auflöslieh, wie das kohlen-saure Salz. Die Auflösung setzt beim Abdampfen auf der Oberfläche kleine Krystalle ab, die nach dem Eintrocknen einem feinen Mehle gleichen, das unter dem Microscope als aus undurchsichtigen Krystallen bestehend erscheint. Beim anfangenden Glühen schmilzt es zu einer durchsichtigen, klaren Masse, die beim Erstarren unklar wird. *b)* Saurer ist leichter auflöslieh als das neutrale, gleichwohl immer schwer auflöslieh. Es schieft in kleinen Krystallen an, wird im Glühen leicht zersetzt, und hinterläßt das neutrale Salz.

Borfluorlithium erhält man durch Fällung von schwefelsaurem Lithion mit Borfluorbaryum. Es ist in Wasser leicht auflöslieh und schieft bei langsamer Ab-

dampfung bei $+ 40^{\circ}$ in großen prismatischen Krystallen an. Es wird an der Luft feucht und wieder flüssig, setzt aber dann kleine rhomboëdrische Krystalle von noch unbekannter Zusammensetzung ab.

Kieselfluorkalium ist in Wasser höchst schwer auflöslich. Ein Ueberschuß von Säure macht es leichter auflöslich; es schießt beim Abdampfen in kleinen Körnern an, die sich unter dem Microscope als sechsseitige Prismen zeigen. Bei langer Berührung hat es auf der Zunge einen säuerlich bitteren Geschmack. Im Glühen schmilzt es, hält aber den Fluorkiesel hartnäckig zurück.

C. Schwefelsalze von Lithium.

Das Schwefellithium, welches diesen Salzen zur Basis dient, erhält man durch Reduction des schwefelsauren Salzes mit Kohlenpulver in einer Porzellanretorte. Man muß dabei vermeiden, einen Ueberschuß an Kohle zuzusetzen, weil sonst die reducirte Masse leicht pyrophorisch wird. Es löst sich in Wasser ziemlich leicht auf. Ein sehr geringer Eisengehalt ertheilt der Auflösung eine grüne Farbe, welche sich, selbst bei der Digestion in verschlossenen Gefäßen, lange erhält. In dieser Auflösung wendet man das Lithium am besten zur Erhaltung seiner Schwefelsalze an.

Wasserstoffschwefliges Schwefellithium erhält man durch Sättigung einer Auflösung von Schwefellithium mit Schwefelwasserstoffsäure. Es entsteht eine farblose Auflösung, die in einer Retorte in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft wird. Diese Flüssigkeit ist blafs honiggelb und schießt selbst nicht bei $- 10^{\circ}$ an. Sie wird noch weiter im luftleeren Raume über geglühter Pottasche abgedampft, bis sie kaum mehr fließt, worauf sich darin eine unregelmäßige Salzmasse zeigt, in welche endlich das Ganze sich verwandelt. An der Luft wird sie feucht und ist in Alkohol leicht auflöslich. In offener Luft abgedampft, setzt die Auflösung gelbe, lange prismatische

Krystalle von Schwefellithium mit der doppelten Menge Schwefels ab. — Leitet man Schwefelwasserstoffsäure in Gasform über glühendes kohlen-saures Lithion, so erhält man eine dunkelbraune, zuletzt schmelzende Masse, die beim Erkalten nur schwach gelblich, fast farblos wird. Sie fällt die Mangansalze mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, und ist folglich wasserfreies wasserstoff-schwefliges Schwefellithium, welches, gleich den entsprechenden Salzen der übrigen fixen Alkalien, Glühhitze ohne Zersetzung erträgt.

Kohlenschwefliges Schwefellithium ist in Wasser fast eben so leicht auflöslich, wie das vorhergehende, und bildet beim Eintrocknen eine an der Luft bald wieder feucht werdende Salzmasse. In Alkohol ist es leicht löslich.

Arsenikschwefliges Schwefellithium. *a)* Das neutrale krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer citrongelben, an der Luft nicht feucht werdenden Masse ein, die sich wieder vollkommen in Wasser auflöst. *b)* Das zwei Drittel arsenikschweflige Salz wird von Alkohol in großen, farblosen, glänzenden Krystallschuppen gefällt, die sich leicht in Wasser auflösen, bei schneller Abkühlung einer kochendheißen Auflösung die Form von sechsseitigen Prismen annehmen, und bei freiwilliger Abdampfung in platten, vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschießen. Es verhält sich bei und nach dem Glühen vollkommen wie das Natriumsalz. *c)* Zweifach und übersättigtes Lithiumsalz gleichen sehr den Natriumsalzen.

Arsenichtschwefliges Schwefellithium verhält sich vollkommen wie die Salze von Kalium und Natrium.

Unterarsenichtschwefliges Schwefellithium ist nicht untersucht.

Molybdänschwefliges Schwefellithium ist in Wasser sehr leicht auflöslich und kann nicht krystallisirt erhalten werden; beim Abdampfen bildet es einen braunen Syrup, der beim Abkühlen nichts absetzt und sich, unter fortgesetzter Abdampfung, lange weich erhält, bis

er zuletzt zu einer dunklen, rothen, an der Luft nicht feucht werdenden Masse erhärtet. Beim Erhitzen wird es vollständig zersetzt, hinterläßt nachher beim Auflösen den ganzen Molybdängehalt in Gestalt von grauem Schwefelmolybdän, und in der Flüssigkeit löst sich das mit der doppelten Menge Schwefels verbundene Schwefellithium auf. Es bildet mit Ueberschuß an Säure ein den vorhergehenden Basen ähnliches Salz.

Molybdänüberschwefliges Schwefellithium bildet ein hellgelbes, halb krystallinisches Pulver, ähnlich den Salzen der vorhergehenden Alkalimetalle. In kochendem Wasser löst es sich mit rother Farbe auf. Aus der Auflösung scheidet sich beim Erkalten nichts ab; sie bildet beim Abdampfen eine rothe, extraktartige Materie, welche nur in sehr geringer Menge von kaltem Wasser aufgelöst wird.

IV. Salze von Ammonium.

A. Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren.

Die Ammoniaksalze erkennt man sehr leicht daran, daß sie, mit dem Hydrate der fixen Alkalien oder alkalischen Erden vermischt, Ammoniakgas entwickeln, erkennbar an dem Geruche, oder, wenn dazu die Menge zu geringe ist, an dem Rauch, welcher sich um eine über das Gemenge gehaltene, zuvor in Essigsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getauchte Glasröhre bildet. Alle neutrale Ammoniaksalze enthalten chemisch gebundenes Wasser, wovon eine gewisse Quantität zu ihrem Bestehen nothwendig zu sein scheint. Wasserfreie Ammoniaksalze sind immer basisch. Die Ammoniaksalze haben einen beißenden Salzgeschmack. Mehrere derselben lassen sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Einige lassen bei höherer Temperatur das Ammoniak entweichen mit Hin-

terlassung der Säure; die meisten aber werden auf eine solche Weise zersetzt, daß der Wasserstoff des Ammoniaks die Säure entweder zu einem niedrigeren Oxyd, oder ganz und gar reducirt, und dabei Wasser und Stickgas entwickelt werden. Sehr viele Ammoniaksalze verlieren Ammoniak beim Abdampfen ihrer Auflösungen, die dabei sauer werden. Werden solche Salze zur Krystallisation abgedampft, so müssen sie nach beendigter Abdampfung mit Ammoniak neutralisirt werden, damit sie wieder neutral werden.

Schwefelsaures Ammoniak. *a)* Neutrales bildet platt gedrückte prismatische Krystalle, löst sich in 2 Th. kalten und 1 Th. kochenden Wassers, und verändert sich nicht an der Luft. In warmer Luft verwittert es. Beim Erhitzen verknistert es, schmilzt und verliert dabei sein Krystallwasser nebst einem Antheile Ammoniak, worauf es durch den Wasserstoff des Ammoniaks zerlegt wird, Stickstoffgas entwickelt und als schweflichtsaures Ammoniak sublimirt. Es enthält 24,3 Procent Wasser, wovon es beim Zerfallen durch gelinde Wärme die Hälfte verliert. *b)* Zweifach (saurer) schwefelsaures Ammoniak hat einen scharfen, sauren Geschmack; wird in der Luft feucht und von gleichen Theilen Wassers aufgelöst. — Wenn zweifach schwefelsaures Ammoniak mit Kali, Natron oder Lithion gesättigt wird, so werden Doppelsalze gebildet, welche man krystallisirt erhalten kann. Sie verändern sich an der Luft nicht. Beim Glühen verfliegt das Ammoniak und hinterläßt ein saures Salz.

Schweflichtsaures Ammoniak hat einen kühlenden, scharfen und schweflichten Geschmack, wird an der Luft feucht und in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, wobei es zugleich wieder trocken wird. Es ist in gleichen Theilen kaltem und in noch weniger kochendem Wasser löslich, zerknistert beim Erhitzen, und verliert einen Antheil Ammoniak und Wasser, worauf ein saures schweflichtsaures Ammoniak sublimirt wird.

Unterschweflichtsaures Ammoniak wird erhal-

halten, wenn man unterschweflichtsaure Kalkerde mit kohlen-saurem Ammoniak zerlegt. Es giebt nach dem Abdampfen eine aus kleinen Nadeln bestehende Salzmasse.

Salpetersaures Ammoniak (*Nitrum flammans*). Bei sorgfältiger Abdampfung und langsamer Abkühlung krystallisirt es in ausgebildeten Krystallen. Kocht man die Lösung desselben ein und kühlt sie schnell ab, so schießt das Salz in langen, elastisch-biegsamen Fäden an; und wird es so lange erhitzt, bis alles Wasser abgedampft ist, so erstarrt das Salz beim Abkühlen zu einer undurchsichtigen Masse. Es hat einen scharfen, bitteren Geschmack, löst sich in 2 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Wasser auf, und zerfließt in feuchter Luft. Wenn man es in der Glasretorte schnell bis zu $+ 200^{\circ}$ erhitzt, so verliert es beim Kochen sein Krystallwasser, und bei $+ 250^{\circ}$ wird es unter Entwicklung von Wasser und Stickstoffoxydulgas zerlegt, wie ich schon S. 488. Th. I. gezeigt habe, und es bildet sich dabei, wenn die Erhitzung mit Vorsicht geschieht und das Salz rein ist, nichts anderes. Geht aber die Zersetzung so heftig vor sich, daß sich das Gefäß mit Rauch anfüllt, so erhält man unter den Destillationsproducten auch salpetrichsaures Ammoniak, freies Ammoniak und Stickstoffoxydgas. Das eingekochte Salz sublimirt sich zum Theil unverändert, und ist daher weniger tauglich zur Gasbereitung. Erhitzt man dasselbe bis über $+ 300^{\circ}$, oder wirft es in einen glühenden Tiegel, so verbrennt es mit einem schwachen Zischen und einem gelblichen Scheine.

Salpetrichsaures Ammoniak erhält man durch Zersetzung des neutralen salpetrichsauren Bleioxyds mit schwefelsaurem Ammoniak. Es wird bei der geringsten Temperatur-Erhöhung zerlegt, wobei Stickgas mit Aufbrausen entweicht, und die Salzlösung völlig neutral bleibt. Läßt man es in trockener Luft durch freiwillige Verdunstung eintrocknen, so wird es zuletzt zu einer unregelmäßig krystallinischen Salzmasse, die bei höherer Temperatur schmilzt und sich zersetzt, wobei ein Gemisch von Stickstoffoxydulgas, Wasser und Ammoniak erzeugt

wird. Bei dieser Gelegenheit erleidet es eine zweifache Zersetzung, theils in Stickgas und Wasser (ganz so, wie bei dem Erhitzen der Auflösung), theils in salpetersaures Ammoniak und Stickstoffoxydgas, wie die salpetrichsaurer Salze (nach dem, was ich S. 427. darüber angeführt habe), und weil die dabei neu gebildete Salpetersäure nicht zur Sättigung der Basis ausreicht, wird ein Theil von dieser frei. Wenn bei dieser doppelten Zerlegung Stickgas und Stickstoffoxydgas zugleich entwickelt werden, so treten beide zusammen, und das Product wird Stickstoffoxydulgas, Wasser und freies Ammoniak. In diesem Salze befinden sich 13,68 Theile Wasser, welche $\frac{2}{3}$ soviel Sauerstoff als die salpetrichte Säure enthalten. 100 Theile salpetrichte Säure sättigen 44,1 Theile Ammoniak, und aller Sauerstoff, welchen die Säure bei ihrer Reduction zu Stickstoff fahren läßt, wird zur Oxydation des Wasserstoffs verwendet, der bei der Zerlegung des Ammoniaks sich bildet, so daß sie auf diese Weise nur in Wasser und Stickstoffgas zerlegt werden kann.

Phosphorsaures Ammoniak. *a)* Neutral erhält man dieses Salz nur, wenn eine etwas concentrirte Säure mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, so daß sie alkalisch reagirt, worauf man die Flüssigkeit, welche sich dabei erhitzt hat, langsam erkalten läßt; hierbei schießt das Salz allmählich an. Die Auflösung kann nicht in der Wärme abgedampft werden, ohne Ammoniak zu verlieren und sauer zu werden; man kann aber nach dem Abdampfen wieder Ammoniak zusetzen. Das krystallisirte Salz reagirt alkalisch, ist in Wasser leicht auflöslich, verwittert in der Luft, verliert Ammoniak und wird sauer. In Alkohol ist es nicht auflöslich. *b)* Zweifach phosphorsaures Ammoniak erhält man, wenn die aus gebrannten Knochen durch Schwefelsäure abgeschiedene Phosphorsäure mit Ammoniak gesättigt und das Salz zur Krystallisation abgedampft wird. Es bildet große Krystalle, die sich in 5 Th. kalten und noch weniger köchenden Wassers auflösen. Es enthält 25,36 Procent Krystallwas-

ser. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Wassers und nach und nach alles Ammoniak, so daß zuletzt wasserhaltige Phosphorsäure übrig bleibt. Auf dieser Eigenschaft des Salzes beruht die Gewinnung von Phosphorsäure, die ich im I. Th. p. 501. anführte. c) Basisch phosphorsaures Ammoniak wird erhalten, wenn man einer concentrirten Lösung von phosphorsurem Ammoniak ätzendes Ammoniak zusetzt. Es ist im Wasser schwerlöslich, und schlägt sich aus der Auflösung nieder, welche dadurch zu einem Magma erstarrt. Es verliert in freier Luft seinen Ueberschuß an Basis und wird neutral.

Gay-Lussac hat gefunden, daß, wenn man leines, oder im Allgemeinen brennbares, Zeug in eine Auflösung von Salzen hineintaucht und nachher trocknet, es weniger brennbar wird, wenn die dazu angewandten Salze leicht schmelzbar sind und zugleich flüchtige Theile abgeben. Schwerflüssige und feuerfeste Salze richten nichts aus. Die Salze können wohl nicht hindern, daß das Zeug von der Hitze zerstört und verkohlt wird; es kann aber nicht brennen und verlöscht, wenn es aus dem Feuer genommen wird. Diese Wirkung wird hervorgebracht einerseits dadurch, daß die verfliegenden Bestandtheile des Salzes, mit den aus dem Zeuge ausgetriebenen Gasarten vermischt, ihre Brennbarkeit vermindern, und anderseits dadurch, daß die verkohlte Masse vom geschmolzenen Salze durchdrungen wird, welches die Luft verhindert, mit der Kohle in Berührung zu kommen. Er hat weiter gefunden, daß dieses am besten erfüllt wird, wenn man sich eines Gemenges aus gleichen Theilen phosphorsauren Ammoniak und Salmiak, oder auch aus gleichen Theilen Salmiak und Borax bedient. Das getrocknete Zeug muß $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Salz enthalten, wenn die Unverbrennlichkeit vollkommen werden soll.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak (Phosphorsalz; *Sal microcosmicus*; *Sal fusibilis Urinae*) findet sich in bedeutender Menge im Urin, woraus es, nach der Zerstörung des Harnstoffs, durch Abdampfung erhalten werden kann. Seine Reinigung erfordert aber ein mehrma-

liges Umkrystallisiren. Am besten erhält man es, wenn man 6 bis 7 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Th. Wasser mengt und schmilzt, dann 1 Th. fein geriebenen Salmiak darin auflöst, die Flüssigkeit warm durchsieht und auf einer kalten Stelle krystallisiren läßt. Abdampft darf es nicht werden, weil sonst das Ammoniak verfliegt und die Flüssigkeit, welche dadurch einen Ueberschuß an Säure erhält, sodann wenig oder gar keine Krystalle absetzt. Nach dem Anschiesen des Doppelsalzes bleibt Chlornatrium in der Auflösung zurück. Das Salz verwittert an der Luft, und verliert mit seinem Krystallwasser auch einen Antheil Ammoniak. Auf Kohle vor dem Löthrohre schmilzt es mit Aufbrausen, stößt Ammoniak aus, und läßt endlich eine Glasperle von zweifach phosphorsurem Natron zurück, die nach dem Erkalten noch hell bleibt. Es wird auf diese Weise, wie der Borax, zu Löthrohr-Versuchen gebraucht.

Phosphorsaures Lithion-Ammoniak schlägt sich in krystallinischen Körnern nieder, wenn man ein aufgelöstes Gemische eines Lithionsalzes mit phosphorsurem Ammoniak abdampft. Es wird nicht gebildet, wenn man von dem phosphorsuren Salze einen Ueberschuß zusetzt, oder wenn die Auflösung verdünnt ist, und erfordert langsames Abdampfen, weil sonst das Ammoniak entweicht und die Auflösung sauer wird. Es gleicht, dem Ansehen nach, der phosphorsuren Ammoniak-Talkerde, schmilzt leicht und verliert Ammoniak. Es unterscheidet sich indessen von dem Talkerdesalz dadurch, daß letzteres beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd roth, das Lithionsalz aber blau wird.

Phosphorichtsaures Ammoniak krystallisirt, wird in der Luft feucht, löst sich in 2 Th. kalten und in noch weniger kochenden Wassers auf; giebt beim Destilliren Ammoniak, Phosphorwasserstoffgas, Stickgas und Wasser, und hinterläßt wasserhaltige Phosphorsäure.

Unterphosphorichtsaures Ammoniak bildet ein in der Luft zerfließendes, in Wasser und wasserfreiem Alkohol auflösliches Salz.

Chlorsaures Ammoniak erhält man am besten, wenn eine Auflösung von Kieselfluorammonium mit fein geriebenem chlorsauren Kali, das man in kleinen Portionen zusetzt, so lange vermischt wird, als sich noch Kieselfluorkalium bildet. Man kann auch die trockenen Salze in dem Verhältnisse abwägen, daß sie sich gerade zersetzen, und sie dann mit Wasser übergießen. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Salz in feinen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln anschießt. Es sublimirt sich bei einer Hitze, die kaum $+ 100^{\circ}$ übersteigt. Darüber wird es zersetzt, und liefert ein Gemenge von Chlor und Stickstoffoxydulgas. Auf einem stark erhitzten Körper verpufft es, wie salpetersaures Ammoniak, mit rothem Feuer.

Jodsaures Ammoniak wird gebildet, wenn man die sogenannte Chlor-Jodsäure oder die Jodsäure mit Ammoniak sättigt. Es ist in Wasser wenig auflöslich, krystallisirt in kleinen Krystallen und verpufft auf glühenden Kohlen mit einer schwach violetten Flamme. In einem Destillationsgefäße verpufft es bei höherer Temperatur und zerschlägt den Apparat.

Kohlensaures Ammoniak. a) Zweifach kohlen-saures wird erzeugt, wenn man kohlen-saures Ammoniak einige Zeit lang in unvollkommen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, wobei die Hälfte der Basis verdunstet und ein geruchloses, im kalten Wasser minder leichtlösliches Salz zurückbleibt; auch kann man dasselbe erhalten, wenn man eine gesättigte Auflösung des einfachen Salzes mit kohlen-saurem Gase schwängert. Es löst sich in 8 Th. kalten Wassers auf, und kann zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man es in einer verkorkten Flasche mit weniger Wasser, als zu dessen kalter Auflösung erforderlich ist, erwärmt. Das Salz löst sich dann in dem warmen Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten. Es schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich wie Alkali. Erhitzt man die wässerige Lösung desselben, so verflüchtigt sich erst ein Theil der Kohlensäure, und dann das zurückbleibende basische Salz. Bei der gewöhnlichen

Lufttemperatur verdunstet es allmählich. Dieses Salz kann nicht ohne Wasser bestehen, wovon es 22,7 Procent enthält, dessen Sauerstoff die Hälfte vom Sauerstoff der Kohlensäure beträgt. *b)* Anderthalb kohlen-saures Ammoniak erhält man, wenn man 1 Th. Salmiak mit 2 Th. feingeriebener Kreide gut mengt, und das trockene Gemenge aus einer Glasretorte mit lutirter Vorlage so lange destillirt, als noch Salz sublimirt wird. Es bleibt dabei Chlorcalcium in der Retorte zurück, und in der Vorlage schießt das Salz an, welches durch die Hitze verflüchtigt wurde. Man bedient sich dazu auch eines Gemenges von Salmiak und kohlen-saurem Kali. Das durch die Sublimation erhaltene Salz kann auf dieselbe Weise, wie das vorhergehende, zum Krystallisiren gebracht werden. Es riecht und reagirt wie Ammoniak, und hat einen scharfen alkalischen Geschmack. Es löst sich in 2 Th. kaltem und in weniger als gleichen Theilen warmen Wasser auf. Es enthält in trockener Gestalt $15\frac{3}{4}$ Procent Wasser, dessen Sauerstoff zu dem der Kohlensäure wie 2 : 3 ist. *c)* Einfach kohlen-saures Ammoniak. Wenn man trockenes kohlen-saures Gas mit trockenem Ammoniakgas zusammenbringt, so condensiren sie einander und bilden dieses Salz, wobei 1 Volum kohlen-saures Gas 2 Volum Ammoniakgas aufnimmt, wenn auch ein großer Ueberschuß des erstern vorhanden sein sollte. Sind aber diese Gase feucht, so condensiren sie sich zu gleichem Volum, und es wird wasserhaltiges doppelt oder anderthalb kohlen-saures Ammoniak gebildet. Es wird durch Wasser zerlegt und in anderthalb kohlen-saures Ammoniak verwandelt.

Oxalsäures Ammoniak. *a)* Neutrales löst sich schwer im Wasser auf und ist im Alkohol unlöslich, fätsirt an der Luft, und verliert dabei 0,126 Krystallwasser. Das fätsirte Salz enthält dann noch eine gleiche Menge Wassers, die nicht davon getrennt werden kann, mit $\frac{1}{5}$ soviel Sauerstoff, als die Oxalsäure enthält. In der Destillation wird es zerlegt, es giebt Kohlenoxyd-gas, Wasser und sublimirtes kohlen-saures Ammoniak. Bei chemischen Analysen wird es zur Ausscheidung der Kalkerde

benutzt. *b*) Zweifach (saures) oxalsaures Ammoniak schlägt sich in kleinen Krystallkörnern nieder und ist in Wasser sehr schwer auflöslich. Es enthält 16,73 Procent Wasser.

Oxalsaures Kali-Ammoniak erhält man, wenn man die freie Säure des Sauerkleesalzes (zweifach oxalsauren Kali's) mit Ammoniak sättiget. Es schießt in Krystallen an, die an der Luft unveränderlich sind. Das Doppelsalz ist leichter löslich, als das einfache.

Borsäures Ammoniak. Die Borsäure hat zum Ammoniak eine sehr geringe Verwandtschaft. Löst man Borsäure in kaustischem Ammoniak auf, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und wird das Ammoniak mit der Säure fast gesättigt, so schießt, ungeachtet des Ueberschusses an Alkali, beim Erkalten an *a*) zweifach borsäures Ammoniak in durchsichtigen prismatischen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Das Salz reagirt alkalisch, schmeckt bitter, löst sich in ungefähr 8 Th. Wassers auf, und beim Abdampfen verliert diese Auflösung Ammoniak. Dieses Salz entspricht der Verbindungsstufe mit anderen Basen, worin die Säure 12 Mal den Sauerstoff der Base enthält. Es hält ungefähr 30 Procent Krystallwasser. *b*) Neutrales borsäures Ammoniak wird auf gleiche Weise, wie das vorhergehende, erhalten, wenn man einen großen Ueberschufs von Ammoniak in der Flüssigkeit läßt; es schießt in unklaren, rhombischen Octaedern an, verwittert in der Luft und bedarf ungefähr 12 Th. Wasser zur Auflösung. Es enthält 26 Procent Krystallwasser. In diesen beiden Salzen verhält sich der Sauerstoff des Krystallwassers zu dem der Säure wie 4:6. *c*) Zwei Drittel borsäures Ammoniak erhält man durch Auflösen des vorhergehenden in sehr concentrirtem Ammoniak, mit Hülfe der Wärme in einem verschlossenen Gefäße und Krystallisiren beim Erkalten. Es enthält $22\frac{1}{4}$ Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff die Hälfte von dem der Säure beträgt. Man erhält dieses Salz auch, wenn krystallisirte Borsäure in Ammoniakgas gebracht und darin so lange gelassen wird, als sie von dem Gas ver-

schluckt. 100 Th. Borsäure nehmen dabei um 21 Th. an Gewicht zu. Es scheint demnach das basische der borsäuren Ammoniaksalze zu sein, welches gebildet werden kann. Uebrigens ist es klar, daß, wenn man diese verschiedenen Verbindungsgrade darzustellen sucht, man meistens die anderen eingemengt erhält.

Kieselsaures Ammoniak scheint nicht zu bestehen.

Essigsäures Ammoniak erhält man am leichtesten in fester Gestalt, wenn man trockenes essigsäures Kali oder essigsäuren Kalk mit gleichen Theilen gepulverten Salmiak zusammenmengt und destillirt. Das Chlorkalium oder das Chlorcalcium bleibt in der Retorte zurück und das essigsäure Ammoniak geht in fester Gestalt in die Vorlage über. Wenn man eine gewöhnliche, selbst etwas concentrirte Essigsäure mit kaustischem Ammoniak sättiget, so erhält man eine Lösung jenes Salzes im Wasser, die sich nicht gut concentriren läßt, weil das Salz theils mit dem Wasser zugleich verfliehet, und theils Ammoniak verliert. Die verdunstende Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen Geruch. Löst man das trockene Salz in einer verschlossenen Flasche in heißem Wasser bis zur vollen Sättigung auf, und läßt es sodann langsam abkühlen, so krystallisirt es in langen nadelförmigen Krystallen, die an der Luft schnell feucht werden. Es hat einen scharfen Geschmack, beinahe wie Salpeter mit etwas Zucker. Das trockene Salz erfordert zum Sublimiren etwas mehr als Siedehitze. Es wird in der Medicin benutzt, und die Auflösung desselben in Wasser ist seit langer Zeit unter der Benennung *Spiritus Mindereri* bekannt. Diese Lösung kann nicht lange aufbewahrt werden, weil die Säure zerlegt und kohlen-säures Ammoniak gebildet wird.

Weinsaures Ammoniak. *a)* Neutrales löst sich im kalten leichter, als in kochendem Wasser auf, verwitert an der Luft, und wird dadurch sauer. *b)* Zweifach weinsaures Ammoniak ähnelt dem Kalisalze und ist im Wasser sehr schwer auflöslich.

Weinsaures Kali-Ammoniak erhält man durch

Sättigung des *Cremor tartari* mit Ammoniak. Es ist im Wasser leichtlöslich, und verwittert an der Luft.

Zweifach weinsaures Kali mit borsauerm Ammoniak giebt eine saure gummiartige Verbindung.

Brenzlichweinsaures Ammoniak schießt in blättrigen Krystallen an.

Citronsaures Ammoniak ist im Wasser leichtlöslich und schießt erst in Krystallen an, wenn die Lösung Honigdicke erlangt hat.

Aepfelsaures Ammoniak bildet ein neutrales, zerfließendes und ein saures Salz, das in der Luft unveränderlich und in Alkohol unauflöslich ist.

Benzoësaures Ammoniak kann schwerlich völlig neutral erhalten werden. Mit Ueberschuß an Alkali zerfließt es. Beim Abdunsten verfliegt ein Theil des Ammoniaks, und es bleibt ein saures Salz zurück, welches leicht efflorescirt. In kaltem Wasser löst es sich langsam auf; in kochendem Wasser gelöst, schießt es beim langsamen Abdampfen in federartigen Krystallen, bei schneller Abkühlung aber in kleinen Krystallkörnern an. Sowohl das neutrale als das saure Salz ist in Alkohol auflöslich.

Galläpfelsaures Ammoniak ist ein im Wasser lösliches Salz, welches an der Luft braun oder grün wird. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet es zu einer weißgrauen Masse zusammen.

Schleimsaures Ammoniak krystallisirt in kleinen, klaren, schwerlöslichen Prismen und ist sauer.

Brenzlichschleimsaures Ammoniak bildet beim Abdampfen der neutralen Auflösung ein saures, krystallisirendes Salz.

Bernsteinsaures Ammoniak ist als festes Salz in neutralem Zustande unbekannt. Das Salz, welches nach dem Abdampfen der neutralen Auflösung anschießt, ist sauer. Seine Krystalle sind in der Luft unveränderlich. Es läßt sich unverändert sublimiren. Man benutzt dasselbe bei chemischen Analysen zur Abscheidung des Eisenoxyds von anderen Metalloxyden; es ist aber dabei zu er-

innern, daß bei Anwendung des krystallisirten Salzes seine Auflösung neutralisirt werden muß, weil man sonst ein bernsteinsaures Eisenoxyd erhält, was sich beim Auswaschen wieder auflöst. In der Medicin gebraucht man eine Auflösung dieses Salzes, die durch Sättigung von Bernsteinsäure mit Hirschhornsalz (kohlenanrem Ammoniak, welches *Oleum animale Dippelii* enthält) bereitet und *Liquor cornu cervi succinatus* genannt wird. Der hohe Preis der Bernsteinsäure ist Ursache, daß sie bisweilen aus Weinsäure und rectificirtem Bernsteinöl nachgemacht wird. Diese Betrügerei entdeckt man leicht, wenn man der Auflösung einen Tropfen eines aufgelösten Eisenoxyd-salzes, und hierauf kaustisches Ammoniak zusetzt. Enthielt die Flüssigkeit Weinsäure, so wird das Eisenoxyd vom Alkali nicht ausgefällt. Auch entdeckt man diese Verfälschung, wenn die Auflösung zur Trockne abgedampft und das Salz erhitzt wird. Das bernsteinsaure Salz verfliegt, mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes. Die Weinsäure aber schwillt zu einer porösen Kohle auf, und verbreitet dabei den eigenthümlichen Geruch, der beim Verbrennen dieser Säure entsteht.

Honigsteinsaures Ammoniak erhält man am leichtesten durch Kochen von gepulvertem Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser. Es krystallisirt leicht in großen, klaren, sechsseitigen Prismen, welche in der Luft, durch Verlust von Krystallwasser, milchweiß werden, ohne zu zerfallen.

Ameisensaures Ammoniak erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak. Die Auflösung läßt sich zur Trockne abdampfen, jedoch verfliegt dabei etwas Salz. Es ist ohne Zersetzung sublimirbar.

Selensaures Ammoniak. *a)* Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschuß von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird, und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße an einem warmen Orte stehen läßt. Es schießt dabei allmählich an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an. *b)* Zweifach selensaures Ammoniak bildet

sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft. c) Vierfach selensaures Ammoniak wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschließen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfließt es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäße erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, daß der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig vom vierfachen Salze sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden fließt geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

Arseniksaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberläßt man dann den Niederschlag einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen große und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten 54,84 Procent Wasser, dessen Sauerstoff zu dem in der Base angenommenen wie 3:2 ist, und durch Verwittern verlieren sie bloß Ammoniak, aber nicht Wasser. Man erhält zweifach arseniksaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei

einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schießt es in großen, regelmäßigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratocäeder ist, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten 16,93 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu demjenigen der Base wie 3:1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird durch die trockene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenichte Säure und kein Ammoniak. Basisches arseniksaures Ammoniak ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwer auflöslich.

Arseniksaures Ammoniak-Natron wird auf gleiche Weise, wie das entsprechende phosphorsaure Salz, gebildet, dessen äußere Charaktere es alle vollkommen besitzt. Beim Abdampfen wird es in zweifach arseniksaures Natron zersetzt. Es besteht aus 35,04 Th. arseniksaurem Natron, 29,51 Th. arseniksaurem Ammoniak, und 35,45 Th. Wasser, dessen Sauerstoff 10 Mal der des Natrons ist.

Arsenichtsaurer Ammoniak entsteht durch Auflösung von arsenichter Säure in kaustischem Ammoniak. Es kann nicht durch Abdampfung in fester Form erhalten werden, weil das Ammoniak verfliegt und die arsenichte Säure in octaëdrischen Krystallen anschießt, welche keine Spur von Ammoniak enthalten.

Chromsaures Ammoniak bildet beim freiwilligen Abdampfen eine gelbe Efflorescenz, wird bei einer erhöhten Temperatur leicht zersetzt, und setzt braunes Chromoxyd ab. Ob ein saures chromsaures Ammoniak existirt, ist nicht untersucht.

Molybdänsaures Ammoniak. *a)* Neutrales wird erhalten, wenn eine kochendheiß gesättigte Auflösung des Salzes mit concentrirtem kaustischem Ammoniak versetzt wird, so daß sie stark nach Ammoniak riecht, worauf man sie erkalten läßt. Es schießt in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, und hat einen stechenden Salz- und hintennach Metallgeschmack. *b)* Zweifach molybdänsaures Ammoniak wird erhalten beim Ab-

dampfen der Auflösung des neutralen Salzes bis zum Anschiefen. Das Ammoniak entweicht, und das Salz setzt sich in Gestalt einer schweren Salzkruste ab. Ueberläßt man die Auflösung der freiwilligen Abdampfung, so schießt es langsam in großen, schwach blaugrünen, unregelmäßigen rhomboëdrischen Krystallen mit gestreiften Flächen an, die sich leicht nach einem mit diesen Streifen parallelen Blätterdurchgang spalten lassen. Das Pulver von diesen Krystallen ist weiß, und die Auflösung farblos. In Wasser ist es schwer auflöslich. Setzt man eine Säure zu seiner Auflösung, so wird ein weißes Pulver niederschlagen, welches ein saures Salz mit noch größerem Säure-Ueberschuß sein wird. Bei der Destillation giebt molybdänsaures Ammoniak Wasser, Ammoniak und Stickgas, und hinterläßt braunes Molybdänoxyd. In offenen Gefäßen geglüht, bleibt Molybdänsäure zurück.

Wolframsaures Ammoniak. *a)* Das neutrale ist unbekannt. *b)* Zweifach wolframsaures Ammoniak krystallisirt, unter Abdampfung, theils in kleinen Schuppen, wie Borsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure.

Antimonsaures Ammoniak wird erhalten, wenn die wasserhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfen zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weißes Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt.

Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weißes Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist.

Antimonoxyd-Ammoniak ist ein weißes oder grauliches, körniges Pulver, welches sich bildet, wenn Antimonchlorid mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Ammoniak übergossen wird. Es ist zu einem gewissen Grade in Wasser auflöslich.

Tellursaures Ammoniak löst sich in sehr gerin-

ger Menge in Wasser auf. Säuren fällen daraus ein saures Salz.

Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen läßt. In kohlen saurem Ammoniak ist die Tantalsäure in geringem Grade auflöslich.

Goldsaures Ammoniak. Siehe Knallgold Th. II. p. 151.

Salpetersaures und kobaltsaures Ammoniak bildet ein Doppelsalz, welches entsteht, wenn eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuß vermischt und in einer Flasche mit oft wieder erneuter Luft geschüttelt wird, bis daß sich das Oxyd wieder aufgelöst hat. Es wird blau gefällt, wird dann beim Umschütteln grün, und löst sich endlich auf, während sich die Flüssigkeit völlig braun färbt. Sie wird nun bis zu oder unter 0° abgekühlt, wobei das Salz in braunen, vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis anschießt. In offner Luft zersetzt sich dasselbe, wird matt und roth, und es verfliegt Ammoniak. In Wasser wird es theilweise zersetzt, unter Entwicklung von Stickgas und Abscheidung von Kobaltperoxyd. Dagegen löst es sich leicht und ohne Zersetzung in verdünntem Ammoniak auf.

B. Haloïdsalze von Ammonium.

Chlorammonium (Salmiak, salzsaures Ammoniak). Dieses Salz wurde sonst bloß in Egypten bereitet, wo man es aus dem Rasse des Kameelmistes sublimirte. Späterhin hat man an vielen Orten in Europa Fabriken zu dessen Bereitung angelegt. Man destillirt Knochen in großen Eisenretorten, wobei der Stickstoff

und Wasserstoff der Knorpel Ammoniak geben, welches in die Vorlage übergeht, und mit Wasser, brenzlichem Oel, Essig, Kohlensäure, Kohlen- und Schwefelwasserstoff gemengt ist. Das erhaltene unreine kohlen saure Ammoniak wird im Wasser aufgelöst, und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen, oder zuweilen von Alaun, gemengt, wobei sich das Ammoniak mit der Schwefelsäure verbindet und das Eisenoxyd oder die Thonerde ausgeschieden wird. Die durchgeseigte Lösung wird dann zur Krystallisation abgedunstet, und das krystallisirte schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz gemengt und in steinernen Flaschen in einem Galeerenofen bei etwas raschem Feuer erhitzt, wobei sich der Salmiak in dem obern Theile der Gefäße sublimirt und auf dem Boden Glaubersalz zurückbleibt. In Frankreich wird Salmiak auf die Weise gemacht, daß man die braune, von brenzlichem Oel verunreinigte Auflösung von kohlen saurem Ammoniak, die man durch Destillation von Knochen erhält, durch Lagen von feingeriebenem Gyps seigt, wodurch sich kohlen saurer Kalk bildet und schwefelsaures Ammoniak in Auflösung erhalten wird. Diese Methode hat den Vortheil, daß die Schwefelsäure aus dem Gypse weit weniger, als die aus dem Vitriol kostet; dagegen aber hat sie das Unvortheilhafte, daß der kohlen saure Kalk, nicht wie das Eisenoxydul, von dem brenzlichen Oele nichts mit niederschlägt, welches beim Abdampfen der Flüssigkeit frei wird und auf der Oberfläche derselben schwimmt, die es endlich bedeckt und dann ganz die Abdampfung verhindert, weshalb es immer sorgfältig abgeschäumt werden muß. Zuweilen löst man auch das schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz im Wasser auf und dampft es zum Krystallisiren ab, wobei zuerst der Salmiak, und dann das Glaubersalz anschießt. Der sublimirte Salmiak kommt in zähen, halbdurchsichtigen Kuchen vor, und ist dann am reinsten. Den krystallisirten läßt man in Zuckerhutformen abtropfen, stampft ihn dann zusammen und trocknet ihn; er ist durch Glaubersalz verunreiniget, und enthält Feuchtigkeit.

Der Salmiak hat einen scharfen und stechenden Geschmack. Er krystallisirt in Federn, seltner in Cuben oder Octaëdern. Sein eigenth. Gewicht ist 1,45. Der sublimirte Salmiak ist sehr zähe und schwierig zu pulvern. Er löst sich in 2,72 Th. kaltem und in gleichen Theilen kochendheißem Wasser. Er ist an der Luft unveränderlich, und sublimirt sich, ohne zersetzt zu werden. Er löst sich in Alkohol. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt, giebt er 16,78 Procent Wasser. Kalium, Zink, Eisen verbinden daraus Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Er wird aus gleichen Volumen chlorwasserstoffsauern Gase und Ammoniakgas gebildet.

Jodammonium. *a)* Ammoniumjodür erhält man am besten, wenn man liquide Hydriodsäure mit ätzendem Ammoniak sättiget und die Auflösung zum Anschiefen abdampft. Es krystallisirt schwierig in Würfeln, und die trockene Salzmasse wird in der Luft feucht. In einer sauerstofffreien Atmosphäre sublimirt es sich unverändert; in der Luft aber wird es zum Theil zersetzt, Ammoniak entwickelt und das Sublimat vom Jodid gelb gefärbt. In freier Luft und bei gewöhnlicher Temperatur verfliegt das Jod wieder, und das Salz wird weiß. *b)* Ammoniumjodid entsteht, wenn man eine concentrirte Auflösung des vorhergehenden mit Jod sättigt. Die Flüssigkeit wird dadurch dunkelbraun und undurchsichtig. Das Jodür verwandelt sich, wenn es im Wasser aufgelöst der Luft ausgesetzt wird, in Jodid, und Ammoniak wird frei in der Flüssigkeit. Ob sich das Ammonium mit Jod in mehr als zwei Verhältnissen verbindet, ist nicht untersucht.

Fluorammonium (flußsaurer Ammoniak). *a)* Neutrales erhält man am besten auf trockenem Wege, wenn 1 Th. feingeriebener Salmiak mit $2\frac{1}{2}$ Th. ebenfalls höchst feingeriebenem Fluornatrium genau vermischt und in einem Plattingefäße erhitzt wird. Ich bediene mich hierzu eines Platintiegels mit aufgelegtem, einwärts gebogenem Deckel, der mit Wasser gefüllt wird, das in dem Maasse, als es während der Operation verdunstet, immer wieder ersetzt wird.

Beim

Beim gelinden Erhitzen des Bodens vom Tiegel sublimirt sich das Fluorammonium an den Deckel, der nie mehr als $+ 100^{\circ}$ warm werden kann. Man erhält dieses Salz ganz leicht, ohne alle Einmischung von Salmiak, sublimirt in kleinen prismatischen Krystallen. War das Salz feucht, so entweicht im Anfange des Versuches Ammoniak, und man erhält dann ein saures Salz eingemengt. Dieses Salz erhält sich gut in der Luft, löst sich leicht im Wasser und auch in geringer Menge im Alkohol auf, aus welchem letzteren das Meiste mit dem Wasser des Weingeistes in Gestalt einer schweren Flüssigkeit zu Boden fällt. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es vor dem Sublimiren. Dieses Salz greift das Glas mit einer solchen Heftigkeit an, daß es dasselbe schon in trockener Form bei der bloßen Berührung corrodirt. Seine Auflösung in Wasser ist ein vortreffliches Mittel zum Aetzen in Glas; man streicht sie mit einem Pinsel auf die Zeichnung im Aetzgrund. Wenn sie trocken geworden ist, kann das Salz mit Wasser abgespült und die Auflösung von neuem angewandt werden. Natürlicherweise kann dieses Salz nicht in Glasgefäßen aufbewahrt werden. *b)* Wird trockenes Fluorammonium in Ammoniakgas gebracht, so absorbirt es schnell eine Portion vom Gase, und es entsteht ein basisches Salz, welches bei der Sublimation Ammoniak abgiebt und wieder neutral wird. *c)* Saures Fluorammonium (saures flusssaures Ammoniak) entsteht, wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes verdampfen läßt, gleichviel ob freiwillig oder durch Wärme unterstützt. Bei $+ 36$ bis 40° abgedampft, erhält man, wenn die Flüssigkeit anfängt eine größere Consistenz anzunehmen, eine körnig krystallisirte Masse, welche, auf Fließpapier gebracht, getrocknet werden kann und sich bei dieser Temperatur in trockener Luft erhält, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur so schnell zerfließt, daß die Masse dabei in eine eigene Bewegung geräth.

Borfluorammonium (flusssaures Borammoniak). Man erhält dieses Salz nicht durch Sublimation von Salmiak mit Borfluorkalium. Am besten erhält man es, wenn

man zu Fluorammonium Borsäure setzt, wobei sich sogleich Ammoniak entwickelt. Hat man die richtige Proportion Borsäure zugesetzt, so erhält man dieses Salz beim Abdampfen der Auflösung. Es ist bemerkenswerth, daß hierbei die Borsäure das Ammoniak austreibt und hier wie eine stärkere Basis wirkt. Das Salz schießt in sechsseitigen Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, an. Es schmeckt wie Salmiak, röthet Lackmuspapier, löst sich leicht im Wasser und ziemlich leicht im Alkohol auf. Wird seine Auflösung mit Ammoniak übersättigt und dann abgedampft, so schießt das Salz wieder unverändert an. Das trockne Salz läßt sich unverändert und ohne Rückstand sublimiren. Man reinigt es von Borsäure, die im Ueberschusse zugesetzt sein könnte, durch Sublimation, wobei die Borsäure zurückbleibt. Das Sublimat hat keine Zeichen von Krystallisation, und da, wo die Hitze am nächsten war, wird es halb geschmolzen und durchscheinend. Das Glas greift es nicht an.

Kieselfluorammonium (flußsaures Kieselammoniak) ist auf nassem Wege schwierig darzustellen, weil das Ammoniak beim Vermischen mit Kieselfluorwasserstoffsäure eine Portion Kieselsäure ausfällt, die sich jedoch wieder beim Abdampfen auflöst; aber am besten erhält man das Salz auf trockenem Wege, indem man Fluorkieselkalium oder Natrium innig mit fein geriebenem Salmiak vermischt und das Gemenge sublimirt, was ganz gut in Glasgefäßen geschehen kann. Das sublimirte Salz bildet eine zusammenhängende, nicht krystallinische Masse. Es ist in Wasser leicht auflöslich und schießt beim freiwilligen Verdampfen in großen durchsichtigen Krystallen von rhomboëdrischer oder sechsseitiger prismatischer Form an. Beim Erhitzen zerspringt das Salz und sublimirt sich dann, ohne vorher zu schmelzen. Ammoniak fällt die Kieselsäure nicht so vollkommen aus diesem Salze, daß man dabei eine kieselfreie Flüssigkeit erhielte, sondern es bleibt viel Kieselsäure darin aufgelöst.

Titanfluorammonium (flußsaures Titanammoniak) entsteht, wenn Titanfluorwasserstoffsäure mit kaustischem

Ammoniak vermischt wird, bis der Niederschlag anfängt beständig zu werden, worauf man die Flüssigkeit abdampft. Das Salz schießt dabei in schuppigen, glänzenden, dem Kaliumsalze vollkommen ähnlichen Krystallen an. Erhitzt man dieses Salz in einem Platingefäße, so giebt es bei einer, noch nicht zum Glühen gehenden Temperatur, ein Sublimat, welches aus Fluorammonium besteht, und in der Retorte bleibt saures Titanfluorammonium zurück, welches die Gestalt des eingelegten Salzes behält und aus Fluorammonium mit wahrscheinlich der doppelten Menge Fluortitan besteht. Beim anfangenden Glühen schmilzt es erst und sublimirt sich dann flockig und ohne Zeichen von Krystallisation. Es löst sich im Wasser auf, schmeckt sauer und zusammenziehend, und seine Auflösung kann mit viel Alkali vermischt werden, ehe sie gefällt wird.

Tantalfluorammonium (Auffsaures Tantalammoniak) wird gebildet, wenn man Tantalfluorwasserstoffsäure mit kaustischem Ammoniak versetzt, bis daß sich ein bleibender Niederschlag zu zeigen anfängt. Das Salz schießt nach gelinder Abdampfung in, dem Kalisalze vollkommen ähnlichen, Schuppen an. Beim Wiederauflösen in Wasser wird es zersetzt, läßt ein weißes Pulver unauflöslich, und die Auflösung wird sauer, woraus hervorzugehen scheint, als erfordere es einen Ueberschuß an Säure in der Flüssigkeit, um aufgelöst zu werden; durch Kochen wird es noch mehr zersetzt. In einem Platingefäße erhitzt, giebt das trockene Salz Fluorammonium, welches Spuren von Fluortantal hält, und in der Retorte bleibt letzteres zurück, ohne weiter von der Hitze verändert zu werden.

Molybdänfluor- und Wolframfluor-Ammonium gleichen den entsprechenden Kaliumsalzen vollkommen im Aeußern, in der Auflöslichkeit und der Verbindungsart der Bestandtheile.

Cyanammonium (blausaures Ammoniak) erhält man durch Sättigung der Cyanwasserstoffsäure mit Ammoniakgas. Dieses Salz ist sehr flüchtig. Das Gas des-

selben trägt bei $+22^{\circ}$ eine Quecksilbersäule von 0,45 Meter Höhe, und bei $+36^{\circ}$ hält es wahrscheinlich der Atmosphäre das Gleichgewicht. Es condensirt sich in würflichten Krystallen und zersetzt sich in kurzer Zeit, indem es eine kohlenartige, Stickstoff haltende Masse absetzt. Dieses ereignet sich sogar in der nämlichen Atmosphäre, worin es gebildet ist. Die Stickstoffkohle, die dabei entsteht, behält die Form der Krystalle. Dieses Salz bildet sich bei trockener Destillation der meisten Cyaneisenverbindungen, besonders des Cyaneisenammoniums.

Schwefelcyanammonium erhält man, wenn Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Ammoniak gesättigt, oder wenn das trockene Kalisalz mit Salmiak vermischt und das Gemenge in einem Destillationsapparate erhitzt wird, wobei es sich sublimirt. Es ist ein in Wasser höchst leicht auflösliches, zerfließliches Salz, welches schwer in regelmäßigen Krystallen zu erhalten ist. Nach Zeise erhält man es krystallisirt, wenn eine, mit Ammoniakgas gesättigte Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, welche nach 72 Stunden Stehen an einem kalten Orte Krystalle von wasserstoffcyanschweifligem Schwefelammonium abgesetzt hat, von diesen abgossen und bis zu $\frac{1}{4}$ ihres ersten Volums abdestillirt wird. Man erhält dann Krystalle zuerst von Schwefel und nachher von Schwefelcyanammonium.

C. Haloïdsalze von Ammoniak.

Diese Salze sind oft mit den vorhergehenden verwechselt worden, von welchen sie sich jedoch bestimmt dadurch unterscheiden, daß sie Ammoniak und nicht Ammonium enthalten. Diese Salze werden, mit Ausnahme eines einzigen, von Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff einen der Bestandtheile des Salzes oxydirt, um seinen Wasserstoff mit dem Ammoniak zu Ammonium zu verbinden; sie können folglich nur auf trockenem Wege hervorgebracht werden, und die gewöhnlichste Art, sie zu erhalten, ist, entweder die Bestandtheile des Salzes in Gasform mit

einander zu vermischen, oder eine Haloïdverbindung Ammoniakgas einsaugen zu lassen. Sie sind fast alle flüchtig und können in dem Gefäße, worin sie gebildet wurden, von einer Stelle zur andern sublimirt werden; kommen sie aber an die Luft, so ziehen sie gewöhnlich so schnell Wasser daraus an, daß sie dadurch in Ammonium-Salze verwandelt werden. Sie zeichnen sich im Uebrigen dadurch aus, daß sie keine Neigung zum Krystallisiren haben; die bis jetzt bekannten condensiren sich ohne alle Zeichen von krystallinischer Textur.

Chlorphosphor-Ammoniak bildet ein Salz, welches sehr auffallende Eigenschaften besitzt. Man erhält dasselbe, wenn man Chlorphosphor im Maximum sich mit Ammoniakgas sättigen läßt. Das Doppelsalz ist eine im Wasser unlösliche, weiße, erdige Masse, die sich beim Glühen in verschlossenen Gefäßen weder zersetzt, noch verflüchtigt; auf nassem Wege weder durch die stärkeren Säuren, noch die stärkeren Alkalien zerlegt wird, und sich nur durch Glühen mit Kali, oder durch Erhitzung in Sauerstoffgas, und selbst dann nur langsam zerlegen läßt.

Chlorbor-Ammoniak bildet sich, wenn Chlorborgas und Ammoniakgas zusammentreten. Ersteres condensirt sich dabei mit $1\frac{1}{2}$ Mal seines Volums vom letzteren zu einem pulverigen, weniger als Salmiak flüchtigen Salz. Kommt es mit Wasser in Berührung, so entsteht Chlorammonium und borsaures Ammoniak, und wenn man das Salz dann sublimirt, so bleibt Borsäure zurück.

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak wird durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorkohlenoxydgas gebildet. Ein Volum des erstern condensirt 4 Volum des letztern und bildet ein weißes basisches Salz, welches sich so lange unverändert erhält, als kein Wasser dazu kommt. Es ist flüchtig und kann sublimirt werden. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an und entwickelt Ammoniak, wobei es in Salmiak und in kohlensaures Ammoniak zerlegt wird, die sich dann jedes für sich sublimiren.

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak mit Chlor-

unterschweflichtsaurem Ammoniak bilden ein eigenthümliches Doppelsalz. Man erhält dasselbe, wenn man den, durch Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff erhaltenen, weissen, krystallinischen Körper (I. Th. pag. 545.) in Ammoniakgas hineinführt, welches davon langsam verschluckt wird. In dem Gefässe, worin es gebildet wird, ist es flüchtig und kann sublimirt werden. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und seine Bestandtheile werden nach und nach in dem Maasse von einander getrennt, wie der eine nach dem andern Wasser aufnimmt. Nimmt man das Salz heraus, bringt es so schnell wie möglich in ein Destillationsgefäss und erhitzt es, so erleidet es eine Veränderung und sublimirt sich nicht mehr unzersetzt wie im Ammoniakgas. Zuerst schmilzt es nämlich, und giebt einen Ueberschufs von Ammoniak von sich; dann geht eine ätherartige Flüssigkeit über, die nach Cyanwasserstoffsäure riecht, die Eisensalze aber nicht fällt, und Cyan enthalten möchte; nachher schweflichte Säure, und zuletzt sublimirt sich ein Gemenge von schweflichtsaurem Ammoniak und Salmiak.

Jod-Ammoniak bildet sich, wenn trocknes Jod in Ammoniakgas gebracht wird, welches dasselbe absorhirt. Diese Verbindung ist schwarz und kann im Ammoniakgase sublimirt werden. Von Wasser wird sie, auf die beim Jod erwähnte Weise, zu Jodammonium und Jodstickstoff zersetzt.

Fluorbor-Ammoniak. Fluorborgase und Ammoniakgas verbinden sich, wenn sie in einem gleichen Volumen zusammentreten. Das daraus entstehende Doppelsalz sublimirt sich unverändert; findet es aber Gelegenheit, sich mit Wasser zu verbinden, so sondern sich die Salze von einander ab, und wenn man sie dann zu sublimiren versucht, so geht Borfluorammonium mit Ueberschufs an Basis weg, und die Borsäure bleibt zurück. Wenn 1 Volumen vom Fluorborgase mit 2 Volumen des Ammoniakgases gemischt wird, so werden beide condensirt, und man erhält ein basisches Doppelsalz in flüssiger Gestalt, welches beim Erhitzen seinen Ueberschufs an Alkali ab-

giebt und fest wird, ehe es sich sublimirt. Das flüssige Salz nimmt, wenn man es mit Ammoniakgas in Berührung bringt, noch ein Volumen von diesem auf und erhält sich flüssig. Das Fluorborgas kann sich also mit dem ein-, zwei- und dreifachen Volumen Ammoniakgas verbinden.

Fluorkiesel-Ammoniak wird erhalten, wenn man Fluorkieselgas mit Ammoniakgas mischt, von welchem jenes das Doppelte seines Volums condensirt. So lange dieses Salz nicht mit Wasser in Berührung kommt, sublimirt es sich unverändert; findet es aber Gelegenheit, sich mit Wasser zu verbinden, so wird ein Theil Kieselsäure abgeschieden, und man erhält Kieselfluorammonium, welches nach dem Abdampfen in kleinen Krystallen anschießt.

Cyan-Ammoniak. Wird Cyangas mit Ammoniakgas vermischt, so entsteht ein weißer Dampf und die Gase condensiren sich allmählich, indem 1 Volum Cyangas $1\frac{1}{2}$ Volum Ammoniak condensirt. Auf die Wände des Glases setzt sich eine braune Masse ab; sie ist in geringem Grade mit brauner Farbe in Wasser löslich, aber dieses giebt dann mit Eisensalzen kein Berlinerblau. — Läßt man dagegen Cyangas von flüssigem Ammoniak absorbiren, so bildet sich, nach Wöhlers Versuchen, kein cyansaures Ammoniak, sondern Cyanammonium, sehr viel braune stickstoffhaltige, kohlige Substanz, oxalsaures Ammoniak und eine eigenthümliche krystallisirende Materie, welche nicht zur Klasse der Salze zu gehören scheint. Diese Substanz erhält man am besten, wenn cyansaures Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak, oder cyansaures Silberoxyd mit Salmiak zersetzt wird. Sie schießt bei dem Abdampfen der Flüssigkeit in weißen, durchsichtigen, strahligen Krystallen an, und ist sowohl im Wasser als im Alkohol leicht auflöslich. Ihre Auflösung reagirt weder sauer, noch alkalisch, und sie fällt nicht die Auflösungen von Blei, Silber oder anderen Metallen. Kaustisches Kali entwickelt daraus kein Ammoniak, und Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen sie ohne Gasentwicklung auf. Sie schmilzt in ihrem Krystallwasser und entwickelt dabei

Ammoniakgas. Beim Erkalten gesteht sie und entwickelt hierauf beim Erhitzen die der Essigsäure ähnlich riechenden sauren Dämpfe, welche sich immer, neben der Kohlensäure, bei Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine stärkere Säure entwickeln. Sie giebt dabei ein weißes Sublimat, welches im Wasser unauflöslich und nicht weiter untersucht ist. Schmilzt man die krystallinische Substanz mit Kalium zusammen, so erhält man viel Cyankalium.

D. Schwefelsalze von Ammonium.

Die elektronegativen Schwefelmetalle verbinden sich sowohl mit Schwefelammonium als mit Ammoniak. Sie geben also, gleich wie die Salzbilder, zwei Klassen von Salzen, von welchen die eine Schwefelsalze von Ammonium, und die andere Schwefelsalze von Ammoniak genannt werden kann. Die letzteren sind wenig untersucht. Man erhält sie nur bei absolutem Ausschluss von Wasser oder Wasserstoff; zum Beispiel, wenn fein zertheilte, von Feuchtigkeit wohl befreite Schwefelmetalle dem Ammoniakgas ausgesetzt werden, welches dann von ihnen in größerer oder geringerer Menge absorbirt wird. Eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff Ammoniakgas absorbirt. Da indessen diese verschiedenen Verbindungszustände bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit erregt haben, so werde ich sie im Folgenden nicht trennen, sondern sie zusammen beschreiben, da wo eine von der letzteren Verbindungsart bekannt ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium (Hydrothionammoniak, Schwefelwasserstoffammoniak). Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Maasse von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so condensiren sie sich gänzlich und setzen sich, nach Thénards Angabe, auf den Wänden des Gefäßes in Form von dünnen, durchsichtigen, farblosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupropft und bei Seite

setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur anderen sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassen Wege bereitet man diese Verbindung gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich beim wasserstoffschwefligen Schwefelkalium gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen muß, daß es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, und daß es nicht dadurch, daß man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschweflichtsaures Ammoniak übergeht. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Daß es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem 2ten Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einfluß. Es wird auch in der Medicin gebraucht.

Kohlenschwefliges Schwefelammonium wird, nach Zeise, am besten erhalten, wenn 10 Maas fast wasserfreier Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und mit 1 Maas Schwefelkohlenstoff in einer Flasche versetzt wird, die davon ganz angefüllt, luftdicht verschlossen, und, nachdem das Gemisch eine braungelbe Farbe angenommen hat, eine Stunde lang in mit Eis gemengtes Wasser gesetzt werden muß, wobei sich dieses Salz theils in federartigen Krystallen, theils als ein gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet, das sich zum Theil oben in der Flüssigkeit ansammelt. Die letztere wird durch Leinen abgeseiht, das Salz einige Mal mit concentrirtem Alkohol und dann mit Aether gewaschen, worauf es stark zwischen Papier ausgepreßt und in einem wohl verschlossenen und vollgefüllten Glasgefäße aufbewahrt wird. Kommt dieses Salz mit der Luft in Berührung, so geht seine gelbe Farbe, durch Einwirkung des Wassers in der Luft, das es anzieht, in Roth über, weshalb es Zeise zur Unterschei-

dung von dem folgenden, welches zugleich damit gebildet wird, rothwerdendes Salz nannte. Es ist flüchtig, so daß es in offener Luft völlig verdunstet. Eine Auflösung von 1 Th. dieses Salzes in 8 Th. Wassers ist roth, und wird beim Verdünnen erst braun und dann gelb. In verschlossenen und damit angefüllten Gefäßen erhält sich die Auflösung unverändert, in offenen setzt sie ein graues Pulver ab. In trockner Form kann das Salz unverändert sublimirt werden, selbst wenn man es mit wasserfreiem kohlensauren Kali vermischt. — Man erhält dieses Salz mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, wenn flüssiges kautisches Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff vermischt und in einer vollgefüllten Flasche einige Zeit lang $+ 30^{\circ}$ ausgesetzt wird; die Vereinigung geht aber langsam vor sich.

Kohlenschwefliges Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefelkohlenstoff, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt, und in dem Gefäße, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren läßt. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citrongelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört dem vorhergehenden Salze an, welches sich, durch Oxydirung des Kohlenstoffs auf Kosten des Wassers, bildet.

Wasserstoffcyanschwefliges Schwefelammonium wird, nach Zeise, erhalten, wenn 100 Maafs Alkohol bei $+ 10^{\circ}$ mit Ammoniakgas gesättigt, dann wieder mit 40 bis 50 Maafs Alkohol vermischt und hierzu 16 Maafs Schwefelkohlenstoff gesetzt werden, wobei sich kohlenschwefliges Schwefelammonium absetzt; nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Flüssigkeit durch ein Filtrum von Leinen in eine andere Flasche geseiht, die damit völlig angefüllt werden muß. Sie wird wohl verschlossen und so 10 Stunden lang bei $+ 15^{\circ}$ gelassen, dann zu $+ 8^{\circ}$ abgekühlt und endlich in Eis gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die Krystallisation fast beendigt; jedoch setzt sich

noch in den folgenden 24 Stunden etwas ab. Das Salz schießt in langen, glänzenden, citrongelben Krystallen an. Die Tiefe der Farbe ist mitunter verschieden, ohne daß eine sichtbare Verschiedenheit der Zusammensetzung zu bemerken ist. Die Krystalle werden zuerst mit kleinen Portionen eiskalten Alkohols, und hierauf mit Aether abgewaschen, und im luftleeren Raume getrocknet. Dieses Salz kann in trockner Form aufbewahrt werden, zersetzt sich aber leicht, wenn es Feuchtigkeit enthält. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es ist leicht im Wasser, schwerer im Alkohol, zumal in kaltem, wenig in Aether und gar nicht in Steinöl auflöslich. Die concentrirte Auflösung in Wasser ist gelb, die verdünnte farblos. Es reagirt weder alkalisch, noch sauer, und kann nicht bis zu $+ 50^{\circ}$ erhitzt werden, ohne auf die Weise zersetzt zu werden, wie ich im Allgemeinen von diesen Salzen anführte. In vollen und verschlossenen Gefäßen kann die Auflösung aufbewahrt werden. Dieses Salz ist nicht flüchtig, es wird bei der Destillation zersetzt, giebt kohlenstoffiges Schwefelammonium, Cyanammonium und einen gelben ölarartigen Körper. In der Retorte bleibt eine Masse zurück, die durch gelindes Glühen nicht verändert wird, und die nach dem Erkalten gelb ist. Diese Substanz ist eine sehr merkwürdige Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff, und ist weder in Wasser, Alkohol, noch Schwefelkohlenstoff auflöslich. Beim Erhitzen in offener Luft brennt sie sehr schwierig, unter Entwicklung von schweflichtsaurem Gas. Sie wird nicht von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, und nur sehr langsam von concentrirter Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie, und scheint sich darin bei gewöhnlicher Temperatur aufzulösen. Eine verdünnte Auflösung von kaustischem Kali greift sie, selbst beim Kochen, nicht an, aber bei gelinder Hitze mit krystallisirtem Kalihydrat zusammengesmolzen, erhält man eine Masse, deren Auflösung in Wasser Schwefelcyankalium enthält. Bei Weißglühhitze in Destillationsgefäßen sublimirt sich ein Theil dieser Substanz unverändert, und ein andrer wird zersetzt.

Arsenikschwefliges Schwefelammonium.
a) Neutrales; der freiwilligen Verdampfung überlassen, trocknet es zu einer zähen und klebrigen, gelben, etwas röthlichen Masse ein, die nicht hart wird und nicht ohne Zersetzung völlig ausgetrocknet werden kann. In einem Destillationsgefäße erhitzt, schmilzt sie zuerst, giebt etwas Wasser, und hierauf destillirt eine gelbe Flüssigkeit über, welche Schwefelammonium mit der doppelten Menge Schwefel enthält, und es bleibt Arsenichtschwefel zurück, und sublimirt zuletzt ohne Rückstand. Zwei Drittel arsenikschwefliges erhält man am vortheilhaftesten, wenn das neutrale Salz mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium vermischt, gelinde erwärmt, mit heißem Alkohol vermischt und damit umgeschüttelt wird. Beim Erkalten der Auflösung schießt das Salz in prismatischen, farblosen Krystallen an, welche, mit Alkohol abgewaschen und ausgepreßt, sich ziemlich gut in der Luft erhalten, gewöhnlich aber oberflächlich gelb werden. Bei der Destillation werden sie wie das neutrale Salz zersetzt. Wird eine Auflösung dieses oder des neutralen Salzes in einem Destillationsgefäße gekocht, so geht Schwefelammonium über und die Flüssigkeit wird intensiv brandgelb. Beim Erkalten setzt sie ein gelbes Pulver ab, welches in der Zusammensetzung dem mit Arsenikschwefel übersättigten Kaliumsalz entspricht. *c)* Das zweifach arsenikschweflige Salz bleibt im Alkohol aufgelöst, wenn das neutrale Salz damit gefällt wird. — Wird ein Gemenge von geschmolzenem, neutralem Kaliumsalz und Salmiak sublimirt, so erhält man Wasser und Ammoniak, so wie ein gelbes Sublimat, welches ein Gemenge von Salmiak mit übersättigtem, unlöslichem Schwefelammoniumsalz ist.

Arsenikschwefel wird von concentrirtem kaustischen Ammoniak aufgelöst, von verdünntem wird er aber, mit Zurücklassung von Schwefel, zersetzt. Auch das concentrirte Ammoniak hinterläßt etwas Schwefel unaufgelöst. Ueberhaupt hinterläßt der Arsenikschwefel etwas Schwefel unaufgelöst, selbst wenn er von wasserstoffschwefligen

Salzen aufgenommen wird. Dieser Schwefel kann indess im letzteren Falle aus diesen gefällt sein, indem sie durch Einwirkung der Luft theilweise zersetzt wurden, dem man unmöglich zuvorkommen kann.

Läfst man Arsenikschwefel in Ammoniakgas, so wird dieses absorbirt und die Masse in ein Salz verwandelt. Dieses Salz ist arsenikschwefliges Ammoniak. Seine Farbe ist schwach gelblich. Es löst sich im Wasser auf, und die Auflösung setzt nach einer Weile einen starken, gelben Niederschlag ab. In der Luft zersetzt es sich und es verfliegt Ammoniak, so daß nach einigen Stunden nur Arsenikschwefel zurückbleibt.

Arsenikschwefliges Ammonium-Natrium. Das basische Salz wird erhalten, wenn beide Salze vermischt, die Auflösung mit warmen Alkohol versetzt und umgeschüttelt wird. Beim Erkalten schießen auf den Seiten des Glases kleine vierseitige Tafeln an. Es wird noch leichter erhalten, wenn eine Auflösung von zwei Drittel arsenikschwefligem Schwefelnatrium in sehr wenig kaltem Wasser aufgelöst, und dieser Auflösung Salmiak in richtiger Menge zugesetzt wird. Der freiwilligen Abdampfung überlassen, setzt die Flüssigkeit klare, farblose, oder schwach gelbliche Krystalle ab, die sechsseitige Prismen mit 2 breiteren Flächen und gerade angesetzten Endflächen sind, wodurch, wenn die breiteren Flächen die übrigen an Breite sehr übertreffen, vierseitige Tafeln entstehen. Die Krystalle erhalten sich unverändert an der Luft. In der Destillation geben sie Schwefelammonium und etwas Wasser, und hinterlassen arsenikschwefliges Schwefelnatrium. Im Wasser sind sie viel leichter auflöslich, als das Natriumsalz für sich. — Die beiden neutralen Salze mit einander vermischt, trocknen zu einer gelben Masse ein, welche nichts Ausgezeichnetes hat, woran man sie für ein Doppelsalz erkennen könnte.

Arsenichtschwefliges Schwefelammonium entsteht, wenn Arsenichtschwefel sowohl in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, als in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Bei der freiwilligen Abdampfung

zersetzt es sich und hinterläßt ein braunes Pulver, welches ein Gemenge von Arsenikschwefel mit einer niedrigeren Schwefelungsstufe ist. Wird eine Auflösung in kautischem Ammoniak der freiwilligen Verdampfung überlassen, so wird die übrig bleibende Masse brandgelb. Arsenikschwefel wird im Kochen von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. — Wird die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser mit Alkohol vermischt, so erhält man einen weißen krystallinischen Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken braun wird. Wird aber die Auflösung zuvor mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium im Ueberschuß versetzt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die nach und nach klar wird, während sich weiße, leichte, federartige Krystalle absetzen, welche das basische Salz sind. Auf das Filtrum genommen und mit Alkohol gewaschen, sind sie weiß, werden aber an der Luft gelb, unter Aushauchung von Schwefelammonium, und lassen endlich Arsenikschwefel zurück. All dieser, nach dem Abdampfen zurückbleibende Arsenikschwefel hält Schwefelammonium und entwickelt beim Vermischen mit Kali Ammoniak.

Geschlämmter und wieder getrockneter Arsenikschwefel, in Ammoniakgas gebracht, absorbiert etwas vom Gase, ohne sein Ansehen zu verändern. Wasser zieht dann eine geringe Portion arseniksaures Ammoniak und arsenikschwefliges Schwefelammonium aus. In freier Luft entweicht das Ammoniak wieder sehr schnell.

Unterarsenikschwefliges Schwefelammonium bildet sich, wenn eine sehr concentrirte Auflösung von neutralem arsenikschwefligem Salz in einer verschlossenen Flasche lange stehen gelassen wird, wobei es sich auf die innere Seite des Glases in kleinen Körnern absetzt, welche sich zu einer dunkelbraunen Rinde, ohne Zeichen von Krystallisation, vereinigen. In der Destillation giebt es Ammoniak und hinterläßt Realgar. Es absorbiert Ammoniakgas und wird dabei heller, verliert es aber wieder in der Luft.

Molybdänschwefliges Schwefelammonium

erhält man am besten durch Zersetzung des neutralen Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Es kann auch erhalten werden durch Auflösung von Molybdänsäure in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, aber dabei bildet sich freies Ammoniak, welches durch Abdampfung weggeschafft werden muß. Man erhält es auch, wenn frisch gefällter Molybdänschwefel mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium übergossen wird, auf welche Weise man es aber nicht mit Molybdänschwefel gesättigt erhält. In fester Form wird dieses Salz am besten so erhalten, daß eine einigermaßen concentrirte Auflösung mit Alkohol vermischt wird, wobei es als ein zinnoberrothes Pulver gefällt wird. Geschieht die Vermischung warm, so schießt das Salz beim Erkalten in zinnoberrothen Schuppen an. In der Luft wird es nach dem Abtropfen des Alkohols dunkelbraun. Ueberläßt man die wässrige Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so entstehen an dem Rande der Flüssigkeit Krystalle, welche grünes Licht reflectiren, aber der größte Theil trocknet in der Mitte zu einer schwarzgrauen, glänzenden, nicht krystallinischen Masse ein, die sich ziemlich leicht im Wasser auflöst und größten Theils mit Molybdänschwefel übersättigtes Salz ist. Sowohl das neutrale als das übersättigte Salz sind in Alkohol sehr schwer auflöslich.

Molybdänüberschwefliges Schwefelammonium erhält man, wenn Molybdänüberschwefel noch nafs mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium übergossen wird, wobei er zu einem gelben Pulver zusammenfällt, das beim Trocknen dunkelroth wird, wahrscheinlich durch Verlust eines Antheils Schwefelbase. Diese Verbindung bildet sich noch leichter, wenn das wasserstoffschweflige Ammoniumsalz zuvor mit etwas kaustischem Ammoniak vermischt wird; es ist in der alkalischen Flüssigkeit unauflöslich, färbt das Waschwasser gelb und löst sich in kochendem Wasser auf.

V. Salze von Baryum.

A. Sauerstoffsalze von Baryum.

Diese Salze zeichnen sich durch einen salzigen und zugleich bitteren, unangenehmen Geschmack aus. Sie sind dadurch charakterisirt, daß sie mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weißen, in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vollkommen unauflöslichen Niederschlag geben. Mehrere Baryterdesalze sind giftig.

Schwefelsaure Baryterde kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen Schwerspath genannt. Künstlich dargestellt, bildet sie gewöhnlich ein weißes Pulver. Die natürliche hat ein spec. Gewicht von 4 bis 4,47. Sie ist im Wasser, selbst wenn es freie Säure enthält, unauflöslich; sie löst sich aber in kochender concentrirter Schwefelsäure auf, woraus sie beim Erkalten in Nadeln anschießt. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie aus dieser Auflösung vollkommen niedergeschlagen. Die schwefelsaure Baryterde schmilzt in strenger Weißglühhitze zu einem weißen Email, und, mit Kohle geglüht, wird sie in Schwefelbaryum verwandelt. Kohlensaure Alkalien zersetzen sie nur unvollständig, sowohl auf trockenem als auf nassem Wege. — Bei chemischen Untersuchungen bedient man sich oft der Barytsalze, um Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen. Dabei findet oft der Umstand statt, daß die gefällte schwefelsaure Baryterde nicht niedersinkt, und daß sie mit durch das Filtrum läuft, wenn man sie abzufiltriren versucht. Diefß ereignet sich vorzüglich, wenn die Fällung in neutralen Flüssigkeiten von einer gewissen Concentration geschieht, und es findet nicht statt, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt oder wenn sie sauer ist, und auch nicht, wenn sie sehr stark concentrirt ist. Die Gegenwart eines Natronsalzes trägt in hohem Grade zu diesem üblen Umstande bei. Hat die schwefelsaure Baryterde einmal diesen Zustand angenommen, so hilft weder der Zusatz von Säure, noch die Abdampfung der Masse zur Trockenheit
und

und Wiederauflösung derselben etwas. Die Säure coagulirt wohl das Gemenge, sobald aber der Niederschlag ausgewaschen werden soll, so geht er wieder durch das Papier.

Unterschwefelsaure Baryterde wird auf die schon S. 466. Th. I. angeführte Weise erhalten. Statt der reinen Baryterde kann man sich übrigens dabei mit größerem Vortheil einer Auflösung von Schwefelbaryum bedienen. Sie schießt leicht in großen prismatischen Krystallen an. Ihre Auflösung wird weder durch die Luft, noch durch Kochen zersetzt. Das Salz enthält $10\frac{2}{3}$ Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Baryterde wie 2:1 verhält. Erhitzt, zerknistert es, giebt Wasser und schweflichte Säure und hinterläßt 0,701 vom Gewichte des Salzes schwefelsaure Baryterde. — Bei der Darstellung dieses Salzes muß man oft große Mengen von Baryterdehydrat anwenden, um das schwefelsaure Manganoxydul zu zersetzen, welches durch Oxydation der schweflichten Säure auf Kosten von Manganoxhydrat, das dem Braunstein beigemischt war, gebildet wird. Da dieses durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure zersetzt wird, so muß man den Braunstein schlämmen, dann mit concentrirter Salpetersäure digeriren, und ihn dann, ehe man ihn zur Sättigung der schweflichten Säure anwendet, auswaschen, auf welche Art man auf weniger kostbarem Wege die Einmischung von Schwefelsäure in dem unterschwefelsauren Mangansalze los wird.

Schweflichtsaure Baryterde ist geschmacklos und in Wasser unlöslich, wird aber in einem Ueberschusse von schweflichter Säure aufgelöst und krystallisirt dann bei langsamen Abdampfen.

Unterschweflichtsaure Baryterde ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz, welches man erhält, wenn eine Auflösung von Schwefelbaryum mit schweflichter Säure vermischt, oder wenn man sie allmählich sich an der Luft oxydiren läßt. Das Salz krystallisirt in durchsichtigen Nadeln.

Salpetersaure Baryterde schießt in octaëdri-

schen Krystallen an, welche kein Krystallwasser enthalten, welche aber beim Erhitzen mit großer Heftigkeit decrepitiren und damit gewöhnlich nicht eher aufhören, als bis sie ganz zu Pulver zerfallen sind. Das Salz ist in der Luft unveränderlich. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 5 Th., bei $+15^{\circ}$ 8 Th., bei $+49^{\circ}$ 17 Th., bei $+56^{\circ}$ 29,6 Th. dieses Salzes auf. Die durch Kochen bei $+101^{\circ},6$ gesättigte Auflösung enthält 35,9 Th. salpetersaure Baryterde. Mit Salpetersäure vermisches Wasser löst bedeutend weniger von diesem Salz auf, so daß eine neutrale Auflösung, aus welcher nichts mehr krystallisiren will, auf's Neue Krystalle absetzt, wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird. In Salpetersäure ist das Salz so vollkommen unauflöslich, daß Salpetersäure kohlenaure Baryterde nicht auflöst, wenn sie nicht mit vielem Wasser verdünnt ist. In Alkohol ist es unauflöslich. Beim Glühen in einer Porzellanretorte giebt es reine Baryterde. Beim Glühen im Platintiegel giebt es eine mit Platinoxid sehr verunreinigte Baryterde.

Phosphorsaure Baryterde. *a)* Neutrale wird durch Vermischung von Chlorbaryum mit einem neutralen phosphorsauren Salze bereitet. Sie löst sich im Wasser nicht, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf. Schwefelsäure scheidet die Phosphorsäure rein daraus ab. *b)* Saure (zweifach) phosphorsaure Baryterde. Digerirt man eine Auflösung von Phosphorsäure mit neutraler phosphorsaurer Baryterde, so wird diese aufgelöst, und wenn man diese Lösung dann abdampft, so schießt das Salz in weißen Krystallen an, die herausgenommen und auf Löschpapier getrocknet werden. Die nicht krystallisirte Mutterlauge, die gewöhnlich Syrupsdicke hat, ist beinahe barytfreie Phosphorsäure. Dieses Salz ist an der Luft unveränderlich, schmeckt schwach sauer und zugleich stark nach Barytsalzen, röthet das Läckmuspapier und wird vom Wasser zerlegt, welches die überschüssige Säure nebst einem kleinen Antheile Baryt herauszieht und neutrale phosphorsaure Baryterde zurückläßt. Bei höherer Temperatur schmilzt es, schäumt auf, und hinterläßt

eine schwammige Masse, die dem gebrannten Alaun ähnlich ist. Es verliert dabei 11 Procent seines Gewichts an Wasser, dessen Sauerstoff das Doppelte vom Sauerstoffe der in dem Salze enthaltenen Baryterde ausmacht.

c) Saure (ein und ein Drittel) phosphorsaure Baryterde. Wenn man die saure Lösung des vorhergehenden Salzes in Phosphorsäure, ehe sie zum Krystallisiren hingestellt wird, mit Alkohol versetzt, so entsteht ein weißer voluminöser Niederschlag, der, nach dem Aussüßsen mit Alkohol, ein eigenes saures Salz bildet, worin die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Mal soviel Basis als im Vorhergehenden verbunden ist. Es bildet nach dem Auswaschen ein weißes, leichtes Pulver, bläht sich im Feuer auf, doch weniger, als das Vorige, und hinterläßt eine graue, schwammige Masse. Es enthält eine noch nicht bestimmte Menge Wasser. d) Basische (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde wird erhalten, wenn eins der vorhergehenden Salze mit Ammoniak zerlegt wird. Sie bildet ein weißes Pulver, welches aus der Luft keine Kohlensäure anzieht. Der Sauerstoff der Säure ist darin zu dem der Basis wie 2 : 1.

Phosphorsaure und salpetersaure Baryterde bilden ein Doppelsalz, welches durch Vermischung der Auflösungen von salpetersaurer Baryterde und phosphorsauere Ammoniak erhalten wird. Es schlägt sich als eine gelatinöse Masse nieder, die sehr schwierig auszuwaschen ist und ausgepreßt werden muß. Im Kochen wird es zersetzt und giebt, sich auflösende, salpetersaure Baryterde und unaufgelöst bleibende phosphorsaure Baryterde.

Phosphorichtsaure Baryterde. a) Neutrale entsteht durch Vermischen von Chlorbaryum mit phosphorichtsaurem Alkali. Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, setzt aber nach Verlauf von einem oder zwei Tagen auf der inneren Fläche des Glases eine halb krystallinische Kruste ab, welche in trockner Luft fatiscirt. Dieses Salz enthält 7,94 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem der Baryterde gleich ist. Im Glühen wird es in neutrale phosphorsaure Baryterde verwandelt.

b) Zweifach phosphorichtsaure Baryterde wird durch Auflösung des vorigen Salzes in phosphorichter Säure und Abdampfung bei gelinder Wärme erhalten; es bildet eine syrupartige, schwierig krystallisirende Masse. Wird eine Auflösung des krystallisirten Salzes erhitzt, so wird es auf die Weise zersetzt, daß ein Theil neutrales Salz in blättrigen, perlmutterglänzenden Krystallen gefällt wird und ein saureres Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Unterphosphorichtsaure Baryterde erhält man, wenn Phosphor mit Baryterdehydrat gekocht, oder wenn Phosphorbaryum mit Wasser digerirt und die Auflösung dann filtrirt wird. Das Salz ist in Wasser so leicht auflöslich, daß es schwer krystallisirt zu erhalten ist, und in trockner Form zerfließt es sogleich in der Luft. Eingetrocknet und in einem Destillationsgefäße erhitzt, giebt es kein Wasser, sondern nur Phosphorwasserstoffgas, mit Hinterlassung von phosphorsaurer Baryterde.

Chlorsaure Baryterde erhält man, wenn Chlorsäure (aus chlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten) mit Baryterdehydrat gesättigt und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird. Das Salz schießt in prismatischen Krystallen an, ist in 4 Th. kaltem und in noch weniger kochendem Wasser auflöslich. Es enthält 6 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff gleich dem der Baryterde ist. — Chenevix, welcher zuerst dieses Salz darstellte, leitete Chlorgas in ein Gemenge von Wasser und Baryterdehydrat. Da Chlorbaryum und chlorsaure Baryterde gleiche Auflöslichkeit haben, und folglich nicht durch Krystallisation von einander getrennt werden konnten, so kochte er das Gemenge mit phosphorsaurem Silberoxyd und (weil dieses ein basisches Salz ist) mit Essigsäure, wodurch er das Chlorbaryum in Chlorsilber und phosphorsaure Baryterde, die sich beide niederschlugen, zersetzt erhielt. Als Vauquelin einmal diesen Versuch wiederholte, und das Gemenge in einem Platintiegel kochte, explodirte die Masse mit einer fürchterlichen Gewalt, wodurch der Tiegel ganz zerstört, aber glücklicherweise sonst kein anderer Schade angerichtet wurde. Ver-

muthlich hatte die gefällte, breiige Masse auf dem Boden des Tiegels einzutrocknen angefangen und explodirte durch die Einwirkung des trocknen essigsauren Salzes auf das chlorsaure, denn eine Explosion in dem flüssigen ist nicht denkbar.

Jodsaure Baryterde ist ein schwerlösliches weisses Pulver, welches durch Auflösung von Jod in Barytwasser erhalten und nach dem Eintrocknen mehlig, wie kohlsaure Kalk, wird. Es enthält Krystallwasser, schmilzt nicht auf glühenden Kohlen, phosphorescirt aber etwas und verpufft nur unvollkommen, weil es nicht schmilzt. Giebt in der Destillation Sauerstoffgas und Jod, und hinterlässt Baryterde.

Kohlensaure Baryterde. *a)* Neutrale findet sich im Mineralreich und ist von den Mineralogen Witherit genannt worden. So wie sie durch Fällung mit kohlsauren Alkalien erhalten wird, bildet sie ein weisses Pulver, welches in geringem Grade in Wasser auflöslich ist, wovon es 4300 Th. kaltes und 2300 Th. kochendes braucht. Sie löst sich dagegen nicht in einer stark salzhaltigen Flüssigkeit auf. Sie verliert selbst in der stärksten Hitze ihre Kohlensäure nicht. Man wendet die kohlsaure Baryterde oft bei der Analyse Alkali enthaltender Mineralien an, und sie muß zu diesem Endzweck aus salpetersaurer Baryterde bereitet worden sein, welche mehrere Male umkrystallisirt worden ist, und welche hierauf mit kohlsaurem Ammoniak gefällt wird. Wenn man aus einer Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt hat, und man die zurückbleibenden Salze frei von Baryterde haben will, so wird das Salz zur Trockne abgedampft und mit einer Auflösung von kohlsaurem Ammoniak übergossen, welche die Salze, unter Bildung von kohlsaurer Baryterde, auflöst, welche vom ersten Augenblick unaufgelöst ist und es bleibt. *b)* Zweifach kohlsaure Baryterde wird durch Auflösen des neutralen Salzes in Wasser mit Hülfe von Kohlensäure erhalten. Kann nicht in fester Form erhalten werden. *c)* Andernthalb kohlsaure Baryterde entsteht, wenn ein Ba-

ryterdesalz mit dem entsprechenden Kali- oder Natronsalz gefällt wird. Sie ist in Wasser viel auflöslicher, als die neutrale, und verliert im Glühen $\frac{1}{2}$ ihrer Kohlensäure.

Oxalsaure Baryterde. Neutrale wird durch neutrale oxalsaure Salze gefällt und ist fast ganz unauflöslich in Wasser. Saure entsteht, wenn erstere in Oxalsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Die Krystalle werden durch Kochen mit Wasser zersetzt, welches neutrales Salz abscheidet und eine Auflösung des sauren Salzes in freier Säure bildet.

Borsäure Baryterde ist ein weißes, in Wasser sehr schwer auflösliches Pulver, welches in der Glühhitze zu einem Glas schmilzt. Aus der Auflösung fällt Kohlensäure kohlen-saure Baryterde.

Kieselsäure Baryterde ist nicht hinreichend untersucht. Die Verbindungen der Kieselsäure mit dieser Erde schmelzen schwierig und werden beim Erkalten undurchsichtig. Enthält das zusammengesmolzene Gemische mehr als sein doppeltes Gewicht Baryterde, so wird es durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Essigsäure Baryterde krystallisirt in Prismen, welche in der Luft verwittern, ihre Form aber behalten. Sie enthalten 6,6 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem der Basis gleich kommt. Sie ist in 1,75 Th. kaltem und 1,03 Th. kochendem Wasser löslich. 100 Th. kalter Alkohol lösen 1 Th. und 100 Th. kochender nehmen $1\frac{1}{2}$ Th. davon auf.

Weinsaure Baryterde ist im Wasser schwerlöslich; ein Ueberschuß von Säure macht sie aber etwas leichter löslich.

Weinsaure Natron-Baryterde entsteht durch Fällung einer Auflösung von weinsaurem Kali-Natron mit Chlorbaryum. Das gefällte Doppelsalz ist im Wasser sehr schwerlöslich.

Brenzlichweinsaure Baryterde ist schwer auflöslich und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Pulverform ab.

Citronsaure Baryterde ist schwerlöslich. Das saure Salz ist löslich und zum Effloresciren geneigt.

Aepfelsaure Baryterde ist löslich und gummiartig, sowohl neutral als mit Ueberschufs an Säure. Das basische Salz ist unauflöslich.

Brenzlichäpfelsaure Baryterde ist schwer auflöslich. Wird das Kalisalz mit Chlorbaryum vermischt, so fällt sie anfangs nieder, löst sich aber dann wieder auf und schieft an den Seiten des Glases in silberweißen Schuppen an.

Benzoësaure Baryterde giebt nadelförmige Krystalle, ist an der Luft unveränderlich und löst sich langsam im Wasser auf.

Galläpfelsaure Baryterde ist im Wasser löslich, und wird, wie die meisten galläpfelsauren Salze, in kurzer Zeit grün.

Schleimsaure Baryterde ist unlöslich.

Brenzlichschleimsaure Baryterde ist schwerlöslich, bildet kleine, luftbeständige Krystalle, die sich in kochendem Wasser etwas leichter als in kaltem auflösen. Unauflöslich in Alkohol.

Bernsteinsaure Baryterde ist schwerlöslich.

Ameisensaure Baryterde schieft in glänzenden, prismatischen Krystallen an, die in der Wärme verwittern, und ist in 4 Th. kaltem Wasser löslich.

Honigsteinsaure Baryterde ist unlöslich, läßt sich aber in einem Ueberschusse an Säure auflösen und krystallisirt dann. Man erhält sie am besten, wenn man die Honigsteinsäure mit essigsäurem Baryte mischt.

Cyansäure Baryterde entsteht, wenn Cyangas in mit Wasser angerührtes Baryterdehydrat geleitet wird, wobei sich zugleich Cyanbaryum bildet, das man hierauf durch einen Strom von kohlenurem Gas zersetzt. Die von der kohlenurem Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und dann mit Alkohol vermischt, wobei sich die cyansäure Baryterde in kleinen prismatischen Krystallen niederschlägt. Ihre Auflösung zersetzt sich durch Abdampfen in kohlenurem Baryterde und in Ammoniak.

Selensaure Baryterde. a) Die neutrale Verbindung ist ein im Wasser unauflösliches, weißes Pulver,

welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

b) Zweifach selensaure Baryterde erhält man, wenn so lange kohlen saure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, als ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schießt das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrischstrahllicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschuß von Säure, außer dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schießt sie in einer emailweißen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

Arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron in eine Auflösung von Chlorbaryum geträpelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppicht-krystallinische Masse nieder. Es ist im Wasser sehr schwer auflöslich, wird aber unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst, welches davon herrührt, daß das Wasser ein saures Salz auflöst und ein basisches zurückläßt. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel, wie der der Base beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Barytsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. Zweifach arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis daß sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten, und es ist im Wasser leicht auflöslich.

Wird arseniksaure Baryterde mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische (vier Fünftel) arseniksaure Baryterde, ein im Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist.

Arsenichtsaurer Baryterde ist ein im Wasser unauflösliches, weißes Pulver.

Chromsaure Baryterde ist ein im Wasser unauflösliches gelbes Pulver, welches sich sowohl in Chromsäure als in Salpetersäure auflöst.

Molybdänsaurer Baryterde wird in weißen Flocken gefällt, welche bald zu einem weißen Krystallmehl zusammenfallen. Im Glühen wird sie blau. Löst sich in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure auf und schießt beim langsamen Abdampfen der Säuren als krystallinische Rinde an.

Wolframsaurer Baryterde ist ein im Wasser unauflösliches weißes Pulver.

Antimonsaurer Baryterde ist in einem geringen Grade im Wasser auflöslich. Sie wird als eine weiße, nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Antimonichtsaurer Baryterde ist im Wasser schwer auflöslich. Man erhält sie in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheiße Auflösung von antimonichtsaurer Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheißen und nicht concentrirten Auflösung von Chlorbaryum hinzugesetzt wird; es setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unauflöst.

Tantalsaurer Baryterde entsteht, wenn ein Gemenge von Chlorbaryum und Ammoniak mit wasserhaltiger Tantalssäure digerirt wird. Weißes, unauflösliches Pulver.

Mangansaurer Baryterde erhält man durch Glü-

hen von salpetersaurer Baryterde mit Manganoxyd. Sie bildet ein im Wasser unauflösliches, dunkelgrünes Pulver und ist basisch. Sie kann nicht neutral erhalten werden, denn Mangansäure wirkt nicht darauf.

B. Haloürdsalze von Baryum.

Chlorbaryum (salzsaure Baryterde) wird aus schwefelsaurer Baryterde bereitet, entweder so, daß man diese durch Kohlenpulver zu Schwefelbaryum reducirt, oder durch Brennen mit kohlensaurem Kali. Das Schwefelbaryum oder die kohlensaure Baryterde, welche man auf die eine oder die andere Weise erhält, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung durchgeseiht, bis zur trocknen Masse abgedampft und im offenen Feuer stark geglüht, wodurch die beigemengten fremdartigen Salze, die meistens Eisensalze sind, zerstört werden. Darauf löst man das Salz wieder auf und läßt es krystallisiren. Nach der Angabe von Bucholz erhält man auch Chlorbaryum, wenn man geschlämmten Schwerspath mit der halben Gewichtsmenge geglühtem Chlorcalcium schmilzt, die geschmolzene Masse pulvert, mit kochendem Wasser übergießt und schnell durchsieht, wobei der Gyps unauflöst bleibt, das Chlorbaryum aber durchgeht; bleiben sie aber so lange beisammen, daß der Gyps Krystallwasser anzieht, so zerlegen sie einander. Das Salz krystallisirt in Blättern oder Tafeln, hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack, verändert sich nicht in der Luft, und verliert beim Brennen sein Krystallwasser, verändert sich aber übrigens nicht. Das krystallisirte Salz enthält 14,75 Procent Krystallwasser. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 32,62 Th. wasserfreien Chlorbaryums auf, und für jeden Grad darüber 0,2711 Th. Von dem krystallisirten lösen 100 Th. Wasser bei + 15° 43,5 Theile auf, und beim Kochpunkte der gesättigten Auflösung, der bei 105°,5 fällt, 78 Th. In mit Chlorwasserstoffsäure vermischem Wasser ist es weniger auflöslich, und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, und kann dadurch aus seiner Auf-

lösung in Wasser in bedeutender Menge niedergeschlagen werden. Es löst sich in Spiritus, aber wasserfreier Alkohol nimmt davon nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichts auf. — Wird kaustische Baryterde in Chlorwasserstoffgas gebracht, so wird die Erde glühend und scheint zu brennen, indem sich das Chlor der Säure mit Baryum und ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Erde zu Wasser verbindet, welches sich auf der inneren Seite des Glasgefäßes, worin der Versuch geschieht, condensirt.

Jodbaryum ist ein im Wasser sehr leichtlösliches Salz, welches in kleinen, an der Luft gelinde feucht werdenden Nadeln anschießt. Der offenen Luft ausgesetzt, verfliegt ein Theil Jod, es bildet sich kohlensaure Baryterde und ein braunes Baryumjodid, das sich dann mit brauner Farbe in Wasser auflöst. Diese Veränderung geht noch schneller beim gelinden Glühen des Salzes in offner Luft vor sich; in verschlossenen Gefäßen bleibt es unverändert. Baryterde erhitzt sich zum Glühen in Jodwasserstoffgas, unter Bildung von Jodbaryum und Wasser.

Fluorbaryum erhält man am besten, wenn frisch gefällte und wohl ausgewaschene, noch feuchte kohlensaure Baryterde mit Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuß digerirt wird, wobei die Kohlensäure entwickelt wird und Fluorbaryum als ein weißes Pulver zurückbleibt. Die Säure behält davon einen geringen Theil aufgelöst, der sich während des Abdampfens mit geringen Zeichen von Krystallisation absetzt. Es ist in gewissem Grade in Wasser löslich, so daß es sich beim Auswaschen beständig vermindert. Wird das Waschwasser abgedampft, so setzt sich das Fluorbaryum in einer feinkörnigen Rinde auf den Boden des Gefäßes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Im Glühen wird das Fluorbaryum nicht zersetzt, und es bildet weder ein saures, noch ein basisches Salz. Wenn sich trocknes Fluorbaryum beim Uebergießen mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt, so beweist diess die Gegenwart von Kieselsäure, die dann von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Fluorbaryum wird von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Chlorbaryum und Fluorbaryum bilden zusammen ein schwerlösliches Doppelsalz, welches entsteht, wenn Fluornatrium oder Fluorkalium mit Chlorbaryum vermischt, oder wenn Fluorbaryum von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann durch kaustisches Ammoniak gefällt wird. Dieses Doppelsalz ist im Wasser viel auflöslicher als Fluorbaryum für sich. Es setzt sich beim Abdampfen der Auflösung in körnigen Krystallen ab. Vom Wasser wird es in einem gewissen Grade zersetzt, so daß, wenn es lange auf dem Filter gewaschen wird, die Auflösung vorwaltendes Chlorbaryum, und das auf dem Filter bleibende vorwaltendes Fluorbaryum enthält. Das Baryum ist darin zwischen Chlor und Fluor gleich vertheilt.

Borfluorbaryum wird am leichtesten erhalten durch Auflösung von kohlensaurer Baryterde in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure, so lange als jene noch ohne Rückstand aufgenommen wird. Setzt man mehr zu, so wird das gebildete Salz wieder zersetzt in Fluorbaryum und Borsäure. Beim Abdampfen der Auflösung schießt zuerst etwas Borsäure an, womit gewöhnlich die Borfluorwasserstoffsäure verunreinigt ist, und, nachdem die Auflösung dünne Syrupsconsistenz erlangt hat, schießt das Salz an. Durch Abkühlung bildet es lange Nadeln, aber bei fortgesetzter Abdampfung auf einer warmen Stelle, bildet es platte, rechtwinklige, vierseitige Prismen, an welchen nicht selten die breiteren Flächen dieselbe treppenförmige Bildung zeigen, wie die Krystalle von Kochsalz. Das Salz reagirt sauer, schmeckt aber nicht sauer, sondern schmeckt wie die Baryumsalze; bei $+ 40^{\circ}$ verwittert es auf der Oberfläche und wird undurchsichtig, in feuchter Luft zerfließt es. Im Wasser ist es ohne Trübung auflöslich. Von Alkohol wird es zersetzt, welcher ein saures Salz auflöst und eine weißse, pulverförmige Verbindung von noch nicht untersuchter Zusammensetzung zurückläßt. Im Glühen wird es zersetzt, giebt zuerst liquide Fluorborsäure, hierauf Fluorborgas und hinterläßt Fluorbaryum. Das krystallisirte Salz enthält 10,34 Procent Wasser, dessen Sauerstoff doppelt so viel beträgt, als zur Verwandlung des Baryums in Baryterde erforderlich ist.

Kieselfluorbaryum erhält man am besten durch Vermischen einer Auflösung von Chlorbaryum mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Auflösung trübt sich nicht so gleich, aber nach einer Weile schlägt sich das Kieselfluorbaryum in Gestalt kleiner, microscopischer Krystalle nieder. Es ist im Wasser so schwerlöslich, daß der ganze Baryumgehalt sich ausscheidet und nur sehr wenig in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt, die nicht die Auflöslichkeit des Salzes in bemerkbarem Grade vermehrt. Werden die Flüssigkeiten kochendheiß mit einander vermischt, so setzt sich das Salz bei langsamer Abkühlung in etwas größern, aber immer nur microscopischen Krystallen ab. Sie bilden Prismen mit sehr langer Zuspitzung. Durch Kochen mit Wasser wird ein sehr geringer Theil dieses Salzes aufgelöst, das sich beim freiwilligen Verdampfen der erhaltenen Auflösung in feinen Nadeln absetzt. Es enthält kein Krystallwasser und wird im Glühen leicht zersetzt, unter Bildung von Fluorkieselgas und Fluorbaryum.

Cyanbaryum erhält man am leichtesten durch Glühen von Cyaneisenbaryum in einer Retorte, wobei das Cyaneisen zersetzt wird, das Cyanbaryum aber sich erhält. Auch erhält man es durch Sättigung von Cyanwasserstoffsäure mit Baryterde. Es ist im Wasser schwerlöslich, reagirt alkalisch, und die Auflösung setzt auf der Oberfläche ein Häutchen ab, in Folge der Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft.

Schwefelcyanbaryum entsteht durch Erhitzen von Cyaneisenbaryum mit Schwefel. Es ist im Wasser leicht auflöslich, bildet glänzende, nadelförmige Krystalle und wird an der Luft etwas feucht.

C. Schwefelsalze von Baryum.

Wasserstoffschwefliges Schwefelbaryum ist im Wasser sehr leicht auflöslich und schießt, beim Abdampfen im luftleeren Raume, in vierseitigen, prismatischen, farblosen Krystallen an. Es ist in Alkohol sehr schwer auflöslich, so daß eine damit vermischte Auflösung zum

Krystallisiren gebracht werden kann. Die Krystalle enthalten Krystallwasser. Beim destilliren verlieren sie daselbe und werden weifs. Beim anfangenden Glühen verlieren sie auch den Schwefelwasserstoff, und es bleibt eine dunkelgelbe, geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten weifs wird. Sie ist Schwefelbaryum. An der Luft verwittert das Salz, indem es sich in unterschweflichtsaures und in schweflichtsaures verwandelt.

Kohlenschwefliges Schwefelbaryum ist im Wasser schwer auflöslich. Krystallisirtes Schwefelbaryum verbindet sich sehr bald mit dem Schwefelkohlenstoff und giebt ein citrongelbes, unkrystallisirtes Salz, welches das innere Glasgefäfs überzieht und sich leicht ablöst. Die darüber stehende Flüssigkeit ist brandgelb. Auch das gelbe Salz löst sich im Wasser mit brandgelber Farbe auf. Wird es mit viel Wasser auf einmal übergossen, so bekommt das Wasser eine schwach rothe Farbe, was von der Einwirkung der im Wasser befindlichen Luft herzurühren scheint. Die Auflösung nimmt hernach ihre gewöhnliche brandgelbe Farbe an. Wird die Auflösung im luftleeren Raume abgedampft, so hinterläfst sie kleine, blasgelbe, durchsichtige Krystalle. Bringt man auf das trockne Salz einen Wassertropfen, so wird es nach einigen Minuten roth, was beim Trocknen verschwindet, und worauf das Salz blasser gelb zurückbleibt.

Wasserstoffcyanschwefliges Schwefelbaryum wird auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsalz, erhalten. Wendet man Barytwasser an, so erhält man Kalihydrat. Im luftleeren Raume trocknet es zu einer Salzmasse ein.

Arsenikschwefliges Schwefelbaryum. *a)* Das neutrale Salz ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich, und trocknet zu einer gesprungenen, citrongelben Masse ein, die sich wieder vollkommen im Wasser auflöst. Trocknet man das Salz bis zum Entweichen allen Wassers ein, so nimmt es sein chemisch gebundenes Wasser wieder aus der Luft auf, schwillt dabei etwas auf und zerfällt. *b)* Zwei Drittel; es gleicht völlig dem neutralen. Es wird erhalten durch Erhitzen des letzteren in einem Destillationsge-

fäse bis zum Glühen, wobei sich Schwefel und Arsenichtschwefel sublimiren und eine geschmolzene, nach dem Erkalten braun aussehende Masse zurückbleibt, die sich im Wasser leicht mit Hinterlassung einer braunen Substanz auflöst und zu einer nicht krystallinischen, citrongelben Masse eintrocknet. — Man erhält es auch, wenn das neutrale Salz mit einer Auflösung von Schwefelbaryum vermischt wird. Als eine solche Auflösung im luftleeren Raume abgedampft wurde, gefror sie. Sie wurde darin bis zur Verdampfung des Eises gelassen, worauf das Salz in Gestalt äußerst feiner, leichter und voluminöser, nicht krystallinischer, durchsichtiger Schuppen erhalten wurde. Wird das neutrale Salz mit Alkohol vermischt, so fällt eine weiße, käsige Masse nieder, die im Wasser leicht auflöslich ist und dasselbe Salz mit chemisch gebundenem Wasser zu sein scheint. c) Zweifach arsenikschwefliges Schwefelbaryum erhält man in der Alkohol-Auflösung, welche beim Abdampfen ein gelbes Pulver absetzt und das neutrale Salz zuletzt rein citrongelb zurückläßt, so daß also der Arsenikschwefel dabei nicht zersetzt wurde. Das gelbe Pulver ist im Wasser unauflöslich und wird von Säuren mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es scheint ein sechsfach arsenikschwefliges Salz zu sein.

Arsenichtschwefliges Schwefelbaryum bildet eine fast farblose Flüssigkeit, welche zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, die, völlig ausgetrocknet, schön rothbraun wird. Es löst sich wieder ohne Farbe völlig im Wasser auf. Alkohol fällt aus dieser Auflösung ein basisches Salz in krystallinischen Flocken. Man erhält es auch, wenn Arsenichtschwefel mit Ueberschuß an Schwefelbaryum digerirt wird; es ist im Wasser schwer auflöslich, und in offner Luft abgedampft, setzt es weiße Flocken vom basischen Salze, gemengt mit klaren microscopischen Krystallen von schwefelsaurer Baryterde, ab.

Unterarsenichtschwefliges Schwefelbaryum ist ein unauflösliches rothbraunes Pulver.

Molybdänschwefliges Schwefelbaryum wird

erhalten, wenn Schwefelbaryum mit einem Ueberschufs von reinem Molybdänschwefel gekocht wird. Wird die Auflösung kochendheiß filtrirt und in einem zuvor erwärmten Glasgefäße aufgefangen, so setzt sie beim Erkalten eine Menge kleiner, brandgelber, glänzender Krystalle ab. Werden sie auf Papier genommen, so zerfallen sie zu einem glänzenden, brandgelben Mehl. Gelinde erhitzt, verlieren sie Wasser und werden roth. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure werden sie in der Kälte nicht zersetzt; verdünnte Säure greift sie leichter an. Dieses Salz ist dreifach molybdänschwefliges Schwefelbaryum. — Die Auflösung, woraus sich diese Krystalle abgesetzt haben, giebt beim Abdampfen noch etwas mehr davon und es trocknet die neutrale Verbindung zu einer dunkelrothen, durchscheinenden, gesprungenen, nicht im Mindesten krystallinischen Masse ein.

Molybdänüberschwefliges Schwefelbaryum ist im Wasser unauflöslich und fällt beim Vermischen einer Auflösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum nieder. Der Niederschlag hat eine brandgelbe, in's Rothe ziehende Farbe. Er löst sich nicht in kochendem Wasser auf, wird aber durch das Kochen zinnoberroth und setzt sich schwer zu Boden. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird er in diesem Zustande nicht verändert.

VI. Salze von Strontium.

A. Sauerstoffsalze von Strontium.

Die Strontianerdesalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, die Flammen brennender Körper schön roth zu färben. So z. B. brennt die Auflösung eines Strontiansalzes in Alkohol mit rother Flamme. Sie werden, gleich den Baryterdesalzen, durch Schwefelsäure gefällt, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, daß sie nicht von Kieselfluor-

fluorwasserstoffsäure gefällt werden. Sie haben einen scharfen und bitteren Geschmack.

Schwefelsaure Strontianerde kommt im Mineralreiche nicht selten krystallisirt vor. Die durch die Kunst hervorgebrachte ist pulverförmig. Sie erfordert 1536 Th. Wasser zu ihrer Auflösung. Sie ist in kochender Schwefelsäure auflöslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. In starker Hitze schmilzt sie zu einer glasartigen Masse; auf Kohle vor dem Löthrohre wird sie in Schwefelstrontium verwandelt.

Unterschwefelsaure Strontianerde ist im Wasser leicht auflöslich und schießt in großen, sechsseitigen, tafelförmigen Krystallen an, mit 22,5 Procent Wasser.

Schweflichtsaure Strontianerde ist beinahe unlöslich, geschmacklos, und oxydirt sich an der Luft zu schwefelsaurer Strontianerde.

Unterschweflichtsaure Strontianerde bildet sich, wenn man schweflichte Säure zu einer Auflösung von Schwefelstrontium mischt, bis die Flüssigkeit farblos wird. Durch Abdampfung erhält man das Salz in rhomboidalen, durchsichtigen Krystallen; Alkohol schlägt es in kleinen, seidenglänzenden Nadeln nieder. An der Luft verändert es sich nicht, bei $+ 50^{\circ}$ bis 60° verliert es 31 Procent Krystallwasser ohne weitere Zersetzung. Es löst sich in 4 Th. kalten und in $1\frac{3}{4}$ Th. kochenden Wassers auf.

Salpetersaure Strontianerde krystallisirt in Octaëdern, löst sich in 5 Th. kaltem und in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser auf. Im wasserfreien Alkohol ist sie unlöslich. Sie verändert sich in der Luft nicht, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Beim Erhitzen zerknistert sie und verliert einen Theil mechanisch eingeschlossenes Wasser. Zuweilen enthält sie Krystallwasser, und hat dann eine ganz andere Krystallform. Die Umstände, durch welche das Salz wasserhaltig wird, sind noch unbekannt. In höherer Temperatur wird die Säure ausgetrieben, und die Erde bleibt rein zurück. Wenn man von diesem Salze ein wenig auf den Docht eines bren-

nenden Lichtes streicht, so wird die Flamme desselben roth gefärbt.

Phosphorsaure Strontianerde löst sich nicht im Wasser, ist geschmacklos, wird von den Alkalien nicht zerlegt, schmilzt vor dem Löthrobre zu Email und phosphorescirt dabei. Sie löst sich in einem Ueberschusse von Säure auf.

Phosphorichtsaure Strontianerde. Wird kohlen-saure Strontianerde in phosphorichter Säure aufgelöst und die Auflösung abgedampft, so erhält man ein krystallisirtes Salz. Diese Krystalle werden von Wasser zersetzt, besonders von warmen, es bildet sich ein unauflösliches, wahrscheinlich neutrales Salz, die Flüssigkeit wird sauer und enthält ein saures Salz aufgelöst, welches dann nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist.

Unterphosphorichtsaure Strontianerde bildet sich beim Kochen von Phosphor mit dem Hydrat der Erde. Das Salz ist im Wasser sehr leicht auflöslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Chlorsaure Strontianerde wird auf dieselbe Weise, wie das Barytsalz, gewonnen. Sie wird an der Luft feucht und löst sich leicht im Alkohol.

Jodsaure Strontianerde schießt in kleinen Krystallen an, welche Krystallwasser enthalten. Sie verhält sich übrigens wie das Barytsalz. Sie löst sich in 4 Th. kalten und $1\frac{1}{2}$ Th. kochenden Wassers auf.

Kohlensaure Strontianerde kommt in der Natur zuweilen vor, wo sie den Namen Strontianit erhalten hat. Sie löst sich in 1536 Th. kochenden Wassers; Ueberschufs von Säure löst sie nicht auf, und wenn man sie dann wieder abdampft, setzt sie sich neutral in nadelförmigen Krystallen ab. Sie behält die Kohlensäure im Feuer. Die kohlensaure Strontianerde kommt in einigen Quellwassern aufgelöst vor.

Oxalsaure Strontianerde ist ein weißes, geschmackloses Pulver, welches 1920 Th. kochendes Wasser zu seiner Auflösung erfordert. Die Oxalsäure soll mit Strontianerde, nach Thomson, ein basisches, und nach

Moretti, ein saures, ziemlich leicht lösliches Salz geben können. Nach Berard aber löst die Oxalsäure sehr wenig vom neutralen Salze auf.

Borsäure Strontianerde ist im kalten Wasser beinahe unlöslich, und braucht 130 Th. kochendheißes Wasser, um sich aufzulösen. Die Auflösung reagirt alkalisch. Sie schmilzt im Feuer zu einem Glase.

Kieselsäure Strontianerde ist nicht untersucht. 1 Th. Kieselsäure mit 2 Th. Strontianerde zusammengesmolzen, wird von Säuren zersetzt.

Essigsäure Strontianerde giebt nadelförmige Krystalle, schmeckt scharf und bitter, verwittert an der Luft und löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser.

Weinsäure Strontianerde schlägt sich in kleinen, glänzenden Krystallen nieder und erfordert zu ihrer Auflösung 320 Th. kochendes Wasser.

Citronensäure Strontianerde gleicht der vorhergehenden, schlägt sich aber erst beim Abdampfen nieder.

Aepfelsäure Strontianerde. Das neutrale Salz ist gummiartig und leicht auflöslich. Ein saures Salz entsteht durch Vermischung der Auflösung des neutralen mit Aepfelsäure. Es ist schwer auflöslich und schlägt sich in Krystallen nieder. In kochendem Wasser ist es viel leichter auflöslich als in kaltem und schießt beim Erkalten an.

Benzoësaure Strontianerde verliert an der Luft ihren Glanz, verwittert aber nicht, ist in kaltem Wasser schwer-, in kochendheißem aber leichtlöslich.

Bernsteinsäure Strontianerde löst sich schwer auf, schießt aus einer eingekochten Auflösung in kleinen Krystallkörnern an, und erfordert zu ihrer Wiederauflösung weit mehr Wasser, als worin sie vor dem Krystallisiren aufgelöst war.

Selensäure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches, weißes Pulver. Man erhält zweifach selensäure Strontianerde, wenn kohlenensäure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Sie setzt sich bei einem allmählichen Abdampfen, in der Form einer email-weißen,

wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läßt sich selbst in kochendem Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trockene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschuß von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde.

Arsenichtsaurer Strontianerde ist im Wasser auflöslich.

Chromsaure Strontianerde ist ein blafs gelber Niederschlag, auflöslich in einem Ueberschuß von Chromsäure.

Molybdänsaure und wolframsaure Strontianerde sind beide im Wasser unauflöslich.

B. Haloëdsalze von Strontium.

Chlorstrontium (salzsaure Strontianerde) erhält man aus der natürlich vorkommenden schwefelsauren Strontianerde durch einen gleichen Prozeß wie das Chlorbaryum aus dem Schwerspath. Es schießt in langen, nadelförmigen Krystallen an, die an der Luft gelinde feucht werden. Die Krystalle enthalten $40\frac{1}{2}$ Procent Krystallwasser, das beim Erhitzen entweicht. Im strengen Feuer schmilzt es zu einem weißen Email. Es löst sich in $\frac{3}{4}$ seines Gewichts kalten und in allen Quantitäten kochenden Wassers auf. In saurem Wasser ist es weniger auflöslich, und wird deshalb theilweise durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Th. wasserfreien Alkohols und in 19 Th. kochenden Alkohols auf. Es löst sich in 6 Th. Weingeist von 0,833 auf, und diese Auflösung brennt mit rother Flamme, besonders mit einem Docht von Baumwolle oder etwas Aehnlichem.

Jodstrontium ist im Wasser leichtlöslich und krystallisirt. Zur Trockne abgedampft, kann es bei Ausschluß

der Luft geschmolzen werden, ohne sich zu verändern. Es fließt noch vor dem Glühen. In offner Luft entweicht beim Glühen Jod, und das Strontium oxydirt sich zu Strontianerde.

Fluorstrontium (flusssäure Strontianerde) wird auf gleiche Weise wie das Baryumsalz erhalten. Es ist in sehr geringem Grade im Wasser auflöslich und bildet ein weißes Pulver. Ein Ueberschuß von Fluorwasserstoffsäure löst es nicht auf, und die Säure trübt sich beim geringsten Zusatz von Strontianwasser.

Borfluorstrontium ist unbekannt.

Kieselfluorstrontium wird durch Auflösen von kohlenaurer Strontianerde in Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten. Nach dem Abdampfen schießt es beim Erkalten der Flüssigkeit in großen Krystallen an, die kurze, vierseitige, nicht völlig rechtwinklige Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, bilden. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie beim gelinden Erhitzen verlieren, indem sie undurchsichtig und milchweiß werden. Das Salz löst sich nicht vollkommen in Wasser auf. Es bedarf zu seiner Auflösung einen gewissen Ueberschuß von Säure, weil sonst ein basisches Salz ungelöst zurückbleibt; jedoch ist dieser ungelöst bleibende Rückstand sehr unbedeutend. Die Auflöslichkeit des Strontiumsalzes, zumal bei einem, selbst sehr geringen Säure-Ueberschuß, und dagegen die fast gänzliche Unauflöslichkeit des Baryumsalzes, unter gleichen Umständen, bietet eine leichte Methode dar, nicht allein diese Erden von einander zu unterscheiden, sondern sie auch mit einiger Genauigkeit quantitativ von einander zu trennen.

Cyanstrontium ist nicht untersucht.

Schwefelcyanstrontium schießt in langen, schmalen, zusammengehäuften Prismen an. Wird an der Luft feucht.

C. Schwefelsalze von Strontium.

Wasserstoffschwefliges Schwefelstrontium wird sowohl durch Schwefelstrontium als durch Strontianerdehydrat erhalten, wenn sie mittelst Schwefelwasserstoff im Wasser aufgelöst werden; die Auflösung, im luftleeren Raume abgedampft, schießt in großen, streifigen, wie es scheint vierseitigen Prismen an. Die wohl getrockneten Krystalle halten sich mehrere Tage lang in der Luft. Erhitzt, schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, kommt dann in's Kochen, indem Schwefelwasserstoff und Wasserdämpfe entweichen, und es bleibt, wenn das Kochen aufgehört hat, bloß Schwefelstrontium als ein weißes Pulver zurück.

Kohlenschwefliges Schwefelstrontium ist im Wasser leichter auflöslich als das Baryumsalz, seine Auflösung weniger dunkel brandgelb und giebt beim Abdampfen im luftleeren Raume eine strahlig krystallinische, blafs citrongelbe, wie verwittert aussehende Salzmasse. Befeuchtet, wird es augenblicklich rothbraun, was beim Trocknen wieder verschwindet, indem aber der Fleck blasser gelb wird.

Arsenikschwefliges Schwefelstrontium ist im Wasser leicht auflöslich und verhält sich völlig wie das Baryumsalz. Mit Alkohol vermischt, erhält man entweder einen syrupartigen oder einen weißen pulverigen Niederschlag, und beide sind das basische Salz, mehr oder weniger vollkommen frei vom neutralen. Es ist im Wasser leichtlöslich, und ist in seinem Verhalten dem neutralen ähnlich.

Molybdänschwefliges Schwefelstrontium verhält sich völlig wie das Baryumsalz, sowohl in der neutralen als in der übersättigten Verbindung.

Molybdänüberschwefliges Schwefelstrontium verhält sich wie das Baryumsalz.

VII. Salze von Calcium.

A. Sauerstoffsalze von Calcium.

Die Salze der Kalkerde haben einen bitteren, stechenden Geschmack, ähnlich dem der Barytsalze. Die Gegenwart der Kalkerde wird durch Oxalsäure entdeckt, welche dieselbe, selbst aus sehr verdünnten Auflösungen, niederschlägt. In den mehr concentrirten wird sie durch Schwefelsäure entdeckt, welche Gyps als einen sehr voluminösen Niederschlag abscheidet. In Alkohol auflösliche Kalksalze färben den Rand der Flamme roth, wie wenn ein Strontianerdesalz beigemischt wäre.

Schwefelsaure Kalkerde (Gyps) kommt in der Natur häufig vor, theils krystallisirt und durchsichtig, wie das Marienglas, theils körnig und durchscheinend, wie der Alabaster, theils in undurchsichtigen Massen u. s. w. Er findet sich meistens mit Krystallwasser, seltener ohne Wasser, wo er die Namen: Anhydrit, Muriacit, erhalten hat. Der Gyps ist ein im Wasser schwerlösliches Salz, welches man indessen doch bei langsamer Abdunstung in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten kann. Er hat wenig Geschmack, und findet sich in vielen Quellwassern aufgelöst, die einen faden, erdartigen Geschmack davon annehmen, wenn sich derselbe nicht hinter häufige Beimischungen anderer Stoffe versteckt. Er ist in kaltem und kochendheißem Wasser beinahe gleich löslich, indem 1 Th. desselben $461\frac{7}{33}$ Th. Wasser zur Auflösung erfordert. Vom Alkohol wird er nicht aufgelöst. Im Tiegel erhitzt, verliert er mit Prasseln sein Krystallwasser und zerfällt zu einem Pulver. Er enthält 20,78 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Basis wie 2:1 verhält. Erhitzt man ihn dabei bedeutend über die Temperatur hinaus, die zum Austreiben seines Krystallwassers erfordert wird, so verliert er seine Verwandtschaft zum Wasser, die man ihm dann durch keine Kunst wiedergeben kann. Er wird gewöhnlich in eigenen Oefen gebrannt, welche

man bis zu einem, zum Brotbacken tauglichen Hitzgrade erhitzt. Wird der gebrannte Gyps mit Wasser übergossen, so verbindet er sich wieder mit seinem Krystallwasser und erhärtet zu einer harten Masse, deren man sich zur Bereitung der Gypsmedaillen, Gypsbüsten u. s. w. bedient. Der frisch bereitete Gypsbrei wird zu diesem Behuf, vor dem Erhärten, in Formen gegossen, die man gewöhnlich ebenfalls aus Gyps macht, und mit Schwefel oder Oel tränkt, damit der hineingegossene Gyps nicht anhängt. Man macht auch einen künstlichen Marmor aus gebranntem Gyps, den man dazu mit Leimwasser anfeuchtet und mit Farben durchknetet. Man nennt solchen Marmor Stucco. In sehr hoher Temperatur schmilzt der Gyps zu einer emailartigen Glasmasse. In der Landwirthschaft wird er als Düngungsmittel gebraucht, wo derselbe, wie der Kalk, vorzüglich auf die in der Erde enthaltenen nährenden Stoffe wirkt. An und für sich giebt er den Pflanzen gewiß keinen Nahrungstoff ab.

Schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaures Natron bilden ein im Wasser unauflösliches Doppelsalz, welches kein Krystallwasser enthält. Künstlich konnte es nicht hervorgebracht werden, sondern es kommt im Mineralreich in durchsichtigen Krystallen, unter dem Namen: Glauberit, vor.

Unterschwefelsaure Kalkerde schießt in durchsichtigen, im Wasser leicht auflöselichen Krystallen an, die 26,34 Procent Wasser enthalten.

Schweflichtsaure Kalkerde ist ein schwerlösliches, weißes Pulver, welches 800 Th. Wasser zu seiner völligen Auflösung bedarf. Durch einen Ueberschuß an Säure wird es leichter löslich, und schießt dann aus einer gesättigten warmen Auflösung beim Abkühlen in langen, sechsseitigen Nadeln an. Es verwittert langsam, und verwandelt sich dabei in schwefelsauren Kalk. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, und in einer höheren Temperatur verwandelt es sich in Gyps und Schwefelcalcium.

Unterschweflichtsaure Kalkerde wird auf gleiche Weise, wie das Baryt- oder Strontianerdesalz, erhal-

ten. Sie ist im Wasser leicht auflöslich. Bei einer $+ 60^{\circ}$ nicht übersteigenden Wärme abgedampft, erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit grofse, klare, sechsseitige Prismen. In der Luft verwittert das Salz bei einer Temperatur von $+ 40^{\circ}$. Es löst sich in einem gleichen Gewichte kalten Wassers auf, und wenn seine Auflösung über $+ 60^{\circ}$ erhitzt wird, so zersetzt es sich in schweflichtsaure Kalkerde und in Schwefel.

Salpetersaure Kalkerde bildet sich in der Salpeter-Mutterlauge. Ich habe sie in bedeutender Menge, neben Salpeter und salpetersaurer Talkerde, in den Stockholmer Brunnenwassern gefunden. Sie krystallisirt schwer in langen, sechsseitigen Prismen, wird an der Luft schnell feucht, löst sich in $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts kalten Wassers, und in allen Verhältnissen kochenden auf. Im kochenden Alkohol löst sie sich zu gleichen Theilen. Sie zersetzt sich leicht beim Glühen, und der Rückstand, der im Finstern schwach leuchtet und Balduins Phosphor genannt wird, besteht aus Stickstoffoxyd, salpetricher Säure und Kalkerde.

Phosphorsaure Kalkerde kommt in der Natur häufig vor, theils als Fossil, theils als Hauptbestandtheil der thierischen Knochen. Die Phosphorsäure kann sich aber mit der Kalkerde in mehreren Verhältnissen verbinden.

a) Neutrale phosphorsaure Kalkerde erhält man, wenn man in eine Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von krystallisiertem phosphorsauren Natron tropft. Es bildet sich dabei ein halb krystallinischer Niederschlag, und obgleich das zugesetzte phosphorsaure Natron alkalisch reagirt, so ist doch die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag erfolgt, sauer, besonders wenn nicht alle Kalkerde völlig ausgefällt worden ist. Diefs rührt von der Bildung einer kleinen Menge eines basischen Kalksalzes her. Der erhaltene Niederschlag ist ein krystallinisches Pulver, welches, unter dem Microscope betrachtet, aus kleinen Fäden zu bestehen scheint, die sich an ihren Enden in drei oder mehrere noch feinere Fäden theilen.

Nach dem Eintrocknen wird es pulverig. — Dieses Salz enthält 21,90 Th. chemisch gebundenes Wasser, welches 2 Mal soviel Sauerstoff als die Kalkerde enthält. Es ist in Säuren leicht auflöslich, selbst in kohlenensäurehaltigem Wasser, und kommt in diesem letzteren in einigen Mineralwassern aufgelöst vor.

b) Drei Viertel phosphorsaure Kalkerde (Knochenerde). Wenn man bei Fällung des vorhergehenden Salzes, anstatt das phosphorsaure Natron dem Chlorcalcium zuzusetzen, und dieses vorherrschen zu lassen, umgekehrt das Chlorcalcium in kleinen Antheilen in das phosphorsaure Natron tröpfelt, und von letzterem einen Ueberschufs läßt; so erhält man einen Niederschlag von ganz anderem Ansehen, welcher gallertartig und leicht ist, wie Thonerde zusammenbackt und sich schwer auswaschen läßt. Er zeigt unter dem zusammengesetzten Microscope keine Spur einer bestimmten Gestalt, und bildet nach dem Trocknen kein Pulver, sondern harte, zusammengebackene Klumpen. In diesem Salze ist die Phosphorsäure mit $1\frac{1}{2}$ soviel Kalkerde verbunden, wie im neutralen Salze. Wenn man dieses Salz mit ätzendem Ammoniak digerirt, so nimmt dieses keine Phosphorsäure daraus auf und verändert dessen Zusammensetzung nicht, und wenn man phosphorsaure Kalkerde in einer Säure auflöst und mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse niederschlägt, so erhält man ganz denselben Niederschlag. Diese Verbindung ist es, welche einen so hauptsächlichen Bestandtheil der thierischen Knochen ausmacht. Löst man Pulver von ungebrannten Knochen in Chlorwasserstoffsäure auf, so entweicht Kohlensäure; der dabei entstandene Verlust läßt sich durch's Gewicht bestimmen. Brennt man dann ein gleiches Gewicht Knochen zu Asche, löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt die phosphorsaure Kalkerde mit ätzendem Ammoniak, dann aber mit oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde, die in der Säure zurückgeblieben ist, so findet man, daß dieselbe genau soviel beträgt, als zur Sättigung der Kohlensäure erforderlich war. Die Knochen enthalten also keinen andern Sätti-

gungsgrad der Phosphorsäure mit Kalkerde, als den jetzt beschriebenen. Dieses Salz kommt auch im Mineralreich vor, und wird Phosphorit genannt.

c) Zwei Drittel phosphorsaure Kalkerde kommt im Mineralreiche vor, und bildet ein in sechsseitigen Prismen krystallisirtes Fossil, welches die Namen: Apatit, Spargelstein, auch Moroxit, führt, wenn es grüne Krystalle bildet. In diesem Fossile ist die Phosphorsäure mit einer noch größeren Menge Kalkerde, nämlich mit $1\frac{1}{2}$ Mal soviel als im neutralen Salze verbunden. Dieses Fossil kommt von mancherlei Farben, von verschiedenen Graden der Durchsichtigkeit, und selten derb vor.

Die Neigung der Phosphorsäure, sich mit Kalkerde zu übersättigen, ist so groß, daß wenn man neutrale phosphorsaure Kalkerde, die nicht geglüht worden ist, mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium mengt und destillirt, dieselbe Chlorwasserstoffsäure austreibt und basische phosphorsaure Kalkerde bildet.

Die Kalkerde giebt mit der Phosphorsäure eine größere Anzahl Verbindungen, als andere Basen. Es ist wahrscheinlich, daß dieselbe, ohne diese Beweglichkeit zwischen ihren Bestandtheilen, und ohne das Vermögen, kleine Veränderungen in der Zusammensetzung zu erleiden, ihre Functionen in der Oeconomie der lebenden Natur nicht würde verrichten können, wo sie eine höchst wichtige Rolle sowohl bei Pflanzen als Thieren spielt. Sie findet sich häufig in thierischen Flüssigkeiten, und ist hier theils in Milchsäure aufgelöst, wie in der Milch, dem Saft des Fleisches und dem Urin; theils ist sie ein Bestandtheil fester Theile, wie des Eiweißes, von welchen sie nicht geschieden werden kann, bevor nicht deren Zusammensetzung zerstört ist; und in dieser Verbindung ist sie mit diesen Stoffen löslich. Es ist indessen wahrscheinlich, daß sie in diesen thierischen Stoffen nicht schon fertig vorhanden ist, sondern erst durch deren Zerstörung innerhalb des Körpers aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt wird, und zwar auf der Stelle, wo sie in der Eigenschaft als phosphorsaure Kalkerde gebraucht wird.

d) Saure (zweifach) phosphorsaure Kalkerde wird gewonnen, wenn man das neutrale Salz in Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöst und die Lösung zum Krystallisiren abdampft, wobei das Salz in kleinen Blättern oder Schuppen anschießt. Sie wird an der Luft feucht, zähe und schmierig, schmeckt sauer, und schmilzt beim Glühen zu einem halbdurchsichtigen, im Wasser unauflöslichen Glase. Mengt man sie mit Kohlenpulver und destillirt sie in einer Retorte, so wird die überschüssige Säure reducirt und giebt Phosphor. Auf diese Weise gewinnt man am gewöhnlichsten den Phosphor, indem man dieses Salz durch Schwefelsäure aus Knochenerde auf die Weise erhält, die ich beim phosphorsauren Natron angegeben habe; jedoch mit dem Unterschiede, daß die vom Gyps befreite saure Flüssigkeit nicht mit Alkali gesättiget, sondern statt dessen zur trocknen Masse abgedampft wird.

e) Anderthalb phosphorsaure Kalkerde. Die saure phosphorsaure Kalkerde hat, wie die saure phosphorsaure Baryterde, mehrere Sättigungsstufen, die aber, wie das basische Salz, welches die Knochenerde bildet, gewisse eigenthümliche Anomalien zeigen. Setzt man einer Auflösung der phosphorsauren Kalkerde in reiner Phosphorsäure Alkohol zu, so erhält man einen weißen Niederschlag, der selbst nach dem Auswaschen mit Alkohol das Lackmuspapier röthet, und nach dem Trocknen ein weißes Pulver giebt. Dieses löst sich im Wasser nicht auf, wird aber so zerlegt, daß ein saures Salz daraus aufgelöst wird und neutrale phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. In diesem sauren Salze ist die Kalkerde mit $1\frac{1}{2}$ Mal soviel Säure als im neutralen, und mit genau doppelt soviel Säure als im basischen Salze, welches einen Bestandtheil der Knochen ausmacht, verbunden. Diese Verhältnisse sind aber mit der sauren phosphorsauren Baryterde nicht analog, wo die Erde im ersten sauren Salze $1\frac{1}{3}$ Mal soviel Säure, als im neutralen Salze aufnimmt. Wenn man gefällte phosphorsaure Kalkerde, die noch nicht getrocknet ist, mit in Wasser verdünnter

Phosphorsäure übergießt, so verwandelt sie sich nach einiger Zeit in eine zusammenhängende, zähe, klebrige Masse, die sich in Fäden ausziehen läßt, und wenn man sie kaut, fest an den Zähnen klebt und sauer schmeckt. Beim Trocknen wird sie gelb und halbdurchsichtig, zuletzt aber spröde und leicht zerreiblich. In reinem Wasser wird sie langsam zersetzt, indem das Wasser ein saures Salz auszieht und neutrales zurückläßt. Bei ihrer Analyse hat sich gezeigt, daß sie ganz so, wie die durch Alkohol niedergeschlagene, zusammengesetzt ist. — Ihre Bereitung auf die zuletzt angeführte Weise gelingt nicht immer. Es ist eine allgemein verbreitete Meinung, daß die Schwefelsäure die phosphorsaure Kalkerde nicht weiter, als bis zur Bildung des sauren Salzes zerlege; allein dieß ist unrichtig, da der Grad der Zerlegung einzig und allein von der Concentration der Flüssigkeit und der Menge der zugesetzten Schwefelsäure abhängig ist. Versetzt man eine etwas concentrirte Auflösung von saurer phosphorsaurer Kalkerde mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein häufiger Niederschlag und eine beinahe vollständige Zerlegung, so daß man bei Anwendung hinlänglicher Schwefelsäure die Kalkerde beinahe völlig ausscheiden kann, so daß das filtrirte Liquidum, nach der Sättigung mit Ammoniak, nicht mehr durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen wird. Sie ist aber dessen ungeachtet nicht völlig frei von Kalkerde. Wenn sie im Platintiegel eingekocht, und nicht weiter als bis zur Austreibung der Schwefelsäure erhitzt wird, so löst sich die zurückbleibende Phosphorsäure im Wasser leicht auf; erhitzt man dieselbe aber bis zum Glühen, so wird sie erst nach sehr langer Berührung mit Wasser aufgelöst. Mengt man Schwefelsäure mit Alkohol und digerirt damit phosphorsaure Kalkerde, so wird dieselbe vollkommen zerlegt, und man erhält ungelöste schwefelsaure Kalkerde und kalkfreie Phosphorsäure in Alkohol gelöst. Saure Auflösungen der phosphorsaurer Kalkerde, besonders die salpetersaure, werden auch durch Bleisalze, am besten durch kohlen-saures oder essig-saures Bleioxyd, zerlegt, wobei die Kalkerde mit der Salpetersäure ver-

bunden zurückbleibt, die Phosphorsäure aber mit dem Bleioxyde gefällt wird.

Phosphorichtsaure Kalkerde ist im Wasser schwer auflöslich. Sie schießt bei der freiwilligen Verdampfung der Flüssigkeit an, und zersetzt sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in ein perlmutterglänzendes, niederfallendes und in ein saures, in der Auflösung bleibendes Salz, welches letztere durch Abdampfung nur schwierig anschießt.

Unterphosphorichtsaure Kalkerde ist ein im Wasser auflösliches, zerfließliches Salz.

Chlorsaure Kalkerde erhält man, wenn eine in der Wärme gesättigte Auflösung von chlorsaurem Kali durch eine Auflösung von Kieselfluorcalcium gefällt wird. Das Salz ist im Wasser sehr auflöslich, ist schwer krytallisirt zu erhalten, und ist in Alkohol leicht auflöslich. Es zerfließt in der Luft.

Chlorichtsaure Kalkerde wird erhalten, wenn Chlorgas in Kalkerdehydrat geleitet wird, welches das Gas absorbirt. Obgleich dieses Salz eine von den Chlorverbindungen ist, die am häufigsten bereitet werden, so ist es doch hinsichtlich seiner chemischen Natur nicht bestimmt gekannt. Die französischen und englischen Chemiker betrachten es als eine Verbindung von Chlor mit unzersetzter Kalkerde. Welther suchte zu zeigen, daß es, auf trockenem Wege bereitet, basisch ist, und daß es bei der Auflösung im Wasser zersetzt werde und die Hälfte der Kalkerde unauflöslich zurücklasse. Nach seinen Versuchen nehmen 100 Th. trocknes Kalkerdehydrat $47\frac{1}{2}$ Chlorgas auf, und die trockne Masse, welche man nach der Sättigung erhält, kann 4 Mal ihr Gewicht Wasser aufnehmen, ohne nafs zu scheinen. Houtou-Labillardiere suchte dagegen zu zeigen, daß wenn die Kalkerde als ein mit Wasser völlig gesättigtes Hydrat angewandt werde, kein solches basisches Salz entstehe, sondern daß sich die Verbindung vollkommen im Wasser auflöse. — Ure führt zur Bekräftigung der Meinung, daß sie eine Verbindung von Chlor mit Kalkerde und nicht ein chlorichtsaures Salz

sei, an, daß ihre Auflösung nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werde. Künftige Versuche werden gewiß diese Frage entscheiden. Indessen verhält sich diese Verbindung wie die chlorichtsauen Salze, deren Geruch und Geschmack sie besitzt; sie bleicht Pflanzenfarben, wird beim Abdampfen zersetzt, entwickelt Sauerstoffgas und hinterläßt Chlorcalcium. Ihre Eigenschaft, zu bleichen, den Geruch von faulenden thierischen Stoffen zu zerstören, und im Allgemeinen die Wirkungen hervorzubringen, welche dem Chlor eigen sind, machen es zu einem in technischer Hinsicht sehr merkwürdigen Salz. Es wird zum Gebrauche für die englischen Leinwandbleichereien im Großen bereitet und in trockner Gestalt aufbewahrt. Beim Gebrauche wird es mit Wasser ausgezogen; es bleicht vortrefflich. Ein Viertelloth davon in 2 Loth Wasser aufgelöst, war, nach Buchners Versuchen, hinreichend, um ein sehr beschmutztes Apothekenhandtuch von einem Quadratfusse im Umfange zu bleichen. Vor dem Bleichen sucht man die Unreinigkeiten durch Einweichen in Lauge soviel als möglich herauszuziehen; beim Bleichen selbst wird die Flüssigkeit erwärmt, dann das Eingetauchte herausgenommen und schnell ab gespült, erst einige Male in reinem Wasser, dann in Seifenwasser. — Dieses Salz giebt, mit gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali gemengt, ein vortreffliches Mittel zu Räucherungen bei ansteckenden Seuchen ab, wozu man es nur zu benetzen braucht, und Sefström hat in den Schriften der schwedischen medicinischen Gesellschaft die vortheilhafte Anwendung desselben bei böartigen, stinkenden Geschwüren beschrieben. Wenn man mit dessen Auflösung stinkende Stellen, Leichen u. dgl. wäscht, so verschwindet der Geruch völlig nach wenigen Minuten.

Jodsaure Kalkerde ist schwerlöslich. Ein Theil derselben löst sich in 100 Th. kochendheißem und 400 Th. kaltem Wasser auf. Sie verhält sich auf glühenden Kohlen und in der Hitze wie das Barytsalz.

Kohlensaure Kalkerde kommt in der Natur weit häufiger, als irgend ein anderes Salz, als Kalkstein, Mar-

mor, Mergel, Muschelschaalen u. s. w. vor. Sie ist sehr oft in rhomboëdrischen Krystallen angeschossen; ihre Krystallform variirt übrigens sehr. Sie ist im Wasser sehr unbedeutend oder so gut wie nicht löslich, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser; verliert beim heftigen Brennen in offenem Feuer ihre Säure und wird ätzend. Stark zusammengedrückt, oder in verschlossene Gefäße eingelegt, schmilzt sie halb, und läßt dann ihre Kohlensäure, bei der zum Austreiben derselben sonst erforderlichen Temperatur, nicht fahren. Sie löst sich in einem Ueberschusse von wässriger Kohlensäure auf und bildet damit ein saures Salz, welches in allen unseren Quellwassern enthalten ist, und diesem die Eigenschaft mittheilt, zu gleicher Zeit auf Lackmus sauer und auf Fernambuk-Tinktur alkalisch zu wirken. Wenn die Kohlensäure langsam verdunstet, setzt sich das Salz größtentheils wieder in kleinen, durchsichtigen Krystallen ab, die sich an das Glas anhängen. Philips hat die Bemerkung gemacht, daß eisenhaltige Wasser, wenn dieses Salz in ihnen fehlt, nicht auf Galläpfel-Infusion reagiren, sobald der Eisengehalt gering ist. Wenn man zu einer großen Menge destillirten Wassers eine sehr geringe Menge Eisensalz zusetzt, und dann Galläpfelaufgufs zugießt, so entsteht keine Veränderung; setzt man aber entweder etwas gemeines Brunnenwasser, oder eine künstliche Auflösung von Kalkerde in kohlensaurem Wasser zu, so entsteht die Reaction augenblicklich, und die Auflösung wird purpurroth und allmählich schwarz. Wenn eine Lösung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird, so scheidet sich die kohlensaure Kalkerde in voluminösen Flocken aus, welche nach einer Weile als ein unendlich feines, aus kleinen, runden Krystallkörnchen bestehendes, Mehl zusammenfällt, das nach dem Filtriren und Trocknen zwischen den Fingern sich fein anfühlt, und nicht den mindesten Zusammenhang hat. Wenn man dieses Pulver mit destillirtem Wasser umschüttelt, so wird, nach Buchholz's Versuchen, etwas davon aufgelöst, obgleich die kohlensaure Kalkerde 16 bis 24 Tausend Gewichtstheile Wasser

zu

zu ihrer Auflösung bedarf, und die Flüssigkeit wird durch Zusatz von oxalsaurem Kali trübe. Die kohlen-saure Kalkerde ist ein häufiger Bestandtheil der Asche vegetabilischer Körper. Bei den grasfressenden Thieren macht sie den Hauptbestandtheil ihrer Harn-Concremente aus.

Kohlen-saure Barytkalkerde ist ein in schiefen prismatischen Krystallen angeschossenes Doppelsalz, in welchem die Kohlensäure zwischen den beiden Basen gleich vertheilt ist. Künstlich kann es nicht hervorgebracht werden, es findet sich nur im Mineralreich und wird von den Mineralogen Baryto-Calcit genannt.

Kohlen-saure Kalkerde und kohlen-saure Strontianerde kommen zusammen in einem Mineral vor, welches Arragonit genannt wird. Es enthält hauptsächlich kohlen-saure Kalkerde. Sein Gehalt an kohlen-saurer Strontianerde übersteigt selten 3 Proc. und ist oft nicht 1 Proc.; aber es hat eine Krystallform, die nicht von der gewöhnlichen Form der kohlen-sauren Kalkerde abgeleitet werden kann, und es wird beim Erhitzen zuerst unklar, milchweiss, indem es etwas Wasser abgiebt, und zerfällt hierauf zu Pulver, oft mit lebhafter Bewegung. Diese Erscheinungen werden um so deutlicher je grösser der Strontiangehalt wird. Die kohlen-saure Kalkerde, welche sich aus strontianhaltigem Quellwasser absetzt, z. B. der Kalksinter (Sprudelstein) von Carlsbad, ist von gleicher Natur.

Oxalsaure Kalkerde ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in einem Ueberschusse von Säure in geringer Menge auf. Auch in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure ist sie auflöslich. Sie enthält 12,22 Procent Wasser, dessen Sauerstoff dem der Basis gleich an Menge ist, und welches durch Hitze ausgetrieben werden kann. Die Oxalsäure hat eine stärkere Verwandtschaft zur Kalkerde, als zu irgend einer anderen Basis, und die Kalkerde eine grössere Verwandtschaft zur Oxalsäure, als zu irgend einer anderen Säure. Dieses Salz kann daher nicht durch andere Säuren oder Basen zerlegt werden. Die kohlen-sauren Alkalien aber zersetzen dieselbe beim Digeriren, verbinden sich mit der Oxalsäure und lassen die Kalkerde

kohlensauer zurück. Durch eine sehr concentrirte Auflösung von kaustischem Kali oder Natron wird es theilweise zerlegt. Die oxalsaure Kalkerde kommt im Pflanzenreich nicht selten vor. Sie ist z. B. in der Rhabarberwurzel enthalten, und viele Flechten enthalten davon sehr bedeutende Mengen. Zuweilen macht sie einen Bestandtheil der menschlichen Blasensteine aus. Wird dieses Salz bei einer Temperatur von $+150^{\circ}$ erhitzt, so wird es bei der geringsten Berührung so stark elektrisch, daß es durch seine eigene wechselseitige Repulsion leicht aus dem Gefäße geworfen wird. Es behält diese Eigenschaft nach dem Erkalten, verliert sie aber, so wie es Feuchtigkeit anzieht.

Borsaure Kalkerde ist im Wasser unlöslich und schmilzt im Feuer zu Glas. Sie wird aus der Boraxauflösung gefällt, wenn man diese mit Kalkwasser mengt; — was wohl beachtet werden muß, damit man nicht verleitet werde, jede Fällung mit Kalkwasser aus einer Lösung eines Salzes mit alkalischer Basis, ohne Ausnahme, für phosphorsaure oder kohlensaure Kalkerde zu halten.

Kieselsaure Kalkerde kommt im Mineralreiche, unter dem Namen Tafelspath, krystallisirt vor. Der Sauerstoff der Kieselsäure beträgt 2 Mal so viel wie der der Base. Man findet im Mineralreich auch eine Verbindung zwischen Kalkerde und Kieselsäure, worin letztere 3 Mal den Sauerstoff von ersterer enthält; diese Verbindung ist aber nicht krystallisirt und kann daher möglicherweise ein zufälliges Gemenge seyn. Kieselsaure Kalkerde geht, wie ich schon beim kieselsauren Natron anführte, in die Mischung des Glases ein.

Kieselsaure Kalkerde mit kieselsaurem Kali bildet ein krystallisirtes Mineral, Apophyllit oder Ichthyophthalm genannt. Es enthält 16 Procent Krystallwasser. In dem kieselsauren Kali enthält die Säure 6 und in dem Kalkerdesalz 3 Mal den Sauerstoff der Base.

Essigsäure Kalkerde giebt nadelförmige, seiden glänzende Krystalle, efflorescirt gern, wird an der Luft nicht verändert. Bei $+100^{\circ}$ fatiscirt sie zu einem schnee-

weisen, wasserfreien Salzpulver. Sie löst sich im Wasser leicht, etwas schwerer im Alkohol auf.

Weinsaure Kalkerde ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz, welches vermittelt freier Säure etwas leichter löslich ist und krystallisirt erhalten wird, jedoch ohne Ueberschuß an Säure. Wenn man durch Sättigung der freien Säure im Weinstein mittelst anderer Basen Doppelsalze bildet, so bleibt oft der im Weinstein enthaltene weinsaure Kalk aufgelöst und schießt beim Abdampfen in langen, federförmigen Krystallen an. Auch findet sich dieses Salz bisweilen in größeren, durchsichtigen Krystallen auf dem rohen Weinstein, so wie er sich in den Fässern absetzt, aufsitzend. Es enthält 27,42 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 4 Mal der der Kalkerde ist. Wird weinsaure Kalkerde mit kaustischem Alkali übergossen, oder weinsaures Kali mit Kalkerdehydrat gemischt, so erhält man eine Auflösung, welche beim Erhitzen unklar wird und, bei einiger Concentration, zu einer kleisterartigen Masse geseht, so daß man das Gefäß umwenden kann, ohne daß sie herausfällt. Beim Erkalten wird sie wieder klar und flüssig.

Weinsaure Natron-Kalkerde entsteht durch Fällung einer Auflösung von weinsaurem Kalinatron mit Chlorcalcium. Das Doppelsalz ist im Wasser wenig auflöslich.

Brenzlichweinsaure Kalkerde ist schwer auflöslich und setzt sich nach einer Weile ab, wenn man das Kalisalz mit einer Auflösung von Chlorcalcium vermischt. In einem Ueberschuß von Säure ist es leichter auflöslich.

Citronsaure Kalkerde ist im Wasser schwerlöslich; mit einem Ueberschusse von Säure läßt sie sich auflösen und dann durch Abdampfen zum Krystallisiren bringen. Wenn man sie an einem feuchten Orte aufbewahrt, wird sie zerstört, schimmelt und hinterläßt kohlen-saure Kalkerde. Digerirt man citronsaure Kalkerde mit Wasser, so löset dieses $\frac{1}{500}$ seines Gew. auf, und bekommt einen faden Geschmack und die Eigenschaft, die blaue Farbe eines durch Essig gerötheten Lackmuspapiers wieder herzustellen.

Apfelsaure Kalkerde. *a)* Neutrale, löst sich im Wasser schwer auflösen. Eine kochendheiße Auflösung schießt beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern an. Sie braucht zu ihrer Auflösung 147 Th. kalten und 65 Th. kochenden Wassers. Setzt man mehr apfelsauren Kalk zu, als das Wasser auflösen kann, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Kochen, so schmilzt der Ueberschuss zu einer harzähnlichen Masse. Die apfelsaure Kalkerde wird, nach v. Grotthufs, in solchem Wasser leicht aufgelöst, welches andere Salze, z. B. Salpeter, Salmiak, Chlorcalcium, Kochsalz u. s. w., enthält. *b)* Saure apfelsaure Kalkerde wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit Säure übersättigt wird. Sie trocknet zu einem durchscheinenden Firnisse ein, der sich durch seine Leichtlöslichkeit im Wasser und seine Unlöslichkeit im Alkohol von allen anderen vegetabilischen Kalksalzen unterscheidet. Sie gleicht im Ansehn dem Gummi, und hat eine hellgelbe, bisweilen bräunliche Farbe. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. im Hauslauche und in einigen Arten Sedum. Das Angeführte gilt nur für die aus den Pflanzen gezogene; nach Braconnot krystallisirt das mit einer Säure bereitete Salz in sechsseitigen Prismen.

Apfelsaure Kali-Kalkerde wird, nach Braconnot, erhalten, wenn man zu einer lauwarmen Auflösung von neutraler apfelsaurer Kalkerde etwas kaustisches Kali mischt. Es schlägt sich dabei ein basisches Doppelsalz nieder, und in der Auflösung bleibt ein saures zurück, welches zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Apfelsaure Ammoniak-Kalkerde entsteht, wenn das Kalksalz mit apfelsaurem Ammoniak vermischt und abgedampft wird. Es verfliegt etwas Ammoniak, und es bleibt ein saures, gummiartiges Doppelsalz zurück.

Benzoësaure Kalkerde krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, verwittert in trockener Luft, löst sich leicht im Wasser und hat einen scharfen, süßlichen Geschmack. Man erhält sie am leichtesten, wenn man gepulvertes Benzoëharz mit geschlämmter Kreide und Wasser digerirt.

Galläpfelsaure Kalkerde ist im Wasser löslich.

Schleimsaure Kalkerde ist unlöslich.

Brenzlichschleimsaure Kalkerde ist schwerlöslich, und schießt in kleinen, nadelförmigen, luftbeständigen Krystallen an.

Bernsteinsaure Kalkerde krystallisirt in Nadeln, verändert sich nicht an der Luft und ist im Wasser nur wenig löslich.

Ameisensaure Kalkerde schießt in Krystallen an, die an der Luft unveränderlich sind, auf einer warmen Stelle aber zu einem weißen Pulver zerfallen. Sie löst sich in 8 Th. kalten Wassers auf.

Honigsteinsaure Kalkerde schlägt sich in feinen Krystallnadelchen nieder, die von Salpetersäure wieder aufgelöst werden.

Selensaure Kalkerde. *a)* Das neutrale Salz ist schwer auflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlsaure Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlsaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufblähen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so daß das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurem Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann. *b)* Die Zweifach selensaure Kalkerde ist im Wasser auflöslich und schießt bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geblüht wird.

Arseniksaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor.

Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt nicht häufig vor. Dieses Salz enthält 24 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3:1 verhält. Zweifach arseniksaure Kalkerde ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Zwei Drittel arseniksaure Kalkerde ist unauflöslich; wird durch Ammoniak gefällt. Die Arseniksäure ist darin mit $1\frac{1}{2}$ so viel Basis wie im neutralen Salze verbunden, und sie giebt nicht mit der Kalkerde so verschiedenartig zusammengesetzte Salze, wie die Phosphorsäure.

Arsenichtsäure Kalkerde ist unauflöslich, zumal wenn Kalkerde im Ueberschuss vorhanden ist. Für medicolegale Untersuchungen ist zu erinnern, daß sie sich nicht niederschlägt, wenn die Flüssigkeit Ammoniaksalze enthält, und nach Gieseke's Versuchen wird das schon einmal gefällte Salz von salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak, so wie von Chlorammonium, aufgelöst; aber von kohlsaurem und phosphorsaurem Ammoniak wird es zersetzt, ohne aufgelöst zu werden. Das gefällte Salz enthält chemisch gebundenes Wasser und ist in Säuren sehr leicht auflöslich.

Chromsaure Kalkerde ist im Wasser leicht auflöslich, und giebt bei der Abdampfung seidenähnliche Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe.

Molybdänsäure Kalkerde ist im Wasser unauflöslich und wird beim Vermischen eines auflöslichen Kalksalzes mit molybdänsaurem Alkali gefällt.

Wolframsäure Kalkerde verhält sich auf gleiche Weise. Sie kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Sie wurde von Cronstedt, der sie zuerst auffand, wegen ihrer Schwere, Tungstein (Schwerstein) genannt, und dieser Name veranlaßte dann den Namen für das Metall in der englischen und französischen Nomenclatur.

Antimonsäure Kalkerde ist sehr wenig im Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den

Boden und an die inwendige Seite des Glases, ganz so wie kohlen-saure Kalkerde, ansetzt.

Antimonichtsaure Kalkerde ist unauflöslich.

Tellursaure Kalkerde eben so.

Tantalsaure Kalkerde, eben so. Sie kommt im Mineralreich in Verbindung mit tantalsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul vor.

Saure titansaure Kalkerde, verbunden mit saurer kieselsaurer Kalkerde, kommt im Mineralreich krystallisirt vor, unter dem Namen: Sphen oder Titanit. Eine jede der beiden Säuren enthält 3 Mal den Sauerstoff der Kalkerde, und diese ist zwischen beiden gleich vertheilt.

B. Haloïdsalze von Calcium.

Chlorcalcium kommt in der Natur im Meerwasser aufgelöst, auch in verschiedenen Quellwassern vor, welche kein kohlen-saures Kali oder Natron enthalten. Man erhält es am besten als Rückstand bei der Bereitung des ätzenden Ammoniaks in Apotheken, wenn man den kalkhaltigen Rückstand auflöst und entweder mit Chlorwasserstoffsäure sättiget, oder ihn so lange der Luft aussetzt, bis ihr Ueberschuß an Kalkerde durch die Kohlen-säure ausgeschieden worden ist. Das was endlich zurückbleibt, läßt man zur Syrupsdicke abdampfen und dann abkühlen, wobei das Salz in Krystallen anschießt. Es schmeckt salzig und bitter, und wird an der Luft sehr schnell feucht. Beim Erhitzen verliert es unter Aufschäumen sein Krystallwasser und wird in eine weiße Masse verwandelt. In der Glühhitze schmilzt es. Das geschmolzene Salz leuchtet im Finstern und hat daher den Namen Hombergs Phosphor erhalten. Es muß in einer trockenen und wohl verkorkten Flasche aufbewahrt werden. Gepulvert und mit Wasser gemengt, nimmt es sein Krystallwasser wieder an und erregt Wärme; dann löst es sich auf und bringt Kälte hervor. Es wird zur Erzeugung

künstlicher Kälte benutzt, und zwar auf die Art und mit der Vorsicht, die ich bei der Lehre von der Wärme angegeben habe. Wegen seiner starken Verwandtschaft zum Wasser, gebraucht man es, um feuchte Gasarten zu trocknen, und um den Alkohol von den letzten Antheilen Wassers zu befreien; man destillirt 3 Th. Alkohol über 1 Th. geschmolzenes Chlorcalcium so, bis 2 Th. von ersterem übergetrieben sind. Endlich wird es auch wegen seiner Verwandtschaft zum Alkohol zu dessen Abscheidung vom Aether benutzt, indem man den Aether über Chlorcalcium destillirt. Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf und zerfällt zu Pulver. Bringt man das gesättigte Chlorcalcium in Chlorgas, so entzündet es sich, und es wird Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und Salmiak gebildet. Das Ammoniak wird sowohl durch Hitze, als auch durch bloßes Aussetzen der Verbindung an die Luft, oder durch gelindes Befeuchten mit Wasser ausgetrieben. Weder Chlorstrontium, noch Chlorbaryum bilden entsprechende Verbindungen mit dem Ammoniak. — Dreifach basisches Chlorcalcium ist ein Salz, welches man erhält, wenn das neutrale mit Kalkerde gekocht, die Auflösung kochendheiß filtrirt und langsam erkalten gelassen wird, wobei lange, schmale, platte und dünne Krystallnadeln anschießen, welche 49 Procent Krystallwasser enthalten. Die Kalkerde enthält 3 Mal so viel Calcium als das Chlorcalcium, und das Wasser 5 Mal so viel Sauerstoff wie die Kalkerde. Sowohl Alkohol als Wasser zersetzen dieses Salz, und ziehen Chlorcalcium, mit Hinterlassung des Kalkerdehydrats, aus.

Jodcalcium ist ein zerfließendes Salz. Es läßt beim Brennen in verschlossenen Gefäßen das Jod nicht fahren, in offenen aber geht dasselbe fort, und es bleibt Kalkerde zurück. Wird jodsaure Kalkerde mit Jodcalcium vermischt, so oxydirt sich ein Theil Calcium auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure, und es entsteht eine braune Verbindung, welche man als eine Verbindung von Kalkerde mit Jod betrachtet hat, die aber auch ein Gemenge von Kalkerde mit Calciumjodid sein kann, entsprechend der mit Kalium, welche wir schon kennen gelernt haben.

Fluorcalcium kommt in der Natur häufig als Flußspath, theils in cubischen oder octaëdrischen Krystallen, theils in derben Massen, seltener als dichter Fluß vor. Wenn es auf einem Bleche gelinde erhitzt wird, leuchtet es stark im Dunklen, zerspringt zuletzt mit Verlust seines Decrepitationswassers, und leuchtet dann nicht mehr, wenn es von neuem erhitzt wird. Indessen kommt auch fossiler Flußspath vor, der beim Erhitzen nicht leuchtet. Eine Abänderung desselben von Nertschinsk in Sibirien hat die Eigenschaft zu phosphoresciren, so oft er erhitzt wird, wenn nur die Erhitzung nicht bis über einen gewissen Grad hinausgeht. Man hat ihm den Namen Chlorophan gegeben, weil er mit grünem Lichte leuchtet. Setzt man ihn einige Augenblicke dem Sonnenlichte aus, so erhält er die Eigenschaft, im Finstern ziemlich lange einen schwachen gelblichen Schein von sich zu geben. v. Grotthufs, der eine Reihe interessanter Versuche darüber angestellt hat, fand, daß wenn man Flußspath in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst und mit ätzendem Ammoniak fällt, der getrocknete Niederschlag die Eigenschaft hat, beim Erhitzen zu phosphoresciren, wenn nicht der Flußspath seine Phosphorescenz vorher schon verloren hatte; war dieß aber schon vor der Auflösung desselben der Fall, so phosphorescirte auch der Niederschlag nicht. Eine genügende Erklärung hiervon ist schwer zu geben. Nach v. Grotthufs Versicherung kann man einem Flußspath, welcher seine Phosphorescenz eingebüßt hat, diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade wiedergeben, wenn man einige elektrische Ausladungsfunken dicht über seiner Oberfläche hingehen läßt. Fluorcalcium findet sich auch in den Knochen der Thiere, worin es zu ein oder einigen Procenten ihres Gewichts, vorzüglich im Email der Zähne, enthalten ist; beim Menschen findet es sich zugleich mit der Knochenerde im Urin, wiewohl nur in äußerst geringer Menge, aufgelöst. Man findet es auch in dem Wasser einiger Quellen, z. B. im Carlsbader Wasser, aufgelöst. — Wenn man dieses Salz künstlich darstellen will, so bedient man sich dazu kieselfreier Fluorwasserstoffsäure, welche mit frisch gefällter und noch feuchter kohlenau-

rer Kalkerde gesättigt wird. In diesem Zustande wird das Salz eben so körnig erhalten, als die kohlensaure Kalkerde ist, und kann leicht ausgewaschen werden. Fällt man es dagegen aus einem neutralen Kalksalze mittelst eines auflöslichen Fluormetalle, so erhält man eine geléeartige Masse, welche, selbst nach dem Trocknen, beim Uebergießen mit Wasser ihr schleimiges Ansehen annimmt, und die nicht ausgewaschen werden kann, weil sie die Poren des Papiere verstopft. Diese Gelée ist so durchscheinend, daß man anfangs nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben glaubt. In Refraction opalisirt sie mit einer in's Rothe fallenden Farbe. Kaustisches Ammoniak trägt zu ihrer vollkommenern Ausfällung bei; enthielt aber die Flüssigkeit Ueberschuß an Kalksalz, so erhält man leicht eine Einmischung von kohlensaurer Kalkerde. Reines Fluorcalcium, sowohl künstlich dargestelltes als natürliches, wird bei niedriger Temperatur nicht von Schwefelsäure zersetzt; es wird aber damit durchtränkt, wird ganz durchsichtig und bildet eine dickfließende Flüssigkeit, die in Fäden ausgezogen werden kann. Enthielt es mechanisch eingemengte Kieselsäure, so entsteht Aufbrausen von entweichendem Fluorkieselgas, es bildet sich Gyps, und die Masse verliert ihre Durchsichtigkeit. Bei $+40^{\circ}$ fängt das reine Fluorcalcium an zersetzt zu werden, und damit geht die Durchsichtigkeit verloren. Setzt man vor begonnener Zersetzung Wasser zu, so scheidet sich wieder Fluorcalcium ab und die Masse wird milchig. Auch von concentrirter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nimmt das Fluorcalcium diese Durchsichtigkeit an, ohne daß aber die Flüssigkeit zähe wird. Bei Zusatz von Wasser wird das Gemische milchig, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur sehr wenig Fluorcalcium aufgelöst. In Fluorwasserstoffsäure löst sich das Fluorcalcium nur in höchst unbedeutendem Grade auf, und der geringste Zusatz von kohlensaurer Kalkerde trübt die Säure. Setzt man dagegen einer sehr verdünnten Fluorwasserstoffsäure etwas von einem Kalkersalz zu, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis die Säure mit

Alkali gesättigt wird. Dagegen fällt Fluorwasserstoffsäure Fluorcalcium aus weniger verdünnten neutralen Kalkauflösungen. Kochende verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst ebenfalls eine kleine Menge Fluorcalcium auf, das sowohl durch Fällung mit Alkali als durch Abdampfung der freien Säure erhalten werden kann. Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Fluorcalcium theilweise zersetzt. Die mehr gesättigten Auflösungen von Fluorcalcium in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, welche mehrere Chemiker erhielten, entstanden durch einen kieselhaltigen Flußspath, welcher ein in Säuren sehr auflösliches Salz bildet, nämlich Kieselfluorcalcium. Fluorcalcium wird nicht von Kali oder Natronhydrat, weder auf nassem, noch auf trockenem Wege zersetzt; dagegen wird es auf trockenem Wege leicht von kohlenurem Kali und Natron zersetzt, zumal wenn das Fluorcalcium zuvor geschlämmt war. Die beste Art, eine kieselfreie Fluorwasserstoffsäure aus Flußspath zu erhalten, ist ohne Zweifel, erst durch Zersetzung mit kohlenurem Alkali ein kieselfreies Salz zu bereiten, und dieses dann durch Schwefelsäure zu zersetzen. Durch Destillation mit Salmiak wird Fluorcalcium, nach Scheele's Versuchen, nicht zersetzt, wohl aber von schwefelsaurem Ammoniak.

Fluorcalcium und schwefelsaure Kalkerde bilden ein eigenes Doppelsalz, wenn man 1 Theil Flußspath mit $1\frac{3}{4}$ Theilen Gyps in einem Platintiegel zusammen erhitzt. Die Masse schmilzt beim Glühen und bildet ein völlig durchsichtiges Liquidum, welches nach dem Erkalten zu einem Email erstarrt. Man bedient sich daher bei Löthrohrversuchen zur Erkennung des Gypses eines Zusatzes von Flußspath, und umgekehrt zur Erkennung des Flußspaths eines Zusatzes von Gyps. Sie schmelzen in den Berührungspunkten außerordentlich leicht; sobald aber die Schwefelsäure nach einer Weile anfängt zerlegt zu werden, schäumt die Masse etwas auf, verliert an Schmelzbarkeit, bildet blumenkohlähnliche Auswüchse und wird endlich ganz unerschmelzbar.

Borfluorcalcium (flußsaure Borkalkerde) wird

durch Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in Borfluorwasserstoffsäure erhalten, ohne daß man aber die Säure sättigt. Wird dann die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so erhält man zuerst Krystalle von Borsäure (die der Säure beigemischt war), und hierauf setzt sich das Kalksalz in Gestalt eines gelatinösen Niederschlags ab. Concentrirte Fluorborsäure verwandelt künstliches Fluorcalcium in dieselbe gelatinöse Masse, welche bei Zusatz von mehr Säure aufgelöst wird. Wird diese gelatinöse Masse eingetrocknet, so bildet sie ein Pulver, welches Lackmuspapier röthet, sauer schmeckt und von Wasser zersetzt wird, welches ein saureres Salz auflöst und eines mit Ueberschuß an Fluorcalcium zurückläßt.

Kieselfluorcalcium (Flußsaure Kieselkalkerde) erhält man am besten durch Auflösen von kohlensaurer Kalkerde in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Auflösung bei gelinder Wärme. Es kann auch erhalten werden, wenn Flußspathpulver mit Kieselsäure vermischt und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt wird. Dieses Salz ist nicht ohne Säure-Ueberschuß im Wasser löslich und krystallisirt in dem Grade, als der Ueberschuß von Säure beim Abdampfen verfliegt. Es schießt sehr regelmäÙig in vierseitigen Prismen an. Diese Krystalle werden vom Wasser zersetzt, welches ein saures Salz auflöst und ein Pulver zurückläßt, das Fluorcalcium in einem größeren Verhältnisse enthält. Aus der erhaltenen Auflösung schießt beim Abdampfen wieder dasselbe Salz an. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf, und nur bei fortgesetzter Abdampfung entweicht Kieselfluorwasserstoffsäure und es bildet sich Chlorcalcium; wird die frisch bereitete Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt, so wird Fluorcalcium, innig vermischt oder vielleicht verbunden mit Kieselsäure, abgeschieden und die Flüssigkeit enthält Chlor- und Fluor-Ammonium.

Titanfluorcalcium wird durch Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in Titanfluorwasserstoffsäure und Abdampfung der Auflösung in prismatischen Krystallen erhalten. Es ist nur bei Ueberschuß an Säure auflöslich und

wird vom Wasser auf gleiche Weise wie das vorhergehende Salz zersetzt.

Tantalfluorcalcium ist im Wasser auflöslich; beim Abdampfen wird es zersetzt, indem sich eine schwerlösliche Verbindung absetzt, welche die Bestandtheile in veränderten Verhältnissen enthält.

Cyancalcium ist wenig untersucht; es wird durch Sättigen von Cyanwasserstoffsäure mit Kalkerdehydrat erhalten. Es läßt sich nicht abdampfen, sondern wird zersetzt und giebt kohlen saure Kalkerde und Ammoniak. In fester Form ist es unbekannt.

Schwefelcyancalcium krystallisirt in Nadeln aus der Auflösung in Alkohol. Es ist im Wasser und im Alkohol leicht auflöslich und zerfließt an der Luft.

C. Schwefelsalze von Calcium.

Wasserstoffschwefliges Schwefelcalcium wird durch Auflösung von Kalkerdehydrat oder von Schwefelcalcium in Schwefelwasserstoff erhalten. Bei einem gewissen Grade von Sättigung hört die Absorbition des Gases auf, wenn auch noch Hydrat unauflöslich vorhanden ist, und es ist beständiges Umrühren nöthig, wenn noch weiter etwas aufgenommen werden soll. Die erhaltene Auflösung kann nicht krystallisirt erhalten werden, weder durch Abdampfung in Wasserstoffgas, noch im luftleeren Raume. Sie läßt sich zu einem bedeutenden Grade concentriren; sobald aber das Salz sich abzusetzen anfangen will, entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und Schwefelcalcium schießt in seidenglänzenden Prismen an. Wird die Salzmasse eingetrocknet, so bläht sie sich beim Eintrocknen durch Entwicklung des Gases auf, und man bekommt eine unregelmäßige Masse von Schwefelcalcium, woraus Manganchlorür nicht die geringste Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wird Schwefelwasserstoff durch Kalkerdehydrat geleitet, so wird das Gas absorbirt, es wird Schwefelcalcium gebildet, die Masse wird naß und enthält eine Auflösung von wasserstoffschwefligem

Salz in dem abgeschiedenen Wasser; aber wie lange man auch das Gas durch diese Masse leitet, so bekommt man das feste Schwefelcalcium doch nicht in wasserstoffschwelliges Salz verwandelt. Dieses scheint demnach nicht in fester Gestalt erhalten werden zu können. Wird eine gesättigte Auflösung von Chlorcalcium mit einer concentrirten Auflösung von wasserstoffschwelligem Schwefelcalcium vermischt, so entsteht ein schleimiger Niederschlag, und es wird Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen entwickelt. Aus der Auflösung kann das Salz nicht durch Erkältung angesossen erhalten werden. — Wird wasserstoffschwelliges Schwefelcalcium in einer von Kohlensäure freien Atmosphäre abgedampft, so setzt es lange, gelbe Prismen vom zweiten Schwefelcalcium ab.

Kohlenschwelliges Schwefelcalcium wird am besten erhalten, wenn Schwefelcalcium (aus Gyps mit Kohle reducirt) mit etwas Wasser und Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß vermischt und bei $+30^{\circ}$ in einer angefüllten Flasche digerirt wird, bis alles Schwefelcalcium aufgelöst ist. Es entsteht eine sehr tief rothe Auflösung, welche beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen dunkler wird. Im luftleeren Raume abgedampft, giebt sie eine gelbbraune Salzmasse mit deutlichen Anzeigen von Krystallisation. Völlig in der Wärme eingetrocknet, wird sie hell citrongelb, aber wieder in's Braungelbe ziehend, wenn sie Feuchtigkeit aufnimmt. Bei dem Wiederauflösen im Wasser hinterläßt sie ein basisches, brandgelbes Salz unauflöst. Es hat einen mehr hepatischen Geschmack. Es bildet sich immer, wenn man bei Bereitung des Salzes nicht Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß hat. Das neutrale Salz ist in Alkohol leicht löslich. Bei dem Kochen zersetzt es sich und setzt kohlensaure Kalkerde ab.

Wasserstoffcyanschwelliges Schwefelcalcium entsteht durch Zersetzung des Ammoniumsalzes durch Kalkwasser, mit den bei dem Kaliumsalze angeführten Vorsichtsmaßregeln. Im luftleeren Raume abgedampft, giebt es eine durchsichtige, gummiartige Masse, welche schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Arsenikschwefliges Schwefelcalcium. *a*) Das neutrale Salz gleicht völlig dem Baryumsalze; es trocknet zu einem klaren, wenig gefärbten Syrup ein, der bei weiterer freiwilliger Verdunstung an den Rändern gelb wird und endlich zu einer gelben, undurchsichtigen Masse erhärtet, welche bei $+60^{\circ}$ ihr Wasser verliert; in der Luft zieht sie es wieder an, schwillt dabei auf, springt und löst sich vom Glase ab. Eine syrupsdicke Auflösung mehrere Tage lang einer Temperatur von -10° ausgesetzt, schießt nicht in Krystallen an und gefriert auch nicht. *b*) Zwei Drittel arsenikschwefliges Salz ist im Wasser leichtlöslich und krystallisiert nicht. Es entsteht, wenn das neutrale mit Schwefelcalcium im Ueberschuss digerirt und die filtrirte Auflösung abgedampft wird. Auch erhält man es bei dem Vermischen der Auflösung mit Alkohol, wobei es sich entweder in Gestalt eines Syrups oder als ein Pulver absetzt, je nach ungleichem Wassergehalt. Neutrales arsenikschwefliges Schwefelcalcium wird von Alkohol aufgelöst und läßt nur dann basisches Salz fallen, wenn die Auflösung solches enthält. Weder auf diese Weise noch durch Kochen mit Arsenikschwefel im Ueberschuss kann man ein zweifach arsenikschwefliges Salz hervorbringen. — Wird neutrales Salz destillirt, so erhält man bei Glühhitze einen farblosen Rückstand, der ein überbasisches Salz ohne Wasser zu sein scheint. Bei dem Glühen in der Luft wird es in Gyps zersetzt, dessen Gewicht fast gleich ist mit dem des angewendeten Salzes; aber diese Zersetzung geht nur sehr schwer, und es hält noch nach langem Glühen einen Antheil Arsenikschwefel zurück.

Arsenichtschwefliges Schwefelcalcium wird am leichtesten erhalten, wenn Arsenichtschwefel mit Kalkerdehydrat und Wasser macerirt wird, wobei die sich zugleich bildende arsenichtsaurer Kalkerde unaufgelöst bleibt. Die Auflösung ist farblos und giebt bei dem freiwilligen Verdampfen feine federartige Krystalle von einem basischen Salze, zwischen welchen das neutrale zu einer nicht krystallisirten braunen Masse eintrocknet. — Wird das

neutrale Salz mit mehr Arsenichtschwefel macerirt, so nimmt es noch eine Portion davon auf und wird gelb, fängt aber bald an ein braunes Pulver abzusetzen. Wird es nun der freiwilligen Verdampfung überlassen, so wird es nach und nach hell rothbraun und läßt bei dem Auflösen unterarsenichtschwefliges Schwefelcalcium zurück, während sich arsenikschwefliges auflöst. Wird diese Auflösung vor dem Abdampfen mit Alkohol gefällt, so wird der Niederschlag nach einigen Augenblicken braun. — Setzt man Alkohol zu einer filtrirten Auflösung eines Salzes mit Ueberschuß an Schwefelcalcium, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher aus 29,80 Schwefelcalcium, 33,55 Arsenichtschwefel und 36,65 Wasser besteht, woraus hervorgeht, daß die basischen Salze des Arsenichtschwefels die Radikale der Säure und der Base in denselben relativen Verhältnissen enthalten, wie die arsenikschwefligen und arseniksauren Salze. Das Wasser darin enthält 5 Mal so viel Sauerstoff, als das Calcium zur Oxydation bedarf. — Die spirituöse Auflösung enthält kein zweifach arsenichtschwefliges Salz, sondern das neutrale.

Unterarsenichtschwefliges Schwefelcalcium ist ein im Wasser unauflösliches rothbraunes Pulver.

Molybdänschwefliges Schwefelcalcium, auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt, giebt ein übersättigtes Salz, welches bei dem Erkalten der kochendheiß filtrirten Auflösung anschießt. Es besteht aus feinen, kurzen, glänzenden, zinnberrothen, durchsichtigen Krystallnadeln, welche sich nicht in der Luft oder bei dem Erhitzen bis zu $+100^{\circ}$ verändern. Chlorwasserstoffsäure schwärzt sie durch Abscheidung von Molybdänschwefel. — Aus der erkalteten Flüssigkeit, worin sich diese Krystalle gebildet haben, erhält man bei dem Abdampfen neue Portionen von Krystallen, und es bleibt endlich die neutrale Verbindung zurück, welche zu einem dunkelrothen, durchscheinenden Firnis eintrocknet.

Molybdänüberschwefliges Schwefelcalcium schlägt sich nicht sogleich bei dem Vermischen des Kaliumsalzes

salzes mit Chlorcalcium nieder. Fügt man aber Alkohol zu, so trübt sich die Flüssigkeit schwach und nach zwölf Stunden hat sich ein zinnberrothes, im Wasser schwerlösliches Pulver abgesetzt.

VIII. Salze von Magnesium.

A. Sauerstoffsalze von Magnesium.

Die Salze der Talkerde zeichnen sich durch einen eigenen bitteren und unangenehmen, von dem anderer Salze durchaus verschiedenen Geschmack aus. Von den zweifach kohlensauen Alkalien werden sie gar nicht gefällt und nur unvollständig von den einfach kohlensauen bei gewöhnlicher Temperatur. Ammoniak fällt aus neutralen Salzen einen Theil der Talkerde, deren Menge von dem Ueberschuß des zugesetzten Ammoniaks abhängt. Verdünnte Auflösungen mit freier Säure oder mit einem Ammoniaksalze in einiger Menge versetzt, werden nicht von kaustischem Ammoniak gefällt, wenn es nicht in sehr großem Ueberschuß zugesetzt wird. Das zuverlässigste Reagens für Talkerde ist basisch phosphorsaures Ammoniak, wie ich bei der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zeigen werde. Talkerdesalze, vor dem Löthrohr mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd geglüht, werden schwach rosenroth, wenn sie nicht zugleich eine fremde Basis enthalten.

Schwefelsaure Talkerde, welche auch die Namen Englisches, Bitter-, Seidschützer-, Seidlitzer- und Epsom-Salz führt, kommt im Meerwasser und in verschiedenen Quellen, z. B. zu Epsom in England, bei Seidlitz und Seidschütz in Böhmen, vor, aus welchen sie durch Einkochen gewonnen wird. Diejenige, welche im Handel vorkommt, wird, wegen eines beigemengten Antheils von Chlormagnesium, an der Luft gern feucht.

Das gereinigte Salz bildet rechtwinklichte, 4seitige Prismen, und hat dagegen eher eine Neigung zum Verwittern. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 25,76 Th. des krystallisirten Salzes auf, und für jeden Grad darüber 0,47816 Th. mehr. Im Feuer zerfließt es erst in seinem Krystallwasser, und trocknet sodann ein. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt es zu einem Email. Es enthält 0,5122 Th. Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Basis wie 7:1 verhält. Wenn man 1 Theil ätzende Talkerde mit 4 Theilen rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure übergießt und schnell umrührt, so kommt die Masse, nach Westrumb's Versuchen, zum Glühen. Von einer verdünnten Säure wird die geglühte Erde nur langsam aufgelöst. Dieses Salz wird in der Heilkunde viel gebraucht, und ist unter allen Salzen das beste Abführungsmittel. Das meiste wird jetzt aus kieselreihem Talkschiefer in der Nachbarschaft von Nizza in Italien, und zwar auf die Weise bereitet, daß man das Gestein röstet, einige Zeit der Luft aussetzt, dann auslaugt und hierauf das Salz krystallisiren läßt. Das auf diese Art bereitete und in den Handel kommende Salz, welches ohne weitere Reinigung in der Heilkunde benutzt wird, ist ganz unrein. Mengt man z. B. eine Auflösung desselben mit einer geringen Menge von Alkali, so erhält man einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft gelb wird und Eisenoxyd ist. Läßt man Schwefelwasserstoffgas durchstreichen, so erhält man einen geringen, schwarzen oder braunen Niederschlag von Schwefelkupfer. Diese Niederschläge rühren von den im Talkschiefer eingesprengten Schwefelkiesen und Kupfererzen her. Um das Salz davon zu reinigen, muß dasselbe lange gelinde geglüht und dem Zutritte der Luft ausgesetzt werden, wobei die Eisen- und Kupfersalze mit einem unbedeutenden Antheile des Talksalzes zersetzt werden; nachher wird das Salz wieder in kochendheißem Wasser aufgelöst und krystallisirt. Es ist rein, wenn Galläpfelaufguss die Auflösung nicht purpurroth, noch schwarz färbt. Das englische Salz findet man nach dem Krystallisiren des Alauns in dessen Mut-

terlauge, und schon Bergman bemerkte, daß diese soviel davon enthalte, daß die Production eines einzigen Alaunwerks ganz Europa damit versorgen könnte. Diese Idee hat den Director Gustav af Uhr aufmerksam gemacht und ihn veranlaßt, bei dem Alaunwerke zu Garphyttan eine Fabrication von englischem Salze einzurichten, welches seiner Reinheit wegen, und nach dem Zeugnisse der Aerzte, selbst in Hinsicht des medicinischen Gebrauchs, das ausländische bei Weitem übertrifft. Es scheint aber, daß Bergman sich in Hinsicht der Menge dieses Salzes in der Mutterlauge des Alauns sehr geirrt hat. — Wenn man eine Auflösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak in großem Ueberschuß versetzt, so fällt ein körniges Hydrat nieder, welches 1,6 Procent Schwefelsäure enthält, die nicht ausgewaschen werden kann. Ob es ein basisches Salz ist?

Schwefelsaure Kali-Talkerde ist ein Doppelsalz, welches man durch Auflösung von 2 Theilen schwefelsauren Kali's und 1 Theil schwefelsaurer Talkerde in Wasser und durch Abdampfung zum Krystallisiren erhält. Die Krystalle dieses Salzes haben eine sehr zusammengesetzte Form, verändern sich nicht in der Luft, und enthalten 26,7 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Basen wie 6:1 verhält. Die Säure ist zwischen den Basen gleich getheilt.

Schwefelsaure Natron-Talkerde schießt in rhomboëdrischen Krystallen an, verändert sich nicht in der Luft, zerknistert bei dem Erhitzen, schmilzt aber nicht. Dieses Salz enthält 29 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem einer jeden der Basen verhält wie 6:1. Es ist in 3 Th. kalten Wassers auflöslich.

Schwefelsaure Ammoniak-Talkerde. Die Talkerde hat eine ausgezeichnete Neigung, mit Ammoniak Doppelsalze zu bilden. Mischt man eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, so wird ein Salz in kleinen Krystallen gefällt. Werden die Salze in mehr verdünnter Auflösung vermischt, so bleibt das Salz aufgelöst und kann durch Abdampfung in Krystallen erhal-

ten werden, der Form nach ganz gleich denen des Kalidoppelsalzes. Die Säure ist zwischen die Basen gleich vertheilt, und das Salz enthält 35,45 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Talkerde wie 8:1 verhält.

Unterschwefelsaure Talkerde krystallisirt schwierig in regelmässigen Krystallen, welche luftbeständig und im Wasser sehr leicht auflöslich sind, und 36,77 Procent Krystallwasser enthalten.

Schweflichtsaure Talkerde ist ein schwerlösliches Salz, und hat einen erdartigen, schwachsalzigen, hinterher schweflichten Geschmack. Es verändert sich langsam durch den Sauerstoff der Luft. Ein Ueberschuß von schweflichter Säure löst es auf; die Lösung giebt nach dem Abdampfen durchsichtige Krystalle. Das angeschossene Salz löst sich in 20 Theilen kaltem und in weit weniger kochendem Wasser. Die Auflösung oxydirt sich sehr schnell. Die Krystalle zerfallen äußerlich an der Luft. Beim Erhitzen verlieren sie erst ihr Krystallwasser, und dann wird die Masse weich und biegsam wie Gummi. Setzt man das Salz in verschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur aus, so verfliegt die schweflichte Säure und läßt die Erde rein zurück.

Schweflichtsaure Ammoniak-Talkerde erhält man durch Vermischung beider Salze, oder wenn man eine saure Auflösung des vorigen Salzes mit Ammoniak sättiget. Die Krystalle sind durchsichtig und im Wasser schwerlöslich.

Unterschweflichtsaure Talkerde wird erhalten, wenn eine Auflösung von Schwefelmagnesium im Wasser mit schweflichter Säure vermischt wird, bis sie farblos geworden ist. Das Salz ist im Wasser leicht auflöslich, schießt in Krystallen an und zerfließt nicht.

Salpetersaure Talkerde findet sich in der Mutterlauge des Salpeters; auch habe ich sie im Stockholmer Brunnenwasser gefunden. Man kann sie zum Krystallisiren bringen, wenn man eine grössere Quantität der Salzlösung bis zur Syrupsdicke abdampft, und dann langsam erkalten läßt. Die Krystalle werden an der Luft schnell

ler feucht, als die irgend eines anderen Salzes. — Es hat einen bitteren Geschmack, löst sich in 9 Theilen Alkohol von 0,84, aber sehr wenig in wasserfreiem Alkohol, zerfällt beim Erhitzen zu einem weissen Salzpulver, und verliert mit seinem Krystallwasser zugleich einen Theil seiner Säure. Bei starkem Brennen wird die Säure zerstört und die Erde bleibt rein zurück. Das krystallisirte Salz enthält eine noch nicht bestimmte Menge Wassers.

Salpetersaure Ammoniak-Talkerde erhält man auf dieselbe Art, wie die vorhergehenden Doppelsalze. Sie löst sich in 11 Theilen kalten und in weit weniger kochenden Wassers auf, und wird an der Luft langsam feucht.

Phosphorsaure Talkerde ist in den festen und flüssigen Theilen der Thiere, jedoch in weit geringerer Menge, als die phosphorsaure Kalkerde, ferner in größser Menge in dem Saamen der Grasarten enthalten. Man gewinnt sie am besten in Krystallgestalt, wenn man Phosphorsäure in eine Auflösung von essigsaurer Talkerde tropft und die Lösung abdunstet; auch wenn man gesättigte, warme Auflösungen des phosphorsauren Natrons und der schwefelsauren Talkerde mit einander mischt, woraus dann das Salz nach einigen Stunden in Krystallen anschießt, die in der Luft langsam verwittern und 51 Proc. Krystallwasser enthalten, dessen Sauerstoff zu dem der Talkerde wie 7:1 ist. Sie löst sich in 15 Theilen kalten Wassers, und wird von kochendem auf die Weise zerlegt, daß ein unauflösliches basisches Salz entsteht und ein saures in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Dieses letztere ist nicht weiter untersucht. Zwei Drittel phosphorsaure Talkerde kommt in dem Mineralreich krystallisirt vor und wird Wagnerit genannt. Sie ist äußerst selten. In starkem Feuer schmilzt sie zu einem klaren Glase.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. *a)* Neutrale, wird erhalten, wenn warme und nicht zu sehr verdünnte Auflösungen von schwefelsaurer Talkerde und phosphorsaurem Ammoniak mit einander vermischt werden,

worauf sich das Salz bei dem Erkalten in Gestalt eines aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Mehles absetzt. Dieses Salz ist wenig untersucht, und wird gewöhnlich mit dem folgenden verwechselt. Es enthält die Säure gleich vertheilt zwischen die Basen und außerdem 25 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff 4 Mal der Talkerde ist. *b)* Halb phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Concrementen, und schießt in faulendem Urin in kleinen, nadelförmigen Krystallen an. Man erhält es, wenn man zur Auflösung eines Talkerdesalzes basisch phosphorsaures Ammoniak, oder phosphorsaures Natron, vermischt mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, setzt. Das Salz schlägt sich nach einigen Augenblicken nieder, und fährt noch einige Zeit fort sich abzusetzen, aber nicht eher vollständig, als bis ein Ueberschuß des Fällungsmittels hinzugekommen ist; es bildet ein krystallinisches Mehl, das sich auch auf die innere Fläche des Glases absetzt. Streicht man auf der inneren Seite des Glases mit einem harten Körper, z. B. einem Glasstabe, eben wenn man die Salze vermischt, so werden die Striche bei dem Absatze des Niederschlags sichtbar. Wollaston schlug vor, diese Eigenschaft als Reaction auf einen Gehalt an Talkerde in einer Flüssigkeit zu benutzen. Man tropft einen oder einige Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasscheibe, setzt das basische phosphorsaure Ammoniak zu, und schreibt mit dem Ende eines Glasstabes in der Flüssigkeit auf die Scheibe. Selbst wenn der Talkerdegehalt so geringe ist, daß kein sichtbarer Niederschlag entsteht, so werden doch die gezeichneten Striche nach Verlauf einiger Zeit sichtbar. Die Ursache hievon ist mechanisch und liegt wahrscheinlich darin, daß sich die Facetten der kleinen Krystalle in einer anderen Richtung auf das Gezeichnete wenden, aus Gründen, von denen wir uns nicht so genau Rechenschaft geben können. Die Erscheinung ist nicht bloß diesem basischen Salze eigenthümlich, sondern allen Niederschlägen, welche sich nicht augenblicklich bilden, und aus einer Art un-

endlich feinkörniger Krystallisation bestehen; sie findet dagegen nie mit flockigen Niederschlägen statt. Das gefällte Salz ist in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaures Ammoniak oder phosphorsaures Natron-Ammoniak enthält, gänzlich unauflöslich, so daß wenn von diesen in der Flüssigkeit ein hinlänglicher Ueberschuß vorhanden ist, die Talkerde vollkommen ausgefällt wird. In reinem Wasser ist es aber nicht unauflöslich, sondern wird davon in geringer Menge aufgelöst; deshalb trübt sich die filtrirte Flüssigkeit, wenn, bei fortgesetztem Auswaschen, das Waschwasser hineinkommt, weil dann das Aufgelöste wieder ausgefällt wird. Kein anderes Salz als die phosphorsaurer verhindern seine Wiederauflösung im Wasser. Das Salz enthält 38 Proc. Wasser, verliert im Glühen 52,44 Proc. Wasser und Ammoniak, und hinterläßt 47,56 Proc. neutrale phosphorsaure Talkerde. Das Wasser enthält 5 Mal den Sauerstoff der Talkerde, und das Ammoniak reicht gerade hin, mit der Phosphorsäure des Talkerdesalzes ein neutrales Salz zu bilden. Wird dieses Salz, wohl ausgewaschen, gelinde erhitzt, so entweicht Ammoniak und Wasser, ehe die Masse zum Glühen kommt; erhöht man dann schnell die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt sich darin dieselbe Feuererscheinung, deren ich oben bei der Zirconerde, dem Chromoxydul und dem Eisenoxyd erwähnte. Verschiedene Chemiker benutzen die Fällung dieses Salzes zur Bestimmung der Quantität der Talkerde bei analytischen Versuchen. Aus seiner Auflöslichkeit in reinem Wasser geht hervor, daß diese Methode nicht sicher ist, aber die Fehler in ihren Versuchen wurden meistens dadurch etwas corrigirt, daß sie annahmen, der geglühte Rückstand vom Talksalze enthalte genau 40 Proc. Talkerde, während er in der That nur 36,67 Proc. enthält. Dadurch ist der Verlust bei dem Auswaschen auf eine approximative Weise ergänzt worden, die aber nie zuverlässig sein kann. Dagegen aber ist die Ausfällung dieses Salzes die zuverlässigste aller Reactionen auf Talkerde. Die zu prüfende Flüssigkeit versetzt man zuerst mit Salmiak, hierauf mit kaustischem Ammoniak in ganz ge-

ringem Ueberschuß, und filtrirt sie von dem möglicher Weise entstandenen Niederschlage ab; hierauf setzt man oxalsaures Ammoniak zu, filtrirt den Kalkniederschlag ab, wenn ein solcher entstand, und fügt dann phosphorsaures Natron oder Ammoniak mit Ueberschuß an Basis zu. Die Flüssigkeit trübt sich sogleich, wenn sie viel Talkerde enthält, aber erst nach einiger Zeit, und vorzüglich sichtbar auf einer Glasfläche, worauf man gestrichen hat, wenn sie bloß Spuren von Talkerde enthält. Man muß dabei beobachten, einen dem Volum der Flüssigkeit angemessenen Ueberschuß des Fällungsmittels zuzusetzen, weil ohne diese Vorsicht das Talkerdesalz nicht vollkommen unauflöslich wird.

Phosphorichtsaure Talkerde ist schwerlöslich, erfordert zur Auflösung 400 Theile Wasser, und schießt bei dem Abdampfen zu einer durchsichtigen, krystallinischen Rinde an. Mit phosphorichtsaurem Ammoniak giebt sie ein schwerlösliches, ebenfalls krystallisirbares Doppelsalz.

Chlorsaure Talkerde wird erhalten durch Vermischung einer Auflösung von Kieselfluormagnesium mit einer kochend gesättigten Auflösung von chlorsaurem Kali, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Salz ist der chlorsauren Kalkerde ähnlich und übrigens wenig untersucht.

Chlorichtsaure Talkerde. Wenn Talkerdehydrat Chlorgas absorbirt, so entsteht eine basische Verbindung, woraus Wasser eine neutrale auszieht, die, nach H. Davy's Angabe, besser als das entsprechende Kalksalz zum Bleichen solcher Baumwollzeuge dient, auf welche bei dem Cattundrucken eine hochrothe oder eine andere sogenannte Schönfarbe gesetzt werden soll.

Jodsaure Talkerde ist ein im Wasser auflösliches, bis jetzt wenig untersuchtes Salz.

Kohlensaure Talkerde kommt in der Natur meist als eine weißse Masse, mit erdigem Bruch, unter dem Namen Magnesit vor, seltner in rhomboëdrischen, der kohlensauren Kalkerde ähnlichen Krystallen, und noch

seltener mit Krystallwasser und krystallisirt. Sucht man kohlensaure Talkerde künstlich hervorzubringen, so kann man nur durch Umwege dazu gelangen; man fällt ein Talkerdesalz im Kochen mit kohlensaurem Kali, wäscht den Niederschlag wohl aus, vermischt ihn mit Wasser und imprägnirt hierauf dieses mit Kohlensäure, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Man erhält so eine klare Auflösung von zweifach kohlensaurer Talkerde, welche, wie alle Talkerdesalze, einen bitteren Geschmack hat. In fester Form kann indeß dieses Salz nicht erhalten werden; denn überläßt man die Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so verfliegt mit dem Wasser die Hälfte der Kohlensäure, und es schießt das Salz als neutrale kohlensaure Talkerde in kleinen sechsseitigen Prismen mit gerade angesetzten Endflächen an. Sie enthalten 38,92 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Talkerde wie 3:1 verhält. In trockner Luft verlieren sie bei gelinder Wärme ihr Wasser, werden milchweiß, undurchsichtig, behalten aber ihre Form und ihre Kohlensäure. Kaltes Wasser zersetzt sie auf die Weise, daß es zweifach kohlensaure Talkerde auflöst und ein weniger kohlensäurehaltiges Salz zurückläßt, und kochendes Wasser erzeugt dieselbe Verbindung unter Entwicklung von kohlensaurem Gas und ohne etwas aufzulösen. Dieses an Kohlensäure ärmere Salz hat den Namen:

Magnesia alba erhalten, und besteht aus einer chemischen Verbindung von kohlensaurer Talkerde mit Talkerdehydrat. Fällt man eine Auflösung eines Talkerdesalzes mit kohlensaurem Alkali, so sollte eigentlich das neutrale Salz gebildet werden, da dieses aber von Wasser zersetzt wird, so folgt daraus, daß das Alkali die Talkerde unvollkommen fällt, und daß in der Auflösung zweifach kohlensaure Talkerde zurückbleibt. Man schreibt daher vor, die Talkerde im Kochen mit kohlensaurem Alkali auszufällen, und es muß das Kochen ziemlich lange fortgesetzt werden, wobei der Niederschlag zuletzt in eine feine und durch fortgesetztes Kochen unveränderliche Verbindung übergeht, welche diese *Magnesia alba* ist. Sie

besteht nun aus 44,75 Th. Talkerde, 35,77 Th. Kohlensäure und 19,48 Th. Wasser. Sie kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit gewöhnlichen basischen Salzen verglichen werden, sondern sie besteht aus Talkerdehydrat, chemisch verbunden mit einer Quantität neutraler kohlensaurer Talkerde mit Krystallwasser (in welcher letzteren der Sauerstoff des Wassers mit dem der Talkerde gleich ist), in einem solchen Verhältnisse, daß die kohlensaure Talkerde 3 Mal soviel Talkerde wie das Hydrat enthält, so daß die krystallisirte wasserhaltige kohlensaure Talkerde, bei ihrer Zersetzung mit kochendem Wasser, $\frac{1}{3}$ ihrer Kohlensäure und $\frac{2}{3}$ ihres Wassergehaltes verliert. Einige Chemiker betrachten sie als ein basisches Salz, worin sich die Base um $1\frac{1}{2}$ vermehrt, aber, abgesehen davon, daß dieses Multiplum bei kohlensauren Salzen nicht statt findet, so finden sich noch mehrere solche Verbindungen eines kohlensauren Salzes mit einem Hydrate, wie z. B. bei dem Kupfer und Zink, wovon keines die beiden Salze in demselben Verhältnisse unter sich oder die Basis zur Kohlensäure enthält, wie hier. Da außerdem die Klasse von Salzen, welche wir Hydrate nennen, wirklich existirt, so kann es auf keine Weise gegen eine consequente Ansicht der inneren Constitution der Verbindungen sein, anzunehmen, daß sie sich mit den Salzen der schwächsten Säuren zu Doppelsalzen verbinden können, zumal wenn andere Verhältnisse dafür sprechen. — Die meiste *Magnesia alba*, welche zu medicinischem Behufe verbraucht wird, gewinnt man fabrikmäßig in England und Böhmen aus Quellwassern, welche schwefelsaure Talkerde enthalten. Sie wird da sehr weiß, leicht und voluminös erhalten, und hierzu ist nöthig, daß die Fällung kochend und aus sehr verdünnten Auflösungen geschehe, weil sie sonst körnig, wiewohl auch dann noch ziemlich leicht, erhalten wird. Wird zur Fällung kohlensaures Natron gebraucht, so muß die Flüssigkeit schwefelsaure Bittererde etwas im Ueberschuß enthalten; bei Fällung mit kohlensaurem Kali kann dieses im Ueberschuß zugesetzt werden. — Sowohl das neutrale Salz als die

Magnesia alba, verlieren ihre Kohlensäure bei sehr gelindem Glühen. Fife giebt an, daß sich die *Magnesia alba* bei $+18^{\circ}$ in 2500 Th. Wassers auflöse, daß sie aber von kochendem Wasser 9000 Th. erfordere, weshalb sie nur mit kochendheißem Wasser ausgewaschen werden müsse. Daß sie in einem gewissen geringen Grade im Wasser auflöslich sei, kann nicht bestritten werden, andere Chemiker aber haben nicht dasselbe wie Fife gefunden. Es kommt hierbei viel darauf an, wie gut die *Magnesia alba* ausgewaschen war, welche zum Versuche angewandt wurde, denn enthielt sie noch unzersetztes neutrales Salz, so mußte das Resultat ganz verschiedenen ausfallen.

Kohlensaure Kali-Talkerde entsteht, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Talkerde oder von Chlormagnesium mit einer gesättigten Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali im Ueberschuß vermischt, und die Flüssigkeit stehen gelassen wird. Nach einigen Tagen ist dieses Salz in regelmäßigen und großen Krystallen angeschossen. Dieses Salz ist für sich selbst im Wasser unauflöslich und wird davon so zersetzt, daß das Wasser zweifach kohlensaures Kali und zweifach kohlensaure Talkerde auszieht und *Magnesia alba* zurückläßt. Es hat anfangs keinen Geschmack, wird aber dann, indem es von dem Speichel zersetzt wird, alkalisch. Bei $+100^{\circ}$ verliert es Krystallwasser und wird, unter Beibehaltung seiner Form, milchweiß. Im Glühen wird es zersetzt, und liefert ein Gemenge von reiner Talkerde und kohlensaurem Kali. In diesem Salze sind 35,34 Procent zweifach kohlensaures Kali mit 33,96 Procent kohlensaurer Talkerde verbunden; die beiden Basen nehmen gleiche Mengen Kohlensäure auf, aber der Sauerstoff der Talkerde verhält sich zu dem des Kali's wie 2:1. Das Salz enthält außerdem 31,6 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 9 Mal so viel wie der des Kali's, oder 3 Mal so viel wie der der beiden Basen zusammen beträgt.

Kohlensaure Natron-Talkerde wird auf gleiche Weise wie das vorhergehende gebildet, wird aber nicht

so leicht durch Waschen oder Kochen wie dieses zersetzt. Mosander hat gezeigt, daß wenn man eine Auflösung von bekanntem Talkerdegehalt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß fällt und die Auflösung noch so lange kocht, man nach dem Filtriren, nach langem Auswaschen und nach dem Glühen viel mehr erhält, als die Talkerde wog, ungeachtet das Waschwasser sehr viel Talkerde aufgelöst enthält. Die Ursache hiervon ist, daß sich bei dem Niederschlagen eine Portion Doppelsalz bildet, welches nicht durch Kochen zersetzt wird und sich bei dem Auswaschen nur äußerst langsam, unter Bildung eines sauren auflöslicheren Salzes, zersetzt. Man kann sich deshalb bei chemischen Versuchen nicht mit Vortheil des kohlensauren Natrons zur Ausfällung der Talkerde bedienen, und ist dieß geschehen, so muß man den Niederschlag glühen und dann auswaschen, wobei sich das kohlensaure Natron abscheidet und die Talkerde unaufgelöst bleibt.

Kohlensaure Ammoniak-Talkerde wird gerade so wie die vorhergehenden erhalten, und schießt wie das Kalisalz an, gewöhnlich aber in ganz kleinen Krystallen. Es wird, besonders bei dem Kochen, von Wasser zersetzt. Für sich erwärmt, stößt es kohlensaures Ammoniak aus, verliert Wasser und zerfällt zu einem Mehl.

Kohlensaure Kalk-Talkerde bildet ein im Mineralreich häufig vorkommendes Doppelsalz, Bitterspath genannt. Es hat die Form der kohlensauren Kalkerde und ist meist so zusammengesetzt, daß beide Basen gleich viel Sauerstoff enthalten.

Oxalsaure Talkerde ist unauflöslich und schlägt sich nieder, wenn Oxalsäure mit *Magnesia alba* digerirt oder ein Talkerdesalz mit neutralem oxalsauren Kali vermischt wird.

Oxalsaure Ammoniak-Talkerde ist im Wasser auflöslich und setzt sich, bei dem Vermischen einer concentrirten Auflösung vom Chlormagnesium mit oxalsaurem Ammoniak nach einigen Stunden in kleinen Nadeln, oder bei dem Abdampfen der Flüssigkeit, als eine Salzkruste ab. In fester Form ist es im Wasser sehr schwer auflöslich und

bedarf 480 Th. Wassers zur Auflösung; es kann aber von einer viel geringeren Menge Wassers aufgelöst erhalten werden, so daß es, in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, aufgelöst bleibt. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung vom oxalsauren Ammoniak zur Scheidung der Talkerde von Talkerde.

Borsaure Talkerde wird erhalten durch Digestion von Borsäure mit Talkerdehydrat, oder durch Vermischung einer concentrirten Auflösung von Chlormagnesium mit einer Auflösung von borsaurem Ammoniak. Dabei setzt sich nach und nach ein krystallinisches Pulver ab, welches bei dem Erhitzen decrepitiert und bei stärkerer Hitze zu einem Glas schmilzt. Mit Alkohol digerirt, zieht dieser einen Theil der Borsäure aus, und es bleibt eine basische Verbindung zurück. Die Talkerdesalze werden nicht von Boraxauflösung gefällt. Zwei Drittel borsaure Talkerde findet sich im Mineralreich, in den Gypslagern bei Lüneburg und Segeberg. Sie ist in Würfeln und den daraus entspringenden Formen krystallisirt, und wird bei dem Erhitzen elektrisch. Sie enthält kein Krystallwasser, ist sehr hart und schmilzt in der Glühhitze zu einem blasigen Glase. Die Mineralogen nennen dieses Mineral Boracit.

Vermischt man bei gewöhnlicher Temperatur der Luft eine Auflösung von Borax mit der von schwefelsaurer Talkerde, so erhält man, nach Leopold Gmelin, bei vorwaltendem Borax, durch freiwilliges Verdampfen, ein in rechtwinkligen Octaëdern angeschossenes Salz, das an der Luft verwittert, und, bei vorwaltendem Talkerdesalz, ein in unregelmäßigen Tetraëdern angeschossenes Salz, welches sich in der Luft nicht verändert. Diese Salze reagiren alkalisch, und schmecken alkalisch und bitter; wird ihre Auflösung erhitzt, so schlägt sich daraus borsaure Talkerde nieder, die sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Je mehr Borax die Flüssigkeit enthält und je mehr sie verdünnt ist, um so eher trübt sie sich bei dem Erwärmen. Gmelin betrachtet

diese Salze als Doppelsalze von zwei Säuren mit zwei Basen.

Kieselsaure Talkerde kommt im Mineralreich unter mehreren verschiedenen Formen und Sättigungsgraden vor. *a)* Bei gleichem Sauerstoffgehalt der Erde und der Säure bildet sie ein sehr hartes, in vulcanischen Gebirgsarten gewöhnlich vorkommendes, seltener krystallisirtes Fossil, Olivin oder Chrysolith genannt, und ausgezeichnet durch seine schwere Schmelzbarkeit. Mit einem Gehalte an Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem der Talkerde gleich ist, wird es Marmalith genannt, und bildet ein talkartiges, blättriges, weiches, glänzendes Mineral. *b)* Enthält die Kieselsäure 3 Mal den Sauerstoff der Erde, und enthält die Verbindung kein Krystallwasser, so bildet sie den Speckstein oder Serpentin; mit einer Quantität Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Talkerde verhält wie 2:1, bildet sie den Meerschäum. Eine Verbindung von Serpentin mit Talkerdehydrat bildet den sogenannten edlen Serpentin.

Kieselsaure Kalk-Talkerde bildet im Mineralreich zwei sehr merkwürdige und oft vorkommende Mineralien, den Pyroxen oder Augit, und den Amphibol oder die Hornblende. Der Pyroxen enthält die Kieselsäure gleich vertheilt zwischen beiden Basen, und die Säure enthält darin 2 Mal den Sauerstoff der Basen. Im Amphibol enthalten die Basen gleichviel Sauerstoff, aber im Kalkerdesalz enthält die Säure 3 Mal den Sauerstoff der Kalkerde, während sie dagegen im Talkerdesalz nur 2 Mal den Sauerstoff der Base enthält. In diesen Mineralien ist die Talkerde nicht selten gegen Eisenoxydul ausgetauscht, wodurch sie grün und bisweilen schwarz werden. Pyroxen bildet sich sehr oft in schönen Krystallen in der Hohofenschlacke bei dem Schmelzen des Gußeisens.

Thonerde-Talkerde bildet ein in Octaëdern krystallisirtes Mineral, welches man Spinell nennt. Es ist äußerst hart und wird zu den sogenannten Edelsteinen gerechnet. Die Thonerde enthält darin 6 Mal den Sauer-

stoff der Talkerde. Auch auf nassem Wege lassen sich Verbindungen beider Erden hervorbringen, deren ich bei der Thonerde (Th. I. p. 828.) erwähnte.

Essigsäure Talkerde giebt eine zerfließende gummiähnliche Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann und im Alkohol löslich ist.

Weinsäure Talkerde ist im Wasser unlöslich. Mit Ueberschuß an Säure ist sie etwas löslicher und krystallisirt bei dem Abdampfen. Sie schmilzt in der Wärme und zersetzt sich nachher.

Weinsäure Kali-Talkerde bildet ein zerfließliches, gummiähnliches Salz.

Citronensäure Talkerde ist mit etwas Ueberschuß an Säure leichtlöslich und zerfließend. Sie efflorescirt sehr bei dem Abdampfen. Das neutrale Salz ist beinahe völlig unlöslich.

Apfelsäure Talkerde giebt in der Luft unveränderliche Krystalle, welche 28 Th. Wasser zur Auflösung erfordern. Mit Ueberschuß an Säure bildet es eine gummiartige, zerfließende Salzmasse. Kali fällt daraus ein basisches Doppelsalz.

Galläpfelsäure Talkerde ist schwer auflöslich.

Schleimsäure Talkerde ist unlöslich.

Bernsteinsäure Talkerde ist eine weiße gummiähnliche Masse, die schwer zum Krystallisiren zu bringen ist; die Krystalle zerfallen in der Wärme.

Ameisensäure Talkerde giebt Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind, in der Wärme aber zu einem weißen Pulver zerfallen. Sie lösen sich in 13 Th. kalten Wassers, sind aber in Alkohol unauflöslich.

Selensäure Talkerde. *a*) Die Selensäure zerlegt kohlenensäure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwer auflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schießt aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergrößerungsglase theils als kleine, vierseitige Tafeln, theils als kleine, vierseitige Pris-

men zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weiß wie Email. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird. *b)* Zweifachselensaure Talkerde erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

Arseniksaure Talkerde ist im Wasser unauflöslich. Zweifach arseniksaure Talkerde ist im Wasser leicht auflöslich und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Vier Fünftel arseniksaure Kalk-Talkerde kommt im Mineralreich, unter dem Namen Picropharmacolith, vor; der Sauerstoff des Krystallwassers ist darin 3 Mal der einer jeden der Basen.

Chromsaure Talkerde ist leicht auflöslich und krystallisirt in großen, völlig durchsichtigen, topasgelben, sechsseitigen Prismen; größere Krystalle dieses Salzes sind orangegebl.

Molybdänsäure Talkerde ist im Wasser auflöslich und schieft in kleinen, zusammengehäuften, weißen, vierseitigen Prismen an, die bei dem Glühen gelb werden, unter Verlust von 28 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff 4 Mal der der Base ist. Das krystallisirte Salz löst sich in 12 bis 15 Mal seines Gewichts Wasser auf.

Wolframsäure Talkerde ist im Wasser leicht auflöslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden Schuppen, die sich nicht in der Luft verändern.

B. Haloïdsalze von Magnesium.

Chlormagnesium (salzsaure Talkerde) wird in wasserfreier Gestalt erhalten, wenn man Chlorgas oder Chlorwasserstoffsäure in Gasform über glühende Talkerde leitet. Im ersteren Falle wird Sauerstoffgas entwickelt, im
zwei-

zweiten Wasser. Man erhält es auch, wenn Talkerde mit ihrem doppelten Gewichte Salmiak innig vermischt und in einer Retorte erhitzt wird. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich auf, kann aber nachher nicht wieder ohne Zersetzung eingetrocknet werden. Auf nassem Wege erhält man es sowohl durch Auflösung von Talkerde in Chlorwasserstoffsäure, als auch dadurch, daß man 2 Th. englisches Salz, mit 1 Th. Kochsalz gemengt, in $4\frac{1}{2}$ Theilen kochendem Wasser auflöst und so lange abdampft, bis noch 4 Theile von der Flüssigkeit vorhanden sind, dann aber die Lösung auf einer -3° kalten Stelle zum Anschiefen hinstellt. Dabei krystallisirt das Glaubersalz, das Chlormagnesium aber bleibt in der Lösung zurück. Es gehört zu den am leichtesten zerfließenden Salzen und kann schwer zum Krystallisiren gebracht werden. Es hat einen bitteren Geschmack, löst sich in 0,273 Gewichtstheilen kochendem und in 0,658 Th. kaltem Alkohol; läßt bei dem Trocknen einen Theil seiner Säure, den größten Theil aber bei dem Glühen fahren. Brennt man es in einer Retorte, so erhitzt sich der Rückstand schwach mit Wasser. Er enthält noch ein wenig Chlor, ist aber im Wasser unlöslich. Man hat mitunter bei Analysen von Mineralien Gebrauch davon gemacht, um die Kalkerde von der Talkerde zu scheiden, indem man diese Erden in Chlorwasserstoffsäure auflöst und glüht, wo dann die Talkerde unaufgelöst zurückbleibt; diese Methode ist aber nicht hinreichend genau. Das Chlormagnesium findet sich im Meerwasser und in dem Wasser sehr vieler Quellen aufgelöst.

Chlormagnesium mit Chlorammonium bildet ein krystallisirtes Doppelsalz, welches sich nicht in der Luft verändert und 6 Theile Wasser zur Auflösung erfordert.

Jodmagnesium ist nur in Verbindung mit Wasser bekannt. Es krystallisirt schwierig, zerfließt in der Luft, wird bei dem Eintrocknen zersetzt unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Talkerde. Vermischt man eine Auflösung davon mit jodsaurer Talkerde, so entsteht ein ker-

mesbrauner Niederschlag, den man als eine Verbindung von Jod mit Talkerde betrachtet hat, der aber eben so gut ein mit Talkerde gemengtes Jodid von Magnesium sein kann. Wird er nach dem Trocknen erhitzt, so geht Jod weg und Talkerde bleibt zurück. Wird er mit Wasser gekocht, so erhält man wieder jodsaure Talkerde, Jodmagnesium und etwas Talkerde bleibt ungelöst.

Fluormagnesium ist im Wasser, so wie in einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure unlöslich. Im Glühen wird es nicht zersetzt.

Borfluormagnesium ist im Wasser leicht auflöslich und schießt bei dem Abdampfen in gelinder Wärme in großen prismatischen Krystallen an. Es schmeckt bitter, wie die Talkerdesalze überhaupt.

Kieselfluormagnesium ist ein im Wasser leicht auflösliches Salz, welches nach dem Abdampfen eine durchsichtige, gummiartige Masse bildet, die sich ohne Rückstand im Wasser auflöst. Im Mineralreich kommt unter dem Namen Chondroit eine Verbindung von basischem Fluormagnesium mit kieselsaurer Talkerde vor.

Titanfluormagnesium ist im Wasser leicht auflöslich, und schießt bei dem freiwilligen Abdampfen in langen, nadelförmigen Krystallen an, die sich nicht wieder vollkommen im Wasser auflösen.

Tantalfluormagnesium wird bei dem Abdampfen zersetzt, und setzt eine schwer auflösliche Verbindung von noch nicht untersuchter Zusammensetzung ab.

Cyanmagnesium bildet sich durch Auflösen von Talkerdehydrat in Cyanwasserstoffsäure. In fester Form ist es unbekannt, und zersetzt sich sowohl durch die Wärme bei dem Abdampfen als auch durch die Kohlensäure der Luft.

C. Schwefelsalze von Magnesium.

Wasserstoffschwefliges Schwefelmagnesium wird erhalten, wenn das Hydrat der Erde mit etwas

Wasser vermischt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet wird. Es löst sich langsam auf, kann aber auf diese Weise in sehr concentrirter Auflösung erhalten werden. Durch Abdampfen sowohl im luftleeren Raume als im Wasserstoffgas wird es zersetzt. Durch Kochen erhält man wieder das Hydrat der Erde und Schwefelwasserstoff. Im luftleeren Raume schlägt sich Schwefelmagnesium als eine schleimige Masse von etwas graulicher Farbe nieder, die zwar von Säuren mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird, aber das Manganchlorür ohne allen hepatischen Geruch fällt. Derselbe Niederschlag entsteht auch durch Fällung einer concentrirten Auflösung von Chlormagnesium mit wasserstoffschwefligem Schwefelkalium, wobei Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen entweicht. Aus der Flüssigkeit, welche eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium und wasserstoffschwefligem Schwefelmagnesium ist, setzen sich in der Kälte nur Krystalle von Chlorkalium ab. Wird eine concentrirte Auflösung von wasserstoffschwefligem Schwefelmagnesium mit einer sehr concentrirten Auflösung von wasserstoffschwefligem Schwefelkalium vermischt, so verdrängt letzteres das erstere theilweise aus der Auflösung, es entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefelmagnesium schlägt sich nieder. Dieses Salz scheint demnach nicht in fester Form zu bestehen.

Kohlenschwefliges Schwefelmagnesium wird am besten erhalten durch Fällung des Baryumsalzes mit schwefelsaurer Talkerde, Filtriren und Abdampfen der Auflösung im luftleeren Raume. Es setzt dabei auf die Oberfläche eine Haut ab, während Schwefelkohlenstoff in Gasform entweicht. Das trockne Salz ist blaß citrongelb, ohne alle Zeichen von Krystallisation. Ein Theil davon löst sich leicht im Wasser mit tief gelber Farbe und pfefferartigem Geschmack auf. Ein anderer Theil bildet ein in kaltem Wasser unauflösliches basisches Salz, das sich mit blaßgelber Farbe bei dem Kochen auflöst, wobei es jedoch zersetzt wird, mit Hinterlassung von kohlen-saurer Talkerde.

Arsenikschwefliges Schwefelmagnesium.

a) Das neutrale Salz ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich und trocknet zu einer citrongelben Masse mit Zeichen von Krystallisation ein. In der Luft nimmt es nicht wieder Wasser auf, und erhält sich unverändert. Es löst sich ohne Rückstand im Wasser auf und die Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt. b) Zwei Drittel arsenikschwefliges wird erhalten, wenn das neutrale mit einer Auflösung von wasserstoffschwefligem Schwefelmagnesium so lange vermischt wird, als sich noch Schwefelwasserstoff entwickelt, und im luftleeren Raume abdampft, oder die einigermaßen concentrirte Auflösung stark erkältet wird. Es schießt in strahligen, farblosen, in der Luft feucht werdenden Krystallen an. Alkohol löst daraus ein neutrales arsenikschwefliges Salz und hinterläßt ein basischeres, welches unauflöslich und im Wasser höchst schwer auflöslich ist. Ein ähnliches erhält man auch durch Erhitzung bis zum Glühen des neutralen Salzes in einem Destillationsgefäße, wobei das basische in Gestalt einer weissen, porösen, ungeschmolzenen Masse zurückbleibt. Ein zweifach arsenikschwefliges Salz scheint nicht zu existiren.

Arsenikschwefliges Schwefelammonium-Magnesium wird durch Vermischung der Auflösungen beider Salze in Alkohol erhalten, wobei sich nach wenigen Augenblicken ein basisches Salz in feinen, weissen Krystallnadeln niederschlägt. Es zersetzt sich langsam in der Luft zu neutralem Salz und wird gelb. In Wasser löst es sich leicht auf, und bei dem Erhitzen der Flüssigkeit verdampft Schwefelammonium. Dem freiwilligen Abdampfen überlassen, trocknet sie zu einer gelben, nicht krystallinischen, im Wasser löslichen Masse ein, die ein neutrales Salz zu sein scheint, indem das krystallinische basisch ist. Die Auflösung im Wasser wird auf's Neue durch Alkohol gefällt, der das basische Doppelsalz abscheidet.

Arsenichtschwefliges Schwefelmagnesium ist im Wasser leicht auflöslich, wird bei dem Abdampfen

hellbraun, trocknet zu einem klebrigen Syrup ein, der zuletzt hart wird und sich nicht weiter an der Luft verändert. Bei dem Wiederauflösen im Wasser hinterläßt es etwas braunes unterschwefliges Salz, und setzt bei dem jedesmaligen Abdampfen neue Portionen davon ab. Es löst sich vollkommen und leicht in Alkohol auf. Läßt man eine concentrirte Auflösung von diesem Salze in Wasser bei einer Temperatur von -5° , so setzt sie zugleich farblose, strahlige Krystalle von basischem arsenikschwefligen, und eine dunkel rothbraune, nicht krystallisirte Masse von unterarsenichtschwefligem Schwefelmagnesium ab.

Molybdänschwefliges Schwefelmagnesium wird erhalten durch Kochen von Molybdänschwefel mit wasserstoffschwefligem Schwefelmagnesium. Die Auflösung setzt bei dem Erkalten ein mit Molybdänschwefel übersättigtes Salz in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers ab. Die übrige Flüssigkeit trocknet zu einem dunkelrothen Firniß ein, welcher das neutrale Salz ist.

Molybdänüberschwefliges Schwefelmagnesium ist ein im Wasser unauflöslicher, rother Niederschlag.

IX. Salze von Aluminium.

A. Sauerstoffsalze von Aluminium.

Die Salze der Thonerde zeichnen sich durch einen säuerlichen, zusammenziehenden, etwas süßlichen Geschmack aus; sie werden durch die Alkalien gefällt, aber kaustisches Kali oder Natron, im Ueberschusse zugesetzt, lösen den Niederschlag wieder auf. Aus einigermaßen concentrirten Auflösungen der Thonerdesalze schlägt eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali ein weißes Pulver nieder, welches Alaun ist. Werden die Thoner-

desalze in trockner Gestalt mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt und heftig vor dem Löthrohr geglüht, so nehmen sie eine schöne azurblaue Farbe an. Die Einmischung anderer Metalloxyde verhindert diese Reaction.

Schwefelsaure Thonerde. *a)* Neutrale krystallisirt schwer in dünnen, biegsamen Blättchen von Perlenmutterglanz. Sie hat einen süßen, zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 2 Theilen kaltem Wasser, in Alkohol aber wenig oder gar nicht auf. Erhitzt schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, bläht sich auf und hinterläßt eine poröse aufgeschwollene Masse, die im Wasser unauflöslich zu sein scheint; nach einer Weile löst sie sich aber vollkommen auf. Bei fortgesetztem Glühen wird die Schwefelsäure vollkommen ausgetrieben. Das krystallisirte Salz enthält 46,6 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Basis = 6:1 verhält. Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes ist ein gutes Reagens auf Kali; wenn man es nämlich in ein kalihaltiges Salz hineintropft, so wird Alaun gefällt, weil derselbe in der concentrirten Flüssigkeit unlöslich ist. Dieses Salz kommt krystallisirt bei Pyromeni auf der vulcanischen Insel Milo im griechischen Archipelag vor. *b)* Basisch (ein Drittel) schwefelsaure Thonerde erhält man, wenn man schwefelsaure Thonerde mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Ein Ueberschuß des Ammoniaks zieht die Säure nicht aus. Sie bildet ein weißes Pulver, welches im Wasser nicht löslich ist, und worin die Säure 3 Mal soviel Basis als im neutralen Salze aufnimmt. Sie enthält 47,1 Procent Wasser, dessen Sauerstoff zu dem der Erde wie 3:1 ist. Sie kommt bei Halle an der Saale und bei Newhaven in England als Mineral vor.

Schwefelsaure Kali-Thonerde, Alaun, ist ein im Handel vorkommendes Doppelsalz. Man bereitet es auf besonderen Siedewerken aus dem Alaunschiefer, einem verbrennlichen Fossile, und aus dem Alaunstein. Der Alaunschiefer wird nämlich verbrannt, wobei sich der darin enthaltene Schwefel des Schwefelkieses zur Schwefelsäure oxydirt und diese mit dem Kali und der Thon-

erde sich verbindet, welche, neben Eisenoxyd, Talkerde und Kieselsäure die unverbrennlichen Bestandtheile des Schiefers ausmachen. Aus der gebrannten Masse, die eine Zeit lang der Luft ausgesetzt wird, laugt man dann den Alaun aus, der jedoch von Eisenoxyd verunreiniget ist, und davon durch Umkrystallisiren gereiniget werden muß. Aus Alaunstein wird der sogenannte römische Alaun bei Tolfa in Italien gemacht. Dieses Mineral enthält die Bestandtheile des Alauns, aber verbunden mit einem großen Ueberschuß von Thonerde. Der Stein wird gelinde gebrannt, und hierauf einige Zeit der Luft ausgesetzt, worauf er ausgelaugt wird. In Frankreich fabricirt man Alaun durch Auflösung von Thon in Schwefelsäure und Vermischung des Salzes mit schwefelsaurem Kali, worauf zur Krystallisation abgedampft wird. — Der Alaun schießt in Octaëdern, selten in Würfeln an. Letzteres soll der Fall sein, wenn die Auflösung so lange mit Kali versetzt wird, bis daß der sich anfangs zeigende und sogleich wieder sich auflösende Niederschlag beständig zu werden anfängt. Bei dem Krystallisiren nimmt die Auflösung wieder ihren richtigen Sättigungsgrad an und trübt sich, aber die Krystalle bleiben cubisch.

Er besitzt einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 18,363 Th. kaltem und 0,75 Th. kochendheißem Wasser auf. Er verwittert an der Luft äußerlich nur schwach, schmilzt in der Wärme und verliert unter Aufschäumen sein Krystallwasser, welches $45\frac{1}{2}$ Procent beträgt. Die zurückbleibende Masse nennt man gebrannten Alaun. Sie scheint im Wasser anfangs ganz unlöslich zu sein, löst sich aber nach längerer Zeit völlig auf, — ein Umstand, welcher bei mehreren anderen Salzen nach dem Brennen eintritt. In starkem Feuer wird er fast gänzlich zersetzt und giebt etwas Sauerstoffgas. In dem Alaun ist der Sauerstoff der Thonerde zu dem des Kali wie 3:1, und der Sauerstoff des Wassers zu dem des Kali wie 24:1. Er wird in der Heilkunst, Färberei, Lederbereitung und anderen Gewerben benutzt.

Im Handel kommen mehrere Alaunsorten vor, unter

welchen sich vor allen andern der sogenannte römische Alaun, wegen seiner vorzüglichen Brauchbarkeit auszeichnet. Dieser Alaun enthält nämlich kein Eisenoxyd, wovon die übrigen Sorten zwar nur 0,007 bis 0,005 Th. mit sich führen, welcher höchst unbedeutende Eisengehalt aber doch auf verschiedene Farben schädlich einwirkt. Wenn man indessen Alaun in so wenig kochendem Wasser, als möglich, auflöst, und die Lösung unter Umrühren erkalten läßt, oder wenn man ihn sonst sorgfältig umkrystallisirt, so wird ein eisenfreier Alaun erhalten, der zu demselben Behuf, wie der römische, gebraucht werden kann.

Wenn man 3 Theile gebrannten Alaun und 1 Theil gebrannten Kienrufs in einer passenden Glasflasche, welche in einen Tiegel gestellt und mit Sand umgeben wird, bei vorsichtig verstärkter Hitze brennt, bis sich eine blaue Flamme in der Mündung der Flasche zeigt, dann aber, wenn diese Flamme 2 bis 3 Minuten fortgebrannt hat, die Flasche mit einem Kreidepfropf verstopft und im Tiegel langsam abkühlen läßt; so erhält man in der Flasche ein schwarzes, kohliges Pulver, das sich an der Luft entzündet, und nach seinem Erfinder Hombergs Pyrophor genannt wird. Nach einer Angabe von Coxe muß man die Flasche verschließen, wenn sich eine rothe Flamme in der Oeffnung zeigt, und man zerstört die Entzündlichkeit des Pyrophors leichter durch zu starkes, als durch zu schwaches Brennen. Er enthält Kohle, Thonerde, Schwefel und Kalium. Er entzündet sich in feuchter Luft von selbst, jedoch nicht in trockner. Im Sauerstoffgase entzündet er sich ebenfalls und brennt darin mit einer vorzüglichen Lebhaftigkeit. Schwefelsaure Thonerde ohne Kali giebt keinen Pyrophor; dagegen soll man ihn mit schwefelsaurem Kali ohne Thonerde bereiten können, wiewohl er nicht immer so gelingt, wie mit Alaun. Die Ursache seiner Entzündlichkeit ist der, durch die Gegenwart der Thonerde und der überschüssigen Kohle vertheilte Zustand des Schwefelkaliums, wobei es durch die Condensirung des Wassergases sich erhitzt und entzündet. Es ist im Ganzen eine Erscheinung von der nämlichen Art, wie bei dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen.

Die Bestandtheile des Alauns können sich in mehreren Verhältnissen verbinden, wovon ein Beweis ist, daß man lange Alkali zu einer Alaunauflösung mischen kann, während sich der Niederschlag doch immer wieder auflöst. Die Beschaffenheit der dabei entstehenden, im Wasser auflöselichen Verbindung ist unbekannt. Ich habe erwähnt, daß sie sich bei der Krystallisation wieder zersetzt. — Wird dagegen Thonerdehydrat mit einer Auflösung von Alaun gekocht, so wird derselbe zu einem im Wasser unauflöselichen Doppelsalz verwandelt, worin das Verhältniß der hinzugetretenen Thonerde nicht untersucht ist. War das Hydrat im Ueberschuß vorhanden, so wird der Alaun völlig ausgefällt. Der sogenannte Alaunstein von Tolfa enthält ein schuppig angeschossenes, stark decrepitirendes Mineral eingeschlossen, welches in derber Form die Hauptmasse des Alaunsteines ausmacht. Die Analysen, welche wir davon haben, geben nicht hinreichend über dessen quantitative Zusammensetzung Aufschluß, und es wäre möglich, daß es dieselbe Zusammensetzung habe, wie das auf nassem Wege bereitete basische Salz, und daß die Wirkung des Brennens, wodurch es in Alaun verwandelt wird, darin bestehe, daß die Thonerde, mit dem Verlust ihres Wassers und als gebrannte Thonerde, die Verwandtschaft zum Alaun verlorne habe, der nun frei wird und ausgezogen werden kann.

Schwefelsaure Natron - Thonerde (Natron-Alaun) wird erhalten, wenn schwefelsaures Natron und schwefelsaure Thonerde mit einander vermischt und die concentrirte Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Das Doppelsalz schießt, der Form nach, wie der gewöhnliche Alaun an, aber die Krystalle verwittern in der Luft und zerfallen zu einem Mehl. Es ist sehr leicht auflöselich im Wasser, wovon 10 Th. bei $+16^{\circ}$ 11 Th. Natron-Alaun auflösen. Das Verhältniß zwischen dem Gehalt an Sauerstoff und folglich auch an Schwefelsäure der Thonerde und des Alkali's ist dasselbe, wie im Kali-Alaun; aber das Krystallwasser, welches 49 Proc. vom Gewichte des Salzes beträgt, enthält 26 Mal den Sauerstoff des Natrons.

Schwefelsaure Ammoniak-Thonerde (Ammoniak-Alaun) kommt mitunter im Handel, zumal in Frankreich, vor, und wird gewonnen, wenn bei Bereitung des Alauns, durch Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure, gefaulter Urin zugesetzt wird. Es gleicht so vollkommen dem Kali-Alaun, daß es dem Aeußeren nach nicht von demselben unterschieden werden kann, und es enthält seine Bestandtheile in gleichen Multipeln, wie dieser, so daß z. B. das Krystallwasser, welches 48,9 Procent beträgt, 8 Mal den Sauerstoff der Thonerde enthält. Bei gelindem Glühen verhält es sich wie Kali-Alaun, aber bei strengerer Hitze hinterläßt es reine Thonerde. Es kommt in geringer Menge natürlich vor bei Tschermig in Böhmen.

Schweflichtsaure Thonerde ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in einem Ueberschusse von schweflichter Säure auf und läßt bei dem Glühen die Säure fahren.

Salpetersaure Thonerde schießt, wenn ihre Lösung bis zur Dicke von Syrup abgedampft worden, in strahligen Krystallen an; bei dem schnellen Eintrocknen aber giebt sie eine gummiähnliche Masse. Sie zerfließt in der Luft und löst sich in Alkohol auf. Im Feuer wird sie zerstört. Fällt man eine Auflösung dieses Salzes mit ätzendem Ammoniak, so erhält man einen kleisterartigen Niederschlag, welcher basisch salpetersaure Thonerde ist, und aus welcher ein Ueberschufs von Ammoniak die Säure nicht auszieht.

Phosphorsaure Thonerde ist im Wasser unlöslich. Sie wird in einem Ueberschusse von Phosphorsäure aufgelöst, und das saure Salz giebt eine zerfließende gummiähnliche Salzmasse. Das neutrale Salz giebt bei dem Schmelzen ein porzellanartiges, und das saure ein durchsichtiges Glas. Halb phosphorsaure Thonerde wird durch Fällung einer Auflösung von phosphorsaurer Thonerde in einer Säure mittelst im Ueberschusse zugesetzten kaustischen Ammoniaks erhalten; sie löst sich unverändert in kaustischem Kali oder Natron auf, und wird durch

Salmiak oder Säuren wieder ausgefällt. Sie kommt als Mineral unter dem Namen Wawellit strahlig krystallisirt und mit 27,8 Proc. Krystallwasser vor, dessen Sauerstoff 3 Mal der der Thonerde ist.

Phosphorsaure Lithion-Thonerde bildet ein basisches Doppelsalz, welches im Mineralreich sehr selten vorkommt (bei Chursdorff in Sachsen) und Amblygonit genannt worden ist. Die Thonerde enthält 3 Mal den Sauerstoff des Alkali's, und die Säure ist darin mit zweifach soviel Basis, wie in dem neutralen Salze, gesättigt. Man erhält dieses basische Salz künstlich, wenn eine gesättigte Auflösung von phosphorsaurer Thonerde in kautischem Kali mit einem Lithionsalze vermischt wird.

Phosphorsaure Ammoniak-Thonerde hat man natürlich vorkommend, in erdiger Gestalt, in einer vulcanischen Grotte auf der Insel Bourbon gefunden.

Phosphorichtsaure Thonerde löst sich leicht im Wasser, giebt nach dem Verdunsten eine klebrige Masse, die an der Luft nicht feucht wird, aber auch nicht krystallisirt. Sie schmeckt zusammenziehend.

Chlorsaure Thonerde ist ein zerfließendes Salz, welches wie das Talkerdesalz gewonnen werden kann. Es verpufft kaum auf glühenden Kohlen, brennt aber mit einer veilchenblauen Flamme.

Kohlensaure Thonerde giebt es gar nicht. Nach Saussure's Versuchen löst sich eine geringe Menge Thonerde in kohlensaurem Wasser auf; fällt aber gleich wieder zu Boden, sobald die Kohlensäure verdunstet ist. Wird die Thonerde mit kohlensauren Alkalien im Ueberschusse niedergeschlagen, so ist der Niederschlag ein unlösliches Doppelsalz aus Kohlensäure, Alkali und Thonerde, das sich in Säuren mit Brausen auflöst.

Oxalsaure Thonerde ist nicht auflöslich. Mit einem Ueberschusse an Säure ist sie jedoch leicht lösbar, zerfließend und nicht krystallisirbar. Durch Alkohol wird sie nur in geringem Grade aufgelöst. Die Auflösung dieses Salzes wird nicht von unterschweflichtsaurer Kalkerde getrübt.

Oxalsaure Kali-Thonerde erhält man durch Sättigung des sauren Kalisalzes mit Thonerdehydrat. Sie bildet eine gummiartige, nicht zerfließende, im Wasser leicht auflöslliche Masse.

Borsaure Thonerde mit einem kleinen Ueberschuß an Säure ist ein zerfließendes, zusammenziehendes Salz, welches im Feuer zu Glas schmilzt. Das neutrale Salz soll unauflöslich sein.

Kieselsaure Thonerde kommt im Mineralreich sehr häufig vor. Die gewöhnlichen Thonarten sind kieselsaure Thonerde, aber bis jetzt so wenig untersucht, daß sich nichts mit Bestimmtheit über ihre quantitative Zusammensetzung sagen läßt. Nach einer von Sefström angestellten Untersuchung des feuerfesten Thons von Högnäs in Schonen und von Stourbridge in England, enthält darin die Kieselsäure 3 Mal den Sauerstoff der Thonerde. Der durch Verwitterung entstandene, sogenannte Porzellanthon, hat, als Rückstand von einem Zersetzungs-Prozesse, eine verschiedene und zufällige Zusammensetzung hinsichtlich der Proportionen. Basisch kieselsaure Thonerde bildet ein krystallisirtes, sehr hartes Mineral, welches Disthen oder Cyanit genannt wird, und worin die Thonerde 2 Mal den Sauerstoff der Kieselsäure enthält.

Kieselsaure Kali-Thonerde ist das im Mineralreich am Allgemeinsten vorkommende Doppelsalz, und macht einen höchst bedeutenden Theil der festen Masse der Erdrinde aus. Es kommt in mehreren Verhältnissen der Bestandtheile vor, aber das gewöhnlichste ist: *a*) Feldspath, welcher so zusammengesetzt ist, daß wenn der Kiesel mit Schwefel vertauscht wird, wasserfreier Alaun entsteht, d. i., daß sich der Sauerstoff der Thonerde zu dem des Kali's wie 3:1, und der der Kieselsäure zu dem der Basen ebenfalls wie 3:1 verhält. Es ist ein weniger häufig krystallisirtes, aber fast immer krystallinisches Mineral, welches einen der drei Hauptbestandtheile des Gneises und Granits ausmacht. Es ist sehr schwer schmelzbar, und wird nicht von Säuren oder Alkalien auf nassem Wege zerlegt. *b*) Amphigen oder Leucit ist ein, hauptsäch-

lich in der Lava des Vesuvus vorkommendes krystallisirtes Doppelsalz, worin das gegenseitige Verhältniß des Kali's und der Thonerde dasselbe ist, worin aber die Kieselsäure nur 2 Mal den Sauerstoff der Basen enthält. Es ist durchaus unschmelzbar, und wird auf nassem Wege weder durch Säuren, noch Alkalien zerlegt. Auf nassem Wege erhält man eine ähnliche Verbindung durch Fällung einer gesättigten Auflösung von Thonerde in Kali mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali (*liquor silicum*). c) Wird Kieselsäure und Thonerde mit einem Ueberschuß von Kali zusammengeschmolzen, und aus der geschmolzenen Masse alles Auflösliche mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein Pulver unauflöst zurück, worin sich Kali und Thonerde in demselben Verhältnisse vorfinden, wie in den vorigen, worin aber der Sauerstoff der Kieselsäure dem der Basen gleich ist. Dieselbe Verbindung ist in einem zu Fredriksvårn in Norwegen vorkommenden Minerale enthalten, welches man *Elaeolith* nennt, worin sie aber mit dem entsprechenden Natronsalze vermischt ist. Diese Verbindung ist leicht schmelzbar, und wird auf nassem Wege von Säuren, nicht aber von Alkalien zerlegt.

Kieselsaure Natron-Thonerde kommt viel weniger allgemein als das Kalisalz vor, hat aber völlig entsprechende Sättigungsgrade. a) Natronfeldspath, auch *Albit* genannt, ist dem Feldspath sehr ähnlich und verhält sich, wie dieser, im Feuer, und zu Säuren und Alkalien. b) *Analcim* ist proportional mit Amphigen und findet sich ebenfalls in Lava, meistens am Aetna und im Fassathal in Tyrol; er ist wie Amphigen krystallisirt, enthält aber 8,27 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Natrons wie 2:1 verhält. c) Auf gleiche Weise, wie bei dem Kalisalze, wird auch die dritte Verbindungsart durch künstliche Behandlung erhalten. Sie findet sich aber auch, unter anderen, in der Lava des Vesuvus in sechsseitigen Prismen krystallisirt, und wird von den Mineralogen *Nephelin* genannt. — Ein Doppelsalz mit Krystallwasser, in welchem die Kieselsäure im Natronsalze 3 Mal den Sauerstoff des Natrons, aber nur

eben so viel Sauerstoff, wie die Base im Thonerdesalz hält, kommt in sehr vielen älteren Laven vor, und wird in der Mineralogie Mesotyp oder Natrolith genannt. Ein anderes, worin der Sauerstoff der Thonerde zu dem des Natrons wie 2:1 ist, und worin die Kieselsäure 2 Mal den Sauerstoff des Natrons hält, ist in Dodecaëdern krystallisirt und wird Sodalith genannt. Es enthält jedoch zugleich Chlor.

Kieselsaure Lithion-Thonerde. Von dieser kennen wir nur zwei Verbindungsgrade, die sich beide aber nur im Mineralreich finden, und die Thonerde und das Alkali in dem Verhältnisse enthalten, daß sich der Sauerstoff der ersteren zu dem des letzteren wie 3:1 verhält. *a)* Petalith, der bis jetzt nur in der Eisengrube auf Utö vorkam. Die Kieselsäure im Lithionsalze enthält 6 und im Thonerdesalze 3 Mal den Sauerstoff der Base. Das Mineral verhält sich übrigens wie Feldspath. *b)* Triphan oder Spodumen, in welchem die Kieselsäure im Lithionsalze 3, im Thonerdesalze aber nur 2 Mal den Sauerstoff der Base enthält. Es ist krystallinisch und leicht schmelzbar, wird aber auf nassem Wege nicht von Säuren oder Alkalien zersetzt.

Kieselsaure Baryt-Thonerde bildet ein krystallisirtes Mineral mit Krystallwasser, und wird Harmotom genannt.

Kieselsaure Kalk-Thonerde bildet sehr viele Verbindungen in mehreren verschiedenen Verhältnissen und meistens mit Krystallwasser. Nach dem gleichen Zusammensetzungs-Verhältnisse mit dem Feldspathe bildet es den Stilbit, welcher zugleich Krystallwasser enthält, dessen Sauerstoff 6 Mal so groß ist, wie der der Kalkerde. Andere Verbindungen dieser beiden Basen, bisweilen zugleich gemengt mit einem der Alkalien, in veränderlichen Verhältnissen, sowohl zwischen den Basen, als zwischen dieser und der Säure, sind: Heulandit, Brewsterit, Laumonit, Prehmit, Scolezit, Chabasie, Mesolith, Mesol, Thomsonit, Labrador, Itnerit, Paranthin oder Scapolith, Axinit, Turmalin, Epidot oder Zoisit, Glimmer,

Talk, verschiedene Granaten, Idocras, Essonit und Gehlenit.

Kieselsaure Talk-Thonerde bildet ein Mineral von Cap Lizzard in Cornwall, merkwürdig wegen seiner äußeren Aehnlichkeit mit venetianischer Seife, sowohl hinsichtlich des Ansehens als der Fettigkeit bei dem Anfühlen. Beide Basen enthalten gleich viel Sauerstoff, und der Sauerstoff der Säure ist zu dem der Basen wie 2:1. Eine andere Verbindung zwischen denselben Bestandtheilen, die man Dichroit (zweifarbigen) nennt, wegen ihrer Eigenschaft, in einer Richtung fast farblos und in einer andern blau zu erscheinen, enthält die Talkerde zur Thonerde in dem Verhältnisse, daß der Sauerstoff in der ersteren zu dem der letzteren wie 1:3 ist, aber die Kieselsäure enthält in dem Thonerdesalz gleich viel Sauerstoff wie die Base, und im Talkerdesalz 2 Mal den Sauerstoff der Base. Außerdem geht kieselsaure Talkerde mit kieselsaurer Thonerde in die Zusammensetzung verschiedener anderer Mineralien ein, z. B. in einige Glimmerarten, einige Granaten, in Sordawalith. — Die Beispiele von kieselsauren Doppelsalzen, welche ich hier aus dem Mineralreiche entnommen habe, weit entfernt, vollständige Beschreibungen dieser mehr und weniger interessanten Verbindungen zu sein, mögen indessen dazu dienen, den Zusammenhang zwischen Mineralogie und Chemie zu zeigen; und wenn ich, für eine vollständigere Kenntniß derselben, den jungen Chemiker auf das Studium der Mineralogie verweisen muß, so wird er auf der andern Seite finden, daß diese letztere Wissenschaft nichts anderes ist, als eine Fortsetzung der Chemie, daß sie die Chemie der natürlich vorkommenden Verbindungen ist.

Kieselsaure Thonerde macht die Basis von Steingut, Fayence und Porzellan aus.

Das Porzellan war schon vor langer Zeit bekannt, die Fabrication desselben war aber ein Geheimniß der Chinesen. In Deutschland wurde es erst i. J. 1706 von Böttcher entdeckt, und dann durch Réaumur, Tschirnhausen u. a. genauer bekannt.

Das Porzellan wird aus einer reinen, farblosen, geschlammten Thonart, welche durch Verwitterung von kiesel-saurer Kali-Thonerde entstanden ist, und aus welcher das atmosphärische Wasser das kiesel-saure Kali weggeführt hat, und aus reinem, ebenfalls geschlammtem Quarz bereitet. Die Masse wird dann mit Wasser eingerührt und längere Zeit sich selbst überlassen. Man sucht sie gern mehrere Jahre lang so aufzubewahren, weil während dessen die Einwirkung des Wassers wahrscheinlich den Zusammenhang zwischen den kleinsten Theilchen vermindert und dadurch bewirkt, daß sie sich feiner zertheilen und vollkommener mengen. Hierauf wird die Masse geformt und gelinde gebrannt, welches man Verglühen nennt. Sie bekommt dadurch Festigkeit und Zusammenhang. Das verglühte Porzellan wird dann auf die Weise glasirt, daß man es mit einer fein gemahlten Masse von Feldspath (der früherhin zuweilen mit etwas Gyps gemengt wurde, jetzt aber an den meisten Orten allein dazu benutzt wird) überzieht und von neuem brennt. Durch dieses Brennen schmilzt die Glasur auf der Oberfläche und zieht sich in die poröse Masse hinein, welche sie halb verglaset, so daß nachher bei dem Zerschlagen desselben keine scharfe Grenze zwischen der glasigen Oberfläche und dem Innern sichtbar ist. Dieses nennt man ächtes Porzellan und erkennt es daran, daß es durchscheinend ist. Es hält einen bedeutenden Temperaturwechsel aus, ohne zu zerspringen. Man pflegt es auf mannichfache Weise zu malen, was auf dieselbe Weise wie bei dem Emailmalen geschieht.

Fayence oder unächttes Porzellan wird aus Pfeifenthon und Kieselsäure gemacht. Es ist völlig undurchsichtig und giebt eine poröse Masse, welche durch das Glasiren ihre Dichtigkeit bekommt. Die Glasur wird aus Glas gemacht, welches aus 1 Theil feinem Sand, 2 Theilen Bleiglätte, $\frac{3}{4}$ Potasche und $\frac{1}{5}$ des ganzen Massengewichts Zinnasche besteht. Schlägt man dieses Porzellan entzwei, so liegt die Glasur wie ein Blatt auf der Oberfläche

fläche auf. Wedgewoods Steinporzellan hält das Mittel zwischen ächtem und unächtem Porzellan.

Steingut wird aus gemeinem Thon mit beigemengtem Quarzmehl verfertigt. Es ist ein gröberes Fayence, welches vom beigemengten Eisenoxyd roth oder röthlichgelb gefärbt ist. Man glasirt es bisweilen mit Kochsalz, das in den Ofen geworfen wird und sich in Dämpfen an die Waare anlegt, wobei auf deren Oberfläche das Natron mit der Erde verglast und das Chlor entweicht. Am gewöhnlichsten wird es mit einem leichtflüssigen Bleiglase glasirt, das man schlämmt und mit Wasser zusammenrührt, und worin man darauf das Gefäß eintaucht. Dieses saugt dabei das Wasser ein, und das Pulver setzt sich auf der Oberfläche der Waare an und schmilzt bei dem Brennen zu Glas. Wenn diese Glasur richtig gemacht und gut eingebrannt wird, so ist das Blei darin völlig unlöslich und kann daher niemals die befürchteten Nachtheile hervorbringen, über die man so viel geschrieben hat. Man hat versucht, bessere Glasurmassen zu erfinden, die kein Blei enthalten; diese Versuche haben aber bis jetzt alle keinen günstigen Erfolg gehabt.

Dachziegel oder Ziegelsteine werden aus gemeinem Thone verfertigt, welcher fein gestampft, mit Sand gemengt, geformt und gebrannt wird. Die kleinsten Theilchen werden mit der Zeit durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre von einander getrennt, und der Stein zerfällt nach einer Reihe von Jahren, wenn er nicht durch eine Glasur oder durch Mörtel vorm Zutritt der Luft verwahrt wird. Je stärker er gebrannt ist, desto länger hält er aus.

Essigsäure Thonerde ist stets sauer, und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Dieses Salz hat, nach Gay-Lussac, nur sobald es unrein ist, die Eigenheit, daß wenn man eine, soviel als möglich neutralisirte Auflösung davon heiß macht, dieselbe sich trübt, während der Abkühlung aber sich wieder aufhellt. Die Thonerde hat zur Essigsäure eine nur schwache Verwandt-

schaft. Man bereitet dieselbe zum Behuf der Färbereien aus essigsaurem Bleioxyd, welches man mittelst des Alauns fällt, wodurch die Schwefelsäure sich abscheidet, und ein Gemenge von essigsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde in der Auflösung zurückbleibt.

Weinsaure Thonerde ist gummiartig, nicht zerfließend, leicht im Wasser auflöslich. Zum Behuf der Färberei, wo sie als Beitzmittel gebraucht wird, bereitet man saure weinsaure Thonerde, indem man *Cremor tartari* mit Alaun und Wasser vermischt. 2 Theile Weinstein und 8 Theile Alaun lösen sich in 8 Theilen Wassers durch Kochen auf. Die Flüssigkeit giebt, nach dem Abdampfen, eine weiße, saure Masse, die in der Luft klebrig wird und im Wasser sehr leicht auflöslich ist. Die Auflösung der weinsauren Thonerde wird weder durch kohlen saure, noch kaustische Alkalien gefällt; ein Umstand, der bei mehreren weinsauren Erden und Metalloxyden eintritt. Arosenius fand, daß das *Lycopodium complanatum*, dessen Aufguß man in der Färberei als Beitzmittel gebraucht, dieses Salz von der Natur fertig gebildet enthält. In keinem andern Gewächse fand man bis jetzt Thonerdesalze. Sowohl neutrale als saure weinsaure Alkalien lösen Thonerdehydrat reichlich auf und bilden damit auflösliche basische Doppelsalze.

Citronsaure Thonerde ist im Wasser unauflöslich, löst sich aber in überschüssiger Säure.

Apfelsaure Thonerde löst sich im Wasser auf, ist gummiartig und wird weder durch Kali noch Ammoniak gefällt.

Benzoësaure Thonerde krystallisirt schwer, und reagirt sauer. Sie löst sich leicht im Wasser, schmeckt scharf und zusammenziehend. Das neutrale Salz ist schwerlöslich.

Galläpfelsaure Thonerde bekommt man mit einem starken Ueberschusse an Säure in krystallinischer Form, wenn ein Galläpfelaufguß mit einer größeren Menge frischgefällter Thonerde aufgeköcht, durchgeseiht, und dann bis zum Anschiefen langsam abgedunstet wird. Sie wird von Alkohol aufgelöst.

Schleimsaure Thonerde ist im Wasser nicht löslich.

Bernsteinsaure Thonerde ist im Wasser wenig löslich. Mit einem Ueberschuß an Säure läßt sie sich krystallisiren.

Ameisensaure Thonerde ist zerfließend und gummiartig.

Honigsteinsaure Thonerde kommt als seltenes Mineral zu Artern in Thüringen in gelben, durchsichtigen Octaëdern krystallisirt vor und wird Honigstein genannt. Sie enthält 44 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal der der Thonerde ist. Sie ist im Wasser unauflöslich, wird aber durch Kochen damit theilweise in ein basisches und ein saures, sich auflösendes Salz zersetzt.

Selensaure Thonerde. *a)* Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn Chloraluminium, das durch Abdampfung alle überschüssige Säure verloren hat, im Wasser aufgelöst und mit selensaurem Ammoniak gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure. *b)* Zweifach selensaure Thonerde wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farblosen, wasserklaren Masse ein.

Arseniksaure Thonerde ist unauflöslich, löst sich aber in einem Ueberschuß von Säure zu einem nicht krystallisirenden, leicht auflöselichen, sauren Salze auf.

Chromsaure, molybdänsaure, wolframsaure, antimonsaure, tellursaure und tantalsaure Thonerde, sind alle im Wasser unauflöslich.

B. Haloïdsalze von Aluminium.

Chloraluminium (Salzsaure Thonerde) krystallisirt schwierig. Es bildet gewöhnlich eine Salzmasse, die an der Luft schnell wieder feucht wird. Es röthet stets das Lackmuspapier, wird von 2 Theilen Alkohol aufgelöst und im Feuer zerstört. Wird eine wässrige Auflösung davon mit Ammoniak versetzt, ohne dafs der ganze Aluminiumgehalt ausgefällt wird, so entsteht ein unauflösliches basisches Salz. Wenn es auf dem Filter gewaschen wird, nimmt es nach und nach Halbdurchsichtigkeit an, löst sich ein wenig in dem Wasser auf und verstopft endlich ganz die Poren des Papiers. Es wird von noch mehr Ammoniak vollständig zerlegt und hinterlässt Hydrat.

Jodaluminium ist nicht untersucht.

Fluoraluminium wird nur durch Auflösung von reinem Thonerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Es ist im Wasser leicht auflöslich. Es bildet nach dem Abdampfen einen klaren Syrup, ohne alle Zeichen von Krystallisation, der nach dem völligen Austrocknen eine durchscheinende, gelbliche, gesprungene Masse, vollkommen ähnlich dem *Gummi arabicum*, darstellt, die sich völlig vom Gefäfse ablöst. In diesem Zustande ist sie geschmacklos und scheint im Wasser unauflöslich zu sein, nach einer Weile aber löst sie sich darin ohne Rückstand auf. Ihre Auflösung kann nicht in Glasgefäfsen, die sie angreift, aufbewahrt werden. Wird sie nach dem Trocknen geglüht, so giebt sie etwas Fluorwasserstoffsäure und hinterlässt ein basisches Salz, das durch fortgesetztes Glühen nicht weiter zersetzt wird. Dieses basische Salz bildet sich auch durch Digestion des neutralen Salzes mit Thonerdehydrat, welches dabei gelatinös, halb durchscheinend und nach dem Eintrocknen gelblich und gummiartig wird.

Fluoraluminium-Kalium (flufssaures Thonkali) scheint in mehreren Verhältnissen existiren zu können, von welchen zwei bestimmt bekannt sind. a) Tropft man

in eine Auflösung von Fluorkalium eine Auflösung von Fluoraluminium, mit der Vorsicht, daß ein Ueberschuß von Fluorkalium in der Flüssigkeit bleibt, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen weiß und pulverförmig wird. Er enthält die beiden Metalle in einem solchen Verhältnisse verbunden, daß sie eine gleiche Menge Fluor aufnehmen.

b) Tropft man, umgekehrt, Fluorkalium in eine Auflösung von Fluoraluminium, mit der Vorsicht, daß letzteres vorherrschend bleibt, so erhält man einen, dem Ansehen nach, dem vorhergehenden ähnlichen Niederschlag, welcher sich aber in der Zusammensetzung von demselben so unterscheidet, daß das Fluoraluminium $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Fluor wie das Fluorkalium enthält. Diese Doppelsalze werden in der Glühbitze zersetzt. — Digerirt man eine verdünnte Auflösung von saurem Fluorkalium mit Thonerdehydrat, so wird dieses zuerst aufgelöst und man erhält eine, wie ein Thonerdesalz schmeckende, Auflösung. Setzt man noch mehr Hydrat zu, so wird zuerst das letztere Doppelsalz ausgefällt, und es bleibt neutrales Fluorkalium in der Auflösung; aber wenn auch das letztere mit dem Niederschlage gekocht wird, so entsteht das erste, und war das Thonerdehydrat im Ueberschuß, so bildet es bei der Concentration der Flüssigkeit ein basisches Doppelsalz mit einer solchen Energie, daß die Flüssigkeit freies Kali enthält und einen kaustischen Geschmack bekommt. Diese starke Verwandtschaft des Radikals der Thonerde zu Fluor und Kalium, ist der Aufmerksamkeit des practischen Chemikers werth, weil bei der Analyse eines Minerals, welches Thonerde und Fluor enthält, und wobei während der Analyse Kali angewendet wurde, dieses Doppelsalz sich immer mit der Thonerde niederschlägt, deren Menge dann unrichtig ausfällt, nicht allein durch Fluor, sondern auch durch Kalium. Wenn man diesen Umstand vermuthet, so löst man die geglähte Thonerde in mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, und kocht das Gemische, bis daß es von der Schwefelsäure vollkommen zersetzt ist, worauf man es im

Wasser auflöst und mit Ammoniak fällt. — Tropft man Fluorkalium in eine Auflösung von Alaun, so entsteht ein schnell vorübergehender Niederschlag, der erst bei einem Ueberschusse des Kalisalzes beständig wird. Dagegen fällt das Doppelsalz nieder, ohne wieder aufgelöst zu werden, wenn Alaunauflösung in Fluorkalium getropft wird.

Fluornatrium - Aluminium bietet vollkommen analoge Verhältnisse dar, es ist aber mehr bestimmt unauflöslich, so daß, wenn man Thonerdehydrat zu in Wasser gelöstem, saurem Fluornatrium in kleinen Portionen tropft, das Doppelsalz gelatinös niederfällt und die Flüssigkeit dann nichts Anderes als eine Spur davon aufgelöst enthält. Digerirt man Thonerdehydrat und neutrales Fluornatrium zusammen, so wird dieses weit leichter als das Kali kausticirt. — Fluornatrium-Aluminium kommt im Mineralreich vor; es ist bei Arksut auf Grönland als weißse, krystallinische Masse gefunden worden, und hat den Namen Kryolith erhalten; das Fluor ist darin zwischen Natrium und Aluminium gleich vertheilt.

Fluorlithium-Aluminium giebt ebenfalls eine im Wasser unauflösliche Verbindung.

Fluorammonium-Aluminium wird durch Digestion von Thonerdehydrat mit Fluorammonium erhalten. Es wird Ammoniak entwickelt, und man erhält eine halbdurchscheinende Masse, wie Kieselsäure, welche nach dem Trocknen weiß, pulverförmig wird. Sie ist in dem Ueberschusse von keinem ihrer Bestandtheile auflöslich, sie ist aber in nicht unbedeutendem Grade im Wasser auflöslich, so daß sie nach langem Waschen vollkommen aufgelöst wird. Das Waschwasser trübt sich dann, so wie es in die zuerst durchgelaufene Flüssigkeit kommt. Die wäßrige Auflösung dieses Salzes wird durch Ammoniak gefällt. Wird das trockne Salz in einem Destillationsgefäße von Platin erhitzt, so geht zuerst etwas freies Ammoniak über, dann kommt saures Fluorammonium, und in der Retorte bleibt endlich basisches Fluoraluminium zurück, welches sich nicht weiter verändert.

Borfluoraluminium ist mit Hülfe von überschüssi-

ger Säure im Wasser auflöslich, und wird durch Abdampfung der Flüssigkeit in Krystallen erhalten. Wird eine Auflösung von Borfluornatrium mit Chloraluminium vermischt, so entsteht ein Niederschlag, während die Flüssigkeit freie Säure bekommt, die einen Theil des Salzes aufgelöst erhält. Der Niederschlag schmilzt im Glühen, giebt liquide Fluorborsäure und hinterläßt borsaure Thonerde.

Kieselfluoraluminium ist im Wasser leicht auflöslich. Abgedampft giebt es eine klare, farblose Gallert, welche bei dem Eintrocknen springt und gelblich wird, aber dabei durchscheinend bleibt. Es löst sich wieder langsam, aber vollkommen im Wasser auf.

Im Mineralreich kommt ein krystallisirtes Mineral vor, welches man Topas nennt, und welches wegen seiner Härte, Durchsichtigkeit und seines Glanzes zu den kostbareren Edelsteinen gerechnet wird. Es besteht aus basischem Fluoraluminium, verbunden mit kieselsaurer Thonerde. In einem anderen Mineral, welches man Pyknit nennt, ist eine Verbindung von neutralem Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde enthalten. In beiden enthält in dem kieselsauren Salze die Säure eben so viel Sauerstoff wie die Base, und das Aluminium in dem kieselsauren Salze beträgt im Topase $1\frac{1}{2}$ und im Pyknit 3 Mal soviel wie das Aluminium im Fluorsalze.

Cyanaluminium scheint nicht zu bestehen, denn Cyanwasserstoffsäure löst nicht Thonerdehydrat auf, und auch durch doppelte Zersetzung hat auf nassem Wege keine Verbindung hervorgebracht werden können.

Schwefelcyanaluminium wird durch Auflösung von Thonerdehydrat in Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten. Es schießt in octaëdrischen, in der Luft beständigen Krystallen an.

C. Schwefelsalze von Aluminium.

Obgleich noch kein Schwefelaluminium in isolirter Gestalt dargestellt werden konnte, so scheinen doch, der

Analogie mit Beryllium und Yttrium nach zu schließen, einige Schwefelsalze mit diesem Radikale, wenigstens in aufgelöster Gestalt bestehen zu müssen. Es ist indessen sehr schwer, mit Sicherheit die Fälle zu unterscheiden, wo keine Zersetzung bei Vermischung eines Kalium-Schwefelsalzes mit einem aufgelösten Thonerdesalze statt findet, und wo, nach vor sich gegangener Zersetzung, das Aluminiumsalz in der Auflösung bleibt. So oft ein Schwefelsalz in einer Thonerde-Auflösung einen Niederschlag bewirkt, ist derselbe gewöhnlich nur ein Gemenge von gefällter Thonerde mit dem elektronegativen Schwefelmalle, welches man daraus sieht, daß die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas annimmt, welches durch Oxydation der zugesetzten Schwefelbasis auf Kosten des Wassers entstanden ist. Eine fernere Probe, daß der so erhaltene Niederschlag nur eingemengtes Thonerdehydrat (oder ein basisches Thonerdesalz) enthält, ist, daß Säuren die Erde aus dem Schwefelmalle ohne alle Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ausziehen. Wir haben demnach noch keine positiven Resultate, welche mit Sicherheit darthun, daß ein Schwefelaluminium-Salz existirt.

X. Salze von Beryllium.

A. Sauerstoffsalze von Beryllium.

Die Salze der Beryllerde zeichnen sich durch einen zusammenziehenden, süßen Geschmack aus. Sie werden von den Alkalien gefällt, aber der Niederschlag wird von einem Ueberschuß sowohl von kaustischem Kali und Natron, als auch von den kohlensauren Alkalien aufgelöst; die letzteren lösen jedoch weit weniger von der Erde auf. Sie werden nicht von Cyaneisenkalium, wohl aber von wasserstoffschwelligem Schwefelkalium, mit Entwicke-

lung von Schwefelwasserstoffgas, gefällt. Ein charakteristisches Kennzeichen für ein Beryllerdesalz ist, daß wenn eine warme Auflösung davon mit einer ebenfalls warmen Auflösung von Fluorkalium vermischt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, und dieß Gemische dann erkalten gelassen wird, dabei ein schwerlösliches Doppelsalz in kleinen, schuppigen Krystallen anschießt.

Schwefelsaure Beryllerde. Die Schwefelsäure kann mit der Beryllerde in verschiedenen Mengen vereinigt werden; löst man die Beryllerde in einem Ueberschusse von Säure auf, dunstet sie dann soweit ab, daß die überschüssige Säure sich zu verflüchtigen anfängt, und digerirt man das Ganze mit Alkohol, so nimmt dieser die freie Säure auf und läßt saure (zweifach) schwefelsaure Beryllerde zurück, welche krystallisirt erhalten werden kann. Wenn eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit frisch gefällter, reiner kohlenaurer Beryllerde digerirt wird, so entweicht das kohlenaurer Gas, und die Flüssigkeit enthält ein basisches Salz, welches man filtriren muß, ohne daß man es verdünnt. Dieses Salz trocknet zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse ein, welche noch heiß weich ist, und erhärtet während des Erkalten. Sie schwillt auf, wenn sie erhitzt wird, wie Alaun. Wird die Auflösung dieses Salzes, ehe sie eintrocknet, mit Wasser gemischt, so entsteht eine Zersetzung; in der Flüssigkeit löst sich neutrale schwefelsaure Beryllerde auf, und es schlägt sich ein Salz nieder, welches einen noch stärkern Ueberschuß an Basis enthält.

In dem zuletzt genannten Salze hält die Säure und Erde eine gleiche Menge Sauerstoff, in dem andern basischen enthält die Säure 2, in dem neutralen 3 und in dem sauern 6 Mal soviel Sauerstoff als die Beryllerde.

Salpetersaure Beryllerde krystallisirt schwer, zerfällt in starker und anhaltender Wärme zu Pulver, wird aber an der Luft wieder feucht. Im Alkohol ist sie auflöslich, und bei der Abdunstung hat sie große Neigung, die Säure fahren zu lassen und dann basisch zu werden.

Phosphorsaure Beryllerde ist unauflöslich, und

giebt einen schleimigen Niederschlag. In einem Ueberschuß von Säure ist sie lösbar. Sie schmilzt bei dem Glühen zu einem klaren Glas.

Kohlensaure Beryllerde ist ein flockiger, voluminöser Niederschlag. So wie man dieselbe nach dem Auflösen in kohlensaurem Ammoniak und Ausfällung des Salzes durch Kochen erhält, ist sie körnig, und fällt leicht zu Boden. Nach dem Trocknen ist sie leicht, fein und zart anzufühlen. Die kohlensaure Erde wird von kohlensaurem Alkali leichter als das Hydrat aufgelöst. Enthält die Flüssigkeit, woraus sie durch Kochen gefällt wird, ein Ammoniaksalz, so wird dieses allmählich von der kohlensauren Beryllerde zersetzt, während sich diese, unter Austreibung des Ammoniaks, auflöst.

Oxalsäure Beryllerde ist im Wasser auflöslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse von einem süßeren Geschmack ein, als irgend ein anderes Beryllerdesalz besitzt.

Kieselsäure Beryllerde ist für sich unbekannt, aber sie bildet mit kieselsaurer Thonerde zwei im Mineralreiche vorkommende Doppelsalze, in welchen der Sauerstoff der Beryllerde sich zu dem der Thonerde wie 1:2 verhält. a) Smaragd oder Beryll, ein hartes, in sechsseitigen Prismen angeschossenes Mineral, worin die Kieselsäure des Beryllerdesalzes 4, und die des Thonerdesalzes 2 Mal den Sauerstoff der Base enthält. Wenn es durch einen Gehalt an Chromoxydul grün gefärbt ist, bildet es den eigentlichen Smaragd, und wenn es farblos und klar ist, den Aquamarin; beide werden zu den Edelsteinen gerechnet. b) Euklas, ebenfalls krystallisirt, ist hart und leicht nach den natürlichen Durchgängen zu spalten. Die Kieselsäure enthält im Beryllerdesalz 2 Mal so viel, und im Thonerdesalz eben so viel Sauerstoff wie die Base.

Thon-Beryllerde kommt im Mineralreich krystallisirt vor, unter dem Namen Cymophan oder Chrysoberyll, und bildet einen der schönsten Edelsteine. Die Thonerde enthält darin, gleich wie in den übrigen

natürlich vorkommenden Verbindungen, worin sie der elektronegative oder der die Säure vorstellende Bestandtheil ist, 6 Mal den Sauerstoff der Base. Aber das Mineral enthält zugleich in abweichenden Verhältnissen etwas Titansäure, Kieselsäure und Eisenoxydul. Es ist von allen bekannten oxydirten Körpern der schwerschmelzbarste.

Essigsäure Beryllerde ist im Wasser leicht auflöslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Weinsaure Beryllerde ist leicht auflöslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Citronsaure Beryllerde trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Bernsteinsaure Beryllerde ist ein schwer auflöslicher Niederschlag.

Galläpfelsäure Beryllerde ist nur in sofern bekannt, als neutrale Beryllerdesalze durch Galläpfelinfusion gefällt werden.

Selensaure Beryllerde. *a*) Neutrale ist ein weißes, unauflösliches Pulver. *b*) Die zweifach selensaure Beryllerde ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

Arseniksaure Beryllerde ist unauflöslich; löst sich aber zu einer nicht krystallisirenden Verbindung in überschüssiger Säure auf.

Chromsaure Beryllerde ist unauflöslich und gelb. Mit Ueberschuß von Säure giebt sie eine gelbe Auflösung, die zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, und die man nicht krystallisirt erhalten kann. Mit Schwefelsäure gemischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben.

B. Haloïdsalze von Beryllium.

Chlorberyllium (salzsaure Beryllerde). *a*) Saure schießt leicht in Krystallen an, welche an der Luft nicht feucht werden und sich leicht im Wasser und Alkohol auflösen. *b*) Neutrale bildet sich durch Auflösung und

Abdampfung des sauren Salzes, wobei die Säure verfliegt und das Salz bei gelinder Wärme zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. c) Basisches, d. i. verbunden mit Beryllerdehydrat, wird erhalten durch Kochen des neutralen Salzes für sich oder mit dem Hydrate der Erde, oder durch Zusatz von Ammoniak zu einer kalten Auflösung, woraus man nicht den ganzen Gehalt von Beryllium ausfällt. Es ist eine weiße, unauflösliche, voluminöse Materie.

Fluorberyllium (flußsaure Beryllerde), erhalten durch Auflösung von Beryllerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure, ist in allen Verhältnissen im Wasser löslich, und trocknet zu einer farblosen, vollkommen durchsichtigen Masse ein, welche sich bei $+60^{\circ}$ klar erhält, bei $+100^{\circ}$ aber Krystallwasser verliert und milchweiß wird. Bei einer noch höheren Temperatur bläht es sich auf und schmilzt halb wie Alaun. Im Glühen entweicht ein Theil der Säure, wenn nicht zuvor das Wasser vollkommen ausgetrieben war. Das geglühte Salz löst sich wieder ohne Rückstand im Wasser auf, und die Auflösung schmeckt weniger süß als die Beryllerdesalze im Allgemeinen.

Fluorberyllium-Kalium (flußsaurer Beryllerde-Kali) fällt bei dem Vermischen beider Salze in kleinen Schuppen nieder. Dieses Salz ist in kochendem Wasser weit mehr auflöslich als in kaltem, und schießt bei dem Erkalten der Auflösung in größeren, schuppigen Krystallen an. — Es ist wahrscheinlich, daß die anderen Alkalien ebenfalls Doppelsalze mit dem Fluorberyllium geben, aber untersucht ist es nicht.

Kieselfluorberyllium (flußsaure Kieselberyllerde) ist im Wasser leicht auflöslich und giebt einen klaren, farblosen Syrup, von zusammenziehendem, durchaus nicht süßem Geschmack. Bei dem Eintrocknen wird es weiß, und wenn die Auflösung Säure im Ueberschuß enthielt, so löst es sich dabei vom Gefäße ab. Das neutrale Salz setzt sich fest daran; aber in beiden Fällen löst es sich ohne Rückstand im Wasser. Wird es durch starkes Erhitzen zersetzt, so bläht es sich, wie Alaun, etwas auf.

Cyanberyllium ist ganz unbekannt.
Schwefelcyanberyllium desgleichen.

C. Schwefelsalze von Beryllium.

Schwefelberyllium hat zwar noch nicht in isolirter Form dargestellt werden können, und es würde eben so unsicher sein als bei dem Aluminium, ob diese Klasse von Salzen existirt oder nicht, wenn es nicht der Fall wäre, daß das Hydrat der Beryllerde, mit elektronegativen Schwefelmetallen und Wasser digerirt, Auflösungen des Schwefelmetalles im Wasser gegeben hätte, welche sich vollkommen wie Schwefelsalze verhalten. Die Schwefelberyllium-Salze sind, so weit sie bis jetzt untersucht sind, im Wasser auflöslich, weshalb folglich die Beryll-erdesalze selten von alkalischen Schwefelsalzen gefällt werden, wie z. B. Chlorberyllium nicht von kohlenstoffigem Schwefelkalium gefällt wird.

Arsenikschwefliges Schwefelberyllium ist im Wasser auflöslich. Neutrale Salze dieser Erde werden weder von neutralen, noch basischen arsenikschwefligen Salzen gefällt, und ihr Hydrat, mit Arsenikschwefel digerirt, löst davon eine Portion auf, so daß die Auflösung gelblich wird und durch Säuren Arsenikschwefel fallen läßt. Die aufgelöste Menge ist indessen nicht groß, aber mehr als hinreichend, um außer Zweifel zu setzen, daß das Hydrat und der Arsenikschwefel zu ihrer gegenseitigen Auflösung beitragen.

Arsenichtschwefliges Schwefelberyllium giebt einen hellgelben Niederschlag, ohne Geruch von Schwefelwasserstoffgas. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb, zum Beweise der Auflöslichkeit des Niederschlags darin. Er behält bei dem Trocknen seine Farbe. Mit Säuren giebt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Kaustisches Ammoniak löst den Arsenichtschwefel mit Hinterlassung der wieder erzeugten Erde auf.

Molybdänschwefliges Schwefelberyllium ist

im Wasser mit rother Farbe auflöslich, wird aber langsam zersetzt, so daß, obgleich nach 12 Stunden der Molybdänschwefel herausfällt, die Flüssigkeit doch nicht farblos wird.

Molybdänüberschwefliges Schwefelberyllium wird als ein rothes Pulver niedergeschlagen.

XI. Salze von Yttrium.

A. Sauerstoffsalze von Yttrium.

Die Salze der Yttererde zeichnen sich, wie die der Beryllerde, durch einen zuckersüßen und zusammenziehenden Geschmack aus. Sie sind specifisch schwerer als die Salze der übrigen Erden. Einige der krystallisirten haben einen Stich in's Amethystrothe, von dem man jedoch mit Grund annehmen kann, daß er von verunreinigendem Mangan herrühre. Von Cyaneisenkalium werden sie mit weißer Farbe gefällt. Eben so von kaustischem Kali, und ohne daß sich der Niederschlag in einem Ueberschuß davon auflöst. Kohlensaures Alkali, in großem Ueberschuß zugesetzt, löst von der gefällten Erde auf, aber nur eine geringe Menge, in Vergleich mit der des Auflösungsmittels. Ihr am meisten positiver Charakter ist, außer dem Geschmack, mit Schwefelsäure ein Salz zu geben, welches leicht mit den sogleich anzuführenden Kennzeichen anschießt.

Schwefelsaure Yttererde krystallisirt leicht. Die Krystalle sind schwach rosenfarben, verwittern bei $+40^{\circ}$ und werden milchweiß, aber mit Beibehaltung ihrer Form. Im Wasser nehmen sie nicht wieder ihre Durchsichtigkeit an. Dieses Salz ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, womit es sich selbst in warmen Wasser auflöst, so daß es anfangs aussieht, als wäre es ganz unauflöslich; nach und nach aber löst es sich vollkommen auf. Die gesät-

tigte Flüssigkeit enthält dann $\frac{1}{43}$ bis $\frac{1}{30}$ ihres Gewichts Salz. Ueberschuß an Säure macht dasselbe weniger leicht auflöslich im Wasser und befördert seine Krystallisation. Im Glühen verliert das Salz $\frac{2}{3}$ seiner Säure und wird basisch. In sehr strenger und anhaltender Hitze kann die Säure vollkommen ausgetrieben werden. Das basische Salz wird auch erhalten durch Fällung mit Ammoniak im Ueberschuß, welches nicht mehr als $\frac{2}{3}$ der Säure ausziehen vermag.

Schwefelsaure Kali-Yttererde ist eben so schwer auflöslich, wie das einfache Salz, und setzt sich bei dem Abdampfen als weiße, unregelmäßige Salzkruste ab.

Salpetersaure Yttererde ist ein zerfließendes Salz, das mit der Zeit in großen, farblosen Krystallen erhalten werden kann, wenn seine concentrirte Auflösung stehen gelassen wird. In der Wärme trocknet es zu einer gummiartigen Masse ein.

Phosphorsaure Yttererde. *a)* Neutrale ist unauflöslich und schmilzt nicht vor dem Löthrohr. *b)* Zwei Drittel phosphorsaure Yttererde wird durch Fällung der Erde mit Ammoniak aus einer sauren, Phosphorsäure haltenden Flüssigkeit erhalten. Sie fällt sogar durch Kochen aus einer gesättigten Auflösung des neutralen Salzes in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure nieder. Der Niederschlag ist gelatinös und halb durchscheinend. Wird er in einer dieser Säuren aufgelöst und abgedampft, so erhält man auf dem Glase einen emailweißen Rückstand, der nun im Wasser unauflöslich ist. Wird er in überschüssiger Schwefelsäure aufgelöst und abgedampft, so krystallisirt das Salz. Die saure, concentrirte Mutterlauge enthält keine Erde mehr aufgelöst, und die Krystalle lösen sich theilweise im Wasser auf, mit Hinterlassung eines Skeletts, welches die Form der Krystalle hat und neutrale phosphorsaure Yttererde ist. Wird das basische Salz nach dem Auswaschen in der Luft allmählich eintrocknen gelassen, so zieht es Kohlensäure an, wird neutral und löst sich dann mit Aufbrausen in Säuren auf. Nach strengem Glühen ist es in Säuren sehr schwer auflöslich.

Es ist als Mineral bei Lindesnefs in Norwegen krystallisirt gefunden worden, und ist in diesem Zustande in Säuren ganz unauflöslich. — Durch diese eigenthümlichen Verhältnisse wurde ich eine Zeit lang verleitet, dieses Salz für eine besondere Erde (Thorerde) zu halten, bis ich, bei einer erneuerten Untersuchung, die Phosphorsäure darin fand.

Kohlensaure Yttererde ist ein flockiger, leichter Niederschlag. Sie löst sich etwas in kohlensaurem Wasser und in kohlensauen Alkalien auf. Sie zersetzt die Ammoniaksalze und löst sich nach und nach auf.

Kohlensaure Ammoniak-Yttererde. Uebergießt man kohlensaure Yttererde mit kohlensaurem Ammoniak, so wird ein großer Theil der Erde aufgelöst; läßt man aber die Auflösung 24 Stunden lang stehen, so setzt sich das Aufgelöste wieder in kleinen Krystallen ab, und oft auch wird das unaufgelöst Gebliebene krystallinisch und bildet dieses Doppelsalz, das sich dann im Mindesten nicht mehr im kohlensauen Ammoniak auflöst. Im Kochen wird es zersetzt und hinterläßt kohlensaure Yttererde.

Oxalsaure Yttererde ist im Wasser unauflöslich.

Oxalsaure Kali-Yttererde ist ein unauflöslicher Niederschlag. Nach dem Glühen hinterläßt sie ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Yttererde.

Borsäure Yttererde ist unauflöslich und fällt als ein weißes Pulver nieder.

Kieselsäure Yttererde findet sich, mit kieselsaurem Ceroxydul und Eisenoxydul gemengt, im Gadolinit und Orthit, zweien schwarzen, glänzenden Mineralien, von welchen das erstere sehr selten und das letztere nur sparsam im scandinavischen Granit vorkommt.

Essigsäure Yttererde schießt in rosenfarbigem, in der Luft unveränderlichen Krystallen an.

Weinsäure Yttererde ist im Wasser schwer auflöslich und auflöslich in Alkali.

Citronensäure Yttererde ist unauflöslich.

Bernsteinsäure Yttererde ist sehr schwer auflöslich.

löslich. Sie wird aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen. Aus den mehr verdünnten setzt sie sich bei dem Abdampfen in cubischen Krystallen ab.

Benzoësaure Yttererde ist ein unauflöslicher, voluminöser Niederschlag.

Selensaure Yttererde bildet einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weisses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser, und dann die Säure abgiebt.

Arseniksaure Yttererde ist unauflöslich. Ammoniak verwandelt dieselbe in ein basisches Salz.

Chromsaure Yttererde ist leicht auflöslich und schiefst in kleinen, gelben, prismatischen Krystallen an.

Molybdänsaure und wolframsaure Yttererde sind beide unauflöslich.

Tantalsaure Yttererde kommt, als grosse mineralogische Seltenheit, bei Ytterby und in der Nähe von Fahlun vor. Sie wird Yttrotantal genannt und bildet zwei Drittel tantalsaure Doppelsalze von Yttererde und Eisenoxydul.

B. Haloïdsalze von Yttrium.

Chloryttrium (salzsaure Yttererde) ist ein im Wasser leichtlösliches, zerfließliches Salz, welches, eingetrocknet, gummiartig ist.

Fluoryttrium (flusssäure Yttererde) ist unauflöslich, selbst in einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure. Es schmeckt zusammenziehend, röthet das Lackmuspapier, verliert im Glühen Wasser, wird übrigens aber nicht zersetzt, und reagirt und schmeckt dann nicht mehr. Es kommt, gemengt mit Fluorcerium und Fluorcalcium, im Mineralreich vor; ist jedoch nur in der Nähe von Fahlun gefunden worden.

Borfluoryttrium (flusssäure Boryttererde) ist nur in einem Ueberschuss von Säure löslich, bei deren Verdampfung es krystallisirt erhalten wird.

Kieselfluoryttrium (flußsaure Kieselyttererde) ist unauflöslich. Es löst sich in einem Ueberschuß von Säure auf, bleibt aber nach Verdampfung desselben als unauflösliches Pulver zurück.

Cyan- und Schwefelcyan-Yttrium sind beide unbekannt.

C. Schwefelsalze von Yttrium.

Schwefelyttrium scheint, gerade wie Schwefelberyllium, im Wasser auflösliche Salze mit dem elektronegativen Schwefelmetallen zu geben. Essigsäure Yttererde wird nicht von kohlenstoffigem Schwefelkalium getrübt.

Arsenikschwefliges Schwefelyttrium ist im Wasser auflöslich, und kann durch Digestion von Yttererdehydrat mit Arsenikschwefel, so wie es bei dem Berylliumsalz angeführt ist, erhalten werden.

Arsenichschwefliges Schwefelyttrium verhält sich völlig so, wie bei dem Berylliumsalz erwähnt wurde.

Molybdänschwefliges Schwefelyttrium scheint im Wasser auflöslich zu sein, denn eine Auflösung von essigsaurer Yttererde wird nicht von molybdänschwefligem Schwefelkalium gefällt. Nach zwölf Stunden scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der indess nur Molybdänschwefel ist und mit Säuren kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die Flüssigkeit verliert durch diesen Niederschlag ihre Farbe.

Molybdänüberschwefliges Schwefelyttrium wird in Gestalt eines rothen Pulvers gefällt.

XII. Salze von Zirconium.

A. Sauerstoffsalze von Zirconium.

Die Zirconerde-Salze haben einen rein zusammenziehenden Geschmack. Sie werden von schwefelsaurem Kali

gefällt, welches sich, um sauer zu werden, eines Theiles ihrer Säure bemächtigt. Sie werden von kaustischem Kali gefällt, aber ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst das Niedergeschlagene nicht auf. Sie werden weder von Cyanquecksilber, noch Cyaneisenkalium gefällt. Wasserstoffschwefliges Schwefelkalium fällt das Hydrat der Erde und entwickelt Schwefelwasserstoffgas. Galläpfelinfusion fällt dieselben mit gelber Farbe.

Schwefelsaure Zirconerde. *a*) Neutrale wird erhalten, wenn Zirconerde (selbst die geglühte) als feines Pulver mit Schwefelsäure digerirt wird, die mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, bis daß endlich der Ueberschufs von Schwefelsäure bei einer, noch nicht zum vollen Glühen reichenden Temperatur verjagt ist. Das Salz löst sich langsam in kaltem, aber sehr schnell in kochendheißem Wasser auf. Abgedampft, giebt es eine gummiartige Masse, welche endlich eintrocknet, weiß und gesprungene wird, aber ohne Zeichen von Krystallisation. Es kann indeß krystallisirt erhalten werden, wenn es mit Schwefelsäure im Ueberschufs vermischt wird, wobei das Salz in dem Grade anschießt, als sich die Säure concentrirt und seine Mutterlauge bildet. Die Krystalle enthalten keinen chemischen Ueberschufs an Säure, und die Säure ist, nach der Krystallisation des Salzes, fast frei von Zirconerde. Die Krystalle können mit Alkohol abgespült werden. Es enthält Krystallwasser, es schmilzt bei dem Erhitzen, bläht sich, wie Alaun, auf, und verträgt anfangendes Glühen, ohne Schwefelsäure zu verlieren. In vollem Glühen wird es zersetzt und hinterläßt reine Zirconerde. Ammoniak fällt aus diesem Salze die Zirconerde, ohne daß Schwefelsäure damit verbunden bleibt, wenn das Alkali im Ueberschufs zugesetzt war. *b*) Halbschwefelsaure Zirconerde bildet sich, wenn eine concentrirte Auflösung des neutralen Salzes im Wasser mit Zirconerdehydrat vermischt wird, so lange als dieses noch aufgelöst wird. Dampft man diese Auflösung zur Trockne ab, so erhält man eine gesprungene, gummiartige Masse, die wieder in einer sehr geringen Menge Wassers auf-

gelöst werden kann; wird die Auflösung aber verdünnt, so schlägt sich ein noch basischeres Salz nieder, und der Niederschlag nimmt mit der Verdünnung zu, bis daß die Flüssigkeit nur neutrales Salz enthält. c) Drittel schwefelsaure Zirconerde bildet sich durch die eben erwähnte Verdünnung. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Weingeist, und dann mit Wasser gefällt wird. Es ist ein weißes, flockiges, im Wasser unauflösliches Pulver. In diesen drei Salzen verhalten sich die Quantitäten der Basis zu der der Säure im neutralen Salze, wie 1, 2 und 3.

Schwefelsaure Kali-Zirconerde. Vermischt man eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, so fällt Zirconerde nieder; setzt man so viel schwefelsaures Kali zu, daß die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der größte Theil der Zirconerde niedergeschlagen, die vollkommen ausgeschieden wird, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Die Ursache dieses Niederschlages rührt her von der Neigung des Kalisalzes sauer zu werden, und von der des Zirconerdesalzes basisch zu werden. Dieser Niederschlag ist zum Theil in reinem Wasser auflöslich, und wird er damit gewaschen, so trübt sich das Waschwasser, wenn es in die vorher durchgelaufene Flüssigkeit kommt. Wird die vermischte Flüssigkeit gekocht, so löst sich etwas vom Niederschlage in der freien Säure auf, und schlägt sich dann bei dem Erkalten wieder nieder; aber der unauflöste Theil hat dabei eine Veränderung erlitten, wodurch er nicht allein im Wasser, sondern auch in Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unauflöslich geworden ist. Er erleidet eine ähnliche Veränderung durch Waschen mit kochendem Wasser. Diese unauflösliche Verbindung ist ein basisches Salz, worin die Säure mit 6 Mal so viel Basis, wie in dem neutralen Salze verbunden ist, und zugleich mit einer so geringen Menge Kali, daß man es für unwesentlich halten könnte, wenn derselbe Niederschlag durch schwefelsaures Natron hervorgebracht würde, was jedoch nicht der Fall ist. Es

wird von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, durch Kochen aber daraus wieder niedergeschlagen, mit Beibehaltung seiner Unauflöslichkeit in Säuren. Um es wieder auflöslich zu erhalten, muß es mit kaustischem Kali oder Natron gekocht oder geschmolzen und hierauf wohl ausgewaschen werden, worauf das Hydrat rein zurück bleibt. Zweifach schwefelsaures Kali löst die Zirconerde im Schmelzen zu einem Doppelsalze auf, welches in geschmolzenem Zustande vollkommen durchsichtig ist. Wasser zieht daraus eben erwähnten schwer auflöslichen basischen Salzes. Bei einem großen Ueberschusse des sauren Salzes löst sich die geschmolzene Salzmasse vollkommen im Wasser auf. — Diese Eigenschaft der Zirconerde, von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden, kann zur Befreiung der Erde von Eisen und andern fremden Körpern benutzt werden.

Schwefelsaure Ammoniak-Zirconerde wird aus einer concentrirten neutralen Auflösung von Zirconerde niedergeschlagen, wenn sie mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt wird. Sie ist der vorhergehenden Verbindung ähnlich, ist aber sowohl in kaltem als in kochendem Wasser, so wie in Säuren auflöslich. Bisweilen will es nicht glücken, dieselbe hervorzubringen, und öfters löst sie sich sogleich wieder in der Flüssigkeit auf.

Salpetersaure Zirconerde ist im Wasser auflöslich und trocknet zu einem Gummi ein, das sich zuletzt in eine gesprungene Masse verwandelt. Sie löst sich wieder vollkommen im Wasser auf, wenn die Hitze nicht $+100^{\circ}$ überstieg, und diese Auflösung kann dann viel Zirconerdehydrat auflösen, womit sie ein im Wasser auflösliches basisches Salz bildet. Auch kann man ganz lange Alkali zusetzen, ehe ein Niederschlag entsteht.

Phosphorsaure Zirconerde ist im Wasser unauflöslich.

Kohlensaure Zirconerde eben so. Sie enthält chemisch gebundenes Wasser.

Oxalsaure Zirconerde ist unauflöslich, selbst in einem Ueberschusse von Oxalsäure. Hierauf gründet sich

Dubois's und Silveira's Methode, die Zirconerde von Eisenoxyd zu reinigen, nämlich durch Kochen mit Oxalsäure, welche das Eisenoxyd auflöst und die oxalsäure Zirconerde zurückläßt.

Borsäure Zirconerde ist unauflöslich.

Kieselsäure Zirconerde kommt im Mineralreich unter dem Namen Zircon vor; wenn sie durchsichtig und tief roth ist, erhält sie den Namen Hyacinth, und gehört dann zu den Edelsteinen. Sie ist immer krystallisirt und sehr hart. Der Hyacinth verliert im Glühen seine Farbe und wird wasserklar. Er ist in Säuren, selbst in Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich, und wird nur durch Glühen mit kaustischem Alkali, und besser mit Natron als mit Kali, zersetzt, weil letzteres, bei Behandlung der Masse mit Säure, ein basisches Doppelsalz bildet, das nachher zur Zersetzung und Auflösung erneutes Glühen erfordert. Im Zircon enthalten Säure und Base gleich viel Sauerstoff. — Kieselsäure Zirconerde kommt außerdem nur noch in einem einzigen Minerale vor, dem Eudialith, worin sie mit kieselsauren Salzen von Natron, Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden ist.

Essigsäure Zirconerde trocknet zu einer pulverförmigen, weißen Substanz ein, die an der Luft zerfließt, und sich sowohl im Wasser als Alkohol leicht auflöst.

Weinsäure Zirconerde ist mit Ueberschuß an Säure leicht im Wasser löslich. Weinsäures Ammoniak trübt neutrale Zirconerdesalze, der Niederschlag wird aber wieder von Alkali aufgelöst, und weinsäure Zirconerde wird weder von kaustischen, noch kohlen-sauren Alkalien gefällt.

Citronensäure Zirconerde ist im Wasser auflöslich.

Benzoësaure und bernsteinsäure Zirconerde sind beide unauflöslich.

Selensäure Zirconerde ist ein weißes, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Arseniksäure Zirconerde ist unauflöslich.

Titansäure Zirconerde kommt in Begleitung der

Zircone bei Fredriksvärn in Norwegen natürlich vor. Sie ist in einem, in schmalen, schwarzen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen krystallisirten Minerale enthalten, welches den Namen Polymignit hat, und bietet, hinsichtlich der Schwierigkeit, die Titansäure von der Zirconerde quantitativ zu trennen, ein Problem für die chemische Analyse dar. Der Polymignit enthält außerdem titansaure Salze von Yttererde, Ceroxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalkerde.

B. Haloïdsalze von Zirconium.

Chlorzirconium (salzsaure Zirconerde) ist im Wasser leicht auflöslich und schießt aus einer sauren Auflösung in nadelförmigen Krystallen an. Die übrigbleibende saure Auflösung enthält wenig Chlorzirconium. Hierauf gründet sich Chevreul's Methode, die Zirconerde von Eisenoxyd zu reinigen, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese Krystalle sind im Wasser und in Alkohol auflöslich. In der Luft verwittern sie, wobei nicht allein Wasser, sondern auch die Hälfte vom Chlor als Chlorwasserstoffsäure weggeht, während sich die Hälfte vom Zirconium oxydirt und ein basisches Salz bildet. Wird eine Auflösung des neutralen Salzes zur Trockne verdampft, so bildet sich eine gelbliche, gummiartige Substanz, während Chlorwasserstoffsäure entweicht. Sie löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf, und ist das basische Salz, das aus Chlorzirconium und Zirconerde in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt ist, daß beide gleich viel Zirconium enthalten. Diese Auflösung fällt die Leimsolution. Wird die Auflösung dieses basischen Salzes eine Stunde lang und darüber gekocht, so scheidet sich ein noch basischeres Salz aus, welches gelatinös, halb durchsichtig und schwer auszuwaschen ist; es trocknet zu einer durchscheinenden, gelblichen, harten, gesprungenen Materie ein.

Fluorzirconium ist im Wasser leicht auflöslich.

Die Fluorwasserstoffsäure nimmt so viel vom Hydrat der Erde auf, bis aller saure Geschmack verschwunden ist, und die Flüssigkeit zusammenziehend schmeckt. In gelinder Wärme abgedampft, giebt die Auflösung ein krystallisirtes Salz, welches sich bei dem Auflösen im Wasser zersetzt, indem sich ein unauflösliches basisches Salz abscheidet und ein Salz mit Ueberschuß an Säure auflöst. Wird diese Auflösung gekocht, so wird ein Theil der Erde gefällt und die Flüssigkeit wird noch saurer.

Fluorzirconkalium bildet, wie das Aluminiumsalz, zwei Verbindungen. *a*) Wird Fluorzirconium in Fluorkalium getropft, und sind die Auflösungen etwas concentrirt, so entsteht die eine, und *b*) wird umgekehrt Fluorkalium in Fluorzirconium getropft, so erhält man die andere. In beiden Fällen muß man vermeiden, die Flüssigkeit völlig auszufällen. Das Fluor ist im Fluorkalium zum Fluor ein Fluorzirconium in der ersteren wie $1:1\frac{1}{2}$, und in der letzteren wie $1:2$. Keine derselben enthält Krystallwasser. Beide sind in kochendem Wasser auflöslich, und krystallisiren bei dem Abdampfen oder Erkalten der Auflösung in kleinen, körnigen Krystallen, die sich nur sehr unbedeutend in kaltem Wasser auflösen. Sie werden nicht im Glühen zersetzt; diese Salze gebraucht man zur Reduction von Zirconium mittelst des Kaliums.

Kieselfluorzirconium ist im Wasser leicht auflöslich, und wird bei dem Abdampfen in weissen, perlmutterglänzenden Krystallen erhalten. Seine Auflösung wird bei dem Kochen unklar, das meiste aber bleibt doch aufgelöst.

Cyan- und Schwefelcyan-Zirconium sind gar nicht untersucht.

C. Schwefelsalze von Zirconium.

Schwefelzirconium giebt meist schwer auflösliche oder unauflösliche Salze. Sie werden nach dem Trocknen nicht von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Arsenikschwefliges Schwefelzirconium wird sowohl durch neutrales als basisches arsenikschwefliges Salz niedergeschlagen. Der Niederschlag erscheint erst nach einigen Augenblicken; nals ist er citrongelb und wird bei dem Trocknen pomeranzengelb, wobei also die Farbe vom Schwefelzirconium vorsticht. Von Säuren wird er nicht im Mindesten verändert, und sie ziehen keine Zirconerde aus. Es ist bekannt, daß auch das Schwefelzirconium nicht von denselben angegriffen wird.

Arsenichtschwefliges Schwefelzirconium bildet einen pomeranzengelben, bei dem Trocknen dunkler werdenden Niederschlag. Die Flüssigkeit, woraus er niedergeschlagen wurde, ist gelb, zum Zeichen, daß er darin auflöslich ist.

Unterarsenichtschwefliges Schwefelzirconium giebt einen dunkelbraunen, durchscheinenden Niederschlag, der langsam niedersinkt.

Ob molybdänschwefliges Schwefelzirconium existire oder nicht, ist nicht ausgemacht. Bei der doppelten Zersetzung entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, zum Zeichen, daß die Erde von der Schwefelbasis in dem zugesetzten Salze nicht reducirt wird.

XIII. Salze von Cerium.

A. Sauerstoffsalze von Cerium.

Wir kommen nun zu einer Klasse von elektropositiven Körpern, welche mehr als eine Salzbasis bilden können. Cerium hat zwei Oxyde, die Salze geben können; wir werden die Salze eines jeden Oxyds besonders betrachten.

Oxydulsalze.

Die allgemeinen Charaktere dieser Salze sind Farblosigkeit, oder bei einigen ein Stich in's Amethystrothe,

ähnlich den Mangansalzen, und ein zuckersüßer Geschmack, der nachher zusammenziehend ist. Sie haben mit den Salzen der Yttererde eine so ausgezeichnete Aehnlichkeit, daß sie, außer ihrer Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali ein schwer auflösliches Salz zu geben, nicht davon unterschieden werden könnten. Von Blutlauge werden sie mit weißer Farbe niedergeschlagen, und verändern sich nicht von Schwefelwasserstoff; aber von wasserstoffschwefligen Salzen werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Im Allgemeinen ist es sehr schwer, die Oxydulsalze vollkommen frei von Oxyd zu erhalten.

Schwefelsaures Ceroxydul wird durch Auflösung von kohlensaurem Ceroxydul in Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Es schießt in kleinen, blaß amethystrothen Krystallen an, die im Wasser schwer auflöslich und dem Yttererdesalz sehr ähnlich sind. In der Destillation giebt es einen Theil seiner Säure ab und hinterläßt ein basisches Salz. In offenem Feuer hinterläßt es ein basisches Oxydsalz. Das basische Salz wird auch auf nassem Wege durch Fällung mit Ammoniak hervorgebracht, welches, selbst im Ueberschusse zugesetzt, dasselbe nicht zersetzt. Sogar kaustisches Kali befreit das Oxydul nicht von aller Schwefelsäure.

Schwefelsaures Kali-Ceroxydul wird erhalten, wenn ein im Wasser aufgelöstes Ceroxydulsalz, das selbst freie Säure enthalten kann, mit schwefelsaurem Kali in fester Form versetzt wird. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Portion vom Salze aufgenommen hat, fängt ein weißer, pulvriger Niederschlag sich zu bilden an, der immer mehr zunimmt. Dieser Niederschlag ist das Doppelsalz. Sobald sich die Flüssigkeit vollkommen mit schwefelsaurem Kali gesättigt hat, ist der ganze Gehalt an Cerium ausgefällt; aber zu diesem Endzwecke muß das schwefelsaure Kali so gestellt sein, daß es über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragt. Das niedergeschlagene Doppelsalz ist keineswegs im Wasser unauflöslich, es ist aber in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich,

mit welcher es gewaschen werden kann. Man kann es dann in kochendem Wasser auflösen, woraus es nachher bei dem Erkalten in kleinen, etwas in's Amethystrothe ziehenden Krystallen anschießt. Im Glühen schmilzt es, wird aber nicht zersetzt. Dieses Salz ist dasjenige von den Sauerstoffsalzen des Ceriums, welches am besten gekannt zu werden verdient, weil man sich desselben bei chemischen Analysen zur Abscheidung der Ceroxyde bedient. Versucht man, aus seiner Auflösung in kochendem Wasser das Ceroydul durch kohlen-saures oder kaustisches Kali rein abzuscheiden, so wird immer ein mit basischem schwefelsauren Salz vermishtes Hydrat des Oxyduls niedergeschlagen; man muß deshalb das Fällungsmittel im Ueberschuß zusetzen und den Niederschlag damit digeriren, das Oxyd dann nach dem Glühen wieder auflösen und auf einen Gehalt an Schwefelsäure prüfen, wenn man ein sicheres Resultat haben will. — Dieses Salz wird von Säuren aufgelöst, welche das Kalisalz in zweifach schwefelsaures Kali verwandeln.

Das Ceroydul giebt keine entsprechende Verbindungen, weder mit schwefelsaurem Natron, noch mit schwefelsaurem Ammoniak, obgleich das letztere Alkali in seinen Verhältnissen gerne die Kalisalze nachahmt.

Unterschwefelsaures Ceroydul krystallisirt, nach Heeren, in dünnen, farblosen, luftbeständigen Prismen.

Schweflichtsaures Ceroydul wird durch Auflösung des kohlen-sauren Oxyduls in schweflichter Säure erhalten. Die Auflösung schießt in blaß amethystfarbenen Nadeln an.

Salpetersaures Ceroydul ist farblos. Es schießt nach dem Abdampfen zur Honig-Consistenz in weißen, tafelförmigen Krystallen an und wird in Alkohol aufgelöst. Im Feuer wird es zerstört und hinterläßt Oxyd.

Phosphorsaures Ceroydul ist ein unauflöslicher, weißer Niederschlag, und wird von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, aber nicht von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst.

Kohlensaures Ceroxydul ist unauflöslich, weiß, pulverförmig und leicht. Es entsteht, bei seiner Fällung mit kohlensauren Alkalien, anfangs keine Gasentwicklung, aber nach einer Weile fängt der Niederschlag an mit einem langsamen Aufbrausen kohlensaures Gas auszustoßen. Es kommt bei Riddarhyttan in kleinen, weißen Krystallen auf Cerit vor. In der Hitze wird es zerlegt, welches aber bei Ausschluss der Luft schwieriger geht.

Oxalsaures Ceroxydul ist ein weißes, unauflösliches Pulver, das sich nicht in einem Ueberschuss von Oxalsäure auflöst. Es enthält Krystallwasser. In der Destillation giebt es ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas, und hinterlässt Ceroxyd-Oxydul, gemengt mit etwas Kohlencorium.

Oxalsaures Ceroxydul-Kali ist ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver, das nach dem Glühen ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Ceroxyd-Oxydul hinterlässt.

Kieselsaures Ceroxydul bildet das Mineral, woraus man gewöhnlich das Ceroxydul gewinnt, und welches den Namen Cerit erhalten hat. Säure und Base enthalten darin gleich viel Sauerstoff. Es kam in einer, nun nicht mehr betriebenen Eisengrube, der Bastnäsgrube, bei Riddarhytta in Westmanland vor, deren Halde größtentheils aus diesem, viel mit anderen fremden Materien gemengten Minerale besteht, worin aber immer das Cerium in solcher Menge enthalten ist, dass es für die Chemiker nie selten werden kann.

Essigsaures Ceroxydul schießt in kleinen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Gruppen an. Es wird in der Luft nicht verändert, ist in einer sehr geringen Quantität in Alkohol auflöslich, schmilzt im Feuer und wird zerstört.

Weinsaures Ceroxydul. Weinsäure fällt das Cerchlorür nicht, aber ihre neutralen Alkali-Salze schlagen das neutrale weinsaure Oxydul mit weißer Farbe nieder. Im Wasser ist es zum Theil auflöslich, aber durch Zusatz überschüssiger Weinsäure wird es nicht auflöslicher. Das weinsaure Salz ist in kaustischen Alkalien, vorzüglich im

Ammoniak, auflöslich, und die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse.

Citronsaures Ceroxydul. Citronsäure fällt die Salze des Ceroxyduls nicht, aber citronsaure Salze scheiden ein unauflösliches, pulverförmiges, citronsaures Ceroxydul daraus ab, welches von überschüssiger Citronsäure aufgelöst wird, und welches nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse giebt, woraus Alkohol die überschüssige Säure auflöst und das neutrale Salz zurückläßt.

Benzoësaures Ceroxydul ist im Wasser auflöslich. Die Auflösung schießt bei dem Abdampfen in kleinen Krystallkörnern an. War die Benzoësäure mit Extraktivstoff verunreinigt, so bekommt man zugleich eine unauflösliche, braune Verbindung dieses Stoffes mit dem benzoësauren Salze.

Galläpfelsaures Ceroxydul. Die Säure fällt aus einer neutralen Auflösung von Cerchlorür nichts, aber wenn man die Mischung mit ein wenig Alkali versetzt, so wird eine chocoladebraune Masse niedergeschlagen, die allmählich dunkler wird, und die von einem Ueberschuß an Alkali mit dunkelbrauner, gegen das Tageslicht in's Grüne spielender Farbe aufgelöst wird.

Bernsteinsaures Ceroxydul ist im Wasser schwer auflöslich. Der zuerst entstehende Niederschlag wird durch Umschütteln wieder aufgelöst; aber nachher bekommt man einen beständigen, weißen Niederschlag. Während des Abdampfens der klaren Auflösung setzt sich das Aufgelöste in Pulverform ab. Freie Bernsteinsäure befördert nicht die Auflöslichkeit dieses Salzes, aber andere stärkere Säuren lösen es leicht auf. Bernsteinsaures Ammoniak zersetzt nicht essigsaures Ceroxydul.

Selensaures Ceroxydul ist ein weißes, unauflösliches Pulver. Das zweifach selensaure Salz ist auflöslich.

Arseniksaures Ceroxydul ist unauflöslich. In einem Ueberschuß von Arseniksäure wird es aufgelöst und das saure Salz trocknet zur durchsichtigen, gallertähnlichen Masse ein.

Chromsaures Ceroxydul ist ein gelbliches, un-

auf lösliches Pulver. Das zweifach chromsaure Salz löst sich leicht auflösen und schießt in kleinen, rothen, durchsichtigen Krystallen langsam an.

Molybdänsaures Ceroydul ist weiß und im Wasser unauflöslich, wird aber von Säuren aufgelöst.

Oxydsalze.

Man erhält diese durch Auflösung des geglüheten Oxyds in Säuren. Sie zeichnen sich durch eine gelbe oder bisweilen orange gelbe Farbe, säuerlich süßen und stark zusammenziehenden Geschmack aus, stoßen im Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor aus, wobei sie zu Oxydulsalzen reducirt werden. Von wasserstoffschwefligen Salzen werden sie mit weißer Farbe niedergeschlagen.

Schwefelsaures Ceroyd kann neutral oder basisch sein. Das neutrale Salz bekommt man, wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung langsam zur Krystallisation abgedampft wird. Die Auflösung sowohl als die Krystalle sind citrongelb. In der Luft gelassen, fätschiren sie langsam und verlieren allmählich ihre Farbe. Wenn schwefelsaures Ceroydul in freier Luft geglüht wird, giebt es ein dunkeltes, ziegelrothes Pulver, welches ein basisches Oxydsalz ist und durch ferneres Glühen nicht zersetzt wird. Digerirt man dieses braune Salz mit kaustischem Ammoniak, so verliert es noch einen Theil Säure und giebt ein hellfleischrothes Pulver, welches noch Schwefelsäure enthält, die von mehr Alkali nicht weggenommen werden kann. Es scheint also, wie die Oxyde einiger anderen Metalle, basische Salze von zwei verschiedenen Graden geben zu können. Das basische Salz wird in Chlorwasserstoffsäure mit goldgelber Farbe aufgelöst, aber es wird von Alkali unverändert niedergeschlagen.

Schwefelsaures Ceroyd-Kali wird auf gleiche Weise wie das Oxydulsalz erhalten, wenn man schwefelsaures Kali in eine Auflösung eines Ceroydsalzes legt. Der Niederschlag ist ein citrongelbes Pulver, dessen Auf-

lösung im Wasser bei dem Abdampfen kleine, dunkelgelbe Krystalle giebt. Auch aus diesem Salze fallen kautische und kohlen saure Alkalien ein basisches Salz, das sich noch schwerer als das Oxydulsalz von seinem Gehalt an Schwefelsäure befreien läßt.

Salpetersaures Ceroxyd giebt nach dem Abdampfen eine rothgelbe, honigähnliche Masse, die deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt, und die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Kohlensaures Ceroxyd ist unauflöslich, schwerer, und hat eine weniger reine weiße Farbe, als das Oxydulsalz. Nach Hisingers Versuchen, enthält es kein Krystallwasser.

Oxalsaures Ceroxyd ist unauflöslich. Es löst sich in kautischem Ammoniak auf; aus der abgedampften Auflösung setzt sich zuerst ein gelbliches Pulver ab, und hierauf schießen citrongelbe Krystalle an.

Selensaures Ceroxyd ist ein gelbes Pulver, dessen Säure bei dem Glühen entweicht. Das zweifach selensaure Salz trocknet zum gelben Firnis ein, der, wenn man ihn erhitzt, Wasser verliert und undurchsichtig, weiß und krystallinisch wird.

B. Haloïdsalze von Cerium.

Chlorcerium. a) Cerchlorür (salzsaures Ceroxydul) ist farblos. Eine Auflösung desselben nimmt in der Luft leicht eine gelbe Farbe an und enthält dann Chlorid. Das Salz krystallisirt schwer und erst bei Honigs-Consistenz der Auflösung. In der Luft wird es schnell feucht. Es wird in Alkohol aufgelöst, und die Auflösung brennt mit einer grünen, funkelnden Flamme. Nach dem Wegbrennen des Alkohols bleibt ein chloridfreies Salz zurück. In einer Retorte erhitzt, giebt dieses Salz erst Krystallwasser, dann einen Theil Chlorwasserstoffsäure mit Chlor gemischt, wenn es Chlorid enthielt, und es bleibt endlich ein weißes, basisches Salz zurück, welches, angefeuchtet, binnen Kurzem in der Luft gelb wird.

b) Cerchlorid (Salzsaures Ceroxyd) bekommt man, wenn das Oxyd in der Kälte von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist rothgelb und giebt, wenn ein Ueberschuß an Chlorwasserstoffsäure da ist, bei der geringsten Erwärmung Chlor, worauf eine goldgelbe Auflösung zurückbleibt, die ein Doppelsalz von Chlorür und Chlorid zu sein scheint.

Fluorcerium. *a*) Cerfluorür (flußsaures Ceroxydul) ist ein unauflösliches, weißes Pulver.

b) Fluorid (flußsaures Ceroxyd) ist ein unauflösliches, gelbes Pulver. Es kommt als Mineral in der Gegend von Fahlun vor, theils angeschossen in gelben, undurchsichtigen, sechsseitigen Prismen, theils als weiße oder rosenfarbene, erdige Masse, theils in Verbindung mit Fluor-yttrium und Fluorcalcium (als Yttrocerit), eine weißgraue, braune oder violette Masse mit krystallinischem Bruche bildend. In allen diesen ist Fluorür mit Fluorid gemengt, aber von letzterem halten sie das Meiste. Das Fluorid kommt daselbst auch, mit Ceroxyd verbunden, als basisches Salz vor. Es ist gelb und krystallinisch, aber äußerst selten.

Cyancerium und Schwefelcyancerium sind beide unbekannt.

C. Schwefelsalze von Cerium.

Cerium giebt mit Schwefel, wie mit Sauerstoff, zwei Salzbasen, von welchen besonders die dem Oxyde entsprechende gerne auflösliche Schwefelsalze giebt.

Kohlenschwefliges Schwefelcerium scheint auflöslich zu sein, denn das Cerchlorür wird nicht von kohlenschwefligen Salzen gefällt. Nach einigen Stunden setzt sich eine weiße, flockige Substanz ab.

Arsenikschwefliges Schwefelcerium bildet, sowohl neutral als basisch, einen blafgelben Niederschlag, der bei dem Trocknen etwas gelber wird. Arsenikschweflicher Cerschwefel ist in geringem Grade im Wasser

Wasser auflöslich, so daß die Auflösung bei großer Verdünnung nicht gefällt wird.

Arsenichtschwefliges Schwefelcerium giebt einen ausgezeichnet schönen, pomeranzengelben Niederschlag, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb. Bei dem Trocknen wird die Farbe noch schöner. Es schmilzt bei dem anfangenden Glühen und wird durchsichtig, giebt dann einen Theil Arsenichtschwefel ab, bleibt aber immer flüssig und behält seine Durchsichtigkeit. Die geschmolzene Masse läßt sich in offener Luft leicht zu einem schwefelsauren Salz rösten.

Molybdänschwefliges Schwefelcerium giebt einen dunklen, fast schwarzgrauen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver bildet. Die Flüssigkeit ist farblos. Molybdänschwefliger Cerschwefel ist im Wasser auflöslich; etwas wird mit brauner Farbe gefällt, aber das meiste bleibt mit tief brandgelber Farbe aufgelöst. Ammoniak schlägt daraus ein basisches Salz als eine braune, schleimige Masse nieder, welche die Poren des Filtrirpapiers verstopft und schwer von der Flüssigkeit zu trennen ist.

Molybdänüberschwefliges Schwefelcerium und Cerschwefel sind beide unauflösliche, rothe Niederschläge.

XIV. Salze von Mangan.

A. Sauerstoffsalze von Mangan.

Oxydulsalze.

Der allgemeine Charakter der Oxydulsalze ist, daß wenigstens ein großer Theil sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die jedoch zuweilen schwach amethystroth ist, in Wasser auflöst. Sie haben einen bitteren und zusammen-

ziehenden Geschmack, werden von kaustischen Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird an der Luft gelblich, braunroth und endlich schwarz. Mit kohlensauen Alkalien geben sie einen weißen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in der Luft einen Stich in's Amethystrothe annimmt. Kaustisches Ammoniak schlägt aus neutralen Oxydulsalzen die Hälfte des Oxyduls nieder, und giebt mit der andern Hälfte ein Doppelsalz, worin das Ammoniak und das Oxydul gleiche Mengen Säure sättigen. War die Auflösung so sauer, daß ein Doppelsalz mit dem zugesetzten Ammoniak gebildet werden konnte, so wird nichts niedergeschlagen, man mag einen noch so großen Ueberschuß von Ammoniak zusetzen. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit wird in der Luft allmählich zerlegt und setzt Oxydhydrat ab. Auflösungen von Manganoxydulsalzen werden weder von Galläpfelinctur, noch von chromsauren Alkalien niedergeschlagen. In den chromsauren Salzen wird jedoch nach einer Weile durch die Reduction der Chromsäure ein brauner Niederschlag gebildet. Weder die elektrische Säule, noch andere Metalle können Mangan metallisch daraus abscheiden. Von wasserstoffschwefligen Salzen werden sie mit ziegelrother, und von Cyaneisenkalium mit weißer, nach und nach röthlich werdender Farbe niedergeschlagen.

Schwefelsaures Manganoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur wenig auf das Manganmetall, aber von verdünnter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst. Die Auflösung hat anfangs ein grünliches Ansehen, welches jedoch bald verschwindet, worauf die stark concentrirte Auflösung eine schwache Rosenfarbe annimmt. Man erhält dieses Salz auch, wenn das kohlensaure Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Unter schnellem Einkochen wird das Salz als ein weißes Pulver niedergeschlagen, aber unter freiwilligem Abdampfen kann man es in regelmässigen, schwach amethystfarbenen Krystallen erhalten. An der Luft werden sie nicht oxydirt, aber sie fatisciren etwas, verlieren in der Wärme leicht

ihr Krystallwasser und können gelinde geglüht werden, ohne etwas von ihrer Säure zu verlieren. In einer stärkeren Hitze wird dieses Salz zersetzt, aber langsam und unvollkommen. Das eigenth. Gewicht des Salzes ist 1,834. Es löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auflösen, aber in Alkohol ist es unauflöslich. Es enthält, nach Mitscherlich, 32 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt zu dem der Basis wie 4:1 ist. Saures schwefelsaures Manganoxydul wird erhalten, wenn man das Salz mit Säure übersättigt. Es krystallisirt nicht, oder wenigstens sehr schwer. Von der Eigenschaft der Schwefelsäure, mit dem Manganoxydul ein saures Salz zu bilden, hängt die von John bemerkte Zersetzung ab, wenn man Chlor durch eine Auflösung des neutralen Salzes strömen läßt. Ein Theil des Oxyduls wird dadurch in Oxyd verwandelt und niedergeschlagen, wobei sich in der Auflösung ein saures Salz bildet, welches außerdem Chlorwasserstoffsäure enthält. Bei gelindem Abdampfen bekommt man zuerst Manganchlorür in Krystallen, und es bleibt dann das saure schwefelsaure Salz, welches nicht krystallisirt, zurück.

Schwefelsaures Manganoxydul-Kali wird erhalten durch Vermischung beider Salze und Abdampfen zur Krystallisation. Die Krystalle sind farblos, ihre Form complicirt, und enthalten eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal der einer jeden der Basen ist.

Schwefelsaures Manganoxydul - Ammoniak wird wie das vorhergehende erhalten, dem es dem Ansehen und der Krystallform nach vollkommen gleicht. Das Krystallwasser enthält 8 Mal den Sauerstoff des Manganoxyduls.

Unterschwefelsaures Manganoxydul wird erhalten, wenn man feingeriebenes Mangansuperoxyd erst durch Behandlung mit Salpetersäure von Oxydhydrat befreit, dann gut auswäscht und mit Wasser mischt, in welches ein Strom von schweflichtsaurem Gas eingeleitet wird. Das Mangansuperoxyd oxydirt dabei doppelt so viel schweflichte Säure, als nöthig war, um mit dem

davon gebildeten Oxydul ein neutrales Salz zu geben, und es entsteht ein neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul. Da das natürliche Superoxyd immer einen Antheil von Oxydhydrat enthält, und dieses Schwefelsäure bildet, so erhält man, wenn dieses nicht vorher abgeschieden wird, immer einen Theil schwefelsaures Manganoxydul mit dem unterschwefelsauren Salze vermischt. Wenn die Auflösung abgedampft wird, bleibt eine deliquescente Salzmasse zurück.

Schweflichtsaures Manganoxydul erhält man, wenn man durch ein Gemenge von kohlensaurem Oxydul und Wasser schweflichtsaures Gas leitet, bis die Kohlensäure verjagt ist. Das neugebildete Salz ist ein weißes, körniges, geschmackloses, im Wasser und Alkohol unauflösliches Pulver, welches in der Luft nicht verändert wird. In einem Ueberschuß von schweflichter Säure ist es auflöslich; es wird im Glühen zersetzt.

Unterschweflichtsaures Manganoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von unterschweflichtsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Manganoxydul niedergeschlagen wird. Im Wasser ist es auflöslich, aber übrigens nicht untersucht.

Phosphorsaures Manganoxydul ist ein im Wasser schwer auflösliches, weißes Pulver, welches sich in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak auflöst, woraus es durch Kochen wieder niedergeschlagen wird. Kaustisches Kali zersetzt es im Kochen, wobei es, durch höhere Oxydation des Oxyduls schwarz wird. Wenn man dieses Salz bei Analysen erhält, so ist es nicht leicht zu erkennen, und wird leicht mit phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Talkerde verwechselt.

Kohlensaures Manganoxydul ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches, wie die kohlen sauren, alkalischen Erden, sich in kohlen säurehaltigem Wasser auflöst und in dieser Form in unseren Mineralwassern nicht selten angetroffen wird. Durch Kochen wird es zersetzt, wenn das Oxydul dabei Gelegenheit findet sich zu oxydiren. Es kommt im Mineralreich, aber niemals rein, son-

dern mehr oder weniger mit kohlenurem Kalk und kohlenurem Eisenoxydul, dessen Krystallform es hat, gemischt vor. Das natürliehe Salz enthält kein Wasser. Seine Anwesenheit in den Spatheisensteinen ist die Ursache, weshalb sie ein stahlartiges Eisen geben.

Oxalsaures Manganoxydul ist ein im Wasser sehr schwerlösliches Salz, das sich in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlägt, und nach dem Trocknen einen Stich in's Rothe zeigt.

Borsaures Manganoxydul ist unauflöslich und schlägt sich in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, wenn man ein Manganoxydulsalz mit einer Auflösung von Borax vermischt. Enthält das Mangansalz Talkerde in einiger Menge, so entsteht kein Niederschlag, und wird das frisch gefällte borsaure Manganoxydul mit einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde vermischt, so wird es wieder aufgelöst.

Kieselsaures Manganoxydul ist in neutralem Zustande unbekannt, kommt aber im Mineralreich basisch vor. *a)* Ein Drittel kieselsaures ist schwarz und wird von den Mineralogen schwarzer Mangankiesel genannt; man hat es bei Klapperud in Dalekarlien gefunden. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoffmenge sowohl derjenigen der Basis als der der Kieselsäure entspricht. Von Säuren wird es leicht aufgelöst. *b)* Das zwei Drittel kieselsaure ist auch ein Mineral, welches selten krystallisirt, sondern gewöhnlich derb vorkommt. Es hat eine schöne Rosenfarbe, und das krystallisirte hat die Durchgänge des Pyroxens. Es wird auf nassem Wege nicht zersetzt und hat von den Mineralogen den Namen rother Mangankiesel bekommen.

Essigsaures Manganoxydul schieft in Tafeln von amethystrother Farbe an, ist in der Luft unveränderlich, löst sich in $3\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auf und ist auch in Alkohol auflöslich.

Weinsaures Manganoxydul ist ein weisses, im Wasser schwer auflösliches Pulver.

Weinsaures Manganoxydul-Kali wird durch

Sättigen von zweifach weinsaurem Kali mit kohlenurem Manganoxydul erhalten. Auch wenn das saure Salz mit Mangansuperoxyd digerirt wird, erhält man eine Manganauflösung; sie ist gefärbt, verliert aber ihre Farbe im Kochen. Das Salz wird weder von kaustischen noch kohlenurem Alkalien gefällt und giebt nach dem Abdampfen eine Salzmasse, die selten in regelmässigen Krystallen erhalten wird, und im Wasser sehr leicht auflöslich ist.

Apfelsaures Manganoxydul bildet ein neutrales, leicht auflösliches, nach dem Abdampfen gummiartiges Salz, und ein saures, im Wasser schwerer auflösliches, welches sich bei Versetzung des neutralen mit einem Ueberschuß von Säure, in Gestalt eines weissen Pulvers, absetzt, welches zu seiner Auflösung 41 Th. kalten Wassers bedarf, und aus einer kochendheiß gesättigten Auflösung in durchsichtigen, rosenrothen Krystallen anschießt. Es schmilzt nicht im Feuer und bläht sich bei dem Zersetzen unbedeutend auf.

Benzoësaures Manganoxydul krystallisirt in dünnen, farblosen Prismen, oder in Blättern, wird an der Luft nicht verändert, löst sich sowohl in Alkohol als im Wasser auf, wozu 20 Th. kaltes und bedeutend weniger kochendes Wasser nöthig sind. Es giebt bei dem Destilliren ein Oel, welches an Farbe, Consistenz und Geruch dem Zimmtöl sehr ähnlich ist. War die Benzoësäure unrein, so bekommt man zuerst ein wenig Blausäure.

Bernsteinsaures Manganoxydul bildet regelmässige Krystalle, die farblos sind, aber in Masse einen Stich in's Rothe zeigen. Sie werden bei $+13^{\circ}$ in 10 Th. Wasser aufgelöst, aber lösen sich nicht in Alkohol auf.

Ameisensaures Manganoxydul giebt ein im Wasser auflösliches Salz, welches in röthlichen Tafeln anschießt. Dieses Salz hat wenig Geschmack. Es verwittert in der Wärme und zerfällt zu Pulver. Zu seiner Auflösung bedarf es 15 Th. kalten Wassers, und im Alkohol ist es unauflöslich.

Selensaures Manganoxydul. *a)* Neutrales ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches, ähnlich

dem kohlsauren Kalk, während des Trocknens ein Kry-
stallmehl giebt. Es schmilzt leicht, ohne zersetzt zu wer-
den, wenn es von der Luft nicht getroffen wird, da sonst
das Oxydul sich mit mehr Sauerstoff verbindet und die
Säure verfliegt. Dieses Salz hat die Eigenschaft, daß das
Glas, worin es geschmolzen wird, sich mit einer Menge
Blasen anfüllt, von welchen einige nach außen, einige
nach innen zerplatzen, und dieses bei einer Temperatur,
wobei das übrige Glas noch nicht flüssig ist, und ohne daß
es vom Mangansalze gefärbt wird. *b*) Das zweifach
selensaure Salz läßt sich im Wasser leicht auflösen,
und trocknet durch Abdampfen zu einer Salzmasse ein.

Arseniksaures Manganoxydul ist weiß und un-
auflöslich. In überschüssiger Säure wird es aufgelöst; aber
wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlsaurem Man-
ganoxydul in kleinen Mengen versetzt, bis sie neutral ge-
worden ist, so schlägt sich, nach Scheele, das arsenik-
saure Oxydulsalz als kleine, körnige Krystalle nieder, die
im Glühen nicht verändert werden.

Chromsaures Manganoxydul ist leicht auflöslich.
Die Auflösung hat eine dunkle, kastanienbraune Farbe,
und einen scharfen, nachher metallischen Geschmack. Es
läßt sich nicht krystallisiren. Unter fortgesetztem Abdam-
pfen wird es allmählich zersetzt, setzt Oxyd ab, und es
bleibt ein saures Salz zurück.

Molybdänsaures Manganoxydul fällt als ein
weißes, im Wasser etwas auflösliches Pulver nieder.

Wolframsaures Manganoxydul ist ein unauflös-
liches, weißes Pulver.

Antimonsaures Manganoxydul ist im Wasser
schwer auflöslich. Wenn es durch doppelte Zersetzung be-
reitet wird, löst sich der zuerst gebildete Niederschlag
auf. Es ist schneeweiß und in der Luft unveränderlich.
Im Glühen wird es grau, aber in höherer Hitze weiß, ohne
zu verglimmen. Es ist jedoch dabei in Säuren, die jetzt
das Oxydul nicht daraus ziehen, unauflöslich geworden.

Tellursaures Manganoxydul ist weiß und un-
auflöslich.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze sind wenig untersucht, weil sie sich so leicht in entweichendes Sauerstoffgas und in Oxydulsalz zersetzen. Ihre Farbe ist dunkel violett, in's Rothe ziehend, und bisweilen schwarz, in's Gelbe oder Rothe ziehend. Brennbare Körper mit diesen Salzen digerirt, verwandeln sie leicht in Oxydulsalze.

Schwefelsaures Manganoxyd erhält man, wenn schwarzes Manganoxyd zum feinsten Pulver gerieben, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und in der Kälte digerirt wird. Man bekommt eine violblaue Flüssigkeit, die bei der Verdünnung mit Wasser carmoisinroth, und bei Zusatz von mehr Wasser blutroth wird. Bei gelindem Abdampfen wird sie nicht verändert, aber im Kochen verliert sich der größte Theil vom Sauerstoff des Oxyds, und die Auflösung wird farblos. Alkohol reducirt bei gelinder Wärme das Salz zum Oxydulsalze. Das Oxydsalz kann nicht neutralisirt werden, und man kann es nicht zum Krystallisiren bringen. Kaustische Alkalien schlagen es mit dunkelbrauner Farbe nieder. Digerirt man das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man auch das Oxydsalz, aber die Säure löst dann eine geringere Quantität Oxyd auf. Kocht man das Superoxyd mit Schwefelsäure, so löst es sich unter starker Entwicklung von Sauerstoffgas auf und man bekommt eine blaßrothe Auflösung, die Oxyd und Oxydul enthält.

Schwefelsaures Manganoxyd-Kali (Mangan-Alaun) wird, nach Mitscherlich, erhalten, wenn eine Auflösung des vorhergehenden Salzes mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, und bei gelinder Wärme zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft wird. Bei dem langsamen Erkalten schießen octaëdrische Krystalle eines dunkel-violetten Doppelsalzes an, das in der Zusammensetzung auf die Art mit Alaun analog ist, daß wenn das Mangan mit der Quantität Aluminium vertauscht wird, die mit dem Sauerstoff des Oxyds zur Bildung von Thonerde erforderlich ist, Alaun entsteht. Bei

dem Auflösen im Wasser wird dieses Salz zersetzt, und nach dem Abdampfen der Auflösung schießt das Kalisalz für sich an. Zur Bildung dieses Doppelsalzes ist also ein großer Ueberschuß von Manganoxydsalz in der Auflösung nothwendig.

Von den übrigen Manganoxydsalzen ist kein einziges ordentlich bekannt. Die Ursache davon ist, daß das Manganoxyd noch nicht lange bekannt gewesen ist, und daß seine Existenz selbst von ausgezeichneten Chemikern bestritten wurde. Man hat daher selten versucht, unmittelbar Salze von diesem Oxyde hervorzubringen, sondern entweder mit Manganoxyd-Oxydul, welches sich in Manganoxydul und Superoxydhydrat zersetzt, oder mit Mangansuperoxyd, das sich nicht eher auflöst, als bei einer Temperatur, wobei sich Sauerstoffgas daraus entwickelt, und wobei das Oxyd zu gleicher Zeit leicht zersetzt wird. So sind z. B. alle Versuche mit Pflanzensäuren mit dem Superoxyde vorgenommen, und sie haben gezeigt, daß, nachdem durch Zersetzung einer Portion Säure, wirklich ein gefärbtes Salz entstanden war, das ein Oxydsalz zu sein schien, die Säure in diesem durch fortgesetzte Digestion mit dem Ueberschuß vom Superoxyde bald vollkommen zerstört worden ist.

B. Haloïdsalze von Mangan.

Chlormangan. *a)* Manganchlorür (salzsaures Manganoxydul) giebt eine röthliche Auflösung, die in länglichen, dicken, vierseitigen, rosenrothen Tafeln krystallisirt, die aus der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anziehen, aber bei einer Wärme von $+25^{\circ}$ zu einem Mehl verwittern. Nach Proust schmilzt das wasserfreie Salz bei dem Rothglühen, ohne zersetzt zu werden, und bildet nachher eine schmutzig-rosenrothe, blätterige Salzmasse. Erhitzt man es in der Luft, so wird es zerlegt und läßt eine schwarze, glänzende, krystallinische Masse zurück, die jedoch Chlor enthält. Eine Auflösung dieses

Salzes dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt sich, nach Bucholz's Angabe, wobei sich ein Theil Oxyd niederschlägt und ein Doppelsalz von Chlorür und Chlorid zurückbleibt. Das Chlorür wird in Alkohol aufgelöst; die Auflösung brennt mit einer rothen, funkelnden Flamme, und schießt in dünnen, durchsichtigen Tafeln oder in kleinen, platten Nadeln leicht an. Das eigenthümliche Gewicht des Salzes ist, nach John, 1,56.

Ammonium-Manganchlorür bildet ein im Wasser auflösliches Doppelsalz, das nicht von kaustischem Ammoniak gefällt wird, und das nach dem Abdampfen krystallisirt.

b) Manganchlorid (salzsaures Manganoxyd) erhält man, wenn Manganoxyd in der Kälte von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist nach der verschiedenen Concentration schwarz oder braungelb, und riecht nach Chlor. Bei einer unbedeutend erhöhten Temperatur wird es zersetzt, es entweicht Chlor, und es bleibt endlich nur Manganchlorür zurück. John leitete Chlor durch eine Auflösung von 300 Gran Manganchlorür in 12 Unzen zu $+5^{\circ}$ abgekühlten Wassers. Die Flüssigkeit erstarrte allmählich zu einer gelben, krystallinischen Masse, die einige Grade über $+5^{\circ}$ schmolz und größtentheils flüssig wurde. Die rückständigen Krystalle, der Luft ausgesetzt, zerflossen schnell. Diese Auflösung verhält sich zu den Fällungsmitteln gerade wie das blautothe, schwefelsaure Oxydsalz. Bei dem Abdampfen wird es zerlegt, liefert Chlor und Manganchlorür.

Jodmangan. Man weiß nur so viel davon, daß das Jodür farblos und im Wasser leicht auflöslich ist.

Fluormangan. *a)* Manganfluorür (flußsaures Manganoxydul) wird durch Auflösung von kohlen-saurem Manganoxydul in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure erhalten. Bei dem Verdampfen der freien Säure setzt sich das Salz theils pulverförmig, theils in kleinen, unregelmäßigen Krystallen ab, die, in Masse betrachtet, einen Stich in's Amethystrothe zeigen. Im Glühen werden sie nicht zersetzt.

b) Manganfluorid (flußsaurer Manganoxyd) erhält man durch Auflösung von geschlämmtem, natürlich vorkommendem Manganoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist tief dunkelroth, und setzt bei dem freiwilligen Verdampfen, dunkelbraune, prismatische Krystalle ab, die, wenn sie klein sind, durchsichtig und rubinroth sind. Das Pulver des Salzes ist rosenroth. Es löst sich in einer sehr geringen Menge Wassers ohne Zersetzung auf, aber durch Verdünnung, so wie durch Kochen wird es zersetzt, wobei sich ein dunkelbraunes, basisches Salz, d. i. eine Verbindung von Oxyd mit Fluorid, niederschlägt, und die Flüssigkeit einen Ueberschuß von Säure bekommt. War die Flüssigkeit vor dem Aufkochen sauer, so wird bei dem Erkalten ein Theil des durch Kochen Niedergeschlagenen von Neuem wieder aufgelöst. Ammoniak fällt aus der Auflösung Manganoxydhydrat, frei von allem eingemengtem Fluorid.

Kieselfluormangan ist im Wasser leicht auflöslich und schießt nach starker Concentration in langen, schmalen, regulären, sechsseitigen Prismen an. Bei langsamer Abdampfung bildet es kürzere Prismen oder rhomboëdrische Krystalle. Das Salz hat einen schwachen Stich in's Rothe. Bei der Destillation giebt es zuerst Wasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so viel beträgt, als der ist, welchen das Mangan, um Oxydul zu werden, aufnehmen würde, hierauf Fluorkieselgas, und es bleibt Manganfluorür zurück, das die Gestalt der Krystalle behält.

Cyanmangan (blausaures Manganoxydul) wird durch Fällung eines Mangansalzes mittelst Cyankalium erhalten. Der Niederschlag ist graugelb, im Wasser unauflöslich, auflöslich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels, und durch Säuren mit Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure zersetzbar.

Cyanmangankalium bekommt man, nach L. Gmelin, wenn ein Manganoxydulsalz mit Cyankalium gefällt, und das so entstandene Cyanmangan in Cyankalium aufgelöst wird. Die Auflösung ist röthlich und giebt nach dem Abdampfen rothbraune, nadelförmige Krystalle. Die-

ses Salz ist aber wenig beständig, es wird sowohl trocken als aufgelöst zersetzt, wird schwarz und setzt Manganoxydhydrat ab.

Schwefelcyanmangan ist ein im Wasser leicht auflösliches, farbloses Salz. In wasserfreiem Alkohol ist es fast ganz unauflöslich.

C. Schwefelsalze von Mangan.

Es ist nicht bekannt, ob Mangan mit Schwefel mehr als eine Basis bildet; in ihrer Zusammensetzung ist diese mit dem Oxydul proportional. Ihre Salze sind meist im Wasser löslich und bilden mehrere Sättigungsgrade. Die basischen oxydiren sich leicht bei dem Trocknen und verwandeln sich in ein Gemenge von Oxyd mit neutralem Schwefelsalz.

Kohlenschwefliges Schwefelmangan bildet anfangs eine dunkelbraune, durchscheinende Flüssigkeit, aus der sich nachher das Salz als ein blaß brandgelbes Pulver absetzt. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb. Der Niederschlag löst sich bei dem Waschen mit gelber Farbe auf. Auf dem Filter wird es nicht schwarz, und giebt nach dem Trocknen eine etwas dunklere Masse, die in der Destillation kohlen-saures Gas und Schwefel giebt und grünes Schwefelmangan zurückläßt, das sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand von Kohle auflöst.

Arsenikschwefliges Schwefelmangan ist in einigem Grade im Wasser auflöslich, sowohl als neutrales, als auch als zwei Drittel arsenikschwefliges Salz. Mangansalze werden nicht von arsenikschwefligen Salzen gefällt, und wenn kohlen-saures Manganoxydul mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Arsenikschwefel gekocht wird, so wird letzterer, bei anhaltendem Kochen, unter Entwicklung von kohlen-saurem Gas, aufgelöst. Am besten erhält man jedoch dieses Salz durch Digestion von frisch gefälltem und noch nassem Schwefelmangan mit Arsenikschwefel und Wasser. Ein Theil löst sich in der

Flüssigkeit auf; das Meiste aber bleibt unaufgelöst, in Gestalt eines gelben Pulvers, das sich bei dem Uebergießen mit noch mehr Wasser auflöst. Bei dem Abdampfen der Auflösung fällt zuerst Schwefel nieder und hierauf setzt sich eine citrongelbe Masse ab, die sich nicht wieder vollkommen im Wasser auflöst, weil sie von der Luft zersetzt worden ist. Die wässrige Auflösung läßt mit Säuren viel Arsenikschwefel fallen und entwickelt Schwefelwasserstoff, wenn das Salz aus Schwefelmangan bereitet wurde. War es aber aus kohlensaurem Manganoxydul bereitet, so wird es ohne letztere Entwicklung gefällt. Wird das gelbe, pulverförmige Salz, welches durch Digestion von Schwefelmangan mit Arsenikschwefel erhalten wird, mit starkem kaustischen Ammoniak übergossen, so wird es zerlegt, und das Ammoniak zieht Arsenikschwefel aus und hinterläßt ein, völlig wie Schwefelmangan aussehendes, ziegelrothes Pulver, von welchem es sich aber dadurch unterscheidet, daß es nicht von der Luft zersetzt wird, und ausgewaschen und getrocknet werden kann, während dagegen Schwefelmangan sogleich braun zu werden anfängt. Nach dem Trocknen hat es eine blaß ziegelrothe Farbe. Es ist zwei Drittel arsenikschwefliges Schwefelmangan, und enthält die Säure mit doppelt so viel Basis wie in dem ersten basischen Salze verbunden. Dieses Salz fährt zu brennen fort, wenn es an einem Punkte angezündet wurde, und bei dem Erhitzen in Masse verbrennt es mit Lebhaftigkeit.

Arsenichtschwefliges Schwefelmangan bildet einen pomeranzgelben Niederschlag, der bei dem Trocknen dunkelt, nach dem Reiben aber eine schöne dunkelgelbe Farbe giebt. In der Destillation giebt es Arsenikschwefel und hinterläßt eine gelbgrüne Materie, die sich nicht weiter zersetzt. Sie ist pulverig und ganz unschmelzbar. Chlorwasserstoffsäure löst daraus Mangan mit Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf und scheidet Arsenikschwefel ab. Es ist ein basisches, wasserfreies Salz.

Unterarsenichtschwefliges Schwefelmangan ist ein dunkelrother Niederschlag.

Molybdänschwefliges Schwefelmangan ist im Wasser auflöslich, und wird durch Digestion von Schwefelmangan mit Wasser und Molybdänschwefel erhalten. Man darf letzteren nicht im Ueberschuß zusetzen, weil sich sonst mit diesem Ueberschuß eine unauflösliche Verbindung bildet. Die Auflösung ist braungelb und trocknet zu einem durchsichtigen, nicht krystallinischen Firniß ein. Seine Auflösung wird von Ammoniak gefällt, welches ein basisches Salz in Gestalt eines dunkelrothen Pulvers abscheidet, das bei dem Trocknen dunkler wird und in's Braune zieht. Wird Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt, so wird das gefällte Salz bis zu einem gewissen Grade zersetzt und wird dann bei dem Trocknen, durch Oxydation, schwarz. Mangansalze werden demnach nicht eher von neutralen molybdänschwefligen Salzen gefällt, als bis Alkali zugesetzt wird, wo sich dann das rothe basische Salz bildet, dessen Farbe von dem geringsten Eisengehalt braun wird.

Molybdänüberschwefliges Schwefelmangan wird als ein rothes Pulver niedergeschlagen.

XV. Salze von Eisen.

A. Sauerstoffsalze von Eisen.

Oxydulsalze.

Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine bläuliche, etwas in's Grüne fallende Farbe und durch einen eigenen, süßen, nachher zusammenziehenden Geschmack aus; die meisten sind im Wasser auflöslich. Die Auflösung absorbiert Stickstoffoxydgas und wird dunkelbraun oder schwarz. Sie werden von Galläpfeltinktur in verschlossenen Gefäßen nicht verändert, von Blutlauge mit weißer Farbe niedergeschlagen, trüben sich an der Luft und setzen einen

gelben Ocher ab, der ein basisches Oxydsalz ist, wobei sie eine grasgrüne oder gelbe Farbe annehmen und in Doppelsalze übergehen, die Oxydul und Oxyd zur Basis haben.

Schwefelsaures Eisenoxydul, gewöhnlich Eisen-*vitriol* genannt. Man bekommt es rein, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die kochendheiß filtrirte Auflösung zur Krystallisation hingestellt wird. Das erhaltene Salz bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen, hat eine schwach bläulichgrüne Farbe, verwittert an trockener Luft, wird an der Oberfläche erst weiß, dann gelb, schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser und zerfällt zu einem weißen Pulver, welches nachher im Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches dessen ungeachtet ein unverändertes Oxydulsalz ist. Es enthält, nach Mitscherlich, 42,08 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 6 Mal so groß als der des Eisenoxyduls ist. In der Glühhitze wird es zersetzt, zuerst in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und hinterläßt endlich, nach der Verjagung der Säure, rothes Eisenoxyd, welches *Colcothar Vitrioli* genannt zu werden pflegt, und welches, wenn es im Großen bei der Bereitung des Scheidewassers oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhütten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul wird in der doppelten Menge seines Gewichts kalten und in $\frac{2}{3}$ seines Gewichts kochenden Wassers aufgelöst, ist aber in Alkohol unauflöslich. Leitet man Stickstoffoxydgas durch eine Auflösung dieses Salzes im Wasser, so wird das Gas in großer Menge absorbirt, die Auflösung färbt sich dunkelbraun, und wird endlich undurchsichtig und schwarz. Wird sie bei dem Ausschluß der Luft erhitzt, so entweicht der größere Theil des Gases unverändert, aber läßt man sie in Berührung mit der Atmosphäre, so saugt sie Sauerstoffgas ein, und es bildet sich in der Flüssigkeit Salpetersäure. Man hat daher diese Auflösung als ein eudiometrisches Mittel vorgeschlagen; aber sie hat den Nachtheil, daß, wenn man sie länger mit der Luft um-

schüttelt, als bis das Sauerstoffgas gerade absorbiert ist, sich Stickstoffgas entwickelt, und man ein unsicheres Resultat bekommt; man muß also die höchste Verminderung des Volums der Luft genau beobachten und den Versuch abbrechen, wenn es sich wieder zu vermehren anfängt. Davy fand, daß eine Auflösung des Oxydulsalzes, dessen eigenthümliches Gewicht 1,4 war, $\frac{68}{10000}$ ihres Gewichts Stickstoffoxydgas aufnahm, daß bei dem Kochen $\frac{48}{10000}$ unverändert entwichen, aber daß die rückständigen $\frac{12}{10000}$ mit einer Portion Wassers zugleich zersetzt wurden, wobei sich Ammoniak bildete und ein basisches schwefelsaures Oxydsalz aus der Auflösung niedergeschlagen wurde. Es ist nicht bekannt, daß Schwefelsäure mit dem Eisenoxydul basische oder saure Salze gebe, denn der weiße Niederschlag, welcher sich bildet, wenn concentrirte Schwefelsäure in eine gesättigte Auflösung des Oxydulsalzes gegossen wird, ist nur ein neutrales, wasserfreies Krystallpulver, und die weißen oder graugrünen Niederschläge, die hervorgebracht werden, wenn das Salz mit kaustischem Kali niedergeschlagen wird, sind das Hydrat des Oxyduls, da sie bei dem Kochen schwarz werden. In concentrirter Schwefelsäure ist schwefelsaures Eisenoxydul in geringem Grade löslich. Die Flüssigkeit nimmt eine schwache Rosenfarbe an, sie trübt sich in der Luft, indem das Salz sich oxydirt und herausfällt.

Im Großen wird dieses Salz aus Schwefeleisen bereitet. Wenn in die Zusammensetzung des letzteren mehr Schwefel eingeht, als bei der Oxydation zu Säure vom Eisenoxydul gesättigt werden kann, so muß man den Ueberschuß künstlich abscheiden. Dieses geschieht gewöhnlich durch eine Röstung, wobei das Schwefeleisen in Haufen, unter welchen man Feuer macht, gelegt wird. Die Absicht wäre wohl jetzt, nur den überschüssigen Schwefel zu verbrennen, aber da dieses ohne größere Kosten nicht geschehen kann, so läßt man die Zersetzung einen etwas höheren Grad erreichen, wobei eine Menge Eisen in rothes Oxyd verwandelt wird. Das geröstete Schwefeleisen wird auf einen fest gestampften, geneigten Boden

Boden

Boden von Erde gelegt, von welchem Rinnen das darauf fallende Regenwasser in eigene Behälter ableiten. Die gerösteten Kiese bleiben nun der Einwirkung der Luft und des Wassers lange Zeit, zuweilen mehrere Jahre, ausgesetzt, wobei allmählich schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, welches dem Regenwasser folgt und sich in einer Auflösung ansammelt, die, nachdem sie durch wiederholtes Aufgießen über den Haufen des Schwefeleisens hinreichend concentrirt worden ist, nun in bleiernen Pfannen zur Krystallisation eingekocht wird. Der rückständige Theil des Schwefeleisens, welcher nicht in Vitriol verwandelt wird, ist größtentheils rothes Eisenoxyd und wird als Farbe benutzt. — Ein Umstand, der für die Vitriolfabrication aus Schwefelkies von Wichtigkeit werden kann, und der selten in Acht genommen wird, ist, daß der Kies bei einem gewissen Grade von Zersetzung, das heißt, bei einer gewissen Vermischung der höchsten und niedrigsten Schwefelungsstufe des Eisens, am schnellsten in Vitriol verwandelt wird (vergl. Th. II. p. 369.); aber es wird ohne Zweifel großen Schwierigkeiten unterworfen sein, diesen Punkt im Großen zu treffen. — Zu Fahlun gewinnt man Eisenvitriol auf die Art, daß man das Grubenwasser, welches, außer schwefelsaurem Eisen, eine Menge schwefelsaures Kupfer enthält, über Eisen leitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen und statt dessen das Eisen aufgelöst wird. Das eisenhaltige Grubenwasser wird durch Gradirung (Siehe Chlornatrium p. 549.) concentrirt, bis es die Kosten des Einkochens lohnt. — Der im Großen bereitete Eisenvitriol ist nicht rein; er enthält fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalkerde, die gewöhnlichsten sind. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen leicht befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenoxydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und sich beinahe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen läßt. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen öconomische Anwendbarkeit auf ver-

schiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: grasgrün, in großen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedeckt wird, und bläulichgrün, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Oxydul als Oxyd, und letzteres ist das einfache Oxydulsalz, welches, während des Strebens in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne im Handel vorkommende Salz ist gewöhnlich ein reineres Eisensalz als der blauere Vitriol, und es kann, bei Gelegenheiten, wo man ein oxydfreies Salz braucht, durch Kochen mit Eisen ganz in Oxydulsalz verwandelt werden; man kann auch durch Kochen mit Eisen der zu sehr oxydirten Vitriollauge ihre Eigenschaft, zu krystallisiren, wiedergeben.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali wird durch Vermischung beider Salze und Abdampfung zur Krystallisation erhalten. Die Basen theilen die Säure unter sich gleich und das Salz enthält eine Quantität Wasser, dessen Sauerstoff 6 Mal der einer jeden der Basen ist. Das Salz ist kaum mit der Farbe des Eisenoxydulsalzes gefärbt. Seine Krystallform ist gleich der der entsprechenden Salze von Talkerde, Manganoxydul, Zink-, Kobalt- und Nickel-Oxyd.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak wird eben so erhalten, und ist dem Ansehen und der Krystallform nach ganz gleich dem vorigen. Der Sauerstoff des Krystallwassers verhält sich zum Sauerstoff des Oxyduls wie 8 : 1.

Unterschwefelsaures Eisenoxydul wird, nach Heeren, durch Zersetzung von unterschwefelsaurer Baryterde mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten. Bei dem Abdampfen der Auflösung schießt es in prismatischen, im Wasser leicht auflöselichen Krystallen an. Sie haben die Farbe von Eisenvitriol und oxydiren sich in der Luft, ohne aber zerfließlich oder verwitternd zu sein. Sie enthalten 29,54 Procent Krystallwasser.

Schweflichtsaures Eisenoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von schweflichter Säure im Wasser auf so eben niedergeschlagenes kohlen-saures Eisenoxydul gegossen wird. Man erhält eine bräunliche Auflösung, die, wenn sie concentrirt ist, von Alkohol niedergeschlagen wird. Das Salz ist übrigens nicht untersucht.

Unterschweflichtsaures Eisenoxydul wird erhalten, wenn eine Auflösung des vorhergehenden mit Schwefel digerirt wird. Man erhält es auch, wenn metallisches Eisen in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht ohne Gasentwicklung; sie ist erst braun und wird dann grün. Abgedampft kann man sie nicht zum Anschiesen bringen, sondern sie bildet eine gelatinöse Masse von einer schmutzig-weißen Farbe. In freier Luft gelassen, setzt sie einen rothen Ocher ab, und es schießt schweflichtsaures Eisenoxydul an. Eine längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird seine Auflösung endlich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure treiben schweflichte Säure aus und schlagen zugleich Schwefel nieder.

Salpetersaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Eisen in kalter und verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird; es giebt anfangs eine schmutzigbraune Auflösung, weil es, so wie das schwefelsaure Salz, das Salpetergas zurückhält; aber es wird binnen Kurzem von selbst zersetzt, und man bekommt ein Oxydsalz. Löst man Schwefeleisen im Minimum in verdünnter und reiner Salpetersäure auf, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und man bekommt eine schwachgrünliche Auflösung, die gleichfalls von weniger Dauer ist, und die bei der geringsten Erhöhung der Temperatur in Oxydsalz verwandelt wird.

Phosphorsaures Eisenoxydul ist im Wasser unauflöslich. Man bekommt es, wenn das schwefelsaure Oxydulsalz mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist weiß, nimmt aber an der Luft eine blaue Farbe an und wird dunkelblau. Diese Veränderung rührt davon her, daß das Eisenoxydul in Eisenoxyd-Oxydul verwandelt wird, wodurch das Salz in

ein Doppelsalz von neutralem phosphorsauren Eisenoxydul mit basischem phosphorsauren Eisenoxyd übergeht. Man hat es als Mineral gefunden; war es bei dem Auffinden weiß, so nahm es binnen Kurzem an der Luft eine blaue Farbe an, aber am gewöhnlichsten ist es blau und pulverförmig. Zwei Drittel phosphorsaures Eisenoxydul hat man in bläulichen, durchsichtigen Krystallen im Mineralreich krystallisirt gefunden. Phosphorsaures Eisenoxydul ist leicht schmelzbar und bildet nach dem Abkühlen eine krystallinische Masse. Vor dem Löthrohr kann es nicht, ohne Zusatz von Soda, zu Phosphoreisen reducirt werden.

Halb phosphorsaures Eisen- und Manganoxydul kommt im Mineralreich vor und wird von den Mineralogen Phosphormangan genannt. Es ist in der Gegend von Limoges als eine nicht krystallinische, dichte, dunkelbraune, fast schwarze Masse gefunden worden.

Kohlensaures Eisenoxydul ist in geringer Quantität im Wasser auflöslich. Man erhält es, sowohl wenn Eisenfeilspähne mit kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, als wenn Eisenoxydulsalze mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen werden. Was die Flüssigkeit nicht aufgelöst behalten kann, schlägt sich als ein weißes, in's Grüne fallendes, voluminöses Pulver nieder. An der Luft wird es zersetzt und in ein Oxydhydrat verwandelt. Kohlensaures Eisenoxydul kommt im Mineralreich in Rhomboëdern, welche denjenigen des kohlensauren Kalks ähnlich sind, krystallisirt vor. Es ist selten weiß, sondern gewöhnlich entweder gelblich oder schwarz von Farbe, und enthält nicht selten kohlensaure Salze von Kalk, Mangan und Talkerde. Die meisten eisenhaltigen Mineralwasser enthalten kohlensaures Eisenoxydul in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst, obgleich sein Gehalt in schwedischen Mineralquellen selten 2 Gran auf die Kanne beträgt.

Oxalsaures Eisenoxydul wird erhalten, wenn Eisen in Oxalsäure aufgelöst wird. Es bildet theils ein saures und theils ein neutrales Salz. Ersteres schießt in

grünen, prismatischen Krystallen an, die in trockener Luft verwittern; letzteres schlägt sich aus der Auflösung nieder, je nachdem die Oxalsäure von dem sich auflösenden Eisen gesättigt wird.

Borsäures Eisenoxydul ist unauflöslich und wird durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Borax erhalten; ein großer Theil der Säure wird durch Waschen ausgezogen, und im Allgemeinen äußert die Borsäure eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Oxyden des Eisens.

Kieselsaures Eisenoxydul bildet zwei bekannte Verbindungen. *a)* Drittel kieselsaures, worin der Sauerstoffgehalt beider gleich groß ist, wird bei dem Frischen des Eisens und bei dem Schmelzen des Schwarzkupfers gebildet, und man bekommt es nicht selten krystallisirt in metallglänzenden, grauen Krystallen. Es ist sehr leichtflüssig und wird mit Zurücklassung von gelatinöser Kieselerde von Säuren zersetzt. *b)* Zwei Drittel kieselsaures bildet sich bisweilen im Hohofen; es ist strengflüssig und schießt in grünlichen, bisweilen durchsichtigen Blättern an. Von Säuren wird es zersetzt. Es macht einen Hauptbestandtheil dunkelgrüner Pyroxène, besonders des sogenannten Hedenbergits von Tunaberg, so wie mehrerer Arten Granate und noch anderer Mineralien aus.

Zwei Drittel kieselsaures Eisenoxydul-Manganoxydul kommt, als Seltenheit, in den Eisengruben von Nordmarken vor und ist Pyrosmalith genannt worden, weil es eine kleine Portion basisches Eisenchlorid enthält, welches im Glühen Chlorwasserstoffsäure entwickelt, und der Name bedeutet ein Stein, der im Feuer Geruch giebt. Er ist gelblich grau, meist in sechsseitigen Prismen angeschossen, und wird auf nassem Wege von Säuren zersetzt.

Thonerde-Eisenoxydul ist eine im Mineralreiche vorkommende Verbindung, in welcher die Thonerde gegen das Eisenoxydul die Rolle einer Säure spielt, gleich wie wir es bei der Talkerde und dem Zinkoxyd gefunden haben. Dieses Mineral wird Pleonast und biswei-

len auch Ceylanit genannt; es ist schwarz und glänzend, und nicht selten, wie Thon-Talkerde, in Octaëdern krystallisirt. Die Thonerde enthält in dem krystallisirten 6, und in dem nicht krystallisirten 3 Mal den Sauerstoff des Eisenoxyduls.

Essigsaureres Eisenoxydul bekommt man, wenn Schwefeleisen in Essigsäure aufgelöst wird. Es schieft in kleinen, grünen, prismatischen Krystallen an, die an der Luft leicht zersetzt werden.

Weinsaures Eisenoxydul ist im Wasser schwer auflöslich und bildet ein weißes, pulverförmiges Salz. Man bekommt es in blätterigen Krystallen, wenn man in eine heiße Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Auflösung von Weinsäure gießt; das weinsaure Salz schieft dann während des Abkühlens an. Es enthält, nach Bucholz, 13 Th. Krystallwasser, und wird in 426 Th. kaltem und in 402 Th. kochendem Wasser aufgelöst.

Weinsaures Eisenoxydul-Kali wird erhalten, wenn zweifach weinsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichts Eisenfeilspähne und so viel Wasser gekocht wird, daß sich eine breiartige Masse bildet. Das Eisen oxydirt sich mit Entwicklung von Wasserstoffgas, und man erhält ein weißes, pulveriges, im Wasser schwer auflösliches Salz, welches sich in der Luft zu Oxydsalz oxydirt, wobei es schwarz wird. Die erhaltene dicke Salzmasse wird vom unaufgelösten Eisen abgegossen und so weit abgedampft, daß man Kugeln daraus formen kann, die getrocknet werden und unter dem Namen *Globuli martiales* oder *Tartarus martialis* bekannt sind. Sie werden als Arzneimittel angewandt, und zwar so, daß man eine Kugel in Leinen bindet und in eine mit Brunnenwasser gefüllte Flasche hängt. Die im Wasser enthaltene atmosphärische Luft verwandelt einen Theil des schwer auflöslichen Oxydulsalzes in leicht auflösliches Oxydsalz, wodurch das Wasser einen geringen Eisengehalt bekommt. Solches Wasser wird dann wie ein eisenhaltiges Mineralwasser getrunken. — Weinsaures Eisenoxydul-Kali wird weder von kaustischen, noch kohlen-sauren Alkalien gefällt.

Citronsaures Eisenoxydul krystallisirt in kleinen Prismen. Dieses Salz wird nicht von Kali gefällt, und frisch gefälltes Eisenoxydul löst sich wieder in citronsaurem Kali auf.

Benzoësaures Eisenoxydul ist im Wasser und Alkohol auflöslich; es schieft in gelblichen Krystallen an, die an der Luft verwittern.

Galläpfelsaures Eisenoxydul scheint zum Theil im Wasser auflöslich und ungefärbt zu sein, aber der Luft ausgesetzt, schlägt es sich als Oxydsalz mit schwarzer Farbe nieder.

Bernsteinsaures Eisenoxydul ist schwer auflöslich und wird als ein graugrünes Pulver, welches sich an der Luft höher oxydirt, niedergeschlagen. Von überschüssiger Bernsteinsäure wird es zum Theil aufgelöst.

Selensaures Eisenoxydul erhält man, wenn ein neutrales selensaures Salz mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes gemischt wird. Es schlägt sich mit weißer Farbe nieder, aber es wird von der Luft höher oxydirt, bald darauf grau und endlich gelb. Uebergießt man es mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es aufgelöst, aber der Wasserstoff wird auf Kosten der Selensäure oxydirt, es schlägt sich Selen nieder und man bekommt in der Auflösung Eisenchlorid mit freier Selensäure gemischt. Das Eisen wird von der Selensäure nicht aufgelöst; es überzieht sich bald mit einem kupferähnlichen Häutchen von Selen, und es hört alle Einwirkung auf.

Arseniksaures Eisenoxydul schlägt sich in Form eines weißen Pulvers nieder, welches, an der Luft gelassen, dunkel wird und endlich eine schmutziggrüne Farbe annimmt. Das Oxydul verwandelt sich dabei zu Eisenoxyd-Oxydul, und das Salz wird ein Doppelsalz, welches dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Neutrales arseniksaures Eisenoxydul mit Krystallwasser ist bei Graul, in der Nachbarschaft von Schwarzenberg, gefunden worden; es bildet kleine, klare, blaugrüne Krystalle in regelmäßigen Octaëdern. Sie haben den Namen Sko-rodit erhalten. Wird das neutrale Salz in Destillations-

gefäßen erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an, es sublimirt sich arsenichte Säure und das Eisenoxydul wird auf Kosten der Arsensäure höher oxydirt. Arseniksaures Eisenoxydul ist zum geringen Theil in kaustischem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung wird an der Luft grün.

Arsenichtsaurer Eisenoxydul ist ein weißer, auch in kaustischem Ammoniak auflöslicher Niederschlag.

Chromsaures Eisenoxydul kann nicht dargestellt werden, weil das Eisenoxydul zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft besitzt, als die Chromsäure, und also jenes sogleich zu Chromoxyd reducirt.

Chromoxydul-Eisenoxydul kommt im Mineralreich vor, und wird von den Mineralogen Chromeisen genannt. Es bildet meist schwarze, dichte und schwere Massen, ist meist derb, zuweilen aber auch in Octäedern krystallisirt, wie das Eisenoxydul-Oxyd. Das Chromoxydul, welches mit dem Eisenoxyd isomorph ist, hält darin 3 Mal den Sauerstoff des Eisenoxyduls. (Th. II. p. 362.)

Molybdänsaurer Eisenoxydul ist im Wasser unauflöslich und, nach Scheele, dunkelbraun von Farbe.

Wolframsaurer Eisenoxydul ist unauflöslich.

Wolframsaurer Eisenoxydul-Manganoxydul ist ein im Mineralreich vorkommendes Doppelsalz, angeschossen in großen, schweren, schwarzen, glänzenden Krystallen. Es wird von den Mineralogen Wolfram genannt, wovon man nachher den Namen des Metalles ableitete. Das Eisenoxydul enthält darin 3 Mal den Sauerstoff des Manganoxyduls. Wird dieses Salz als feines Pulver mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt, so löst diese einen Theil der Basen auf und hinterläßt ein saures Salz, welches von der Säure nicht weiter zersetzt wird.

Antimonsaurer, antimonichtsaurer und tellursaurer Eisenoxydul sind weiße Niederschläge, die an der Luft gelb werden.

Titansaurer Eisenoxydul kommt als Mineral theils in derben schwarzen Massen, theils in kleineren schwarzen Körnern im vulcanischen Sande, und in größeren Körnern, als Iserin, vor. Selten ist es krystallisirt, als Crichtonit, Es wird stark vom Magnet gezogen.

Tantalsaures Eisenoxydul-Manganoxydul ist eine im Mineralreiche selten vorkommende Verbindung, welche von den Mineralogen Tantalit genannt wird. Er ist schwarz, schwer und bisweilen krystallisirt. Noch seltener ist eine Verbindung des Tantaloxys mit diesen Oxydulen, welche, mit dem Tantalit, bei Kimito in Finland, gefunden worden ist; sie unterscheidet sich von letzterem durch ihr größeres specifisches Gewicht, welches bis zu 7,6 bis 7,9 geht, während das des Tantalits selten bis zu 7,0 geht, so wie auch durch ihr zimmtbraunes Pulver, das bei dem Tantalit caffèbraun ist. Diese Verbindungen werden auf nassem Wege von keiner Säure und im Schmelzen nicht von kohlenurem Alkali angegriffen. Die beste Art, sie zu zersetzen, ist, dieselben als feines Pulver mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen, wie ich bei der Darstellung der Tantalsäure angeführt habe.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und einen herben, zusammenziehenden, wenig süßen Geschmack aus. Ein großer Theil ist im Wasser unauflöslich, und einige haben eine große Neigung, basische Salze zu bilden, so daß sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden. Von Cyaneisenkalium werden sie mit einer schönen, dunkelblauen, und von Galläpfeltinktur mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In neutralem Zustande haben Auflösungen dieser Salze eine tiefe, rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschuß von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Durch Kochen mit vielem Wasser werden neutrale Eisenoxydsalze zersetzt, ein basisches Salz wird niedergeschlagen und die Flüssigkeit erhält einen bedeutenden Ueberschuß an Säure.

Schwefelsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das Oxydsalz mit halb so viel Schwefelsäure, als es vor-

her enthält, gemischt, bis zum Kochen erhitzt und mit kleinen Portionen Salpetersäure gemischt wird, so lange eine Gasentwicklung statt findet. Man erhält es auch, wenn rothes Eisenoxyd (*Colcothar vitrioli*) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und wohl umgerührt wird, wobei die Masse heiß wird. Man erhitzt darauf das Gemenge ein wenig, um die überflüssige Säure zu verjagen. Das Salz wird mit rother Farbe im Wasser aufgelöst und läßt nach dem Abdampfen eine hellgelbe, zerfließende Salzmasse zurück. In diesem Zustande enthält es gewöhnlich einen Ueberschuß an Säure, weil die Säure nicht vollkommen vom Oxyde gesättigt wurde; man erhitzt es deshalb gelinde, bis daß alle freie Schwefelsäure bei einer nicht zum Glühen gehenden Temperatur verjagt ist. Es bleibt dann ein weißes Pulver zurück, welches das neutrale ist, das sich nicht selten eben so schwierig im Wasser auflöst, wie gebrannter Alaun und sehr lange fortgesetzte Digestion bedarf, um vollkommen aufgenommen zu werden. Seine Auflösung ist brandgelb, und giebt nach dem Abdampfen einen rothgelben Syrup, der sich in Alkohol auflöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es ganz unauflöslich. Der weiße Niederschlag, der sich in den Schwefelsäure-Fabriken bei dem Einkochen der Schwefelsäure absetzt, und den man lange für schwefelsaures Bleioxyd hielt, besteht, nach Bussy und Lecanu, fast nur aus diesem Salz. Von Schwefelwasserstoffgas wird es, unter Fällung von Schwefel, in Oxydulsalz verwandelt. Wird seine Auflösung mit Eisenfeilspähnen digerirt, so wird es nur theilweise in Oxydulsalz verwandelt, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und ein basisches Oxydsalz gefällt wird. Das wasserfreie Salz wird mit größerem Vortheil als ein anderes Salz zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure durch trockne Destillation angewandt.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali (Eisenoxyd-Alaun) wird erhalten, wenn beide Salze mit einander vermischt und zur Krystallisation abgedampft werden. Das Salz ist in Form, Farbe und Geschmack dem Alaun so ähnlich, daß es durch diese Kennzeichen nicht von ge-

wöhnlichem Alaun unterschieden werden kann; man erkennt es aber sogleich daran, daß Alkalien daraus Eisenoxyd und nicht Thonerde niederschlagen. Es ist dieses jener Eisenoxyd-Alaun, welcher, indem er zugleich mit dem gewöhnlichen Alaun anschießt, dessen schlimmste Verunreinigung ausmacht.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak bildet ein dem vorhergehenden vollkommen ähnliches Salz, das sich zu diesem wie der Ammoniak-Alaun zum Kali-Alaun verhält. Die Zusammensetzung dieser Salze ist so absolut gleich mit der der Thonerdesalze, daß, wenn man das Eisen mit Aluminium vertauscht, Thonerdesalze mit dem richtigen Gehalt von Krystallwasser entstehen. — Schwefelsäure bildet außerdem mit Ammoniak und Eisenoxyd ein basisches Salz. Ich erhielt dasselbe, als Eisen in einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure aufgelöst und die neutralisirte Auflösung in der Luft stehen gelassen wurde, wobei sich Ocher absetzte. Dieser Ocher gleicht, dem Ansehen nach, dem einfachen basischen Oxydsalze, aber er unterscheidet sich davon durch die, fast an Unauflöslichkeit gränzende Schwerauflöslichkeit in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und dadurch, daß er von kaustischem Alkali nicht zersetzt wird. In der Destillation giebt er zuerst Wasser und Ammoniak, und dann schweflichte Säure. Man sieht leicht ein, daß das Ammoniak in diesem Salze durch gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden ist.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul erhält man, wenn das neutrale Oxydulsalz der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so lange als noch Ocher entsteht, wobei man eine dunkelrothgelbe Auflösung bekommt, die nach dem Abdampfen nicht mehr krystallisirt, sondern eine dunkelbraune, syrupähnliche Masse bildet, die von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe ohne Einmischung von grün oder roth niedergeschlagen wird; ein Umstand, welcher diese Klasse von Eisensalzen charakterisirt. Digerirt man in verschlossenen Gefäßen den erhaltenen Nie-

derschlag mit einem Ueberschuß des Salzes, so wird das Oxydul aufgenommen, und es bildet sich Oxydhydrat, welches eine gelbe Farbe annimmt. In der Kupfergrube zu Fahlun ist ein rothes Salz in großen Stalactiten gefunden worden, welches aus kleinen, durchscheinenden Krystallen gebildet und mechanisch mit schwefelsaurer Talkerde vermengt war. Bei der Analyse dieses Salzes fand ich, daß es Eisenoxyd-Oxydul zur Base hatte, aber daß die Schwefelsäure dann nicht hinreichend war, um ein neutrales Salz zu geben, sondern nur 2 Mal so viel Sauerstoff als die zusammengesetzte Basis enthielt, und dessen ungeachtet war dieses Salz im Wasser auflöslich. Es enthält zugleich Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 3 Mal so viel als der der Basis beträgt.

Salpetersaures Eisenoxyd erhält man, wenn Eisen in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet eine rothbraune, im Wasser und Alkohol leicht auflösliche Salzmasse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In einer höheren Temperatur wird es zersetzt und bildet ein basisches Salz, welches bei einem noch höheren Wärmegrade vollkommen zerstört wird und Eisenoxyd hinterläßt. Vauquelin ließ concentrirte Salpetersäure einige Monate mit Hammerschlacke in Berührung stehen und fand nach Verlauf dieser Zeit farblose Krystalle, in Form rechtwinkliger, vierseitiger Prismen, die an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerflossen und die von Alkali mit rother Farbe niedergeschlagen wurden. Das basische Salz bekommt man, wenn salpetersaures Eisenoxyd mit Alkali unvollkommen ausgefällt, wenn eine verdünnte, völlig neutrale Auflösung gekocht, oder wenn salpetersaures Eisenoxyd mit mehr Eisen, als es auflösen kann, digerirt wird. Es ist gallertartig und zum Theil in ganz reinem Wasser auflöslich, so daß es auf dem Filtrum nicht ausgewaschen werden kann, sondern eine rothe Flüssigkeit giebt, die äußerst schwer zu filtriren ist. Die Salpetersäure scheint außerdem ein Salz mit noch größerem Ueberschuß von Oxyd, oder was wir ein überbasisches Salz nennen, geben zu können; dieses ist

aber nicht genau untersucht. Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlen-sauren Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der Niederschlag wieder im Alkali auf, und man bekommt eine rothe Auflösung, die Stahls alkalische Eisentinktur genannt zu werden pflegt.

Phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn die Auflösung eines Oxydsalzes mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver, welches sich im Trocknen nicht verändert, und welches im Glühen einen Theil Wasser verliert und braun wird. In Säuren wird es leicht aufgelöst. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es zur aschgrauen Kugel, und bei einer höheren Temperatur, von Fluß bedeckt, wird es von der Kohle zu Phosphoreisen reducirt. Dieses Salz kommt bisweilen in Eisenerzen vor, die dadurch verdorben werden, weil es im Hohofen leicht zu Phosphoreisen reducirt wird, welches mit dem ausgeschmolzenen Roheisen sich verbindet und ein kaltbrüchiges Stabeisen giebt. Durch die Versuche des Herrn C. D. af Uhr ist es entschieden, daß ein Eisenerz, welches phosphorsaure Kalkerde enthält, durch besondere Sorgfalt bei dem Eisenprozesse und durch eine passende Beschickung, ein brauchbares Stabeisen geben kann; aber enthält es zugleich phosphorsaures Eisen, so ist es unmöglich dieses zu verbessern. Das Eisensalz kommt nicht im Erze selbst, sondern in dessen Gangart vor. Man kann daher das Eisenerz von diesem Salze völlig befreien und mit dem Magnet abscheiden. Digerirt man dann die fein gepulverte Gangart einige Tage bei einer Wärme von $+20^{\circ}$ mit reiner, vorher mit 30 bis 40 Theilen ihres Gewichts Wasser verdünnter Salpetersäure, und dampft die Auflösung bis zur Trockne oder zum Verjagen der freien Säure ab, so bekommt man einen weißen, gallertartigen Rückstand, woraus das Wasser die salpetersauren Erden auflöst und das phosphorsaure Eisenoxyd als ein weißes Pulver zurückläßt. Dieses ist dann gewöhnlich mit etwas Kieselsäure vermischt, wovon es durch Auflösung in Sal-

petersäure befreit werden kann. Basisches phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit kaustischem Kali digerirt wird, wobei ein rothes, dem Eisenoxyd gleichendes Pulver zurück bleibt, welches durch mehr Alkali nicht verändert wird.

Chlorsaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn man durch mit Wasser angerührtes Eisenoxydhydrat Chlor leitet. Das Hydrat wird aufgelöst, und man bekommt eine gelbrothe Flüssigkeit, die aber nicht weiter untersucht worden ist.

Jodsaures Eisenoxyd ist ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver.

Kohlensaures Eisenoxyd besteht nicht für sich, aber wohl als Doppelsalz. Zweifach kohlensaure Alkalien lösen Eisenoxydhydrat auf und geben damit rostgelbe oder rothe Auflösungen, welche bei dem Abdampfen das Eisen-salz behalten, und die nur durch Zusatz von kaustischem Alkali oder durch Glühen vom Eisengehalt befreit werden können. Metallisches Eisen wird mit Wasserstoffgas-Entwickelung von concentrirten Auflösungen von zweifach kohlensauren Alkalien aufgelöst, und die Auflösung wird in der Luft sehr schnell gelb.

Oxalsaures Eisenoxyd ist ein schwer auflösliches, gelbes Pulver, welches man durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit einem oxalsauren Salze erhält. Es fällt sehr langsam zu Boden und ein Theil des Salzes bleibt in der Auflösung zurück. Durch einen Ueberschuß von Oxalsäure ist es noch auflöslicher, so daß man es dann in kleinen, grüngelben Prismen krystallisirt erhalten kann.

Borsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbliches Pulver, welches bei dem Brennen braun wird und in einer höheren Temperatur zu einem Glase schmilzt.

Kieselsaures Eisenoxyd ist für sich unbekannt, es kommt aber als Doppelsalz mit kieselsaurer Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul im Mineralreich vor und bildet Granaten.

Essigsaures Eisenoxyd erhält man, wenn Eisenoxydhydrat in Essig aufgelöst, oder wenn schwefelsaures

Eisenoxyd mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen wird. Es bildet eine rothe Auflösung, die durch Abdampfen in eine braune zerfließende Gallerte verwandelt wird. Dieses Salz giebt sein Eisenoxyd leicht ab und wird deswegen in den Kattundruckereien angewandt. Man pflegt es daselbst aus dem Essig zu bereiten, welchen man bei der Destillation von Holz bekommt. Das Eisen wird beinahe bis zum Sättigungspunkt aufgelöst, und man läßt darauf die Auflösung sich in der Luft oxydiren. Essigsaures Eisenoxyd wird in Essigäther aufgelöst, und diese Auflösung mit Alkohol gemischt, wird als Arzneimittel angewandt. Basisches essigsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbes Pulver, welches sich aus dem neutralen Oxydsalze niederschlägt, wenn es an der Luft oxydirt wird.

Weinsaures Eisenoxyd ist leicht auflöslich und trocknet zur braunen Gallerte ein. Von kaustischem Alkali wird es nur unvollkommen niedergeschlagen, und es giebt dann ein basisches Salz; aber es bleibt ganz unverändert, wenn es einen hinreichenden Ueberschuß an Säure besitzt, um mit dem Alkali ein Doppelsalz zu bilden. Das Eisenoxyd kann also aus seinen Auflösungen in Weinsäure nur von Cyaneisenkalium und von wasserstoffschwefligen Salzen niedergeschlagen werden.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali erhält man durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in zweifach weinsaurem Kali. Dampft man die Auflösung ab, so bekommt man eine syrupdicke Masse, die nicht krystallisirt und die ziemlich leicht in Alkohol aufgelöst wird. Der Umstand, daß das Doppelsalz von Weinsäure mit Kali und Eisenoxyd, so wie ich es schon angeführt habe, nicht von Alkali niedergeschlagen wird, und also schwerer als andere Eisensalze seinen Eisengehalt abgiebt, ist für die Färberei mit Eisensalzen von großer Wichtigkeit. Man vermischt daher meistens schwefelsaures Eisen mit Weinstein, um dieses Salz hervorzubringen, und die Erfahrung hat gelehrt, daß die Farbe ohne diese Beimischung nicht gleichförmig ausfällt.

Weinsaures Eisenoxyd-Oxydul erhält man, wenn das schwefelsaure Salz mit weinsaurem Kali niedergeschlagen wird. Es bildet, nach Bucholz, ein braungelbes Pulver, wird in 384 Th. kaltem und 320 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Es enthält chemisch gebundenes Wasser, dessen Sauerstoffgehalt halb so viel als der der Basis beträgt.

Citronsaures Eisenoxyd ist eine leicht auflöslche, rothbraune Salzmasse.

Apfelsaures Eisenoxyd ist eine im Wasser und Alkohol auflöslche, rothbraune, extraktähnliche Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Ist die Basis vorwaltend, so bildet es einen gelben Ocher, der im Wasser unauflöslch ist.

Galläpfelsaures Eisenoxyd ist schwarz, unauflöslch und macht einen Hauptbestandtheil der Dinte aus. Gießt man Galläpfelsäure in eine sehr schwache Eisenauflösung, so wird diese purpurroth, in einer mehr concentrirten violett, und in einer wohlgesättigten schwarz wie Dinte. Das Salz wird von Alkalien und Säuren zersetzt.

Benzoësaures Eisenoxyd ist ein unauflöslches, blaßrothes, voluminöses Pulver, welches, nach Hisinger, in kochendem Wasser in ein auflöslches, saures Salz zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläßt. Da die Benzoësäure mit den Erden und mit Mangan-, Nickel- und Kobald-Oxyd leicht auflöslche Salze giebt, so bedient man sich dieser Eigenschaft bei Analysen, um das Eisenoxyd aus neutralen Auflösungen mit benzoësauren Salzen zu fällen. Dazu muß das Eisen völlig oxydirt sein und die Säure in der Auflösung nicht vorwalten, zu welchem Endzweck diese so genau wie möglich mit kaustischem Ammoniak neutralisirt wird. Das benzoësaure Salz darf auch kein vorwaltendes Alkali enthalten, denn in diesem Fall wird das Resultat falsch. Das saure benzoësaure Salz kann durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden.

Bernsteinsaures Eisenoxyd ist ein dunkelrothes, unauflöslches Pulver. Man bedient sich der Unauflösllichkeit dieses Salzes mit derselben Vorsicht wie bei dem

vor-

vorhergehenden, um Eisenoxyd von Manganoxydul abzuscheiden; und die Bernsteinsäure hat dabei den Vorzug, daß die Verbindung nicht so voluminös ist und leichter, als das an Kohlenstoff sehr reiche benzoësaure Salz, zum rothen Oxyd verbrannt wird. Ist die Auflösung, woraus bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird, nicht völlig neutral, so wird zwar das bernsteinsaure Eisenoxyd niedergeschlagen, aber es löst sich während des Waschens wieder auf. Man kann jedoch diesen Umstand durch Aufkochen der Flüssigkeit vor dem Filtriren zuvorkommen.

Ameisensaures Eisenoxyd schießt in kleinen, gelbrothen Nadeln an, ist im Wasser leicht und in Alkohol schwer auflöslich.

Honigsteinsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelbes Pulver, welches sich nicht im Wasser auflöst, aber von Säuren leicht aufgenommen wird.

Knallsaures Eisenoxyd wird durch Kochen von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser und Eisenfeilspähnen erhalten. Es entsteht eine rothbraune Auflösung, die bei dem Abdampfen knallsaures Eisenoxyd in Krystallen absetzt.

Selensaures Eisenoxyd, welches man durch doppelte Zersetzung erhalten hat, ist ein weißes Pulver, das durch Trocknen gelblich wird. Erhitzt giebt es zuerst Wasser und wird roth. Bei einer höheren Temperatur entweicht die Säure und das Oxyd bleibt rein zurück. Das zweifach selensaure Salz erhält man, wenn Eisen in einer Mischung von Selensäure mit Salpetersäure aufgelöst wird, ohne jedoch die Säure völlig zu sättigen. Das Salz setzt sich dann während der Abkühlung in blätterigen, unregelmäßigen, pistaziengrünen Krystallen an den Wänden des Gefäßes ab. Basisches selensaures Eisenoxyd bekommt man durch Behandlung eines der vorhergehenden Salze mit kaustischem Ammoniak. Es ist ein gelbes Pulver, welches bei dem Waschen mit durch's Filtrum geht.

Arseniksaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, weißes Pulver, welches bei dem Erhitzen 17,68 Procent

Wasser verliert und roth wird. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist in demselben 2 Mal so groß als in der Basis. Bei angehendem Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und erhält darauf eine blässere, bloß gelbliche Farbe. In Säuren wird es aufgelöst. Wird dieses Salz, noch nass, mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst es sich sogleich auf; aber war es trocken, so ist zu seiner Auflösung Digestion nöthig. Die Auflösung ist roth und durchsichtig. An einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen, dampft das Ammoniak ab, aber das Eisensalz schlägt sich dabei nicht nieder, sondern die Flüssigkeit, welche jetzt geruchlos ist, erhält sich klar, und trocknet endlich zu einer geborstenen, durchsichtigen, rubinrothen Masse ein. Sie ist ein basisches Doppelsalz. Durch Wasser wird sie zum Theil zersetzt, aber sie wird von Ammoniak aufgelöst. In trockener Destillation giebt sie Wasser, Ammoniakgas und endlich arsenichte Säure, wobei eine grüne Masse in der Retorte zurückbleibt. Zwei Drittel arseniksaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und die Säure abgedampft oder die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Säure nimmt in demselben $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis als im neutralen Salze auf. Von Ammoniak wird es weder aufgelöst noch zersetzt. Das Ammoniak löst es selbst dann nicht auf, wenn es, in einer Säure aufgelöst, durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen wird. Behandelt man dieses Salz mit kaustischem Kali, so bekommt man ein Salz mit noch größerem Ueberschuss von Basis, aus welchem die Säure durch einen erneuerten Zusatz von Kali nicht ausgezogen werden kann. Dieses Salz ist, seinem Ansehen nach, dem mit Alkali niedergeschlagenen Eisenoxyd ähnlich. Es enthält 13,4 Procent Wasser, dessen Sauerstoffgehalt die Hälfte des im Eisenoxyd befindlichen beträgt, ferner 7 Procent Säure und 79,6 Procent Eisenoxyd, dessen Sauerstoffgehalt 10 Mal so groß als der der Säure ist. Man würde es vielleicht als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit überbasischem arseniksauren Eisenoxyd ansehen können.

Wird dieses Salz bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so entsteht eine äußerst lebhaftere Feuererscheinung, von gleicher Art wie diejenige, welche das Eisenoxyd, das Chromoxyd u. m. a. zeigen. Um sowohl die Arseniksäure als die Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu trennen, hat man kein anderes Mittel, als das arseniksaure oder phosphorsaure Salz aufzulösen und dann durch Eintröpfeln in Hydrothionalkali niederschlagen, wobei das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden wird und die Säuren in der Flüssigkeit zurückbleiben.

Arseniksaures Eisenoxyd-Oxydul. Ich habe schon angeführt, daß das weißse, neutrale Oxydulsalz in der Luft seine Farbe verändert und weiß wird. Diese Verbindung kommt als Mineral in Brasilien vor, und besteht aus neutralem arseniksaurem Eisenoxydul, verbunden mit zwei Drittel arseniksaurem Eisenoxyd, in demselben Verhältnisse zwischen den beiden Oxyden wie im Eisenoxyd-Oxydul. Es ist ein unregelmäßig angeschossenes, im Wasser unauflösliches, grünes Salz, welches 15,86 Procent Krystallwasser enthält, dessen Sauerstoff 6 Mal der des Eisenoxyduls ist. Ein anderes basisches Salz, in welchem das Verhältniß zwischen den Oxyden dasselbe ist, kommt an mehreren Orten in Europa in Würfeln krystallisirt vor und ist deshalb Würfelerz genannt worden. Das Oxydulsalz ist zwei Drittel und das Oxydsalz nur halb arseniksaures. Es enthält 19 Procent Wasser, dessen Sauerstoff, wie in dem ersteren, 6 Mal der des Eisenoxyduls ist.

Chromsaures Eisenoxyd ist im Wasser auflöslich. Das basische Salz ist ein rothbraunes Pulver, im Wasser unauflöslich, und wird in concentrirten Säuren aufgelöst.

Molybdänsaures Eisenoxyd bildet einen braunen oder dunkel citrongelben Niederschlag, welcher durch kaustisches Kali zersetzt wird.

Antimonsaures und tellursaures Eisenoxyd sind hellgelb und unauflöslich.

B. Haloïdsalze von Eisen.

Chloreisen. *a*) Eisenchlorür (salzsaures Eisenoxydul) bekommt man, wenn Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird; die Auflösung geschieht mit Heftigkeit und bildet eine hellgrüne Flüssigkeit, aus der während der Abkühlung schöne, hellgrüne Krystalle anschießen. Das Salz ist im Wasser leicht auflöslich und löst sich auch in Alkohol auf. Es absorbirt, so wie die Oxydulsalze, Stickstoffoxydgas, zu welchem es sich gerade wie das schwefelsaure Salz verhält. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wenn es in einer Retorte destillirt wird, geht erst Chlorwasserstoffsäure und Wasser mit etwas Eisenchlorid über, und dann, wenn alles Wasser entwichen ist und man die Hitze fortsetzt, sublimirt sich, bei der Temperatur, worin das Glas weich wird, ein weißes, farbloses Eisenchlorür in Krystallen, und am Boden der Retorte bleibt ein dunkelgrünes, in schuppigen Krystallen angeschossenes, basisches Salz zurück, welches zum Theil im Wasser auflöslich ist. War der Zutritt der Luft nicht abgehalten, so hat das Sublimat eine glänzende Goldfarbe und enthält Chlorid. Geschmolzenes Eisenchlorür absorbirt, nach Faraday, begierig Ammoniakgas und schwillt zum weißen Pulver auf, welches, wenn es erhitzt wird, das Ammoniak wiedergiebt. Aber wird es von der Feuchtigkeit der Luft getroffen, so wird es zersetzt, es bildet sich Salmiak, Eisenoxydul scheidet sich ab und oxydirt sich. Man kann auch wasserfreies Eisenchlorür erhalten, wenn chlorwasserstoffsäures Gas über glühendes Eisen geleitet wird, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und ein weißes Salz in kleinen Krystallen auf dem Eisen absetzt, oder, wenn die Hitze sehr stark ist, in kälteren Theilen des Apparats sich sublimirt.

Ammonium-Eisenchlorür erhält man, wenn eine Auflösung von Salmiak mit Eisenfeilspähnen gekocht wird, oder wenn sie zusammen destillirt werden. Von kaustischem Ammoniak wird dieses Salz nicht zersetzt. Nach dem Abdampfen giebt es grünliche Krystalle.

b) Eisenchlorid (salzsaures Eisenoxyd) wird auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Chlor über gelinde erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes, sehr flüchtiges Salz sublimirt. Auf dem nassen Wege bekommt man dieses Salz, wenn rothes Eisenoxyd durch Digestion in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Chlorwasserstoffsäure, als es vorher enthielt, versetzt und zum Sieden gebracht, mit Salpetersäure in kleinen Portionen gemischt wird, so lange sich etwas Stickstoffoxyd entwickelt. Zur Consistenz von Syrup abgedampft, giebt es bei der Abkühlung schöne rothe Krystalle, die mit der größten Leichtigkeit aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. In Destillationsgefäßen bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Salz zuerst flüssige Chlorwasserstoffsäure, die etwas Eisenchlorid enthält; dann sublimirt sich ein rothes Salz, welches neutrales, wasserfreies Eisenchlorid ist, und es bleibt ein basisches Chlorid in breiten, braunen, glänzenden Blättern in der Retorte zurück. Eisenchlorid wird sowohl in Alkohol als in Aether aufgelöst. Schüttelt man eine Mischung von Aether mit einer concentrirten Auflösung dieses Salzes im Wasser, so nimmt der Aether einen Theil des Eisensalzes auf und wird goldgelb. Am Sonnenlicht verliert es seine Farbe, nimmt sie aber nachher im Schatten wieder an. Diese Auflösung wird in den Officinen, wenn sie zugleich Alkohol enthält, Bestuscheff's Nerventinktur genannt. Basisches Eisenchlorid wird niedergeschlagen, wenn eine Auflösung des Chlorürs an der Luft gelassen wird, oder wenn man das Chlorid mit kaustischem Alkali unvollkommen niederschlägt. In der salzhaltigen Flüssigkeit ist es unauflöslich, aber es löst sich in reinem Wasser auf, so daß es nicht auf dem Filtrum gewaschen werden kann, sondern langsam hindurchgeht. Bei einer sehr hohen Temperatur wird es zersetzt, wobei neutrales Chlorid sich verflüchtigt und Eisenoxyd zurückbleibt.

Ammonium-Eisenchlorid bekömmt man, wenn eine Auflösung von Eisenchlorid mit einer Auflösung von Salmiak gemischt und bis zum Krystallisiren abgedampft

wird. Es schießt in schönen, rubinrothen, cubischen Krystallen an; sie enthalten, ihrer hohen Farbe ungeachtet, kaum 2 Procent Eisenchlorid, und bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren geben sie reinen Salmiak, und der geringe Eisengehalt bleibt in der Auflösung zurück. Dieses Salz scheint also weniger ein Doppelsalz, als eine gleichzeitige Krystallisation zweier Salze zu sein, weil sein Eisengehalt nach dem größeren oder geringeren Gehalt der Mutterlauge an Eisenchlorid sich stets verändert. — In den Officinen bereitet man ein gelbes Salz aus Salmiak mit Eisenfeilspähnen, die man erst anfeuchtet, einige Tage der Einwirkung der Luft aussetzt und dann, getrocknet, in einem gläsernen Kolben sublimirt. Dieses Salz enthält größtentheils ein Doppelsalz von Eisenchlorür, zugleich aber auch eine Portion Eisenchlorid, von dem es die gelbe Farbe hat. Man nennt es *Sal ammoniacum martiale*. Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopoeë, werden die Auflösungen gemischt und unter stetem Umrühren eingetrocknet.

Jodeisen. *a)* Eisenjodür wird von Wasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schwache grüne Farbe und giebt nach dem Abdampfen ein Salz, welches dem Chlorür völlig gleich.

b) Eisenjodid löst sich mit gelbrother Farbe im Wasser auf, bildet unter gleichen Umständen, als das Eisenchlorid, ein basisches Salz, welches bei dem Destilliren Wasser und Jod giebt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird vom Magnet etwas angezogen.

Fluoreisen. *a)* Eisenfluorür wird am besten durch Auflösung von Eisen in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Das Salz schießt allmählich, in dem Grade, als sich die Säure sättigt, in kleinen, weissen Krystallen an, die an der Luft blaßgelb werden und rechtwinklige, vierseitige Tafeln zu sein scheinen. Es löst sich sehr schwer im Wasser auf, etwas leichter, wenn das Wasser freie Säure enthält. Das Salz enthält Krystallwasser und wird im Glühen zersetzt, wenn es schnell erhitzt wird. Befreit man es zuvor vom Wasser, so zersetzt es sich nicht mehr.

Kaliumeisenfluorür bildet ein im Wasser auflösliches Salz, das bei dem Abdampfen in körnigen Krystallen anschießt, die einen kaum merklichen Stich in's Grüne haben.

b) Eisenfluorid wird durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Selbst die gesättigte Auflösung ist farblos. Abgedampft giebt sie ein blaß fleischrothes, krystallinisches Salz, von süßem, zusammenziehendem Geschmack. Es löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf, und die Auflösung nimmt nicht die Abänderungen von Roth durch, in kleinen Portionen, zugesetztes Ammoniak an, wie es mit den Eisenoxysalzen und dem Eisenchlorid der Fall ist. Ammoniak zersetzt dieses Salz und bewirkt einen gelben Niederschlag, welcher basisches Eisenfluorid ist, worin das Fluorid nicht durch überschüssiges Ammoniak zersetzt wird. Nach dem Trocknen wird es rostgelb und pulverförmig.

Kaliumeisenfluorid bildet zwei Doppelsalze, von welchen das eine erhalten wird, wenn man das Eisenfluorid in Fluorkalium, und das andere, wenn Fluorkalium in die Auflösung des Eisenfluorids getropft wird. Beide sind farblos und krystallinisch, und in einem gewissen Grade im Wasser auflöslich, so daß sie bei der Fällung aus kochendheissen Auflösungen bei dem Erkalten der Flüssigkeit kleine Krystalle bilden. In dem bei überschüssigem Fluorkalium gebildeten Salze nehmen Eisen und Kalium gleich viel Fluor auf, aber in dem bei Ueberschuß von Fluorid gebildeten nimmt das Eisen $1\frac{1}{2}$ Mal so viel als das Eisen auf.

Kieselfluoreisen. a) Kieseisenfluorür (flußsaurer Kieseisenoxydul) wird erhalten durch Auflösung von Eisenfeilspänen in Kieseifluorwasserstoffsäure und durch Abdampfung bei gewöhnlicher Temperatur auf einem flachen Gefäße aus Eisen. Das Salz ist im Wasser so leicht auflöslich und sein Krystallisations-Punkt liegt so nahe dem völligen Eintrocknen, daß man nur schwierig Krystalle davon erhält, wenn man nicht größere Massen da-

von hat. Es schießt dann in blaugrünen, regelmässigen, sechsseitigen Prismen an, die durch nochmalige Auflösung und Krystallisation regelmässiger und von Farbe blasser erhalten werden.

b) Kieseisenfluorid wird durch Sättigung von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Eisenoxydhydrat erhalten. Die Auflösung hat wenig Farbe und giebt nach dem Abdampfen eine gelbliche Gelée, die nach dem völligen Eintrocknen eine halb durchsichtige, in's Fleischrothe ziehende gummiartige Masse giebt. Sie löst sich ohne Rückstand im Wasser wieder auf.

Titaneisenfluorid bildet bei dem Vermischen der Salze eine gelbe Auflösung, die bei dem Verdampfen einen gelben Syrup und zuletzt eine blafs gelbe, krystallinische Salzmasse giebt, die sich bei der Auflösung im Wasser zersetzt.

Cyaneisen. a) Eisencyanür (blausaures Eisenoxydul) bekommt man, nach Robiquet's Versuchen, rein, wenn so eben niedergeschlagenes und gewaschenes Berlinerblau mit Wasser übergossen wird, welches man vorher mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt hat und in einem zugepfropften Gefäße einige Tage stehen läßt. Der Schwefelwasserstoff verändert die blaue Farbe in Weiß, und es bilden sich nach und nach kleine, gelbe Krystalle, die, wenn sie an die Luft kommen, schnell blau werden. Ich habe jedoch bei diesem Versuche nur eine weiße Masse erhalten, und es fand sich in der Flüssigkeit aufgelöste Cyanwasserstoffsäure. Man erhält ebenfalls das Eisencyanür, wenn Cyaneisenammonium in Destillationsgefäßen sehr gelinde erhitzt wird, so lange sich noch etwas Cyaneisenammonium sublimirt, worauf das Cyaneisen als ein graugelbes Pulver zurückbleibt, welches, wenn die Luft nicht ganz ausgeschlossen war, grünlich ausfällt. Das auf diese Art erhaltene Cyaneisen kann aufbewahrt werden, ohne sich in Berlinerblau zu verwandeln. Dieses Cyaneisen, so wie die Cyanmetalle im Allgemeinen, ist so zusammengesetzt, daß, wenn der Kohlenstoff und der Stickstoff zu Säuren oxydirt würden, letzterer allein mit dem Eisen-

oxydul ein neutrales Salz, und ersterer ein zweifach kohlen-saures Salz bilden würde.

b) Eisencyanid (blausaures Eisenoxyd) ist nicht für sich bekannt, besteht aber in Verbindung mit anderen Cyanmetallen, wie ich weiter unten zeigen werde.

Doppelsalze von Cyaneisen mit anderen Cyanmetallen (eisenhaltige blausaure Salze). Diese sind von zweierlei Art. In den einen ist das Eisen mit der Quantität Cyan verbunden, welche nöthig ist, um, bei Oxydation des Eisens auf Kosten des Wassers zu Oxydul, mit dem dabei entbundenen Wasserstoff Cyanwasserstoffsäure zu bilden, und in der zweiten nimmt das Eisen noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan auf, so daß, wenn es auf Kosten des Wassers zu Oxyd oxydirt wird, Cyan, mit dem dabei freige-wordenen Wasserstoff, Cyanwasserstoffsäure bildet.

1. Doppelsalze mit Eisencyanür. Diese Klasse ist sehr lange bekannt gewesen und viel studirt worden, ehe man die Verhältnisse, in welchen ihre Bestandtheile verbunden sind, ausfindig machen konnte. Das Eisencyanür hat die Eigenschaft mit den Cyanüren der meisten bekannten Körper, Verbindungen zu bilden, welche theils im Wasser auflöslich, theils unauflöslich sind.

Diese Klasse von Doppelcyanüren bietet einige allgemeine Eigenschaften dar, die ich anführen will, ehe ich eine jede für sich erwähne. Sie besitzen eine solche Zusammensetzung, daß, wenn man sie sich als cyanwasserstoffsäure Sauerstoffsalze vorstellt, das Eisenoxydul immer halb so viel Sauerstoff als die andere Basis aufnimmt, und in dem Doppelcyanür nimmt das Eisen halb so viel Cyan als das andere Metall auf. Diejenigen, welche mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden, sind im Wasser auflöslich, krystallisiren und verlieren an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume ihr Wasser gänzlich. Diejenigen hingegen, welche von den Radikalen der eigentlichen Erden und den eigentlichen Metallen gebildet werden, sind mehrentheils unauflöslich und geben ihr Wasser nicht völlig ab, ehe sie von der Hitze zersetzt werden. Diese würden also eher als

jene für cyanwasserstoffsäure Salze angesehen werden können. Die erstgenannten dieser Doppelcyanüren werden durch Destillation nur langsam zersetzt, es entwickelt sich Stickgas, und das Eisencyanür wird mit Zurücklassung von Quadricarburetum des Eisens zersetzt, während das andere Cyanür unzersetzt bleibt. Die Doppelcyanüren mit den unedlen Metallen werden durch Destillation zersetzt und geben doppelte Carbureta der Metalle, wobei die vorher (bei dem Kohleneisen pag. 377.) erwähnte Feuererscheinung sich einstellt, und die durch edle Metalle gebildeten werden dabei so zersetzt, daß ihr Cyan unzersetzt entweicht und das edle Metall, mit dem Quadricarburetum des Eisens mechanisch gemengt, zurückläßt. In diesen Verbindungen wird das Cyaneisen weder von Alkalien, noch von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit einem Worte, die Anwesenheit des Eisens darin kann durch keine andere Reagentien, als durch diejenigen, welche durch die Oxydation der Basen das Doppelcyanür zerstören, an den Tag gelegt werden. Die auflöslichen Doppelcyanüren werden von concentrirten Säuren, besonders in der Wärme, zersetzt; es schlägt sich Cyaneisen als ein weißes Pulver nieder, welches an der Luft blau wird, und es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure. Die unauflöslichen, im Gegentheil, widerstehen weit besser der zersetzenden Einwirkung der Säuren. Der größte Theil dieser Doppelcyanüren wird ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und alle verbinden sich damit, auch wenn sie nicht davon aufgelöst werden, wobei sie ihre Farbe verlieren und zu einer kleisterähnlichen Masse aufschwellen. Die Auflösung ist farblos, und wenn sie an der freien Luft gelassen wird, so schießt eine Verbindung des Cyanürs mit der Schwefelsäure an, in dem Maasse als das Auflösungsmittel Feuchtigkeit anzieht. Man kann diese Verbindung isolirt erhalten, wenn die Masse auf einen Ziegelstein, welcher die anhängende Säure einsaugt, gelegt wird. Diese Verbindungen müssen betrachtet werden, als Verbindungen einer Sauerstoffsäure mit den Cyanüren als Basen, in welchen Cyan die Stelle des Sauerstoffs bei den

Metallen ersetzt, und sie sind bis jetzt die einzigen bekannten Beispiele der Art. Wenn diese Auflösungen in Schwefelsäure mit mehr Wasser gemischt werden, so scheidet sich das Doppelcyanür ab, ohne Verbindung mit Schwefelsäure, und wird entweder zersetzt, falls es auflöslich ist, oder, wenn es unauflöslich ist, mit seiner ursprünglichen Farbe und seinen früheren Charakteren niedergeschlagen. Erhitzt man die Auflösung in Schwefelsäure, so wird sie zersetzt, die Basen verbinden sich im oxydirten Zustande mit der Schwefelsäure, es entwickelt sich kohlen-saures Gas, schweflichtsaures Gas und Stickgas, und die Säure enthält nachher sehr viel Ammoniak, welches sich aus dem Stickstoff des Cyans und dem Wasserstoff des Wassers gebildet hat. Wird die Hitze fortgesetzt, so zersetzt sich auch das Ammoniaksalz, und man erhält schweflichtsaures Gas und Stickgas.

Ich werde jetzt die merkwürdigsten dieser Doppelcyanüre beschreiben.

a) Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, (blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz). Dieses Salz bekommt man, wenn feingeriebenes und reines Berlinerblau mit einer Auflösung von sowohl kaustischem als einfach oder zweifach kohlen-saurem Kali gekocht wird. Das Berlinerblau, welches eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid ist, wird dann auf solche Art zersetzt, daß das Cyanid von dem Alkali zerlegt wird, auf dessen Kosten das Eisen sich oxydirt, indem es sein Cyan dem Kalium abtritt, und mit dem so entstandenen Cyankalium verbindet sich das Eisencyanür. Man setzt während des Kochens feingeriebenes Berlinerblau in kleinen Portionen zu, bis das zuletzt zugesüttete nach einigem Kochen nicht mehr verändert wird. Das Alkali ist dann gesättigt. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Cyaneisenkalium in großen, rechtwinkligen Tafeln von reiner citrongelber Farbe anschießt. Hat das Salz eine unreine Farbe, so kann man es, nach dem Fatsirciren in der Wärme, in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzen, wobei fremde Farbstoffe

zerstört werden. Enthält das Salz einen Ueberschuß von Alkali, so kann dieses mit destillirtem Essig gesättigt, und das Cyanür dann entweder sogleich, oder, nach vorhergegangenen Abdampfen, mit Alkohol ausgefällt werden. Der Niederschlag bildet hellgelbe, glänzende Schuppen. Dieses Salz ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali unreinigt, welches mit essigsauerm Baryt abgeschieden werden muß, worauf das essigsauere Kali mit Alkohol ausgezogen wird. An einem lauwarmen Orte aufbewahrt, oder, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, verliert dieses Salz sein Krystallwasser, aber es behält seine Form und seinen Zusammenhang. Das Wasser macht 12,82 Procent seines Gewichts aus und ist gerade hinreichend, um die Metalle zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren, und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Es enthält 12,85 Procent Eisen = 16,58 Eisenoxydul, 37,11 Procent Kalium = 44,66 Kali, und 37,22 Procent Cyan = 38,64 Cyanwasserstoffsäure. Bei einer Hitze, die das Glas schmelzt, fängt es an mit Entwicklung von Stickstoffgas zersetzt zu werden, aber die Zersetzung geht schwer und langsam. Bei einer weit höheren Temperatur geht sie leichter vor sich, aber auch wenn man es in offenem Feuer in einem Tiegel zu verbrennen sucht, ist es schwer, es in Kali und Eisenoxyd zu verwandeln, weil, sobald das Cyaneisen zerstört ist, das Cyankalium der Zerstörung lange widersteht. Mischt man eine Auflösung dieses Doppelcyanürs mit Quecksilberchlorid und digerirt das Gemenge, so verbinden sich das Kalium und das Eisen mit dem Chlor, und das Cyan mit dem Quecksilber. Digerirt man Cyaneisenkalium mit Quecksilberoxyd, so oxydiren sich die Metalle auf dessen Kosten, die Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber und kaustisches Kali, und Eisenoxyd wird abgeschieden. Dieses Salz wird in neueren Zeiten sehr viel in der Färberei gebraucht und kommt im Handel vor. Zu diesem Endzwecke wird es aus Cyankalium bereitet, das man durch Glühen von kohlen-saurem Kali mit thierischen Stoffen erhalten hat, so wie ich es bei dem Cyankalium

beschrieben habe; man setzt diesem eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu, so lange als noch die Flüssigkeit von dem sich bildenden Eisencyanür auflöst. Enthält das Salz zugleich Eisenoxyd, so fällt Berlinerblau nieder.

Wenn man in eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung dieses Doppelcyanürs gießt, so bekommt man einen weißen Niederschlag, der im Allgemeinen als Eisencyanür angesehen worden ist, aber von welchem Proust gezeigt hat, daß er Kali enthält, welches mit einem Ueberschuß von Säure nicht ausgeschieden werden kann. Dieser Niederschlag ist also ein Doppelcyanür, worin die Menge von Kalium gegen das Eisen weit geringer ist als im vorhergehenden, aber man hat damit noch keine quantitative Untersuchung angestellt. Läßt man diesen Niederschlag in Berührung mit der Luft stehen, so nimmt er Sauerstoff auf und wird blau, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuß des Doppelcyanürs enthielt, oder blaugrün, wenn das Eisensalz im Ueberschuß zugegen war. Es verwandelt sich dabei in Berlinerblau, und das darin enthaltene Kalium wird, in Verbindung mit einem geringeren Theil des Eisens, in Form des gewöhnlichen Doppelcyanürs in der Flüssigkeit aufgelöst.

b) Natriumeisencyanür, Cyaneisennatrium, (blausaures Eisennatron). Man bekommt dieses Salz auf gleiche Art wie das vorhergehende, und was ich im Allgemeinen davon gesagt habe, gilt auch von diesem. Es krystallisirt in schmalen, vierseitigen Prismen mit diëdrischer Zuspitzung, ist gelb von Farbe und fatiscirt an der trockenen Luft, wobei das Salz in ein weißes Pulver zerfällt. Dieses Salz löst sich in $4\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger siedendheißem Wasser auf, und die Auflösung krystallisirt während des Abdampfens. Es enthält 39 Procent Krystallwasser, oder 4 Mal so viel als erfordert würde, um das Cyanür in ein cyanwasserstoffsäures Salz zu verwandeln.

c) Ammoniumeisencyanür, Cyaneisenammonium, (blausaures Eisenammoniak). Dieses Salz wird

erhalten, wenn man reines Berlinerblau mit einem Ueberschuß von kaustischem Ammoniak digerirt, wobei das Cyanür jedoch nicht völlig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurückläßt, die durch Behandlung mit Säuren wieder Berlinerblau bildet. Die Auflösung wird dem freiwilligen Abdampfen überlassen, wobei sie allmählich in glänzende, strohgelbe Krystalle von einer regelmäßigen octaëdrischen Form anschießt. Man bekommt diese zuweilen von grüner Farbe, und zuweilen kann die Auflösung gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden, welches dann von einem unreinen Berlinerblau herrührt, so wie ich es weiter unten erwähnen werde. Mir ist keine Methode bekannt, das Salz in diesem Falle so zu reinigen, daß es krystallisirt. Die sicherste Art, dieses Salz rein zu erhalten, ist, ein Bleisalz mit einer Auflösung von reinem Kaliumeisencyanür niederschlagen und den gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak zu zerlegen. Um die Abdampfung zu umgehen, kann das Doppelcyanür mit Alkohol niedergeschlagen werden, worin dasselbe, so wie die übrigen, wenig oder gar nicht auflöslich ist. Wenn dieses Salz an der freien Luft abgedampft wird, so verfliegt allmählich Cyanammonium, und das Cyaneisen verwandelt sich auf Kosten der Luft in Berlinerblau, welches sich aus dem reinen Salze mit blauer, aber aus dem unreinen mit grüner Farbe niederschlägt. Wird dieses Salz in trockener Form lange aufbewahrt oder bis $+40^{\circ}$ an der Luft erhitzt, so geschieht damit dieselbe Veränderung, und es wird blau, aber im luftleeren Raume kann es ohne Veränderung abgedampft werden, weil das Cyaneisen dann nicht Gelegenheit bekommt sich zu oxydiren. Dieses Salz enthält Wasser, dessen Menge gerade hinreicht, um das Cyaneisen in cyanwasserstoffsaureres Eisenoxydul zu verwandeln, und wenn man es in Destillationsgefäßen erhitzt, so entweicht Cyanammonium und Wasser; das Cyaneisen bleibt zurück und wird, so wie ich es bei dem Kohleneisen angeführt habe, in einer höheren Temperatur zersetzt.

d) Baryumeisencyanür, Cyaneisenbaryum,

(blausaure Eisenbaryterde). Dieses Salz kann durch Digestion von Baryterdehydrat mit Berlinerblau erhalten werden; aber diese Methode ist, in Ansehung der Schwerlöslichkeit des Doppelcyanürs im Wasser, weniger vortheilhaft. Man bekommt es am leichtesten, wenn eine kochende Auflösung von einem Theil Chlorbaryum mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von 2 Th. krystallisiertem Cyaneisenkalium gemischt und der Abkühlung überlassen wird, wobei das Cyaneisenbaryum während der Abkühlung in kleinen rhomboidalen Prismen, von gelber Farbe, krystallisirt. Aus der Mutterlauge bekommt man durch Abdampfung noch mehr davon. Dieses Salz braucht zu seiner Auflösung 100 Th. kochendheißes und 1920 Th. kaltes Wasser. Einer Wärme von $+40^{\circ}$ ausgesetzt, fätsirt es und wird weiß, ohne zu zerfallen, wobei es 16,56 Procent Wasser verliert, und dieser Verlust vermehrt sich nicht, wenn das Salz ziemlich stark erhitzt wird. Es hält dabei $1\frac{1}{2}$ Procent Wasser zurück, welches erst bei dem Zerlegen des Salzes zum Vorschein kommt; der ganze Wassergehalt beträgt also 18 Proc. Die Menge Wassers, welche das Salz auf diese Art behält, wäre hinreichend, die Hälfte des Eisens in cyanwasserstoffsäures Eisenoxydul zu verwandeln, und der ganze Wassergehalt ist doppelt so groß, als es nöthig wäre, um das Cyanür in ein cyanwasserstoffsäures Doppelsalz zu verwandeln. Auch dieses Salz ist in concentrirter Schwefelsäure auflöslich.

e) Strontiumeisencyanür, Cyaneisenstrontium, (blausaure Eisenstrontianerde). Man bekommt dieses Salz, wenn Berlinerblau mit Strontianerdehydrat behandelt wird. Die Verbindung ist in 4 Th. kaltem Wasser auflöslich, und schießt unter freiwilliger Abdampfung in gelben Krystallen an. Sie ist übrigens nicht näher untersucht.

f) Calciumeisencyanür, Cyaneisencalcium, (blausaure Eisenkalkerde) erhält man, wenn Berlinerblau mit Kalkerdehydrat und Wasser gekocht wird. Die Kalkerde zersetzt das Berlinerblau nicht völlig, sondern giebt

ein hellgelbes Oxyd, welches, mit Säuren behandelt, sehr viel Berlinerblau giebt, und aus welchem ein Ueberschufs von Kalkerdehydrat kein Cyan mehr auszieht. Dieses Doppelcyanür ist im Wasser sehr leicht auflöslich. Zur Consistenz von dünnem Syrup abgedampft und darauf an einem erwärmten Orte sich selbst überlassen, schießt es in sehr großen, blaß citrongelben Krystallen an, welche die Form schiefer, vierseitiger Prismen haben. Bei $+40^{\circ}$ faticiren diese Krystalle und behalten ihre Form, verlieren 39,61 Procent Wasser, aber behalten dabei, so wie das Cyaneisenbaryum, eine Quantität Wasser, welche hinreichend wäre, um den halben Eisengehalt in ein cyanwasserstoffsäures Salz zu verwandeln; der ganze Wassergehalt beträgt 41,33 Procent, oder ist 4 Mal so groß als es nöthig ist, um das ganze Cyanür in cyanwasserstoffsäures Salz zu verwandeln. Die Ursache, warum dieser geringe Wassergehalt einiger Doppelcyanüre so stark zurückgehalten wird, ist schwer zu entdecken.

g) Magnesiumeisencyanür, Cyaneisenmagnesium, (blausaure Eisentalkerde) wird erhalten, wenn man Magnesia mit Berlinerblau und Wasser kocht. Die Auflösung ist gelb, und giebt, nach Hagen, wenn sie abgedampft wird, kleine, tafelförmige, an der Luft zerfließende Krystalle.

h) Die Doppelcyanüren mit den Radikalen der eigentlichen Erden sind wenig untersucht. Mit Beryllium bekommt man eine auflösliche Verbindung, wenn neutrale schwefelsaure Beryllerde mit einem Ueberschufs von Cyaneisenblei digerirt wird. Die Auflösung trocknet zu einem durchsichtigen Firnis ein, der bei angehender Zersetzung etwas blau wird. Wird derselbe Versuch mit schwefelsaurer Thonerde gemacht, so bekommt man eine unauflösliche Verbindung, und die Flüssigkeit enthält beinahe nichts als Wasser. Mit dem Cyaneisenkalium erhält man jedoch in Auflösungen von Thonerde keinen Niederschlag. Die Thonerde wird von Wasserstoffeisencyanür (eisenhaltiger Cyanwasserstoffsäure) aufgelöst, aber die Auflösung wird während des Abdampfens
mei-

meistens zersetzt. Yttrium wird von dem Cyaneisenkalium aus Chloryttrium, nicht aber aus essigsaurer Yttererde, mit weißer Farbe als Cyaneisenyttrium niedergeschlagen.

Mit den Metallen giebt das Eisencyanür Doppelcyanüre, wovon im Allgemeinen nur die Farbe und die Auflöslichkeit im Wasser untersucht sind. Es bildet Doppelcyanüre nur mit den Metallen, deren Oxyde Salzbasen sind, selten mit denen, welche Säuren bilden, wenn sie kein basisches Oxyd haben, in welchem Fall die Zusammensetzung des Cyanürs diesem proportional ist. Es bildet deswegen auch keine Doppelcyanüre mit denjenigen, welche an der Gränze zwischen diesen stehen, z. B. Gold, Platin, Rhodium und Iridium. Man bekommt diese Cyaneisenmetalle auf die Art, daß das neutrale Metallsalz mit einer Auflösung von Cyaneisenkalium gemischt wird, wobei das Kalium sich oxydirt und das Metall reducirt, dessen Säure es aufnimmt, indem es sein Cyan dem Metall abgiebt. Die neue Verbindung ist im Wasser unauflöslich; einige lassen sich auch sogar in überschüssiger Säure nicht auflösen, andere dagegen werden von verdünnten Säuren aufgelöst. Von Alkali werden sie zersetzt, und das Metall wird im oxydirten Zustande abgeschieden, während das Cyan und das Eisen ausgezogen werden. Ihren Hauptcharakter, die Farbe, werde ich in folgende tabellarische Uebersicht stellen.

Silber — weiß, nimmt während des Trocknens einen leichten Stich in's Blaue.

Quecksilber — weiß, wird nach wenigen Augenblicken in Cyaneisen, welches sich blau färbt, und in Cyanquecksilber, welches sich auflöst, zersetzt.

Kupfer — rothbraun, siehe Kupfer.

Wismuth — weiß.

Zinn — weiß.

Blei — weiß, mit einem Stich in's Gelbe.

Zink — weiß.

Nickel — weiß, sich in's Gelbgrüne ziehend.

II.

49

Kobalt — grünlich, wird aber bald, selbst bei dem Ausschluss der Luft, grauroth *).

Mangan — weiß, aber nach einer Weile schön pflirsichblüthroth. Wird in Säuren aufgelöst.

Cerium — weiß, in Säuren auflöslich.

Uran — braunroth, dem Oxyd entsprechend.

Chrom — graugrün, in concentrirter Schwefelsäure unauflöslich.

Molybdän — dunkelbrauner, in Säuren unauflöslicher Niederschlag.

Tantal — tief brandgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkelbraun ist. Er bildet sich nur, wenn Chlortantal in fester Form mit Cyaneisenkalium übergossen wird, nicht aber, wenn Chlortantal zuvor befeuchtet oder aufgelöstes Fluortantal mit Cyaneisenkalium versetzt wird.

Noch habe ich zweier sehr merkwürdiger Verbindungen des Eisencyanürs zu erwähnen, nämlich der sogenannten eisenhaltigen Blausäure und des Berlinerblaus.

Das Doppelcyanür von Eisen und Wasserstoff, Wasserstoffeisencyanür, oder die sogenannte eisenhaltige Blausäure (*acidum ferro-prussiacum, ferro-cyanicum*) wurde von Porret entdeckt, und von ihm *Ferruretted chyzic acid* **) genannt. Er bekam sie, theils wenn das Cyaneisenbaryum mit Schwefelsäure niedergeschlagen wurde, theils wenn er das Doppelcyanür von Kalium mit einer Auflösung von Weinsäure in Alkohol zersetzte, wobei sich *Cremor tartari* bildete, das Wasserstoffeisencyanür im Alkohol aufgelöst wurde, und nach seiner Abdampfung in gelblichen, cubischen Krystal-

*) Dieses scheint von einer Aufnahme von Wasser herzurühren und gleicht dem bei dem Zutritt des Wassers gewöhnlichen Uebergang der Kobaltsalze von Grün in Roth. Erhitzt giebt es Wasser und nimmt, ehe es zerlegt zu werden anfängt, eine grünliche Farbe wieder an.

**) Die Veranlassung dieses Namens nahm er von C, Hy, Az, welche die Anfangsbuchstaben der Bestandtheile der Säure ausmachen, aus denen er dann den Namen zusammensetzte.

len erhalten werden konnte. Man erhält es jedoch am besten aus dem Doppelcyanür von Blei oder Kupfer, das, noch naß, mit Wasser gemischt wird, worin man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Metall, der Wasserstoff mit dem Cyan zu Cyanwasserstoff, der mit dem Cyaneisen in Verbindung tritt und im Wasser aufgelöst wird. Man nimmt den Ueberschuß von Schwefelwasserstoff größtentheils, aber nicht gänzlich, mit etwas Cyaneisenblei weg, worauf die Flüssigkeit schnell filtrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zur Trockne abgedampft wird. Man bekommt eine weiße Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Wird diese mit wenig lauwarmen, luftfreiem Wasser übergossen, so wird sie darin unverändert aufgelöst, aber es bildet sich etwas Berlinerblau, wenn das Wasser Luft enthielt. Die Auflösung hat weder Farbe noch Geruch, wenn sie sich nicht im Zustande der Zersetzung befindet, hat einen reinen, angenehm sauren und nachher etwas zusammenziehenden Geschmack, und zeigt keine von den Charakteren der Cyanwasserstoffsäure. Sie röthet das Lackmuspapier, löst kohlen-saure Salze mit Aufbrausen auf, bildet mit diesen Doppelcyanüre, und verhält sich in allem, wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säure. Sie soll nicht giftig sein. Wird ihre Auflösung an einem erwärmten Orte dem freiwilligen Abdampfen überlassen, so schießt sie in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen an, die Gruppen concentrischer Strahlen ausmachen, welche, dem Ansehen nach, aus vierseitigen Prismen zusammengesetzt sind. In ihrem krystallisirten Zustande scheint sie Krystallwasser zu enthalten und sich dadurch von der weißen, im Wasser langsamer auflöslichen Masse, die nach dem Abdampfen im luftleeren Raume zurückbleibt, zu unterscheiden. Diese letztere giebt bei der trockenen Destillation erst wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, und dann ein Gemenge von Cyanammonium und kohlen-saurem Ammoniak, welches verursacht, daß die letzten Tropfen von Cyanwasserstoffsäure endlich erstarren. Das Quadricarburetum vom Eisen

bleibt in der Retorte zurück. Wenn eine Auflösung dieses sauren Körpers der Luft lange ausgesetzt wird, so oxydirt sich ein Theil des Wasserstoffs und verwandelt das Cyaneisen in Berlinerblau, und die Cyanwasserstoffsäure dampft davon ab. Wird sie gekocht, so entweicht allmählich Cyanwasserstoffgas, es schlägt sich Eisencyanür mit weißer Farbe nieder, und wird, allmählich blau, je nachdem es von der Luft getroffen wird und die Flüssigkeit bekommt, nachdem sie eine kleine Weile gekocht ist, einen weniger sauren und mehr zusammenziehenden Geschmack, als wenn sie mehr Cyaneisen aufgelöst enthält. Auch in trockener und krystallisirter Form kann das Wasserstoffeisencyanür nicht lange aufbewahrt werden, wenn es mit der Luft in Berührung kommt. Es wird blau, stößt Cyanwasserstoffsäure aus und endlich bleibt nur Berlinerblau zurück. — Es ist gewiß eine sehr interessante Erscheinung, daß dieser Körper weit ausgezeichnetere Eigenschaften einer Säure besitzt, als reine Cyanwasserstoffsäure, da man erwarten sollte, daß die elektronegativen Eigenschaften der letzteren, durch die Verbindung mit einem so elektropositiven Körper, wie das Eisen ist, vermindert werden würden. Dieser Umstand hat auch zu vielen verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret und nach ihm Thomson und Robiquet haben sie als eine eigene Säure angesehen, worin metallisches Eisen der eine Bestandtheil wäre. Gay-Lussac betrachtet sie als eine Wasserstoffsäure von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radikal, welches er *Cyanoferre* nennt. Ich werde weiter unten auf diese Ansicht zurückkommen. Auf der anderen Seite kann sie für ein saures blausaures Eisenoxydul gehalten werden, welches mit dreimal so viel Cyanwasserstoffsäure als im neutralen Salze verbunden ist, und welches durch die Neigung des Eisens, mit anderen Basen Doppelsalze zu bilden, die Eigenschaft einer stärkeren Säure als die Cyanwasserstoffsäure besitzt, wodurch also die Affinität, welche die Cyanwasserstoffsäure allein ursprünglich hat, durch diejenige, welche die Anwesenheit des

Eisens giebt, vermehrt wird, ungefähr wie saures weinsaures oder oxalsaures Kali zu verschiedenen Metalloxyden eine größere Verwandtschaft haben, als Weinsäure oder Oxalsäure allein. Endlich kann man auch, wie es mit der im vorhergehenden vorzugsweise angeführten Erklärungsart am besten übereinstimmt, dieselbe als ein Doppelcyanür von Eisen und Wasserstoff betrachten, in welchem der Wasserstoff mit doppelt so viel Cyan als das Eisen verbunden ist, und worin er, um Wasser zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff aufnehmen würde, als das Eisen zur Bildung von Oxydul nöthig hat. Das Wasserstoffeisencyanür besteht in trockener, nicht krystallinischer Gestalt aus 46,57 Th. Cyanwasserstoff, 45,77 Th. Eisencyanür und 7,66 Wasser, und es enthält 23,27 Proc. Eisen. So wie die übrigen Doppelcyanüren des Eisens, wird sie durch Schwefelsäure aufgelöst, und wenn die Säure an der Luft Wasser anzieht, schlägt sich die Verbindung mit der Schwefelsäure als ein weißes, nicht krystallinisches Pulver nieder. Dieses Pulver wird leicht und ohne Rückstand von Wasser aufgelöst, die Auflösung enthält Schwefelsäure und Wasserstoffeisencyanür, das sogleich Berlinerblau abzusetzen anfängt.

Eisencyanürcyanid (das Berlinerblau) wurde im Jahre 1710 von einem Fabrikanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Cochenill, Alaun und Eisenvitriol mit kohlensaurem Kali fällen, wobei er einen blauen Niederschlag erhielt. Das hiezu angewandte kohlen saure Alkali war von Dippel geliefert, der sich bei seinen Versuchen zur Darstellung des Oels, welches nach ihm den Namen hat (*Oleum animale Dippeli*), desselben bedient hatte. Aber die Art, das Berlinerblau zu bereiten, wurde erst im Jahr 1724 von Woodward in London bekannt gemacht. Es wird jetzt als Farbe auf die Art im Großen bereitet, daß getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe, mit Pottasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, wobei die Masse vom Feuer

genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird; man übergießt sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil noch unveränderter Pottasche, als auch eine nicht unbedeutende Menge Cyankaliums auflöst. Mit dieser Auflösung fällt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wobei man einen blauen Niederschlag bekommt, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschuß an Alkali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatz von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht eigentlich, um das freie Alkali zu sättigen, welches dann Thonerde niederschlägt, wovon die Farbe nicht so sehr verdorben wird, als wenn ein Ueberschuß von Eisenoxyd zugleich niedergeschlagen werden würde, wodurch die Farbe grün wird. Dieser Zusatz von Alaun ist eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, daß das im Handel vorkommende Berlinerblau von so verschiedener Farbe ist. Fabrikanten, welche die höchste Güte des Fabrikats zu erreichen streben, bedienen sich deswegen nicht des Alauns, sondern ziehen den mit dem Berlinerblau niedergeschlagenen Ueberschuß von Oxyd mit Schwefelsäure aus, wodurch man eine reine Farbe bekommt, obgleich die Quantität derselben geringer ist. Um das Berlinerblau völlig rein zu erhalten, muß man es mit reinem Cyaneisenkalium, welches in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes getropfelt wird, bereiten. Es hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; während des Abwaschens backt es stark zusammen, und es ist sehr schwer, es völlig rein zu erhalten, da es gewöhnlich stets eine geringe Spur von Kali zurückbehält, die nach seinem Verbrennen entdeckt wird. Nach Raimond soll das schönste Berlinerblau erhalten werden, wenn es aus salpetersaurem Eisenoxyd niedergeschlagen wird, und die Schönheit der Farbenschattirung soll so ausgezeichnet sein, daß sie die größeren Kosten dieses Salzes belohnt. Berlinerblau ist unauflöslich, außer in concentrirter Schwefelsäure, mit welcher es sich zu einer weißen, kleisterähnlichen Masse verbindet, und aus welcher es vom Wasser unverändert abgeschieden wird.

Man kann es sehr stark erhitzen, ohne daß es sich verändert, und es hat zur hygroskopischen Feuchtigkeit eine äußerst starke Attraction. Salpetersäure zerlegt und oxydirt es. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure äußert darauf keine Wirkung. Die concentrirte nimmt Eisen daraus auf; es wird Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst, und Wasserstoffeisencyanür bleibt unaufgelöst zurück. Schwefelwasserstoff, Eisen- und Zinn-Feile, jedes für sich mit Wasser und Berlinerblau eingeschlossen, entziehen diesem einen Theil des Cyans und verwandeln es in Cyanür. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoxyd ab, und Cyan nebst Eisencyanür werden ausgezogen. Von Quecksilberoxyd wird es zersetzt. Die Flüssigkeit löst Quecksilbercyanid auf und hinterläßt eine eigene, nicht weiter untersuchte Verbindung, von brauner Farbe, welche ein eigenes basisches Salz zu sein scheint. Säuren lösen Eisenoxyd daraus auf, und stellen das Berlinerblau daraus wieder her. Erhitzt man das Berlinerblau in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein wenig Wasser, darauf ein wenig Cyanammonium, und dann kommt kohlen-saures Ammoniak, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze, kohlige Masse in der Retorte zurück, welche auf die bei dem Kohlenstoffeisen angeführte Art mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt und das Tricarburetum des Eisens zurückläßt.

Man war lange ungewiß, wie man die Zusammensetzung des Berlinerblau's betrachten sollte. Proust zeigte zuerst, daß eine Verbindung von cyanwasserstoffsauerm Eisenoxydul mit cyanwasserstoffsauerm Eisenoxyd zu seiner Bildung nöthig wäre, und nach der Hypothese von cyanwasserstoffsaueren Salzen ist es auch wirklich ein Doppelsalz dieser beiden Oxyde. Aber es scheint, als gäbe es wenigstens zwei blaue Verbindungen, die eine nicht ganz ähnliche Zusammensetzung haben. Die eine von diesen ist neutral, und die andere hat einen Ueberschuß der Basis. Neutrales Berlinerblau bekommt man, wenn zu Kaliumeisencyanür eine neutrale Auflösung von z. B. Eisenchlorid oder salpetersauerm Eisenoxyd gemischt wird, wo-

bei die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so lange nicht ein Ueberschuß des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das Kalium wird also im niedergeschlagenen Berlinerblau, wenn die Verbindung als ein cyanwasserstoffsäures Salz angesehen wird, von einer Quantität Eisenoxyd ersetzt, dessen Sauerstoff 2 Mal so groß als im Oxydul ist; oder wenn man es als Cyaneisen betrachtet, muß das aus dem Eisenoxyd reducirte Eisen, bei gleichem Gewicht von Metall, $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan, als der andere Theil, enthalten, d. h. es muß Eisencyanid sein. Dieses Verhältniß trifft auch ein, wenn man dieses Berlinerblau mit Alkali auf's Neue zerlegt. Das Alkali zerlegt den Cyanid, löst das Cyanür auf und läßt Eisenoxyd zurück. Schlägt man das aufgenommene Eisen mit Quecksilberoxyd nieder und vergleicht das Gewicht dieses Niederschlages mit dem des unaufgelösten, so verhält sich das Gewicht des ersteren zum letzteren wie 3:4. Das mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser behandelte neutrale Berlinerblau wird auf die bei dem einfachen Cyaneisen angeführte Art weiß, und die Flüssigkeit enthält einen Theil aufgelösten Wasserstoffeisencyanürs. Basisches Berlinerblau wird gebildet, wenn man in Cyaneisenkalium ein Eisenoxydulsalz mit der Vorsicht eintröpfelt, daß nicht die ganze Quantität des ersteren zersetzt wird, und den so entstandenen weißen Niederschlag auf einem flachen Gefäße dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen läßt, bis er blau wird. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuß des Eisensalzes, so wird sie von eingemengtem Eisenoxydhydrat grün. Da durch das Blauwerden des Niederschlages die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so ist es einleuchtend, daß dieses von der Oxydation und Bildung eines basischen Doppelsalzes, dem ähnlich, welches z. B. bei dem neutralen phosphorsauren Eisenoxydul entsteht, herrühren muß. Dieses Berlinerblau ist so zusammengesetzt, daß im Eisencyanid ein Drittel des Cyans durch Sauerstoff ersetzt ist, d. h. es besteht aus Cyanür, Cyanid und Oxyd. Es hat die Eigenschaft, daß es sich, nachdem die Salze durch Waschen entfernt sind, und das Wasser, womit es übergossen wird, rein zu werden

anfängt, zur schönen, dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die als Lasirfarbe angewandt werden kann. Und dabei wird kein Eisenoxyd zurückgelassen. Man kann es eintrocknen, und es ist nachher im Wasser wieder größtentheils auflöslich. Die Auflösung wird von Salzen niedergeschlagen, aber der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder auflöslich. Von Alkohol wird es nicht niedergeschlagen. Ich habe Auflösungen davon über ein Jahr aufbewahrt, ohne daß sich alles Berlinerblau daraus abgesetzt hat. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine solche blaue Flüssigkeit, so wird sie schwarz durch die Zersetzung des Oxyds, und die Flüssigkeit enthält kein Wasserstoffeisencyanür.

Man bedient sich des Berlinerblaus als Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel, und es zeichnet sich durch eine schöne Tiefe und Beständigkeit der Farbe aus. Man hat angefangen, durch Beizen in Cyaneisenkalium und Eintauchen in eine Eisenauflösung, Seide damit zu färben. Auch hat man sich in Schweden einige Zeit lang desselben als Beimischung zur Papiermasse bedient, um dieser einen Stich in's Blaue zu geben, welcher sonst durch Smalte erhalten wird; aber das Papier bekommt eine grünliche Farbe und ein häßliches Ansehen. Man bereitet eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, von einer schönen mittelblauen Farbe, die sehr hoch geschätzt wird, aber deren Bereitungsart unbekannt ist. Kocht man sie im Wasser, so löst sich die Stärke auf und die Masse wird kleisterähnlich und grün. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann die Stärke ausgezogen werden, ohne daß die blaue Farbe zerstört wird. — Man bediente sich eine Zeit lang des Cyaneisenkaliums, um bei Mineralanalysen das Eisen als Berlinerblau niederschlagen, wobei man $\frac{2}{3}$ des nach der Glühung rückständigen Eisenoxyds, als aus der Auflösung niedergeschlagen, annahm. Jetzt bedient man sich desselben nicht mehr, weil das Cyaneisenkalium so leicht zersetzt wird und dem Niederschlage auch einen Theil seines Eisens, aufser dem was man berechnet hat, abgiebt.

Wenn bei der Bereitung des Berlinerblaus im Gro-

Isen die Blutlaugenmasse nicht hinreichend durchgeglüht wird, so bekommt man ein Berlinerblau, welches, wenn man es zur Bereitung des Cyaneisenkaliums anwendet, eine grünliche Auflösung giebt, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Berlinerblau enthält außerdem auch Alaunerde, und man empfiehlt, sie mit Chlorwasserstoffsäure auszuziehen; aber wenn man sich des kohlen-sauren Alkali's bedient, bedarf man desselben nicht. Diese grüne Verbindung bildet während des Eintrocknens grüne Schuppen, die nach einem Tage an der Luft dunkelgrau werden und sich mit grüner Farbe im Wasser wieder auflösen, indem sich ein grünes Pulver absetzt. Ich habe diese Verbindung analysirt, aber sie giebt dieselbe Menge Eisenoxyd und Kali, wie die gewöhnliche. Die beste Art, sie zum Krystallisiren zu bringen, ist, wenn man sie nach strengem Trocknen bis zum Schmelzen erhitzt; aber man verliert dabei einen Theil, der vom Wasser der begleitenden fremden Stoffe zersetzt wird. Man bekommt bei der Wiederauflösung viel Kohlenstoffeisen, und es wird ein Theil eisenfreies Cyankalium in der Flüssigkeit aufgelöst. Das nach der Behandlung von dieser Art Berlinerblau mit Alkali rückständige Eisenoxydhydrat wird in Berührung mit der Luft dunkeler und zuletzt ganz braun.

Das Hydrat der Baryterde bringt diese grüne Verbindung mehr als irgend eine andere Basis hervor. Sie bleibt nach dem Krystallisiren des reinen Salzes in der Auflösung zurück und ist auch im Weingeist auflöslich. Unter Zutritt der Luft langsam abgedampft, setzen sich kleine, farblose Krystalle von salpetersaurem Baryt ab, und die grüne Farbe wird zerstört; aber sie kommt wieder zum Vorschein, wenn das eingetrocknete Salz mit Alkohol übergossen und eine Zeit lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Diese grüne Verbindung giebt, so wie das grüne Kalisalz, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Die Kalkerde giebt nicht diese grüne Modification, und es ist wahrscheinlich, daß sie in dem von dieser Erde unzer- setzt zurückgelassenen, gelben, basischen Salze zurückbleibt.

Das Ammoniak dagegen giebt eine beträchtliche Menge des so modificirten Salzes; bisweilen bekommt man nur dieses. Es krystallisirt dann nicht mehr in seiner vorigen Form, sondern erst wenn es die Consistenz von Syrup erhalten hat, gesteht die Masse zu einer Anhäufung grüner, nadelförmiger Krystalle. Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird es mit grüner Farbe niedergeschlagen, und es sammelt sich unter dem Alkohol ein dicker, grüner Syrup. Durch oft wiederholtes Auflösen und Abdampfen wird es allmählich zerlegt, mit Absatz eines grünen Pulvers; aber der Rückstand ist von gleicher Beschaffenheit. Von überschüssigem Ammoniak wird es braun; aber es nimmt die grüne Farbe wieder an, wenn der Ueberschuß des Ammoniaks verflogen ist. Essigsäure verändert die Farbe nicht. Sogar das reine Ammoniaksalz wird durch wiederholtes Abdampfen zu der grünen Modification verändert, und man bekommt bisweilen unklare, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle. Der grüne Stoff, welcher bei diesen Operationen niedergeschlagen wird, ist Berlinerblau in einer jenen entsprechenden Modification, derjenigen, welche von Chlorcyansäure mit Eisensalzen gebildet wird, ganz unähnlich. Säuren geben ihm seine blaue Farbe wieder. Von Kali wird es nur langsam zersetzt, und es giebt dabei eine in's Grüne spielende, rostfärbige Masse. Bei dem Glühen riecht der grüne Stoff stark nach brenzlichem Oel, und giebt, so wie reines Berlinerblau, viel kohlen-saures Ammoniak.

2. Doppelsalze mit Eisencyanid. Diese zweite Klasse von Cyaneisen-Verbindungen ist kürzlich von Leopold Gmelin entdeckt worden. Analog mit den Namen, welche wir der vorhergehenden Klasse von Salzen gegeben haben, nennen wir diese z. B. Kaliumeisencyanid, Wasserstoffeisencyanid. Von dieser Klasse sind nur wenige Verbindungen näher untersucht worden.

Kaliumeisencyanid (rothes Cyaneisenkalium) wird auf folgende Art erhalten. Man löst krystallisirtes Cyaneisenkalium im Wasser auf, und leitet in diese Auflösung Chlor, bis die Auflösung die Eisenoxydsalze nicht mehr

fällt. Es ist hiezu nicht viel Chlor nöthig, und bei dem Kerzenlicht sieht man am besten, wann die Operation beendigt ist, weil die Flüssigkeit, welche vorher grünlich scheint, roth wird. Man hört dann auf, mehr Chlor zuzuleiten, weil dieses das schon gebildete Salz zerstören würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt und in einem mit hohen Wänden versehenen Gefäße einer langsamen Abdampfung überlassen. Das Salz krystallisirt erst in nadel förmigen, beinahe metallischglänzenden, zwischen gelb und roth spielenden Krystallen. Diese werden nun aufgelöst und umkrystallisirt, wobei man das Salz in schönen, rubinrothen, durchsichtigen, bisweilen ziemlich großen Krystallen, von einer verwickelten Krystallform, bekommt. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, d. i. sie können weder Eisenoxyd, noch Cyanwasserstoffsäure enthalten, und das Kalium und das Eisen stehen zu einander in dem Verhältniß, daß beide eine gleiche Quantität Cyan aufnehmen, und daß wenn sie, das erste zu Kali und das zweite zu Eisenoxyd, oxydirt werden, eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen. Das Salz besteht aus 35,68 Th. Kalium, 16,48 Th. Eisen und 47,84 Th. Cyan. Wird dieses Salz in der Flamme eines Lichts erhitzt, so brennt es mit Lebhaftigkeit und sprühet knisternde Eisenfunken umher. In Destillirgefäßen erhitzt, verwandelt es sich in gewöhnliches Cyaneisenkalium, giebt Cyangas und Stickstoffgas ab, und bei der Auflösung der geschmolzenen Masse bleibt ein wenig Kohlenstoffeisen zurück. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 38 Th. kalten Wassers auf. Die Auflösung ist gelb und wird als eine rothbraune Masse, die aus sehr kleinen Krystallen besteht, von Alkohol gefällt. Das Salz ist jedoch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Die Auflösung dieses Salzes im Wasser ist das empfindlichste Reagens für Eisenoxydul, weil eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Spur davon enthält, grün wird, und wenn sie einen größeren Gehalt von Eisenoxydul besitzt, Berlinerblau niederschlägt. Auflösungen von Eisenoxyd, im Gegentheil, werden davon weder gefällt noch verändert.

L. Gmelin hat gefunden, daß mit Natrium, Am-

monium, Baryum und Calcium ähnliche rothe, im Wasser auflösliche Salze gebildet werden. Mischt man die Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit Metallsalzen, so entstehen voluminöse, farbige Niederschläge. Ihre Farbe ist, nach Gmelins Versuchen, von:

- Titan — bräunlichgelb.
- Uran — röthlichbraun.
- Mangan — bräunlichgrau.
- Kobalt — dunkelrothbraun.
- Nickel — gelblichbraun.
- Kupfer — schmutziggelbbraun.
- Silber — pomeranzengelb.
- Quecksilber, sowohl von Oxydulsalzen als von Oxydsalzen — gelb.
- Zinn — weiß.
- Zink — pomeranzengelb.
- Wismuth — gelbbraun.

Mit Blei bekommt man anfangs keinen Niederschlag, aber es setzen sich nach einer Weile rothbraune Krystalle ab.

Wasserstoffeisencyanid (rothe eisenhaltige Cyanwasserstoffsäure) wird erhalten, indem man das so eben angeführte Bleieisencyanid mit Schwefelsäure zerlegt. Man erhält eine rothe Flüssigkeit, die bei freiwilligem Abdampfen in braungelben Nadeln anschießt. Diese Krystalle reagiren auf Lackmus wie eine Säure, haben einen sauren, nachher zusammenziehenden Geschmack, und werden bei gelinder Hitze in Cyanwasserstoffsäure und Berlinerblau zersetzt. Diese Krystalle bestehen aus einer Verbindung von Cyanwasserstoff mit Eisencyanid, in einem solchen Verhältniß, daß das Eisen und der Wasserstoff dieselbe Menge Cyan aufnehmen. Das Eisen befindet sich darin zum Cyan in demselben Verhältnisse, wie in der vorher erwähnten eisenhaltigen Cyanwasserstoffsäure; aber diese enthält $\frac{1}{3}$ mehr Wasserstoff als die rothe Säure. Die letztere besteht aus 1,39 Th. Wasserstoff, 25,28 Th. Eisen

und 73,33 Th. Cyan, oder aus 38 Th. Cyanwasserstoff und 62 Th. Eisencyanid. Ob sie chemisch gebundenes Wasser enthält, ist nicht bekannt.

Die rothe Säure schlägt Metallauflösungen mit derselben Farbe und den übrigen Erscheinungen wie das rothe Kaliumsalz nieder. Die rothe Farbe dieser Verbindungen sowohl, als die gelbe Farbe ihrer Auflösungen, scheinen anzuzeigen, daß sie Eisenoxyd enthalten, aber da sie im wasserfreien Zustande, in dem sich kein Sauerstoff darin befindet, auch roth sind, so sieht man daraus, daß die rothe Farbe dem Eisenoxyd nicht ausschließlich gehört, sondern auch den Verbindungen anderer Körper, z. B. denen von Cyan, von Jod und von Chlor mit Eisen, angehören können, da diese Verbindungen, ihrer Zusammensetzung nach, dem Eisenoxyd proportional sind.

Man hat, wie schon angeführt, die farblose, eisenhaltige Cyanwasserstoffsäure als eine eigene Wasserstoffsäure betrachten wollen, worin ein von Eisen und Cyan zusammengesetzter Körper das Radikal sein sollte; aber das Dasein der rothen Säure, in welcher dasselbe Radikal mit nur $\frac{3}{4}$ so viel Wasserstoff als in der farblosen verbunden ist, scheint anzuzeigen, daß sie vielleicht mit größerem Rechte als Doppelcyanüre betrachtet werden können, so daß in der einen Cyanwasserstoff mit dem Eisencyanür, und in der anderen mit dem Eisencyanid verbunden ist.

Schwefelcyaneisen. a) Eisensulphocyanür (schwefelblausaures Eisenoxydul). Schwefelcyanwasserstoffsäure löset Eisen auf und die Auflösung gleicht ganz vollkommen jeder anderen Auflösung eines Eisenoxydulsalzes; sie ist schwach blaugrün, wird in der Luft roth, setzt einen gelben Ocher ab, und schmeckt ganz so wie eine Auflösung von Eisenvitriol. An der Luft wird dieses Salz immer oxydirt und kann nur im luftleeren Raume durch Abdampfen concentrirt werden. Man hat noch nicht versucht, diese Verbindung in fester Form zu erhalten. Es bildet sich ebenfalls, wenn Cyaneisenkalium mit Schwefel gemischt und gelinde erhitzt wird, bis die Masse zu

schmelzen anfängt, worauf sie im Wasser aufgelöst wird, welches dann ein Gemenge von Sulphocyanür von Kalium mit dem von Eisen aufnimmt.

b) Eisensulphocyanid (schwefelblausaures Eisenoxyd). Schwefelcyanwasserstoffsäure zersetzt sich mit Eisenoxyd so leicht, daß wenn man z. B. die Säure durch Papier filtrirt, dieses sich oft von den Spuren von Eisenoxyd, die noch darin enthalten sein können, roth färbt. Diese Verbindung ist roth, und ihre Farbe ist so intensiv, daß die unmerklichsten Spuren der Verbindung eine sehr merkbare rothe Farbe hervorbringen. Dadurch ist auch diese Säure eins der empfindlichsten Reagentien für Eisen, obgleich ihr Salz mit dem Cyanür keine Farbe hat; aber es wird in der Luft sehr leicht zu Cyanid. Man bekommt dieses Salz am leichtesten, wenn eben niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat mit Schwefelcyanwasserstoffsäure übergossen, und die Auflösung darauf abgedampft wird, wobei man eine rothe, zerfließende Masse erhält. Dieses Salz ist auch in Alkohol auflöslich. Durch Ueberschuß einer stärkeren Säure wird die rothe Farbe in eine gelbe umgeändert. Dasselbe wird auch durch einen Zusatz von Goldchlorid hervorgebracht. Nach v. Grotthufs's Versuchen verliert eine Auflösung dieses Salzes ihre Farbe und wird wasserklar, wenn es auf solche Art vom Sonnenlicht getroffen wird, daß die Strahlen durch's Glas in die Flüssigkeit eindringen; aber es behält seine Farbe, oder es wird wieder gefärbt, wenn die Strahlen aus der Luft in die Flüssigkeit kommen. Wenn also eine bis zu gewissem Grade verdünnte Auflösung in ein cylindrisches Glas an einen Ort gestellt wird, wo sie von den Sonnenstrahlen unmittelbar getroffen werden kann, so verliert die Auflösung vom Morgen früh bis gegen 11 Uhr des Vormittags ihre Farbe. Wenn darauf die Strahlen auf die Oberfläche der in Berührung mit der Luft ausgestellten Flüssigkeit einzufallen anfangen, so nimmt sie allmählich ihre Farbe wieder an, und diese Wirkung ist zwischen 1 und 2 Uhr am stärksten. Er hat nicht angegeben, welche Wirkung die Abendsonne hervorbringt. Fer-

ner fand er, daß dieses Ausbleichen der Farbe des Salzes am leichtesten und schnellsten von den grünen Strahlen geschieht, und er schließt aus diesen und einigen anderen Versuchen, daß die farbigen Strahlen ihre Complementfarben am schnellsten ausbleichen.

Chlorcyaneisen wird durch Vermischung eines Eisensalzes mit Chlorcyansäure und nachherige Fällung mit Alkali erhalten. Es entsteht ein grüner Niederschlag, der von schweflichter Säure in Berlinerblau verwandelt, und auch übrigen, sich selbst überlassen, bald zersetzt wird.

C. Schwefelsalze von Eisen.

Das Eisen bildet mit Schwefel zwei Basen, von welchen die eine dem Oxydul und die andere dem Oxyd entspricht. Wir haben demnach hier, wie beim Cerium, Schwefeleisen und Eisenschwefel. Viele der durch Schwefeleisen gebildeten Salze sind im Wasser auflöslich; in fester Gestalt werden sie bei dem Trocknen oder in Auflösung bei dem Abdampfen auf die Art zersetzt, daß sich Eisenoxyd bildet und ein Eisenschwefelsalz entsteht, das durch Zutritt der Luft nicht verändert wird.

Kohlenschwefliges Schwefeleisen bildet eine tief weinrothe Flüssigkeit, die allmählich dunkler wird und in Reflection wie Tinte aussieht. Ueberschuß des Fällungsmittels giebt der Flüssigkeit eine dunklere Farbe; Ueberschuß an Eisenoxydulsalz fällt die Verbindung als ein ganz schwarzes Pulver aus.

Kohlenschweflicher Eisenschwefel bildet einen tief dunkelbraunen Niederschlag, der bald in einen Klumpen zusammenbackt. Im Wasser ist er ganz unauflöslich, verändert sich nicht bei dem Trocknen und giebt ein umbrabraunes Pulver. In der Destillation giebt er, bei sehr gelinder Hitze, zuerst Schwefelkohlenstoff, und dann bei stärkerer Hitze Schwefel, mit Hinterlassung von Schwefeleisen.

Was-

Wasserstoffcyanschweifliger Eisenschwefel fällt bei Vermischung eines Eisenoxydsalzes mit einem wasserstoffcyanschweifligen Salze nieder. Der Niederschlag ist schwarz, fängt aber nach einigen Augenblicken an sich zu zersetzen und wird nach und nach weiß, worauf er kein Eisen mehr enthält, in der Flüssigkeit aber Eisensulphocyanür aufgelöst enthalten ist. Die weiße Materie besteht, nach Zeise, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff. Sie schlägt sich sogleich nieder, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Eisenoxydsalzes mit Säure vermischt ist, und bildet, der Borsäure ähnliche, krystallinische Schuppen. Sie wird von Alkohol aufgelöst, die Auflösung röthet Lackmus und wird durch Wasser gefällt. Von Alkali wird sie erst im Kochen aufgenommen, wobei sie zersetzt wird und ein Gemenge von Sulphocyanür und wasserstoffcyanschweifligem Salz bildet.

Arsenikschwefliges Schwefeleisen fällt mit dunkelbrauner, bald völlig schwarz werdender Farbe nieder. Der Niederschlag löst sich mit schwarzbrauner Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf. Bei dem Eintrocknen zersetzt sie sich und bekommt dunkle Rostfarbe. Ein Theil des Eisens oxydirt sich dabei, während sich der andere mit dem Schwefel und Arsenikschwefel in das folgende Salz verwandelt. Der Niederschlag mit dem neutralen und mit dem basischen Salze verhält sich vollkommen gleich.

Arsenikschwefliger Eisenschwefel wird durch das neutrale Salz in Gestalt einer schmutzig-grauen, in's Grüne ziehenden, flockigen Masse niedergeschlagen. Im ersten Augenblicke zeigt sich dabei eine dunkelgelbbraune Farbe, was davon herrührt, daß anfangs der Niederschlag vom Fällungsmittel wieder aufgenommen wird. Diese Farbe bleibt beständig, wenn man einen Ueberschuß des Fällungsmittels zusetzt, und verschwindet wieder, wenn ein Ueberschuß des Eisenoxydsalzes hinzukommt. Der Niederschlag wird theilweise in dem Ueberschusse des

Fällungsmittels aufgelöst, die Flüssigkeit wird fast schwarz und hinterläßt einen schwarzen Rückstand unaufgelöst. Das basische Eisenschwefelsalz fällt schwerer nieder, es hat aber dieselbe thongraue Farbe wie das neutrale. Beide erhalten sich im Trocknen unverändert und werden graugrün. Sie schmelzen äußerst leicht und liefern bei einer wenig erhöhten Temperatur Schwefel, indem sie sich in, ebenfalls sehr leichtflüssiges, arsenichschwefliges Salz verwandeln.

Arsenichschwefliges Schwefeleisen bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, welcher sich mit braungelber Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst. Im Trocknen wird er graubraun und giebt bei dem Zerreiben ein dunkelgrünliches Pulver, das aus Eisenoxyd und dem folgenden Salze besteht. In der Destillation giebt es schweflichte Säure, Schwefelarsenik und arsenikfreies Schwefeleisen.

Arsenichschweflicher Eisenschwefel bildet einen olivengrünen Niederschlag; die Flüssigkeit ist grünlich. Ueberschuß des Fällungsmittels löst ihn mit schwarzer Farbe auf. Nach dem Trocknen ist er grün und giebt ein schön gelbgrünes Pulver. Er schmilzt sehr leicht, wird durchscheinend und gelblich. Das Pulver des geschmolzenen ist gelbgrünlich, fast wie vor dem Schmelzen. Bei der Destillation wird er in der Rothglühhitze zersetzt und hinterläßt ganz arsenikfreies Schwefeleisen.

Molybdänschwefliges Schwefeleisen ist im Wasser mit schön weinrother Farbe auflöslich, die durch Zutritt der Luft bald dunkler und fast schwarz wird. Bereitet man aus natürlichem Schwefelmolybdän mit Schwefel und kohlen-saurem Kali das Kaliumsalz, so erhält man, nachdem dieses größtentheils ausgelaugt ist, eine mehr oder weniger dunkelgefärbte Auflösung, die endlich nur, gegen eine Lichtflamme gehalten, durchsichtig und rothbraun erscheint. Dieß rührt von aufgelöstem Eisensalz her. Wird diese Flüssigkeit bei gelinder Wärme auf einem flachen Gefäße abgedampft, so tritt endlich ein Punkt ein, wo das Kaliumsalz das Eisensalz aus der Flüssigkeit ver-

drängt, die sich dadurch in eine schwarze Gallert verwandelt. Eine verdünnte Auflösung des Eisensalzes wird bei dem Abdampfen sehr leicht zersetzt und setzt ein blaß rostgelbes Pulver ab, in das sich auch das gelatinirende Salz bei dem Eintrocknen verwandelt.

Molybdänschwefliger Eisenschwefel ist ein tief dunkelbrauner Niederschlag, der sich mit schwarzer Farbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, woraus er sich indess größtentheils nach 24 Stunden wieder absetzt; wird nicht bei dem Trocknen verändert. Getrocknet ist er schwarz und giebt ein braunes Pulver. In der Destillation giebt er viel Schwefel und hinterläßt eine graue, glänzende Masse, die, dem Ansehen nach, gewöhnlichem grauen Schwefelmolybdän gleicht.

Molybdänüberschwefliges Schwefeleisen hält sich so lange aufgelöst, als man keinen Ueberschuß des Eisenoxydulsalzes zusetzt, wobei es sich mit rother Farbe niederschlägt. Das Eisenschwefel-Salz fällt sogleich nieder und ist roth.

XVI. Salze von Kobalt.

A. Sauerstoffsalze von Kobalt.

Diese Salze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus. Die auflöslichen haben einen zusammenziehenden, wenig metallischen Geschmack, werden von wasserstoffschwefligem Alkali mit schwarzer, von kautischem Alkali mit blauer oder grüner, von Cyaneisenkalium mit graugrüner, und von kohlen saurem Alkali mit hellrother Farbe niedergeschlagen. Zink schlägt das Kobalt daraus nicht metallisch nieder.

Schwefelsaures Kobaltoxyd erhält man sowohl wenn Kobaltpulver in kochender, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, als auch wenn das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure digerirt wird. Die Auflösung des Salzes

ist roth; es krystallisirt nach dem Abdampfen in rothen Krystallen. In 24 Th. kalten Wassers ist es auflöslich, aber es löst sich nicht in Alkohol auf. Es verwittert an der Luft, verliert in der Wärme sein Krystallwasser, und wird dann rosenroth. Bei strengem und lange fortgesetztem Glühen wird es zersetzt und giebt ein schwarzblaues Oxyd. Nach Mitscherlichs Versuchen enthält es 43,92 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Basisches schwefelsaures Kobaltoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit einer Quantität kaustischem Alkali gemischt wird, die nicht den ganzen Kobaltgehalt niederschlagen kann. Es ist im Wasser unauflöslich und von fleischrother Farbe. Es soll als Mineral krystallisirt vorkommen.

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Kali und schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak bilden zwei rothe Doppelsalze, die hinsichtlich der Krystallform, der Proportionen der Bestandtheile und des Krystallwassers, mit den schon erwähnten entsprechenden Doppelsalzen von Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, mit denen sie isomorph sind, übereinstimmen.

Unterschwefelsaures Kobaltoxyd bildet, nach Heeren, eine rosenrothe, luftbeständige, im Wasser sehr leicht auflösliche Salzmasse mit Krystallwasser.

Salpetersaures Kobaltoxyd giebt eine rosenrothe Auflösung, und schieft nur langsam in kleinen, rothen, prismatischen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnehmen. Die Krystalle schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser. Bei fortgesetztem Abdampfen wird das Salz zerlegt, und es setzt sich Superoxyd ab.

Phosphorsaures Kobaltoxyd ist unauflöslich und wird in dunkelvioletten Flocken niedergeschlagen. Es wird mit einer dunkelen Weinfarbe von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Mischt man 1 Th. reines phosphorsaures Kobaltoxyd auf's genaueste mit $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Th. reiner Thonerde, und erhitzt darauf das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum vollen Weißglühen, so erhält man eine blaue Farbe, die der mit dem Oxyd her-

vorgebrachten gleicht, und bei dem Tageslicht an Schönheit und Brauchbarkeit dem Ultramarin nicht nachsteht. Ihre Tiefe hängt von verschiedenen Zusätzen von Thonerde ab, die das färbende Salz verdünnt. Ein nickelfreies Kobaltsalz, eine eisenfreie Thonerde und strenge Hitze sind nöthig, um der Farbe ihre höchste Schönheit zu geben. Diese Farbe wurde von Thénard entdeckt.

Kohlensaures Kobaltoxyd ist ein rosenrothes Pulver, welches in einem großen Ueberschuß des zweifach kohlensauren Alkali's aufgelöst wird. Die Auflösung wird sowohl durch Verdünnen als durch Kochen wieder niedergeschlagen.

Kohlensaures Kobaltoxyd-Ammoniak giebt eine im Wasser auflösliche Verbindung. Kohlensaures Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd in großer Menge auf, und die Auflösung bekommt eine tief rothe Farbe. Kaustisches Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd auf, giebt dieselbe Verbindung, aber das Kobaltsalz wird dabei zum Theil zersetzt; das Ammoniak nimmt die Kohlensäure von einem Theil des Oxyds, welches in Hydrat verwandelt wird, auf, und das unzersetzte kohlensaure Oxydsalz wird von dem auf diese Art gebildeten kohlensauren Ammoniak aufgelöst. Durch Abdampfen wird es zersetzt, das Oxyd noch stärker oxydirt und theils mit grüner, theils mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Man bedient sich der Auflöslichkeit des kohlensauren Kobaltoxyds in kohlensaurem Ammoniak, um es dadurch von solchen Metalloxyden zu befreien, die nicht vom Ammoniaksalze aufgelöst werden, z. B. Eisenoxyd, welches jedoch immer eine kleine Portion Kobaltoxyd zurückhält.

Oxalsaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, rosenrothes Pulver, welches in einem Ueberschuß von Oxalsäure nicht aufgelöst wird, und die Oxalsäure schlägt das Kobaltoxyd aus seinen neutralen Auflösungen nieder. Bei der Destillation wird es zersetzt, giebt Kohlensäure und Wasser, und hinterläßt metallisches Kobalt. Es enthält $19\frac{2}{3}$ Procent Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel als der in der Basis beträgt. Es löst sich spärlich in kausti-

schem, reichlicher aber in kohlenurem Ammoniak auf. Die Auflösung trocknet zur dunkelbraunen Salzmasse ein, welche sich im Wasser wieder auflöst, und Kobaltsäure zu enthalten scheint.

Borsaures Kobaltoxyd ist ein blaßrothes Pulver, welches in Feuer zu einem blauen Glase schmilzt.

Kieselsaures Kobaltoxyd ist in einem Kunstproduct, Zaffer genannt, enthalten. War er durch Behandlung von reinem Kobaltoxyd und fein geschlämtem Kieselmehl in hinreichend hoher Temperatur bereitet, so hat er eine dunkelgraue in's Violette fallende Farbe, und wird von Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt. Das indessen, was gewöhnlich Zaffer genannt wird, ist nur ein mechanisches Gemenge von geröstetem Kobalterz und Quarzmehl.

Essigsäures Kobaltoxyd giebt eine rothe Auflösung, die nach dem Abdampfen eine violette, zerfließende Salzmasse darstellt. Man erhält, nach Ilsemann, eine blaue sympathetische Dinte, wenn 1 Th. reines Kobaltoxyd in 16 Th. destillirtem Essig aufgelöst, bis zu $\frac{3}{4}$ des Volumens der Flüssigkeit abgedampft, filtrirt, zur Hälfte wieder abgedunstet und mit $\frac{1}{4}$ Kochsalz gemischt wird. Die Schrift mit dieser Dinte ist in der Kälte unsichtbar, wird aber blau in der Wärme.

Weinsaures Kobaltoxyd giebt ein rothes, krystallisirendes Salz.

Weinsaures Kobaltoxyd-Kali schießt in großen, rhomboïdalen Krystallen an.

Benzoësaures Kobaltoxyd ist im Wasser unauflöslich.

Bernsteinsaures Kobaltoxyd ist schwer auflöslich und wird aus einer sehr concentrirten Auflösung niedergeschlagen.

Ameisensaures Kobaltoxyd ist schwer auflöslich, schießt in rothen Krystallen an, und wird durch einen Ueberschuß von Säure leichter auflöslich.

Selensaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, blaßrothes Pulver. Zweifach selensaures Kobaltoxyd

ist auflöslich und trocknet zu einem klaren, purpurrothen und glänzenden Firniß ein.

Arseniksaures Kobaltoxyd, durch Niederschlagen erhalten, ist basisch und bildet ein rosenrothes unauflösliches Pulver, welches durch einen Ueberschuß von Säure aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es dunkeler, aber nicht zersetzt. Es löst sich mit blauer Farbe in Ammoniak, und mit rother Farbe in Chlorwasserstoffsäure auf. Die letztere Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas schwierig zerlegt, welches nach einer Weile eine Portion Schwefelarsenik abscheidet. Kaustisches Kali zerlegt arseniksaures Kobaltoxyd, und es scheidet sich blaues Oxyd ab. Es kann, so wie das phosphorsaure Salz, durch Glühen mit 1 bis 2 Th. reiner Thonerde, eine schöne blaue Farbe geben. Zwei Drittel arseniksaures Kobaltoxyd kommt in Mineralreiche krystallisirt vor, und enthält, nach Bucholz, 23 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Arseniksaures Kobaltoxyd wird bei den Kobaltwerken im Großen bereitet und in der Handlungssprache *Chaux métallique* genannt. Man löst Glanzkobalt in Salpetersäure auf, fällt die Auflösung mit einer Auflösung von Pottasche, so lange sich arseniksaures Eisenoxyd abscheidet, welches eine weiße Farbe hat, und wenn der Niederschlag roth zu werden anfängt, hört man mit dem Zusetzen der Lauge auf, läßt die Flüssigkeit klar werden, scheidet das Klare ab, schlägt es mit Pottaschenlauge nieder, wäscht und trocknet es. In diesem Zustande wird es verkauft. Wenn das Kobalterz sehr arm ist, so lohnt es die Scheidung des Kobalts auf dem nassen Wege nicht; aber das Kobalt kann dann, nach Eggertz's Versuchen, concentrirt werden, wenn es geröstet und niedergeschmolzen wird, so wie es mit dem Kupfererz geschieht, wobei das meiste Eisen mit dem Fluß zur Schlacke eingeht, und die niedergeschmolzene Masse lohnt dann die Kosten der Auflösung. Um einen Theil der Salpetersäure zu ersparen, kann es in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst werden. Obgleich die Arseniksäure zu der Farbe, welche das *Chaux*

métallique giebt, nicht beiträgt, sucht doch der Fabrikant des letzteren sie mit dem Oxyd verbunden zu erhalten, weil sie das Gewicht dieses Oxyds vermehrt. Auf trockenem Wege bereitet man dieses Salz im Großen und ziemlich rein auf folgende Art: das Kobalterz wird gepulvert, mit seinem doppelten Gewicht Pottasche vermischt und geschmolzen. Dabei verbindet sich der Schwefel im Erze mit Kalium und zieht Eisen, Kupfer und Arsenik aus; man erhält, unter einer dunkelgrünen oder schwarzen Schlacke, die weggeworfen wird, einen weißen Regulus von Arsenikkobalt. Dieser wird gepulvert und noch einmal mit Pottasche geschmolzen, wobei man eine hellblaue Schlacke erhält, die zur Smalte-Gewinnung benutzt wird, und darunter einen Klumpen von eisenfreiem Arsenikkobalt, welches durch vorsichtiges Rösten, bei anfangs weniger starken, aber hernach sehr heftigen Hitze, und bei vollem Zutritt der Luft, in eine dunkel röthliche Masse verwandelt wird, die dann in Handel kommt. Diese Methode ist vorzüglich in England im Gebrauch.

Arsenichtsaurer Kobaltoxyd gleicht dem vorhergehenden an Farbe und Ansehen. Bei dem Glühen wird es zersetzt, wobei die arsenichte Säure zum Theil verflüchtigt wird. In Salpetersäure wird es mit Entwicklung von Stickstoffoxydgas aufgelöst, und verwandelt sich in arseniksaures Kobaltoxyd. In Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird die arsenichte Säure sogleich zersetzt, und es schlägt sich Schwefelarsenik nieder, so daß kein Arsenik mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es zersetzt und von kaustischem Ammoniak mit dunkelrother Farbe aufgelöst. Es kommt als Mineral vor.

Chromsaurer Kobaltoxyd ist ein graues, unauflösliches Pulver.

Molybdänsaurer Kobaltoxyd schlägt sich mit schmutzig-gelber Farbe nieder, aber wird roth bei dem Trocknen. Von Alkalien und von stärkeren Säuren wird es zersetzt.

Antimonsaurer Kobaltoxyd, mit antimonsaurem

Kali in einer kochendheißen Auflösung von einem Kobaltsalze niedergeschlagen, löst sich anfangs wieder in der Flüssigkeit auf, setzt sich aber dann als ein blaßrothes Krystallmehl ab. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird dunkelviolet, beinahe schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es sehr lebhaft, wird dann weiß, mit einem Stich in's Rothe.

Antimonichtsaures Kobaltoxyd ist ein voluminöses, nicht krystallinisches Pulver, welches eine bleiche violette Farbe hat. Es wird in geringem Grade von Wasser aufgelöst. Durch Verlust seines Krystallwassers wird es schwarz, verglimmt wie das vorhergehende und wird weiß.

B. Haloïdsalze von Kobalt.

Chlorkobalt (salzsaures Kobaltoxyd) bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wenn Kobalt mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird; man erhält es ebenfalls, wenn Kobaltoxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder wenn das Superoxyd mit derselben Säure digerirt wird, wobei sich Chlor entwickelt. Die Auflösung ist roth; aber wenn sie einen großen Ueberschuß von Säure enthält, oder wenn sie im concentrirten Zustande erwärmt wird, so bekommt sie eine blaue Farbe. Gewöhnlich nimmt sie dann eine grüne Farbe an; aber dieses beweist, daß sie Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält. Das Salz schießt in kleinen, granatrothen Krystallen an, die an der Luft unverändert bleiben. Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser und werden von Alkohol aufgelöst. Dampft man die Auflösung so lange ab, bis sie blau wird, so krystallisirt, nach Proust, ein blaues, wasserfreies Salz daraus. Setzt man das rothe Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht mit dem Krystallwasser eine Portion Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein basisches Salz zurück, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daß sich was-

serfreies Chlorkobalt sublimirt und Kobaltoxyd zurück bleibt. Das sublimirte Salz ist bläulich, wenn es noch warm ist, aber es nimmt während des Abkühlens eine schwache rothe Farbe an. Es fühlt sich fett an, ist sehr voluminös, und wird anfangs äußerst langsam im Wasser aufgelöst; aber der Luft ausgesetzt, zieht es allmählich Krystallwasser an, wird hellroth, und löst sich dann leicht auf. In diesem Fall gleicht es dem wasserfreien Alaun, dem wasserfreien schwefelsauren Eisenoxydul und mehreren ihres Krystallwassers beraubten Salzen. Die Eigenschaft des Chlorkobalts, wenn es Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält, bei dem Erwärmen grün zu werden, hat zur Darstellung einer sogenannten sympathetischen Dinte Veranlassung gegeben, welche im Anfange des Jahres 1700 von Waitz erfunden und später von Hellot beschrieben wurde. Man löst 1 Th. Glanzkobalt in 3 Th. Scheidewasser auf, verdünnt die Auflösung mit 24 Th. Wasser, filtrirt und mischt sie mit 1 Th. Salmiak oder Kochsalz. Wenn man mit dieser verdünnten Kobaltauflösung schreibt, so werden die getrockneten Buchstaben nicht sichtbar, weil die rothe Farbe des Salzes äußerst schwach ist; aber erwärmt man das Papier am Feuer oder auf einem Ofen, so kommt die Schrift mit einer schönen grünen Farbe zum Vorschein. Da das Salz während des Abkühlens an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, so verschwinden die Buchstaben. Erhitzt man das Papier zu stark, so nimmt die Schrift eine schwarze Farbe an und verschwindet nicht mehr. Jedermal, wenn die Schrift erhitzt wird, entweicht etwas Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich basisches Salz, dessen dunkle Farbe die Schrift nachher leserlicher macht, so daß, wenn der Versuch oft wiederholt wurde, die Schrift mit einer braunrothen Farbe sichtbar wird, die in demselben Verhältniß durch Erwärmen eine weniger schöne grüne Farbe bekommt. Man kann ein Landschaftsgemälde, welches den Winter vorstellt, so ausführen, daß das grüne Laub an den Bäumen und das Gras an der Erde mit dieser Dinte, rothe Beeren und Blumen mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd, gelbe Blumen und Früchte mit Kupferchlorid, und

blaue Blumen mit einer Auflösung von eisen- und nickel-freiem essigsaurem Kobaltoxyd gemacht werden. Wenn dieses Wintergemälde mit Vorsicht erwärmt wird, so kommt die verborgene Vegetation allmählich zum Vorschein, und es stellt den Sommer vor.

Jodkobalt wird mit rother Farbe im Wasser aufgelöst; ist übrigens unbekannt.

Fluorkobalt wird erhalten, wenn Kobaltoxyd in Fluorwasserstoffsäure bis fast zur Sättigung aufgelöst und die Auflösung dann abgedampft wird, worauf das Salz in kleinen, unregelmäßigen, rosenrothen Krystallen anschießt. Es ist im Wasser sehr schwer auflöslich, leichter auflöslich, wenn diese freie Säure hält, giebt aber, auch bei Abdampfung der sauren Auflösung, keine regelmäßigere oder größere Krystalle. Das Salz enthält doppelt so viel Krystallwasser, als erforderlich ist, um das Metall in Oxyd und das Fluor in Fluorwasserstoffsäure zu verwandeln. Wird es mit einer geringen Menge Wassers übergossen, so löst es sich ohne Zersetzung auf, wird es aber mit viel Wasser vermischt oder mit Wasser gekocht, so bleibt ein basisches Salz unauflöst und die Flüssigkeit enthält freie Säure. Das basische Salz ist ein blaßrothes Pulver, das Kobalt ist darin zwischen Fluor und Sauerstoff gleich vertheilt, und der Sauerstoff des Krystallwassers ist halb so groß als der des Kobaltoxyds.

Fluorkobaltkalium und Fluorkobaltammonium schießen in blaßrothen, körnigen Krystallen an.

Kieselfluorkobalt wird durch Auflösung des kohlen-sauren Salzes in Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten, und schießt nach dem Abdampfen in hellrothen Krystallen an, die entweder Rhomboëder oder sechsseitige Prismen bilden. Sie enthalten Krystallwasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so viel beträgt, als die Quantität, welche zur Oxydation des Kobalts erforderlich ist.

Cyankobalt (blausaures Kobaltoxyd) ist unauflöslich und bildet einen zimmtbraunen Niederschlag. Freie Cyanwasserstoffsäure schlägt aus dem essigsauren Salze den ganzen Kobaltgehalt als Cyankobalt nieder.

Cyankobaltkalium wird, nach Leopold Gme-

lin, erhalten, wenn Cyankobalt bis zur Sättigung in Cyankalium aufgelöst wird, worauf man abdampft. Das Salz schießt in blaßgelben, glänzenden, durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen Prismen an. Bei dem Erhitzen verknistert es, scheint kein Wasser zu enthalten und schmilzt bei verstärkter Hitze zu einer dunkel olivengrünen Flüssigkeit. — Die Existenz dieses Salzes zeigt, daß das Kobalt eine Klasse von Doppelsalzen habe, analog denjenigen, die durch das Eisencyanür mit anderen Metallen gebildet werden; indessen sind jene noch nicht untersucht und das Verhältniß, worin sich Cyankobalt und Cyankalium verbinden, ist noch unbekannt.

Schwefelcyankobalt (schwefelblausaures Kobaltoxyd) erhält man, nach v. Grotthufs, wenn eine Auflösung von Schwefelcyankalium in Alkohol mit schwefelsaurem Kobaltoxyd in fester Form gemischt wird, wodurch die in letzterem befindliche Schwefelsäure mit dem Kali sich verbindet und unauflöst bleibt, während das Kobaltoxyd sich mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure verbindet und eine schöne saphirblaue Auflösung giebt. Durch langsames Abdampfen kann man das Salz in blauen, prismatischen Krystallen erhalten, die in feuchter Luft zu einer violetten und endlich rothen Flüssigkeit zerfließen. Ihre Auflösung im Wasser hat eine rosenrothe Farbe, welche durch Verdünnung verschwindet und nur einen unbedeutenden Stich in's Rothe behält. Sie kann als blaue sympathetische Dinte angewandt werden, deren Farbe durch Erwärmen hervortritt. Es wird von Ammoniak aufgelöst, und wenn man die Auflösung abdampft, so setzt sich erst ein blauer Niederschlag ab, aber unter fortgesetztem Abdampfen wird es wiederum aufgelöst und das Ammoniak ausgetrieben.

C. Schwefelsalze von Kobalt.

Die Salze des Schwefelkobalts sind entweder schwarz oder tief dunkelbraun; sie sind gewöhnlich im Wasser

unauflöslich, werden aber von einem Ueberschuß des alkalischen Schwefelsalzes, wodurch sie gebildet wurden, aufgenommen. Diese Auflösung ist braun oder schwarz und ganz undurchsichtig; bei Zutritt der Luft fällt das Kobaltsalz in dem Grade nieder, als das alkalische Schwefelsalz zerstört wird.

Kohlenschwefliges Schwefelkobalt giebt eine tief olivengrüne, in Reflection schwarz erscheinende Auflösung. Nach 24 Stunden setzt sie eine schwarze, flockige Materie ab, worauf die Flüssigkeit durchsichtig und tief dunkelbraun ist.

Arsenikschwefliges Schwefelkobalt wird in Gestalt eines dunkelbraunen Niederschlages erhalten, der, aufgesammelt, schwarz ist und bei dem Trocknen schwarz bleibt. Er ist mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslich.

Arsenichtschwefliges Schwefelkobalt giebt einen dunkelbraunen Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit hat dieselbe Farbe, wird aber zuletzt klar. Ist im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslich; wird bei dem Trocknen schwarz. Giebt in der Destillation Arsenichtschwefel und hinterläßt eine graue, metallische, ungeschmolzene Masse, die Schwefel und Arsenik enthält und eine mit dem Kobaltglanz gleiche Zusammensetzung haben möchte.

Molybdänschwefliges Schwefelkobalt ist ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, der sich mit schwarzer Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst.

Molybdänüberschwefliges Schwefelkobalt ist ein dunkelrothbrauner Niederschlag.

XVII. Salze von Nickel.

A. Sauerstoffsalze von Nickel.

Die allgemeinen Charaktere dieser Salze sind: eine grüne oder gelbgrüne Farbe, ein süßlicher, nachher metallischer Geschmack, daß sie von Blutlauge mit grünlich hellgelber, von wasserstoffschwefligen Salzen mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden, und daß aus den Salzen, welche mit den stärkeren Säuren gebildet werden, mit Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag erfolgt. Nach Tupputi's Versuchen wird das Nickel von keinem anderen Metall metallisch niedergeschlagen; aber Zink fällt einen Theil davon als ein grünes Oxydhydrat nieder, wenn die Luft Zutritt hat. Das Nickeloxyd giebt Doppelsalze mit allen Ammoniaksalzen, und alle im Wasser unauflösliche Nickelsalze lösen sich in kaustischem und kohlen-saurem Ammoniak auf.

Schwefelsaures Nickeloxyd wird erhalten, sowohl wenn das Metall durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, als auch wenn man das Oxyd in dieser Säure auflöst. Die concentrirte Schwefelsäure löst selbst bei dem Kochen wenig oder gar nichts von diesem Metall auf. Die Auflösung schießt nach dem Abdampfen in smaragdgrünen Krystallen an. Dieses Salz ist in 3 Th. seines Gewichts Wasser von $+10^{\circ}$ auflöslich. In trockener Luft verwittert es zu einem weißen Mehl. Es wird weder von Alkohol, noch von Aether aufgelöst. Es enthält, nach Tupputi, 45,6 Theile Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 7 Mal so groß als der des Nickeloxys ist. Einer gelinden Hitze ausgesetzt, wird dieses Salz durch Verlust eines Antheils reinen Krystallwassers weiß, und durch dessen gänzliche Entfernung endlich gelb. Basisches schwefelsaures Nickeloxyd erhält man, wenn das neutrale Salz mit Alkali gefällt wird, welches nicht in Ueberschuß zugesetzt werden darf. Es bildet ein grünes,

unauflösliches Pulver. Nach Tuppiti wird dasselbe basische Salz gebildet, wenn man das neutrale Salz gelinde glüht. Wasser löst dann eine geringe Menge davon auf, und die Auflösung reagirt, so wie die basischen Bleisalze, alkalisch.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Kali und schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak werden erhalten durch Vermischung der einfachen Salze und Abdampfung der Auflösung zur Krystallisation. Das Kalisalz löst sich in 9 Th. kalten Wassers auf, das Ammoniaksalz braucht dazu nur $1\frac{1}{2}$ Th. Hinsichtlich ihrer Krystallform und des Verhältnisses ihrer Bestandtheile gilt übrigens dasselbe, was ich schon bei den mit denselben isomorphen Manganoxydul- und Eisenoxydul-Salzen angeführt habe. — Proust, welcher zuerst das Doppelsalz mit Kali entdeckte, bemühte sich, durch wiederholte Krystallisationen dieses Salz rein zu erhalten, um ein von fremden Einmischungen reines Nickel zu bekommen. Thomson hat nachher diesen Vorschlag erneuert; aber es ist klar, daß dieses Salz durch Krystallisation nie mit völliger Sicherheit von denjenigen Metallen gereinigt werden kann, welche mit demselben isomorphe Doppelsalze geben.

Salpetersaures Nickeloxyd schießt in blaugrünen Krystallen an, wird von 2 Th. kalten Wassers aufgelöst, auch von Alkohol aufgenommen, verwittert in trockener Luft und zerfließt bei feuchter Witterung. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, giebt erst ein gelbgrünes, basisches Salz, und darauf, wenn die Hitze in offenen Gefäßen verstärkt wird, Superoxyd, welches durch stärkeres Glühen wieder zersetzt wird, und dann beinahe $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des krystallisirten Salzes an Oxyd zurückläßt.

Salpetersaures Nickeloxyd-Ammoniak schießt in grünen Prismen an und löst sich in 3 Mal seines Gewichts Wasser auf.

Phosphorsaures Nickeloxyd erhält man am besten durch doppelte Zersetzung; aber es kann auch gebildet werden, wenn das Nickel durch Kochen in verdün-

ter Phosphorsäure aufgelöst wird. Dieses Salz hat eine hellgrüne Farbe und wird als ein Pulver niedergeschlagen, welches sich in dieser Säure auflöst.

Phosphorsaures Nickeloxyd-Ammoniak wird erhalten, wenn frisch gefälltes phosphorsaures Nickeloxyd mit phosphorsauerm Ammoniak digerirt wird; es ist im Wasser unauflöslich.

Kohlensaures Nickeloxyd ist ein apfelgrünes Pulver, welches von einem Ueberschuß des Fällungsmittels aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt in verschlossenen Gefäßen Oxyd, und in offenen, wenn es nicht zu streng erhitzt wird, Superoxyd. Das geglühte Nickeloxyd soll, nach Proust, allmählich aus der Luft Kohlensäure und Wasser aufnehmen, wobei es seine graue Farbe in eine grüne verändert. Nach Berthiers Versuchen giebt es zwei Verbindungen von Nickeloxyd mit Kohlensäure. Wenn eine Nickelauflösung mit zweifach kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird, so bekommt man einen hellgrünen Niederschlag, der im Sonnenlicht zum leichten Pulver zerfällt. Die andere Verbindung hingegen erhält man mit gewöhnlichem kohlensauren Alkali; sie ist apfelgrün und wird im Sonnenlicht nicht verändert. Aus den Analysen, die er angestellt hat, erhellt, daß sie beide Wasser enthalten, aber daß sie wahrscheinlich Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxyd mit Nickeloxydhydrat sind, so wie es mit Kupfer- und Zink-Oxyd der Fall ist.

Kohlensaures Nickeloxyd-Ammoniak giebt ein im Wasser auflösliches Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten des Wassers als eine krystallinische Rinde an den Wänden des Gefäßes anschießt. Wird es in der Hitze abgedampft, so hinterläßt es nur Oxydhydrat.

Oxalsaures Nickeloxyd ist ein unauflösliches, hellgrünes Pulver, welches von überschüssiger Oxalsäure nicht aufgelöst wird. Die Oxalsäure schlägt es aus allen neutralen Nickelaufösungen nieder. Es enthält 13,4 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Nickeloxyds wie 2:1 verhält. Es giebt, wenn es in Destilla-

tions-

tionsgefäßen erhitzt wird, metallisches Nickel und kohlen-saures Gas.

Oxalsaures Nickeloxyd-Kali giebt ein auflösliches Salz, welches in grünen, prismatischen Krystallen anschießt. Man erhält das Salz, wenn oxalsaures Nickeloxyd in oxalsaurem Kali aufgelöst, oder wenn zweifach oxalsaures Kali mit Nickeloxyd gesättigt wird.

Oxalsaures Nickeloxyd - Natron und -Ammoniak bilden ebenfalls auflösliche Doppelsalze; oxalsaures Nickeloxyd aber, in kaustischem Ammoniak aufgelöst, schlägt sich bei dem Verdunsten des Alkali's nieder.

Borsaures Nickeloxyd ist ein unauflösliches, blaßgrünes Pulver, welches von Säuren aufgelöst wird und im Feuer zu einem hyazinthfarbigen Glase schmilzt.

Kieselsaures Nickeloxyd würde, nach einer Untersuchung von Klaproth, ein grünes talkartiges, von den Mineralogen Pimelith genanntes Mineral bilden, das zu Kosemütz in Schlesien vorkommt; aber alle die Exemplare davon, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren nichts anderes als ein durch kieselsaures Nickeloxyd gefärbter Talk oder kieselsaure Talkerde.

Essigsaures Nickeloxyd schießt in grünen Krystallen an, hat einen süßlichen Geschmack, wird in 6 Th. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol aufgelöst, und verwittert etwas an der Luft.

Weinsaures Nickeloxyd gleicht dem Vorhergehenden dem Ansehen nach. Es wird in einem Ueberschuß von Weinsäure aufgelöst.

Weinsaures Nickeloxyd-Kali. Weinstein mit Wasser und kohlen-saurem Nickeloxyd gekocht, bildet ein grünes, im Wasser leicht auflösliches, nicht krystallisirbares Salz, das einen zuckersüßen Geschmack hat.

Citronsaures Nickeloxyd gleicht dem Ansehen und den Eigenschaften nach dem weinsauren.

Benzoësaures Nickeloxyd ist auflöslich und schießt in blaßgrünen, blätterigen Krystallen an, die sowohl von Wasser als von Alkohol leicht aufgelöst werden und in der Luft verwittern.

Bernsteinsaures Nickeloxyd schießt in kleinen, klaren, apfelgrünen, im Wasser schwer auflöslchen Krystallen an.

Ameisensaures Nickeloxyd schießt in dünnen, langen, grünen Krystallen an, die sich schwer auflösen lassen.

Galläpfelsaures Nickeloxyd. Galläpfelauflösung giebt in einer Auflösung von reinen Nickeloxydsalzen einen weißen Niederschlag, welcher sogleich wieder aufgelöst und hierauf durch kaustisches Ammoniak mit dunkelgelber Farbe niedergeschlagen wird.

Selensaures Nickeloxyd ist ein unauflöslicher, blaß-apfelgrüner Niederschlag. Das saure Salz ist auflöslich und trocknet zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein.

Arseniksaures Nickeloxyd ist ein blaßgrünes, unauflösliches Pulver, welches in einem Ueberschuß von Säure aufgelöst wird. Es verliert bei dem Glühen sein Krystallwasser, nimmt auf kurze Zeit eine Hyazinthfarbe, und endlich eine hellgelbe Farbe an. Nach Berthier ist das durch doppelte Zersetzung niedergeschlagene Salz immer basisch und enthält die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base gesättigt, als es im neutralen Salze aufnehmen sollte. Es kommt als ein helles, grünliches Pulver im Mineralreiche vor, welches Wasser enthält, dessen Sauerstoffgehalt 9 Mal so groß als der des Nickeloxyds ist.

Arsenichtsaurer Nickeloxyd gleicht dem vorhergehenden dem Ansehen nach, aber es wird bei dem Glühen erst schwarz, darauf wird arsenichte Säure sublimirt, und es bleibt basisches arseniksaures Nickeloxyd mit hellgrüner Farbe zurück.

Chromsaures Nickeloxyd giebt ein rothes, zerfließendes Salz, welches bei dem Eintrocknen Zeichen von federähnlichen Krystallen giebt. Die Alkalien scheinen aus seiner Auflösung eine basische, rothgelbe, unauflösliche Verbindung zu fällen, die auch erhalten wird, wenn das auflösliche Salz mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Nickeloxyd digerirt wird.

Molybdänsaures Nickeloxyd ist ein hellgrünes, in kochendem Wasser auflösliches Pulver.

Antimonsaures und tellursaures Nickeloxyd sind beide blaßgrün, beinahe weiß und unauflöslich.

B. Haloïdsalze von Nickeloxyd.

Chlornickel (salzsaures Nickeloxyd) wird sowohl durch Auflösung des Metalls in kochender Chlorwasserstoffsäure, als auch durch Auflösung des Oxyds in dieser Säure erhalten. Das Salz schießt in smaragdgrünen Krystallen an, welche verwittern oder zerfließen, je nachdem die Luft trocken oder feucht ist. In Alkohol wird es nur schwer aufgelöst. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird gelb. Man entdeckt darin leicht einen Kobaltgehalt, wenn man damit auf ein Papier schreibt und die getrocknete Schrift gelinde erhitzt, die bei reinem Salze eine gelbe Farbe bekommt, aber von dem geringsten Kobaltgehalt einen Stich in's Grüne erhält. Bei anfangendem Glühen sublimirt es sich zu einem goldgelben, glänzenden, schuppigen Salze, worin Bucholz eine niedrigere Oxydationsstufe des Nickels vermuthet hat. Die Entwicklung von Chlor bei dem Erhitzen der Masse scheint dafür zu sprechen; aber die Eigenschaft des Sublimats, nachdem es einige Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, zur grünen, klaren Flüssigkeit zu zerfließen, scheint das Gegentheil anzudeuten. Das Chlornickel giebt mit dem Nickeloxyd ein schwer auflösliches, basisches Salz, welches auf geröthetem Lackmuspapier die blaue Farbe wieder herstellt. Humphry Davy hat die Bemerkung gemacht, daß Nickel, in Chlorgas stark erhitzt, dampft und eine olivenfarbige Substanz giebt; es ist noch unbekannt, ob diese eine höhere Chlorverbindung ist.

Chlornickel-Ammonium bildet ein grünes, krystallisirendes Doppelsalz.

Jodnickel ist unbekannt.

Fluornickel gleicht, aufer der Farbe, dem entsprechenden Kobaltsalze, ist vermittelt freier Säure auflöslich und schieft unregelmäßig in grünen Krystallen an; im Uebrigen gilt, sowohl von diesem als von dem basischen Salze, Alles, was ich bei dem Fluorkobalt angeführt habe.

Fluornickelkalium und Fluornickelammonium sind leicht auflösliche Doppelsalze, die bei dem Abdampfen in körnigen Krystallen anschießen.

Fluornickelaluminium wird durch Vermischung beider Salze und Abdampfen erhalten. Das Salz schieft in langen, apfelgrünen Nadeln an. Löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf.

Kieselfluornickel schieft in grünen, sechsseitigen Prismen an; im Uebrigen gilt davon dasselbe, was ich bei den entsprechenden Eisen- und Kobalt-Salzen angeführt habe.

Cyannickel wird erhalten durch Fällung eines Nickelsalzes mittelst eines auflöslichen Cyanmetalls, oder, nach Wöhler, bei dem Vermischen von essigsaurem Nickeloxyd mit freier Cyanwasserstoffsäure, wobei der ganze Nickelgehalt ausgeschieden wird. Aus schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxyd wird das Nickel durch freie Cyanwasserstoffsäure nur theilweise niedergeschlagen. Es bildet einen blaß apfelgrünen Niederschlag und nach dem Trocknen eine sehr harte, spröde, lauchgrüne Masse, mit glänzendem, muschligem Bruch, welche Cyannickel mit chemisch gebundenem Wasser ist. Bei dem Erhitzen entweicht das Wasser und es bleibt hellbraunes Cyannickel zurück, welches bei dem weiteren Erhitzen, in einem verschlossenen Gefäße, plötzlich eine sehr lebhafte Feuererscheinung zeigt, wobei sich ein Gemenge von Stickgas und Cyangas entwickelt und ein Gemenge von Nickel und Kohlennickel zurückbleibt.

Cyannickelkalium wird erhalten durch Auflösung von Cyannickelhydrat in Cyankalium und Abdampfen zur Krystallisation. Es schieft in honiggelben, durchsichtigen, rhombischen Säulen an, welche Krystallwasser enthalten,

das sie bei $+100^{\circ}$ verlieren und dabei blaßgelb, undurchsichtig werden. Das wasserfreie Salz schmilzt noch unter der Rothglühhitze und zersetzt sich dann langsam.

Cyannickelnatrium wird auf dieselbe Weise mit Cyannatrium erhalten. Es bildet gelbe, durchsichtige, schmale, sechsseitige Säulen. Bei $+100^{\circ}$ verliert es sein Krystallwasser und wird gelblichweiß, undurchsichtig. Bei verstärkter Hitze zersetzt es sich leichter als das Kaliumsalz.

Cyannickelammonium krystallisirt in feinen Nadeln, zersetzt sich aber schon bei schwachem Erwärmen in entweichendes Cyanammonium und in zurückbleibendes Cyannickel.

Cyannickelbaryum krystallisirt in großen, honiggelben, durchsichtigen Krystallen.

Cyannickelcalcium schießt in dunkelgelben Krystallen an, die in der Wärme ihr Krystallwasser verlieren und bei verstärkter Hitze sich zersetzen, ohne zu schmelzen.

Diese Doppelcyanüre des Nickels, welche von Wöhler entdeckt wurden, entwickeln, bei Zusatz stärkerer Säuren, Cyanwasserstoffsäure, und lassen das Cyannickel fallen. Durch Vermischung ihrer Auflösungen mit anderen Metallauflösungen erhält man Niederschläge, welche Doppelcyanüre von Nickel mit den anderen Metallen sind; so z. B. geben sie mit Eisenchlorür einen weißen, mit Eisenchlorid einen röthlichgelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, welcher letztere aber sogleich schwarz wird, unter Abscheidung von Quecksilber und Auflösung von Cyanquecksilber; mit essigsaurem Bleioxyd erhält man erst nach einiger Zeit kleine, gelbe Krystalle.

Schwefelcyannickel ist im Wasser auflöslich, übrigens aber nicht untersucht.

C. Schwefelsalze von Nickel.

Schwefelnickel verhält sich zu den elektronegativen Schwefelmetallen in den meisten Fällen wie Schwefelko-

balt. Die Verbindungen sind meist im Wasser unauflöslich, werden aber mit dunkler Farbe aufgenommen, wenn die Auflösung ein alkalisches Schwefelsalz im Ueberschuß enthält.

Kohlenschwefliges Schwefelnickel giebt eine tief braunrothe, wenig durchscheinende und in Reflection schwarze Auflösung. Die Verbindung schlägt sich innerhalb 24 Stunden als ein schwarzes Pulver nieder, worauf die darüber stehende Flüssigkeit durchsichtig braungelb wird.

Arsenikschwefliges Schwefelnickel fällt als dunkelbrauner Niederschlag nieder, der aufgesammelt, schwarz ist und bei dem Trocknen sich nicht verändert. Wendet man verdünnte Auflösungen an, so fällt es nicht sogleich, sondern die Flüssigkeit erhält sich eine Weile klar, gelbbraun, und dieß findet auf gleiche Weise statt, wenn das arsenikschweflige Salz, womit er gebildet wird, neutrales oder zwei Drittel arsenikschwefliges ist.

Arsenichschwefliges Schwefelnickel ist ein schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen diese Farbe behält und ein schwarzes Pulver giebt; bei der Destillation verliert er leicht seinen Arsenichschwefel und hinterläßt gelbes, zusammengesintertes Schwefelnickel.

Molybdänschwefliges Schwefelnickel schlägt sich mit tief dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe nieder, die es bei dem Trocknen behält. Es löst sich mit schwarzer Farbe im Kaliumsalze auf, fällt aber nach 24 Stunden größtentheils wieder nieder.

Molybdänüberschwefliges Schwefelnickel ist eine dunkelrothe, unauflösliche Verbindung.

XVIII. Salze von Zink.

A. Sauerstoffsalze von Zink.

Die Zinksalze zeichnen sich durch einen höchst unangenehmen Metallgeschmack aus, der zugleich zusammen-

ziehend ist. Sie sind farblos, sind in einer hinreichenden Menge kaustischen Ammoniaks ohne Rückstand auflöslich, werden von kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, und von wasserstoffschwefligen Salzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas gefällt, und in beiden Fällen ist der Niederschlag weifs. Von Galläpfelinfusion werden sie nicht getrübt.

Schwefelsaures Zinkoxyd kommt sehr häufig im Grubenwasser gewisser Bergwerke aufgelöst vor, z. B. zu Fablan, wo es mit schwefelsaurer Talkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt ist. In Goslar wird dasselbe aus zinkhaltigen Silbererzen, durch Röstung derselben und Auslaugen der noch warmen Masse mit Wasser, fabrikmässig bereitet. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen Krystalle in ihrem Krystallwasser geschmolzen und in Zuckerformen zum Gestehen ausgegossen. Das auf diese Art bereitete Salz kommt unter den Namen Kupferrauch, Gallitzenstein, weisser Vitriol und Zinkvitriol im Handel vor. Man hat vorgeschlagen, es durch Kochen mit metallischem Zink zu reinigen, welches wohl den Kupfergehalt, aber weder Eisenoxydul, noch Talkerde abscheidet, welche die bedeutendste Verunreinigung des Salzes ausmachen. Man erhält es nur dann rein, wenn Zink in Schwefelsäure aufgelöst wird und das Salz krystallisirt. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, denen der schwefelsauren Talkerde ganz ähnlich, hat einen glasigen Bruch und fatiscirt in trockner Luft an der Oberfläche. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft bedarf es $\frac{2}{3}$ Mal seines Gewichts Wassers zur Auflösung. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählich entweicht, und in der Glühhitze verliert es einen Theil seiner Säure. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es ganz zerlegt werden. Das Salz enthält 43,92 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so groß als der der Base ist. Drittel schwefelsaures Zinkoxyd erhält man, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Alkali so gemischt wird, daß sich

nicht die ganze Quantität des Zinkoxyds niederschlägt. Es bildet ein weißes, voluminöses, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äußeres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Zink gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn man eine gesättigte, siedend-heiße Auflösung von Zinkvitriol der Abkühlung überläßt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali und schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak sind farblose Doppelsalze, die, hinsichtlich der Krystallform, Zusammensetzung und des Wassergehalts, den zuvor bei der Talkerde, dem Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxyd und Nickeloxyd erwähnten entsprechenden Salzen gleich sind.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Nickeloxyd erhält man, wenn das Nickelsalz mit Zinkoxyd digerirt wird, wobei sich Nickeloxyd niederschlägt und Zink mit Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst wird, bis sich das Doppelsalz gebildet hat, wonach das Zink nicht mehr darauf einwirkt. Die geseihete und abgedampfte Auflösung schießt in hellgrüne Krystalle an, die der Form nach denen von schwefelsaurem Nickeloxyd gleichen, und die in der Luft zu einem weißen Pulver verwittern. Man hat außerdem auch Verbindungen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit schwefelsauren Salzen von Talkerde, Eisenoxydul, Kobaltoxyd und Nickeloxyd als Doppelsalze angeführt; diese sind aber keine Doppelsalze, sondern nur zusammen krystallisirte isomorphe Salze, die sich auch mit solchen Salzen hervorbringen lassen, welche gewöhnlich nicht dieselbe Form haben, wie dieß z. B. mit schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul der Fall ist, von welchen im ersteren das Krystallwasser 7 und im letzteren 6 Mal den Sauerstoff der Base hält; wenn sie aber zusammen krystallisiren und die Form von einem der

Salze, z. B. die des Eisenoxyduls, annehmen, so enthält das Krystallwasser sowohl im Zinksalze als im Eisensalze 6 Mal den Sauerstoff der Base. Diese Verhältnisse sind von Mitscherlich entdeckt worden, und sollen in dem von ihm verfaßten Artikel Krystallographie vollständiger auseinandergesetzt werden.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd wird, nach Heeren, durch Zersetzung von unterschwefelsaurer Baryterde mit schwefelsauren Zinkoxyd erhalten. Es ist im Wasser so leicht auflöslich, daß es nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Es enthält Krystallwasser. Seine Auflösung wird durch Kochen in schwefelsaures Salz verwandelt.

Schweflichtsaures Zinkoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd in flüssiger, schweflichter Säure aufgelöst wird. Es schießt in Krystallen an, ist im Wasser schwer auflöslich, in Alkohol unauflöslich, und wird in der Luft leicht zu schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt.

Unterschweflichtsaures Zinkoxyd. a) Basisches; legt man Zink in flüssige, schweflichte Säure, so wird es ohne Gasentwicklung aufgelöst; man sieht schwere Streifen von dem Zink herabfließen, so wie von einem Salze, welches aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird anfangs braungelb, aber sie wird wieder farblos, wenn sie gesättigt ist. Wenn die Vereinigung des Zinks mit der Säure sehr lebhaft ist, so erwärmt sich das Gemenge, es wird Wasser zersetzt, und es bildet sich ein wenig Schwefelwasserstoff, durch welches eine kleine Menge Zink wieder gefällt wird. Diese Auflösung, welche halb unterschweflichtsaures Zinkoxyd enthält, giebt nach dem Abdampfen in der Retorte eine syrupsdicke Masse, aus welcher nadelförmige Krystalle anschießen; dieses Salz ist sowohl im Wasser als in Alkohol auflöslich. In der Luft wird es allmählich zersetzt und zerfällt zu Pulver. Vor dem Löthrohr entzündet es sich und brennt mit demselben Glanze wie Zink, während die Masse auf allen Seiten dendritisch auswächst. Bei der Destillation giebt es Wasser und schweflichte Säure, und es bleibt ein Gemenge

von schwefelsaurem und Schwefelzink in der Retorte zurück. *b) Neutrales.* Wird schweflichtsaures Zinkoxyd in einem verschlossenen Gefäße mit Schwefel digerirt, so erhält man ein neutrales unterschweflichtsaures Zinkoxyd, welches im Wasser auflöslich, übrigens noch nicht näher untersucht ist.

Phosphorsaures Zinkoxyd wird durch die Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Alkali erhalten. Es ist weiß, pulverförmig und unauflöslich. In einem Ueberschuß von Phosphorsäure wird es aufgelöst, und bildet dann, nach dem Abdampfen, eine gummiähnliche Masse, die vor dem Löthrohre zur klaren Glasperle schmilzt. Man erhält dasselbe saure Salz, wenn Zink in flüssiger Phosphorsäure aufgelöst wird. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas hat einen Nebengeruch, welcher einen Gehalt von Phosphor zu erkennen zu geben scheint. Schmilzt man Zink mit concreter Phosphorsäure, so erhält man ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd, und der Phosphor verflüchtigt sich in Form von Gasblasen, die an der Oberfläche der Masse verbrennen.

Chlorsaures Zinkoxyd erhält man am besten, wenn kohlsaures Zinkoxyd in Chlorsäure aufgelöst wird, weil, wenn man das Chlor durch Zinkhydrat und Wasser leitet, das chlorsaure Salz vom zugleich erhaltenen Chlorzink nicht abgeschieden werden kann. Es läßt sich im Wasser leicht auflösen und krystallisirt nach dem Abdampfen bis zur Consistenz von Syrup, in plattgedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen braust es auf, aber es verpufft wegen seines Wassergehalts nicht vollständig. Wird Zink in Chlorsäure aufgelöst, so entwickelt sich Wasserstoffgas, man bekommt aber in der Auflösung, besonders wenn das Gemenge warm wird, etwas zugleich gebildetes Chlorzink.

Jodsaures Zinkoxyd ist im Wasser schwer auflöslich, woraus es in kleinen Krystallkörnern anschießt. Es schmilzt und verpufft schwach auf Kohle.

Kohlensaures Zinkoxyd kommt als Mineral vor, und bildet eine Art des Zinkerzes, welches Galmey ge-

nannt wird. Es ist bisweilen in sehr kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, krystallisirt. Sowohl metallisches Zink, als das Hydrat des Zinkoxyds, wird von kohlenensäurehaltigem Wasser aufgelöst, aber es ist nicht untersucht, von welcher Natur die Verbindung ist, die durch das freiwillige Verdunsten des überschüssigen kohlen-sauren Gases entsteht. Durch Niederschlagen mit kohlen-saurem Alkali kann das neutrale Salz nicht erhalten werden, auch wenn es in der Kälte gefällt wird; sondern man bekommt dann eine Verbindung von halb kohlen-saurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, worin die Säure $\frac{2}{3}$, und das Wasser $\frac{1}{3}$ vom Oxyd aufnimmt. Die Kohlen-säure und die mit ihr verbundene Base enthalten gleich viel Sauerstoff, aber die Sauerstoffmenge des Wassers ist 3 Mal so groß als die des Zinkoxyds im Hydrat. Es ist also dieses Salz, so wie *Magnesia alba*, eine Art Doppelsalz von einer Base und zwei Säuren, von welchen das Wasser die eine Säure ist. Diese Verbindung kommt auch im Mineralreich, aber immer im erdigen Zustande vor.

Oxalsäures Zinkoxyd ist ein unauflösliches, weißes Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn Oxal-säure zu einem neutralen Zinksalze, auch zum schwefel-sauren, gesetzt wird.

Borsäures Zinkoxyd ist unauflöslich, aber durch einen Ueberschuß von Säure wird es auflöslicher und schmilzt im Feuer zu einem gelben Glase. Zink wird wenig oder gar nicht von der flüssigen Borsäure angegriffen.

Kieselsäures Zinkoxyd kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Es hat den Namen Zinkglas erhalten, und ist wegen des hohen Grades von elektrischer Polarität, die es bei der Erwärmung annimmt, merkwürdig. Bei dem Erhitzen giebt es Wasser und läßt eine milch-weiße Masse zurück, welche die Form der Krystalle behält. Die Kieselsäure und das Zinkoxyd enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff, und das Wasser enthält halb so viel Sauerstoff als ein jedes derselben.

Thonerde-Zinkoxyd kommt im Mineralreich kry-

stallirt vor; es bildet grüne, sehr harte Octaëder, und wird von den Mineralogen Gahnit genannt. Die Thonerde enthält darin 6 Mal den Sauerstoff des Zinkoxyds. Die Farbe rührt davon her, daß ein Theil des Zinkoxyds durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Essigsäures Zinkoxyd ist leicht auflöslich, schießt in 6seitigen Blättern an, verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrohr mit der diesem Metalle eigenthümlichen Erscheinung.

Weinsäures Zinkoxyd ist ein unauflöslicher, weißer Niederschlag, der durch Weinsäure aus den meisten auflöslichen Zinksalzen gefällt wird.

Weinsäures Zinkoxyd-Kali wird durch Auflösung von metallischem Zink oder von Zinkoxyd in saurem weinsäurem Kali erhalten. Die Auflösung trocknet zu einer gummiartigen, sehr oft durch einen Eisengehalt gelblich gefärbten Masse ein. Von kaustischen und kohlen-säuren Alkalien wird dieses Salz nicht gefällt. Durch Digestion mit Zinkoxyd im Ueberschuß scheidet sich eine basische Verbindung ab. Wasserstoffschweflige Salze fällen das Zink vollkommen aus.

Citronensäures Zinkoxyd ist schwer auflöslich und bildet kleine, glänzende Krystalle.

Apfelsäures Zinkoxyd. *a)* Neutrales bildet ein im Wasser schwer auflösliches Salz, schießt in kurzen, vierseitigen Prismen an, löst sich in 55 Th. kalten und in 10 Th. kochenden Wassers auf, aber so, daß die Auflösung sauer wird und sich ein basisches Salz unauflöst abscheidet. *b)* Zweifach apfelsäures Zinkoxyd schießt in großen, regelmässigen, länglichen Quadrat-Octaëdern an, enthält 8,33 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Zinkoxyds wie 2:1 verhält. Es schmilzt mit Aufblähen in seinem Krystallwasser und bildet dann ein gummiartiges Salz, welches 23 Th. Wassers zur Auflösung bedarf. *c)* Basisches ist das durch Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser entstehende weißte Pulver. Nach Braconnot hinterläßt es bei dem Verbrennen 48,11 Procent Zinkoxyd.

Benzoësaures Zinkoxyd bildet verwitternde Nadeln, ist im Wasser und Alkohol auflöslich und verliert bei dem Destilliren seine Säure.

Bernsteinsaures Zinkoxyd ist auflöslich und schieft in langen, feinen Krystallblättern an.

Ameisensaures Zinkoxyd ist weniger leicht auflöslich als das essigsäure, und krystallisirt in regelmässigen, bisweilen cubischen Krystallen, welche in Alkohol unauflöslich sind.

Knallsaures Zinkoxyd wird erhalten durch Kochen von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Zink und Wasser. Es bildet sich eine gelbe Auflösung, die bei dem Abdampfen das Salz in Gestalt eines gelben Pulvers fallen läßt. Es explodirt bei dem Erhitzen, aber weit schwächer, als das Quecksilbersalz.

Selensaures Zinkoxyd ist ein im Wasser unauflösliches, weißes Krystallmehl. Erhitzt giebt es erst sein Krystallwasser ab, und schmilzt darauf zur durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen weiß und im Bruch krystallinisch wird. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zu starkem Glühen, so sublimirt sich ein Theil der Säure, die Masse geseht, und wird dann nicht weiter verändert; es ist jetzt basisches selensaures Zinkoxyd. Wird das neutrale Salz in überschüssiger Selensäure aufgelöst, so erhält man ein auflösliches saures Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer geborstenen, gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Arseniksaures Zinkoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches von der Arseniksäure aufgelöst wird, und dann in cubischen Krystallen als saures Salz anschieft. Man erhält dieses Salz auch, wenn Zink mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Es entwickelt sich dabei Arsenikwasserstoffgas, und es schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches aus Arsenik, mit einer geringeren Menge Wasserstoffs verbunden, besteht. Werden Zink und Arseniksäure zusammenschmolzen, so wird das Zink in der Glühhitze mit Verpuffen oxydirt, und ein großer Theil der Säure wird reducirt.

Molybdänsaures Zinkoxyd ist unauflöslich, weiß, pulverförmig, und wird von stärkeren Säuren aufgelöst.

Molybdänsaures Zinkoxyd-Kali und molybdänsaures Zinkoxyd-Ammoniak sind beide im Wasser auflösliche Doppelsalze.

Wolframsaures Zinkoxyd ist weiß, pulverförmig und unauflöslich.

Antimonsaures Zinkoxyd ist ein weißes, im Wasser schwer auflösliches Krystallmehl. Wenn antimonsaures Kali zu einer Auflösung von einem neutralen Zinksalze gesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, der sogleich wieder aufgelöst wird, und welcher, erst wenn man etwas mehr zusetzt, unauflöslich bleibt. Der Boden und die innere Seite des Gefäßes bedecken sich nach einigen Stunden mit sehr kleinen Krystallen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es Wasser und wird gelb; aber es tritt hierbei nicht dieselbe Feuererscheinung ein, die Antimonsäure mit dem Kupferoxyd und Kobaltoxyd zeigt. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es nicht, und wird nicht reducirt, wenn man nicht Alkali zusetzt.

B. Haloïdsalze von Zink.

Chlorzink (salzsaures Zinkoxyd) bildet eine Salzmasse, die man nicht zum Anschiefen bringen kann. Bei einer höheren Temperatur giebt es Chlorwasserstoffsäure und Wasser ab, und darauf sublimirt sich das Salz in prismatischen Nadeln, wobei ein wenig Zinkoxyd zurückbleibt. Das Salz ist leicht schmelzbar und wurde deswegen ehemals *Butyrum Zinci* genannt. Dieses Salz wird ebenfalls erhalten, wenn Zink mit Quecksilberchlorid destillirt wird, oder wenn man decrepirtes Kochsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd genau mengt und das Gemenge destillirt. Das Destillat ist weißlich grau, halbdurchsichtig wie Wachs, schmilzt bei $+100^{\circ}$, oder etwas darüber, und wird während des Erkaltes erst zähe, dann fest. Es fordert Glühhitze, um sich zu verflüchtigen. Eine con-

centrirte Auflösung dieses Salzes zu einer starken Leimauflösung gemischt, giebt, nach Black, einen Vogelleim, welcher vor dem gewöhnlichen den Vorzug hat, daß er nicht trocknet, und daß er durch Wasser leicht abgewaschen werden kann.

Jodzink erhält man, wenn überschüssiges Zink mit Jod und Wasser digerirt wird. Die Auflösung ist farblos und giebt eine zerfließende Salzmasse, die, nach dem Verdunsten des Wassers, in glänzenden Krystallnadeln sublimirt werden kann. In offenen Gefäßen giebt es Jod und Zinkoxyd.

Fluorzink ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz, das sich etwas leichter auflöst, wenn das Wasser freie Fluorwasserstoffsäure enthält. Bei dem Abdampfen schießt es in kleinen, undurchsichtigen, weißen Krystallen an.

Fluorzinkkalium ist ein im Wasser auflösliches Doppelsalz, das in körnigen, farblosen Krystallen anschießt.

Fluorzinkaluminium wird durch Vermischung beider Salze und freiwillige Verdampfung der Flüssigkeit in langen, nadelförmigen, farblosen Krystallen erhalten, die sich sehr langsam, aber doch vollständig im Wasser auflösen.

Borfluorzink wird erhalten, wenn Zink in Borfluorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so lange, als sich noch bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas entwickelt. Giebt nach dem Abdampfen eine zerfließliche Salzmasse.

Kieselfluorzink ist ein im Wasser sehr leicht auflösliches Salz, welches, nach starker Concentration, in prismatischen, sechsseitigen oder bisweilen dreiseitigen, klaren, farblosen Krystallen anschießt, die Krystallwasser enthalten, dessen Sauerstoff sich zu der Sauerstoffmenge, welche zur Oxydation des Zinks erforderlich ist, verhält wie 7:1.

Cyanzink (blausaures Zinkoxyd) ist weiß und unauflöslich. Wird es getrocknet und destillirt, so erhält man in der Retorte eine schwarze Masse, die Kohlenzink ist.

Cyanzinkkalium wird durch Auflösung von Cyanzink in Cyankalium erhalten. Nach dem Abdampfen schießt das Salz in großen, farblosen, fast durchsichtigen, regulären Octaëdern an, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Bei dem Erhitzen zerknistern sie und schmelzen dann. Dieses Salz ist von L. Gmelin entdeckt worden, und läßt bei dem Zink eine ähnliche Reihe von doppelten Cyansalzen, wie bei dem Eisen, Nickel u. s. w., vermuthen.

C. Schwefelsalze von Zink.

Kohlenschwefliges Schwefelzink bildet einen sehr blaßgelben, fast weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen gelb oder blaß brandgelb und halb durchscheinend ist.

Wasserstoffcyanschwefliges Schwefelzink wird durch Vermischung von wasserstoffcyanschweifligem Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich langsam vermehrt und ein kohlenschwefliges Salz zu sein scheint. Nach Verlauf von einigen Tagen schießen an den Wänden des Gefäßes pyramidale, olivengrüne Krystalle an, die, nach Zeise's Versuchen, aus Schwefelzink und Schwefelcyanwasserstoffsäure bestehen.

Arsenikschwefliges Schwefelzink schlägt sich als ein hellgelbes, voluminöses, im Trocknen schön pomeranzengelb werdendes Pulver nieder. Das basische Salz, mit einer bedeutend weniger gelblichen Farbe gefällt, hat aber nach dem Trocknen dieselbe Farbe, wie das neutrale.

Arsenichtswefliges Schwefelzink giebt einen citrongelben, voluminösen Niederschlag; die Flüssigkeit ist farblos. Getrocknet ist er blaß pomeranzengelb. In der Rothglühhitze giebt er bei der Destillation einen Theil Arsenichtsweffel ab, und hinterläßt eine gelbe, harte, zusammengebackene Materie, welche ein basisches Salz ist.

ist. Bei der Schmelzhitze des Glases entweicht auch die letzte Portion Arsenichschwefel, und es bleibt Schwefelzink zurück.

Molybdänschwefliges Schwefelzink bildet einen dunkelbraunen Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos.

Molybdänüberschwefliges Schwefelzink ist ein rother Niederschlag.

XIX. Salze von Cadmium.

A. Sauerstoffsalze von Cadmium.

Sie sind im Allgemeinen weiß und farblos. Die meisten lösen sich im Wasser auf; die Auflösung ist farblos und hat einen widerlichen, metallischen Geschmack. Von kautischen und kohlsauren Alkalien und von Blutlauge werden sie mit weißer Farbe, von Schwefelwasserstoff und wasserstoffschwefligen Salzen mit orangegelber Farbe niedergeschlagen; aber von Galläpfeltinktur werden sie nicht gefällt. Metallisches Zink schlägt das Cadmium in dendritisch zusammengefühten Blättern daraus nieder. Von Eisen wird es indessen nicht gefällt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd schießt in großen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen an, die dem Zinkvitriol sehr ähnlich sind. Von Wasser wird es leicht aufgelöst, und die Auflösung efflorescirt stark in der Luft. Es verliert in der Wärme sein Krystallwasser, ohne darin zu schmelzen. Man kann es gelinde glühen, ohne daß es zersetzt wird; aber in stärkerer Hitze verliert es einen Theil seiner Säure und bildet ein basisches Salz, welches sich im Wasser nur schwierig auflöst und in Schuppen daraus anschießt. Das neutrale Salz enthält $25\frac{1}{2}$ Procent Wasser, dessen Gehalt an Sauerstoff 4 Mal so groß als der der Base ist.

Unterschwefelsaures Cadmiumoxyd wird durch Auflösung von kohlen-saurem Salz in Unterschwefelsäure und freiwillige Verdampfung der Auflösung als unvollkommen krystallinische Salzmasse erhalten, die einen sehr zusammenziehenden Geschmack hat und in feuchter Luft schnell zerfließt.

Salpetersaures Cadmiumoxyd schießt in strahlig zusammengefügtten Nadeln an und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die Krystalle enthalten 22 Procent Wasser, welches 4 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält.

Phosphorsaures Cadmiumoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver; es schmilzt bei anfangendem Glühen zu einem durchsichtigen, glasigen Körper.

Kohlensaures Cadmiumoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver, enthält kein Wasser, und giebt seine Kohlensäure in der Glühhitze leicht ab. Der Sauerstoff der Kohlensäure ist darin 2 Mal so groß als der der Basis.

Oxalsaures Cadmiumoxyd ist ein weißes, auch in überschüssiger Oxalsäure unauflösliches Pulver.

Borsaures Cadmiumoxyd ist ein im Wasser schwer auflösliches, weißes Pulver.

Essigsaures Cadmiumoxyd schießt in feinen, mehrentheils sternförmig zusammengefügtten Nadeln an, die sich an der Luft nicht verändern und von Wasser leicht aufgelöst werden.

Weinsaures Cadmiumoxyd ist im Wasser schwer auflöslich und schießt in kleinen Nadeln an, die sich wie Wolle anfühlen.

Citronsaures Cadmiumoxyd ist höchst unbedeutend im Wasser auflöslich und bildet ein weißes, krystallinisches Pulver.

B. Haloidsalze von Cadmium.

Chlorcadmium (salzsaures Cadmiumoxyd) schießt in kleinen, durchsichtigen, vierseitigen, rechtwinkligen

Prismen an, wird leicht von Wasser aufgelöst und verwittert in warmer und trockner Luft. Das verwitterte Salz schmilzt, ehe es noch glüht, und geseht bei der Abkühlung zur durchsichtigen, blätterich krystallinischen Masse von einem etwas metallischen Perlmutterglanz. An der Luft nimmt es sein Wasser wieder auf und zerfällt zum weissen Pulver. In strengerer Hitze sublimirt sich dieses Salz in glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche ebenfalls zerfallen, wenn sie der Luft ausgesetzt werden.

Jodcadmium wird erhalten, wenn man Cadmium mit Jod behandelt, sowohl auf dem trocknen als auf dem nassen Wege. Das Salz löst sich leicht sowohl im Wasser als in Alkohol auf. Es bildet grofse, farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die an der Luft nicht verändert werden und einen starken Perlmutterglanz haben. Sie schmelzen leicht, aber sie nehmen während des Abdampfens ihre vorige Krystallform an. Bei einer höheren Temperatur wird das Salz in Jod und metallisches Cadmium zersetzt.

Fluorcadmium ist im Wasser schwer auflöslich, löst sich aber in saurem leichter auf. Giebt bei dem Abdampfen eine unregelmäßige Salzkruste, die sich an das Gefäß fest ansetzt.

Kieselfluorcadmium ist im Wasser leicht auflöslich und schieft nach dem Abdampfen in langen, prismatischen, farblosen Krystallen an, die in der Wärme, mit Beibehaltung ihrer Form, verwittern, dann aber bei der geringsten Berührung zerfallen.

C. Schwefelsalze von Cadmium.

Kohlenschwefliges Schwefelcadmium ist ein schön citrongelber Niederschlag, der im Wasser auflöslich ist, denn die Flüssigkeit ist, selbst bei Ueberschuß von Cadmiumoxydsalz gelb gefärbt.

Arsenikschwefliges Schwefelcadmium bildet einen hellgelben Niederschlag.

Arsenichtschwefliges Schwefelcadmium bildet einen blasgelben Niederschlag, der bei dem Trocknen schön pomeranzengelb wird. Bei dem Erhitzen schmilzt es halb und giebt bei der Destillation einen Theil seines Arsenichtschwefels ab, worauf eine aufgeblähte, graue, metallglänzende Materie zurückbleibt, die ein dunkelgelbes Pulver giebt, sowohl Arsenik als Schwefel enthält, und folglich eine basische Verbindung ist.

Molybdänschwefliges Schwefelcadmium giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe bei dem Trocknen nicht dunkler wird. Die Flüssigkeit ist farblos.

XX. Salze von Blei.

A. Sauerstoffsalze von Blei.

Das Blei bildet nur eine Art Salze, deren Base das gelbe Oxyd ist, und von welchen sich die auflösbaren dadurch auszeichnen, daß sie einen zuckersüßen, zusammenziehenden Geschmack haben, farblos sind, von schwefelsauren Salzen und Cyaneisenkalium mit weißer, und von Schwefelwasserstoffgas und wasserstoffschwefligen Salzen mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden. Die Bleisalze sind äußerst empfindlich gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, wie dieß schon Th. I. p. 640—41. erwähnt worden ist. Zinn und Zink schlagen das Blei aus seinen Auflösungen in metallischer Form nieder.

Schwefelsaures Bleioxyd kommt krystallisirt im Mineralreich vor. Man erhält es durch Kunst, wenn ein auflösbliches Bleisalz mit Schwefelsäure oder mit einem schwefelsauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, schweres, unauflösbliches Pulver. Es ist im Wasser nicht völlig unauflösblich, und Bleisalze schlagen daher die Schwefelsäure nie vollkommen nieder, sondern lassen, auch im Ueberschuß zugesetzt, immer einen kleinen Hin-

terhalt von Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurück. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Ge- glüht wird es nicht verändert. Von der Kohle wird es zu Schwefelblei reducirt; es wird in geringer Quantität von Salpetersäure aufgelöst und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Theil zersetzt. Schwefelsäure ist ein so schlechtes Auflösungsmittel für Blei, daß sie nicht nur das Blei wenig angreift, wenn sie in concentrirtem Zu- stande damit gekocht wird, sondern sie benimmt auch der Salpetersäure den größten Theil ihrer Auflösungs- fähigkeit, wenn die etwas concentrirten Säuren zusammen- gemischt und mit metallischem Blei digerirt werden, und in einer Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, ist das schwefelsaure Bleioxyd unauflöslich.

Unterschwefelsaures Bleioxyd. *a)* Neutra- les, wird, nach Heeren, am besten durch Auflösung von kohlenurem Bleioxyd in Unterschwefelsäure erhal- ten. Bei dem freiwilligen Verdampfen schießt das Salz in großen, im Wasser leicht auflöslchen, luftbeständigen Krystallen an. Sie enthalten 16,38 Procent Krystallwas- ser, dessen Sauerstoff 4 Mal so groß ist, als der des Blei- oxyds. *b)* Basisches. Wird eine Auflösung von neu- tralem Salz mit einer zur vollständigen Fällung unzurei- chenden Menge Ammoniaks vermischt, so erhält man einen aus sehr feinen, verworrenen, haarförmigen Krystallen be- stehenden Niederschlag. Wird dieser mit Ammoniak über- gossen, so nimmt er die Gestalt eines zarten Pulvers an, welches ein von dem vorhergehenden verschiedenes basi- sches Salz ist. Beide Salze sind im Wasser auflöslich, jedoch ersteres am leichtesten; beide reagiren alkalisch und ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Auch enthalten beide Krystallwasser.

Schweflichtsaures Bleioxyd ist im Wasser un- auflöslich; beim Glühen wird es in ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei verwandelt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in schwefelsau- res Bleioxyd. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entwickeln daraus schweflichte Säure.

Unterschweflichtsaures Bleioxyd wird, nach Herschel, erhalten, wenn ein auflösliches Bleisalz in eine Auflösung von unterschweflichtsaurem Kali getropft wird. Der zuerst gebildete Niederschlag löst sich wieder auf, aber er wird nachher beständig. Es ist nach dem Trocknen ein weißes, mehlichtes Pulver, welches zu seiner Auflösung 3,266 Th. Wasser nöthig hat. Bis nahe an $+100^{\circ}$ erwärmt, wird es schwarz, und bei einer höheren Temperatur entzündet es sich und glimmt wie Feuerschwamm, auch nachdem man es vom Feuer genommen hat. In trockener Destillation giebt es schweflichtsaures Gas und verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelblei mit etwas schwefelsaurem Bleioxyd.

Salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn man Blei in Salpetersäure auflöst und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Es schießt in regulären, octaëdrischen Krystallen an, die bisweilen durchsichtig, bisweilen weiß und undurchsichtig sind; es wird von $7\frac{1}{2}$ Th. kaltem und von viel weniger siedend heißem Wasser aufgelöst; ist in Alkohol unauflöslich, zerknistert, wenn es in Krystallen auf's Feuer geworfen wird. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt beim Glühen und wird dabei zersetzt, giebt Sauerstoffgas und salpetrichsaures Gas, und es bleibt endlich gelbes Oxyd zurück. — Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak so niedergeschlagen wird, daß sich nicht die ganze Menge des Bleioxyds niederschlägt, so erhält man ein weißes Pulver, welches sich nur wenig im Wasser auflöst und einen reinen, zusammenziehenden Geschmack hat. Dieses Pulver ist halb salpetersaures Bleioxyd, und die Säure sättigt darin doppelt so viel Basis, als im neutralen Salze. Man kann dieses basische Salz auch erhalten, wenn eine verdünnte Auflösung des neutralen Salzes mit feingeriebenem Bleioxyd gekocht wird. Es ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, aber wird in größerer Menge von kochendem Wasser aufgelöst. Langsam abgedampft schießt es in kleinen, durchsichtigen Krystallkörnern an, die, wenn sie erhitzt wer-

den, mit außerordentlicher Heftigkeit zerknistern. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Drittel salpetersaures Bleioxyd wird erhalten, wenn salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak niedergeschlagen wird, so daß nur ein sehr geringer Ueberschuß von Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, oder wenn der Ueberschuß von Ammoniak so nahe als möglich durch Zusatz von salpetersaurem Blei weggenommen wird, so daß die Flüssigkeit nach einer kurzen Digestion nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber raucht, wenn ein in Chlorwasserstoffsäure getauchter Pfropfen genähert wird. Es ist ein weißes Pulver, welches von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst, aber von solchen Salzen, die seine Zusammensetzung nicht verändern, daraus wieder niedergeschlagen wird. Erhitzt giebt es $3\frac{1}{2}$ Procent seines Gewichts Wasser und wird gelb, aber es erhält bei dem Erkalten seine weiße Farbe wieder. Gelinde geglüht giebt es 83 Procent Bleioxyd als ein citrongelbes Pulver. Das Bleioxyd enthält also 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Sechstel salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt wird. In diesem Salze sättigt die Säure 6 Mal so viel Base als im neutralen, und man mag einen auch noch so großen Ueberschuß von Ammoniak anwenden, so behält das Bleioxyd die Säure auf diesem Punkt der Sättigung. Es ist ein schneeweißes, im Wasser beinahe ganz unauflösliches Pulver, welches ein Gefühl von Zusammenziehung auf der Zunge erregt. In der Destillation giebt es erst 1,85 Procent Wasser, wird gelb und behält, nachdem es erkaltet ist, diese Farbe. Geglüht bleiben 90,8 Procent eines schönen citrongelben Oxyds zurück. Der Sauerstoff des Wassers beträgt in diesem Salze $\frac{1}{4}$ von dem des Bleioxyds. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist deswegen merkwürdig, weil es einen Wink über die Zusammensetzung der Salpetersäure zu geben scheint. Sowohl bei der Beschreibung von der Salpetersäure als vom Ammoniak haben wir gesehen, daß einige Umstände vermuthen lassen, daß der Stickstoff aus

gleichen Volumen Sauerstoff und einem unbekanntem Radikale, dem wir hypothetisch den Namen Nitricum gegeben haben, zusammengesetzt sei. Die Salpetersäure wäre also zusammengesetzt entweder aus Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Nitricum und Sauerstoff. Im ersteren Fall wäre ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen $\frac{3}{2}$, und im letzteren $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehalts. Aber in den hier beschriebenen Salzen verhalten sich die Quantitäten der Base zu derjenigen der Säure wie 1, 2, 3 und 6, und ich habe keine basischen Salze erhalten können, die den fehlenden Zahlen 4 und 5 entsprechen. Nach der ersteren Idee von der Zusammensetzung der Säure ist der Sauerstoff derselben ein Multipel nach 5, $2\frac{1}{2}$, $1\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff der Base, und im überbasischen Salze enthält die Base $1\frac{1}{5}$ Mal so viel Sauerstoff als die Säure. Wenn im Gegentheil, nach der letzteren Idee, die Sättigungscapacität der Säure im neutralen Salze $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehalts wäre, so wäre der Sauerstoff in der Säure ein Multipel des Sauerstoffs in der Base mit 6, 3, 2, und im überbasischen Salze enthalten die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff. Diese letzteren Verhältnisse stimmen mit dem, was wir bei den Salzen anderer Säuren gefunden haben, überein, da im Gegentheil die übrigen nichts Entsprechendes besitzen, außer bei den phosphorsauren und arseniksauren Salzen, welche jedoch bisher kein, dem des überbasischen Bleisalzes ähnliches Verhältniß gezeigt haben.

Salpétrichtsaures Bleioxyd wird in nicht weniger als 3 verschiedenen Sättigungsstufen erhalten, in welchen das relative Verhältniß der Base wie 1, 2 und 4 ist. Wenn man 100 Th. salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und die Auflösung mit 78 Th. dünn ausgeklopften metallischen Blei's kocht, so wird das Blei aufgelöst, und es entwickelt sich eine kleine Quantität Stickstoffoxydgas. Nach der Auflösung des Blei's hat man eine gelbe Flüssigkeit, aus der bei dem Erkalten ein schuppiges, goldgelbes, glänzendes Salz krystallisirt, welches halb salpétrichtsaures Bleioxyd ist. Dieses Salz reagirt alka-

lisch, läßt sich in kaltem Wasser nur schwer auflösen, und die Auflösung wird trübe, wenn das Wasser atmosphärische Luft oder Kohlensäure enthält. Concentrirte Säuren entwickeln daraus salpetriche Säure als einen dicken, dunkelrothen Dampf. Bei einer höheren Temperatur wird es ohne zu schmelzen zersetzt, und giebt theils flüssige, d. i. wasserhaltige, theils dampfförmige salpetriche Säure. Dieses Salz wurde von Proust zuerst entdeckt, welcher seine Bildung der Reduction des Bleioxyds zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zuschrieb. Wenn 100 Th. dieses Salzes in $+75^{\circ}$ warmen Wasser aufgelöst und mit 35 Th., vorher mit 4 Th. Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure gemischt werden, so wird die Hälfte des Bleioxyds davon gesättigt, und man erhält eine dunkelgelbe Auflösung von neutralem salpetrichsauren Bleioxyd. Man kann es auch erhalten, wenn das basische Salz, zu einem Pulver gerieben, mit lauwarmem Wasser übergossen und ein Strom von kohlenurem Gas durch die Mischung geleitet wird, bis die überschüssige Base mit Kohlensäure gesättigt ist. Die erhaltene gelbe Auflösung wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, wobei das Salz in dunkelgelben Krystallen anschießt, die der Form nach dem salpetersauren Bleioxyd ähnlich sind. Sie enthalten $5\frac{2}{3}$ Proc. Wasser. Dieses Salz ist im Wasser auflöslicher als das letztgenannte. Dampft man die Auflösung in offener Luft ab, so oxydirt sich die Säure zu Salpetersäure, und es bildet sich salpetersaures Bleioxyd. Wird die Auflösung über $+80^{\circ}$ erhitzt, so giebt sie, so wie alle salpetrichsauren Salze, Stickstoffoxydgas, und es bildet sich basisches salpetersaures Bleioxyd. Erhitzt man das trockene Salz in einer Retorte, so schmilzt es zur braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit, geräth in Kochen und wird zersetzt, aber es erhält sich lange flüssig. Es bleibt endlich ein zusammengebackenes Bleioxyd zurück. Viertel salpetrichsaures Bleioxyd wird erhalten, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 50 Th. Wasser aufgelöst, in einem langhalsigen gläsernen Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Th. dünn geschlagenem

Blei, so lange sich etwas Blei auflöst, gekocht wird. Während des Erkaltes der Flüssigkeit schießt dieses Salz in kleinen ziegelfarbigem Schuppen an, die öfters in halbkugelförmigen Gruppen zusammensitzen. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so bleibt es nicht aufgelöst, sondern es setzt sich dann während des Kochens auf's Blei ab; die Farbe desselben ist dann weit blasser, obgleich die Zusammensetzung dieselbe ist. In kaltem Wasser läßt es sich sehr schwer auflösen, reagirt stark alkalisch, und wird in der Luft gar nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur giebt es zuerst 1,88 Proc. Wasser und nachher seine Säure ab, und es bleibt endlich Bleioxyd zurück, welches die Form des angewandten Salzes behält. Die Säure nimmt darin 4 Mal so viel Basis als im neutralen auf. Die salpetrichtersauren Bleisalze verhalten sich, in Bezug auf die Hypothese über die Zusammensetzung der Salpetersäure, eben so wie die salpetersauren. Ist der Stickstoff ein einfacher Körper, so ist der Sauerstoff der salpetrichtersäure in den 2 ersten Salzen 3 und $1\frac{1}{2}$ Mal so groß als in der Base, und im überbasischen beträgt der Sauerstoff der Base $1\frac{1}{3}$ Mal so viel als in der Säure, und man kann nicht einsehen, warum die Vermehrung der Base hier nicht demselben Gesetze, wie bei andern Säuren, worin der Sauerstoff 3 Mal so groß als in der Base ist, folgen sollte. Ist im Gegentheil der Stickstoff zusammengesetzt, so haben die ersten zwei Salze 4 und 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base, und die letzteren gleichen Sauerstoffgehalt wie diese. — Ehe ich die salpetrichtersauren Bleisalze verlasse, werde ich einige Worte über den Prozeß zu ihrer Darstellung anführen, welcher viel verwickelter ist, als es bei dem ersten Anblick scheinen könnte. Ich habe erwähnt, daß er von einer Entwicklung von Stickstoffoxydgas begleitet wird, dessen Bildung jedoch nicht von der Wirkung des Blei's auf die im Salze befindliche Salpetersäure herrühren kann, wenn diese zu salpetrichtersäure reducirt werden soll. Auch rührt sie nicht davon her, sondern sie hängt von der Zersetzung des salpetrichtersauren Salzes ab, welches sich schon gebil-

det hat, weil die salpetrichsauren Salze, wie ich (Th. II. pag. 427.) bei diesen Salzen angeführt habe, durch Kochen in salpetersaure zersetzt werden, und zwar so, daß sich Stickstoffoxydgas entwickelt. Zwischen $+50^{\circ}$ und $+55^{\circ}$ fängt die Wirkung des Blei's auf die Salze an; aber wenn die Bleiauflösung mit dem eingelegten Blei bei einer Temperatur zwischen $+69^{\circ}$ und $+78^{\circ}$ gehalten wird, so löst sich das Blei schneller auf und die Flüssigkeit wird gelb, ohne daß sich eine Gasart entwickelt. Erst wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von $+80^{\circ}$ und darüber erreicht hat, fängt das Gas an sich zu entwickeln. Die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds kann in 3 Perioden eingetheilt werden. In der ersteren werden anfangs basisches salpetersaures und neutrales salpetrichsaures Bleioxyd gebildet, und dieses fährt fort, bis das Salz noch einmal so viel Blei, als es vorher enthielt, aufgenommen hat, und die Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten ein Gemenge von basischem salpetersauren und basischem salpetrichsauren Bleioxyd ab. Die zweite Periode dauert, bis die Flüssigkeit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Blei als sie vorher enthielt, d. i. 78 Procent vom Gewicht des Salzes, aufgelöst hat; die ganze Menge des basischen salpetersauren Bleioxyds hat sich dann zu basischem Salze verwandelt, worin die Säure 3 Mal so viel von der Base aufnimmt als im neutralen. Wenn die Flüssigkeit erkaltet, setzt sich jetzt ein Gemenge von diesem Salze mit dem ersten basischen salpetrichsauren in einer solchen Proportion ab, daß $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure sich noch unzersetzt im vorigen befindet und $\frac{2}{3}$ davon, in salpetrichte Säure verwandelt, in letzterem zurückbleiben. Bei der dritten Periode fängt das salpetrichsaure Salz an überbasisch zu werden, erst durch die Zersetzung des salpetersauren Salzes, und dann durch Zersetzung einer Quantität salpetricher Säure des noch rückständigen ersten basischen salpetrichsauren Salzes, wodurch sich also, gegen das Ende der Operation, durch die Oxydation des Blei's Stickstoffoxydgas entwickelt. Wenn die ganze Quantität der salpetrichen Säure zu einem überbasischen Salze verwandelt ist, so haben 100 Th. salpe-

tersaures Bleioxyd $137\frac{1}{2}$ Th. Blei aufgelöst, oder $2\frac{1}{2}$ Mal so viel als es vorher enthielt. Es ist jedoch schwer, diese ganze Quantität aufzulösen; man kommt leicht zu 130; aber man muß es lange kochen lassen, um zu 135 hinauf zu kommen, und immer bleibt durch die Verdünnung des letzten Rückstandes und durch die Auflösung des schon gebildeten überbasischen Salzes eine kleine Portion vom ersten basischen Salze in der Flüssigkeit unzersetzt zurück.

Phosphorsaures Bleioxyd bildet ein weißes, unauflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure, als von kaustischem Kali und Natron aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es und krystallisirt während des Erhaltens. Schmilzt man eine kleine Kugel davon vor dem Löthrohr, so krystallisirt es im Augenblick des Gestehens mit gewöhnlich großen und deutlichen Facetten. Im Moment des Gestehens wird die Kugel wieder auf einen Augenblick glühend. Dieses Salz wird bei einer höheren Temperatur von Kohlenpulver äußerst schwierig zersetzt, man erhält Phosphor, und es bleibt Blei zurück. Phosphorsaures Bleioxyd bildet mit dem salpetersauren Bleioxyd leicht Doppelsalze; man muß es daher nicht aus salpetersaurem Bleioxyd niederschlagen, sondern sich bei dieser Operation entweder des Chlorblei's bedienen, oder das salpetersaure Bleioxydsalz in die Auflösung des phosphorsauen gießen. Saures phosphorsaures Bleioxyd erhält man, wenn eine kochendheiße Auflösung von Chlorblei in eine Auflösung von zweifach phosphorsaurem Natron gegossen wird. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver, welches durch Waschen mit kochendheißem Wasser nicht zersetzt wird. Die Säure nimmt darin bloß $\frac{3}{4}$ so viel Basis als im neutralen auf. Zwei Drittel phosphorsaures Bleioxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz, in noch nassem Zustande, mit Ammoniak digerirt wird, oder wenn essigsaures Bleioxyd in ein neutrales phosphorsaures Salz eingetröpfelt wird; in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird die überschüssige Basis reducirt und das neutrale Salz schmilzt zu einer Perle.

Salpetersaures und phosphorsaures Bleioxyd

geben ein Doppelsalz, welches man erhält, wenn phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Von reinem Wasser, welches das salpetersaure Bleioxyd aufnimmt und das phosphorsaure unauflöslich zurückläßt, wird es zerlegt. Die Phosphorsäure nimmt darin 2 Th. der Base, und die Salpetersäure 1 Th. derselben auf.

Phosphorichtsaures Bleioxyd erhält man, wenn der der phosphorichten Säure entsprechende Chlorphosphor im Wasser aufgelöst, durch kaustisches Ammoniak gesättigt, und die Auflösung zu einer kochendheißen Auflösung von Chlorblei gemischt wird. Der dabei entstehende Niederschlag ist voluminös und ist ein Doppelsalz von Chlorblei und phosphorichtsaurem Bleioxyd, aus welchem das Chlorblei mit kochendheißem Wasser ausgezogen werden kann. Man setzt das Waschen fort, bis eine kleine Portion des Niederschlages, in Salpetersäure aufgelöst, von salpetersaurem Silberoxyd nicht niedergeschlagen wird. Das erhaltene Salz ist weiß. Es enthält $3\frac{1}{4}$ Proc. Wasser, dessen Sauerstoff die Hälfte des im Bleioxyd befindlichen ausmacht. In Destillationsgefäßen erhitzt, giebt es ein wenig Phosphor und Phosphorwasserstoff, und es bleibt basisches phosphorsaures Bleioxyd in der Retorte zurück. Von kalter Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne daß sich die phosphorichte Säure in Phosphorsäure verwandelt. Ammoniak zieht einen Theil der phosphorichten Säure aus und giebt ein basisches Salz, worin die Säure mit 3 Mal so viel Basis als im neutralen Salze verbunden zu sein scheint.

Chlorsaures Bleioxyd erhält man, wenn Bleioxyd in Chlorsäure aufgelöst wird. Es läßt sich leichter als das Chlorblei im Wasser auflösen. Abgedampft krystallisirt es in glänzenden Blättern. Chlor, in eine Mischung von Bleioxyd und Wasser geleitet, giebt, wie wir vorher gesehen haben, Chlorblei und braunes Bleisuperoxyd.

Jodsaures Bleioxyd wird als ein weißes Pulver niedergeschlagen, aber löst sich in einem Ueberschuß von Säure auf.

Kohlensaures Bleioxyd kommt, unter dem Na-

men Weisbleierz, in durchsichtigen, weissen Krystallen angeschossen, im Mineralreich vor. Es wird durch Kunst bereitet und erhält dann den Namen Bleiweiss. Man erhält es sowohl, wenn Bleisalze mit kohlen-sauren Alkalien niedergeschlagen werden, als wenn metallisches Blei bei $+45^{\circ}$ Dämpfen von Essig ausgesetzt wird. Die letztere Operation wird im Grofsen angewandt, und das dabei erhaltene kohlen-saure Blei hat, aufer den geringeren Bereitungskosten, die Eigenschaft vor dem mit Alkali niedergeschlagenen voraus, als Malerfarbe besser zu decken. Man bereitet es folgendermassen: In einen steinernen Krug gieft man Essig, und zwei Zoll über die Oberfläche des Essigs stellt man auf ein Kreuz von Holz eine Rolle von ausgeplattetem Blei, welche 6 Fufs lang, 6 Zoll breit und ungefähr $\frac{1}{10}$ Zoll dick ist. Es ist so zusammengerollt, dafs die Wände ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll von einander abstehen. Der Krug wird in ein Bett von gehacktem Stroh, das mit Pferdeurin befeuchtet wird, oder in ein Bett von Gerberlohe gesetzt und mit einer Bleiplatte belegt. Nach ungefähr vier Wochen ist die Oberfläche des Blei's mit einer Rinde von Bleiweiss bedeckt, die durch Aufrollen des Blei's losgebrochen und darauf mit einer Metallbürste abgekratzt wird. Das unverzehrte Blei wird wieder eingesetzt, bis es völlig in kohlen-saures Blei verwandelt ist. Das erhaltene Bleiweiss wird zu Pulver gemahlen und geschlämmt. Bei dieser Gelegenheit ist es für die Reinheit der Farbe höchst wesentlich, dafs die Bleiplatten so dünn sind, dafs sie völlig durchfressen werden, denn sonst wird die Farbe vom unangegriffenen Metall, welches sich als eine graue Rinde mit der inneren Lage von Bleiweiss mischt, verunreinigt. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs bei einer Temperatur unter $+35^{\circ}$ das Bleiweiss immer mit grauen metallischen Bleitheilen gemischt, dafs es dagegen bei der Temperatur, die $+50^{\circ}$ übersteigt, gelblich wird. Wie der Essig dabei wirkt, ist nicht hinreichend ausgemittelt. Versuche, die in diesen letzteren Jahren im Grofsen angestellt worden sind, haben gezeigt, dafs, je besser die Luft ausgeschlossen wird,

desto schöner das Bleiweiß ausfällt, man hat also Ursache zu vermuthen, daß der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure für das Bleiweiß liefert, wobei er vermuthlich in deiselbe ätherartige Flüssigkeit verwandelt wird, die man erhält, wenn essigsaurer Metallsalze destillirt werden. Die hier angeführte Methode, Bleiweiß darzustellen, wird meistens in Holland angewandt; man nennt deswegen die auf diese Art bereitete Waare, Holländisches Bleiweiß. Man erhält es nie völlig weiß, weil, da die Masse durch die Verwesung des mit Urin befeuchteten Strohes oder der Lohe erwärmt werden soll, ein wenig Schwefelwasserstoff entsteht, welcher vom Blei gebunden wird. Auch wird es oft mit Kreide und mit feingeriebenem Schwerspath vermischt. In England wird Bleiweiß von einer weit weißeren Farbe gemacht, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist wahrscheinlich, daß diese Bereitung von der vorhergehenden nur durch die Art der Erwärmung abweicht. Das dabei angewandte Blei ist in Form von Gittern gegossen. In Frankreich und bei uns in Schweden wird das Bleiweiß aus basischem essigsaurer Bleioxyd gemacht, welches man im Wasser auflöst, und durch welches man einen Strom von kohlensaurem Gas leitet. Dieses Gas wird aus brennenden Kohlen entwickelt. Das Salz wird dadurch in neutrales verwandelt, während daß sich kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Dieses wird darauf gewaschen, auf einer steinernen Platte gemahlen, um mehr zusammenhängend zu werden, und bei einer allmählich vermehrten Hitze in porösen Gefäßen von Thon getrocknet. Es ist schneeweiß. Durch allzu langes Mahlen wird es zuweilen weit härter und schwerer fein zu reiben als das Holländische. Das neutrale essigsaurer Bleioxyd wird durch Maceration mit neuem Bleioxyd (Glätte) in ein basisches Salz verwandelt und auf's Neue mit kohlensaurem Gas niedergeschlagen. Diese Methode wurde zuerst von Thénard angegeben und von Roard im Großen ausgeführt. Kohlensaures Bleioxyd wird nach Klaproth im Kochen von kaustischem Kali aufgelöst, und die Auflösung setzt,

während der Abkühlung, kleine, silberweiße Schuppen ab, die vom Lichte grau gefärbt werden. Abgedampft giebt es eine braunrothe, schuppige, glänzende Masse, die, bei der Auflösung im Wasser, eine Menge kleiner, glänzender, zinnberrother Schuppen unauflöst zurückläßt. Salpetersaure Kalkerde wird von kohlen-saurem Bleioxyd im Kochen zersetzt; man erhält kohlen-saure Kalkerde und salpetersaures Bleioxyd. Das kohlen-saure Bleioxyd enthält kein Wasser.

Schwefelsaures und kohlen-saures Bleioxyd bilden in mehreren Verhältnissen Doppelsalze, die im Mineralreich krystallisirt vorkommen.

Oxalsaures Bleioxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von freier Oxalsäure zum Theil aufgelöst wird, und welches man in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten kann. Es enthält kein Wasser. In verschlossenen Gefäßen destillirt, hinterläßt es Bleisuboxyd, in offenen Gefäßen aber verbrennt es mit Hinterlassung eines schönen citrongelben Oxyds.

Oxalsaures Bleioxyd-Kali wird durch Digestion von zweifach oxalsäurem Kali mit Bleioxyd oder kohlen-saurem Bleioxyd erhalten. Es schießt in kleinen, nadelförmigen, in der Luft beständigen Krystallen an.

Borsaures Bleioxyd schlägt sich als ein weißes Pulver nieder, das zu einem farblosen Glase schmilzt.

Kieselsaures Bleioxyd wird mit Leichtigkeit erhalten, wenn Bleioxyd und Kieselsäure zusammengeschmolzen werden; auch wenn Kieselfluorblei mit Ammoniak gefällt wird. Es macht einen Bestandtheil verschiedener Glassorten, so wie der Glasur auf Fayence und den Töpfer-waren aus. Man hat viele Versuche gemacht, um eine Glasur zu erhalten, die kein Blei enthält; aber keine hat die gewöhnliche in Leichtflüssigkeit und Wohlfeilheit ersetzen können. Chaptal hat Glasur mit gewöhnlichem Glaspulver vorgeschlagen. Die Erfahrung hat inzwischen gezeigt, daß die gewöhnliche Glasur, hinlänglich eingebrannt, ganz unschädlich ist und von säuerlichen Stoffen nicht angegriffen wird. Das Bleioxyd hat die Eigenschaft,
daß

dafs wenn es in eine Glasmasse eingeht, es sowohl ihr specifisches Gewicht, als ihr Vermögen, das Licht zu brechen und die Farben zu zerstreuen, vergrößert; eine Eigenschaft, die es auch den Bleisalzen und ihren Auflösungen im Wasser mittheilt. Bleioxyd bildet, in großer Menge, einen Bestandtheil in der feinsten Art farblosen Glases, welches man Flintglas nennt, und welches durch seine strahlenbrechende Kraft für achromatische Fernröhre unentbehrlich ist. Wenn bleihaltiges Glas vor der Lampenflamme geschmolzen wird, so wird das Glas dunkeler, erhält eine braune, und endlich eine schwarze Farbe. Dieses scheint von der Reduction des Bleioxyds zu Suboxyd, und endlich zu Metall, herzuführen. Die sogenannten Reissteine, die, wie man sagt, von den Chinesen aus Reis verfertigt werden sollen, sind eine Art von Glas, welches, nach Klaproths Untersuchung, aus 41 Th. Bleioxyd, 39 Th. Kieselerde und 7 Th. Thonerde besteht.

Essigsäures Bleioxyd, gewöhnlich Bleizucker genannt, wird in Deutschland, England, Holland und Frankreich fabrikmäßig bereitet. Man hat zwei verschiedene Methoden, um es zu gewinnen: 1) Dünnes, ausgewalztes Blei wird in flache Gefäße gestellt, die mit der Vorsicht mit destillirtem Essig gefüllt sind, dafs ein Theil jedes kleinen Stückes Blei über dem Essig steht. An der Oberfläche der Flüssigkeit wird das Blei corrodirt, wonach man es umkehrt, damit neue Theile in die Höhe kommen; und wenn sich der Essig auf diese Art mit Bleioxyd gesättigt hat, wird er zur Krystallisation abgedampft. Diese Operation geht langsam, aber sie hat den Vorzug, dafs man nur ein neutrales Salz bekommt. 2) Bleioxyd (Glätte) wird zur völligen Sättigung in destillirtem Essig oder gereinigtem Holzessig aufgelöst, wobei man ein basisches Salz erhält. Die erhaltene Auflösung wird mit 2 Th. destillirtem Essig oder gereinigtem Holzessig vermischt, oder mit so viel, dafs sie auf Lackmuspapier sauer reagirt und zur Krystallisation abdampft. Das Bleisalz schießt, schnell erkaltet, in Nadeln, und langsam erkaltet, in großen, platten, vierseitigen Prismen an. Es hat einen zuckersüßen

und nachher zusammenziehenden Geschmack, wird sowohl von Alkohol als von Wasser aufgelöst. Bei einer erhöhten Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser. In trockner Luft fatisirt es und wird nach einiger Zeit von der Kohlensäure der Luft zum Theil zersetzt, wobei Essigsäure verdampft. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure zerfällt es zum Pulver und verliert sein Krystallwasser gänzlich, welches $14\frac{1}{2}$ Procent vom Gewicht des Salzes ausmacht. Es wird durch Destillation zersetzt und giebt eine bedeutende Menge der ätherartigen Flüssigkeit, die sich gewöhnlich bei der Zersetzung essigsaurer Metallsalze bildet, aber diese wird hier ziemlich frei von eingemischter Essigsäure erhalten. Drittel essigsaurer Bleioxyd erhält man, wenn das neutrale Salz in Wasser aufgelöst und mit mehr Bleioxyd digerirt wird, bis die Auflösung auf Reactionspapier stark alkalisch reagirt. Das erhaltene Salz kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern es trocknet zur weißen Salzmasse ein, wenn es in einem Destillirgefäße oder im luftleeren Raume eingedampft wird. Mit undestillirtem Essig bereitet, erhält es gewöhnlich von eingemischtem, im Essig aufgelösten Stoffen ein gummiähnliches Ansehen. Man nennt es, in dieser Form, in der Pharmacie Bleiextract (*Extractum Saturni*). Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, sondern es wird davon aus seiner concentrirten Auflösung in Wasser niedergeschlagen. Nach dem Trocknen enthält es kein chemisch gebundenes Wasser. Das Salz muß in gut ausgekochtem, reinem Wasser aufgelöst werden; denn in gewöhnlichem Quellwasser wird es von der Kohlensäure und von den Chlormetallen und kohlensaurer Salzen, durch die das Bleioxyd niedergeschlagen wird, zerlegt, während daß ein entsprechender Theil des Salzes neutral wird. Eine schwache Auflösung dieses Salzes in Wasser, mit ein wenig Weingeist gemischt, ist das sogenannte Bleiwasser, welches auch, nach einem Wundarzte in Montpellier, welcher seinen Gebrauch in der Medicin zuerst einführte, den Namen Goulards Wasser erhalten hat. Auflösungen dieses Salzes trüben sich in der Luft wie

Kalkwasser, und können, so wie dieses, zur Reinigung der Gase von Kohlensäure angewandt werden. Sechstel essigsäures Bleioxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit einer größeren Menge feingeriebenem Bleioxyd, als es aufzulösen im Stande ist, gemischt wird. Das Bleioxyd wird dann in ein weißes, voluminöses Pulver verwandelt, und die Flüssigkeit verliert den größten Theil ihres Bleigehalts; der süße Geschmack verschwindet und ist jetzt bloß zusammenziehend. Dieses Salz ist im Wasser sehr schwer auflöslich, aber durch Kochen wird es aufgelöst, und schießt bei dem Erkalten in farblosen, federähnlichen, atlasglänzenden Krystallen an. Man erhält dieses Salz auch, wenn eine Auflösung des vorhergehenden in Wasser mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es enthält etwas Wasser. Im luftleeren Raume, über Schwefelsäure von diesem Wasser befreit, zieht die Farbe des Salzes in's Rothe.

Weinsaures Bleioxyd ist ein im Wasser unauflösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält kein Wasser. Geglüht wird es zersetzt, giebt Kohlensäure, Wasser, Weinsteinöl, und in der Retorte bleibt Kohlenblei zurück.

Brenzlichweinsaures Bleioxyd schlägt sich nach einiger Zeit in kleinen Nadeln nieder.

Weinsaures Bleioxyd-Kali bildet ein unauflösliches Salz, welches, nach Thénards Versuchen, weder von der Schwefelsäure, noch von kohlensauren Alkalien zerlegt wird.

Citronsaures Bleioxyd gleicht dem weinsauren. Es löst sich in kaustischem Ammoniak auf. Die Flüssigkeit giebt bei dem Abdampfen eine gelbliche, gummiähnliche Masse, woraus das Ammoniak im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht verfliegt.

Apfelsaures Bleioxyd ist in kaltem Wasser beinahe unauflöslich, aber eine gewisse Menge löst sich in kochendem Wasser auf, woraus es bei dem Erkalten in glänzenden, weißen Schuppen anschießt. Man erhält es am besten aus dem Saft der Vogelbeeren, welcher mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, wonach der unauflösliche Niederschlag abgeseiht wird.

gelöste Theil mit kaltem Wasser wohl gewaschen, und darauf mit Wasser gekocht wird; das Salz schießt sodann, nachdem es erkaltet ist, an. Dieses Salz schmilzt so leicht, daß es zusammenbackt, ehe das Wasser den Siedpunkt erreicht hat; wenn man es also umkrystallisiren will, so muß es in feinem Pulver und nur in kleiner Menge auf einmal in kochendes Wasser eingetragen werden, bis die Auflösung gesättigt ist, sonst bleibt es am Boden zusammengebacken zurück. Es bläht sich bei dem Glühen sehr stark auf und scheint Wasser zu enthalten.

Apfelsaures Bleioxyd giebt mit apfelsaurem Ammoniak ein krystallisirendes, und mit apfelsaurem Zinkoxyd ein unauflösliches Doppelsalz. Das letztere erhält man, wenn apfelsaures Zinkoxyd mit Bleizucker vermischt wird.

Brenzlichapfelsaures Bleioxyd fällt als eine flockige Masse nieder, die bei dem Waschen zuerst gelatinös wird und hierauf zu perlmutterglänzenden Krystallnadeln zusammenfällt.

Schleimsaures Bleioxyd fällt als ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver nieder. Ammoniak entzieht ihm einen Theil Säure und hinterläßt ein basisches, schleimiges Salz, das bei dem Trocknen aus der Luft Kohlen-säure anzieht.

Brenzlichschleimsaures Bleioxyd ist ein im Wasser auflösliches Salz, welches sich, nach Houtou-Labillardière, bei dem Abdampfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form brauner, ölähnlicher Tropfen abscheidet, welche bei dem Erkalten zähe wie Theer, und völlig abgekühlt, hart, undurchsichtig und beinahe weiß werden. Das basische Salz ist beinahe unauflöslich.

Benzoësaures Bleioxyd ist im Wasser etwas auflöslich und schießt in glänzenden, blätterigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an, die von Alkohol aufgelöst werden. Erhitzt giebt es 3,84 Proc. Wasser und schmilzt. Bei einer höheren Temperatur verfliegt auch ein Antheil Säure, und in der Destillation wird es gänzlich zerstört. Der Sauerstoff des Wassers ist halb so groß als im Blei-

oxyd. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein im Wasser unauflösliches, basisches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen sättigt. Es ist ein weißes Pulver, welches kein Wasser enthält.

Galläpfelsaures Bleioxyd ist ein weißes oder hellgelbes, unauflösliches Pulver. Es giebt einen voluminösen Niederschlag, aber es wird schwer und körnig, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Um es farblos zu erhalten, muß es im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. In feuchtem Zustande nimmt es, so wie die übrigen galläpfelsauren Salze, in der Luft eine braune Farbe an. Mit kaustischem Ammoniak erhält man daraus ein basisches, im Wasser unauflösliches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt.

Ameisensaures Bleioxyd löst sich in 36 Theilen kaltem und in weit weniger kochendem Wasser auf. Es krystallisirt bei dem Erkalten in langen, glänzenden, prismatischen Krystallen. Dieses Salz muß mehreremal umkrystallisirt werden, um es recht weiß zu erhalten. Es enthält kein Krystallwasser und zerknistert mit Heftigkeit, wenn es erhitzt wird.

Bernsteinsaures Bleioxyd schlägt sich als ein weißes Pulver nieder. Es enthält kein Wasser. In einem Ueberschuß von Säure wird es aufgelöst, und es läßt sich daraus in langen, schmalen Blättern zum Anschiefen bringen. Bernsteinsäure schlägt nicht das salpetersaure Bleioxyd und das Chlorblei, wohl aber das essigsaure Bleioxyd nieder. Man erhält ein basisches Salz durch Behandlung mit Ammoniak. Es ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches kein Wasser enthält, und worin die Säure mit 3 Mal so viel Base als im neutralen gesättigt ist.

Honigsteinsaures Bleioxyd ist ein im Wasser unauflösliches, weißes Pulver.

Cyansaures Bleioxyd wird erhalten durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit cyansaurem Kali. Der Niederschlag ist ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kochendem Wasser etwas auflöslich ist.

Wird dieses Salz mit kaustischem Kali übergossen, so wird ein röthlich gelbes Pulver abgeschieden, das in verschlossenen Gefäßen schmilzt, roth wird und nach dem Erkalten ein grünes Pulver giebt. Es ist nicht weiter untersucht.

Selensaures Bleioxyd ist ein weißes, schweres Pulver, welches schnell zu Boden sinkt. Es bildet sich, wenn Selensäure mit einem aufgelösten Bleisalz gemischt wird, und die Selensäure nimmt Bleioxyd sowohl von dem Chlorblei als von dem salpetersauren Bleioxyd auf. Es wird in geringer Quantität von Wasser aufgelöst, aber seine Auflösung wird nicht durch überschüssige Säure bewirkt, und es bildet kein saures Salz. Es schmilzt, so wie Chlorblei, aber fordert dazu eine höhere Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse ist gelblich und durchsichtig, aber sie wird bei dem Erkalten wieder weiß und undurchsichtig. In der Weißglühhitze geräth das Salz in's Kochen und es sublimirt sich Selensäure. Nach einer Weile hört das Kochen auf. Es hat sich dann ein basisches Salz gebildet, welches nach dem Erkalten halbdurchsichtig ist und einen grobkrySTALLINISCHEN Bruch hat. Dieses basische Salz wird nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale erhalten.

Arseniksaures Bleioxyd bildet ein weißes Pulver. Im Wasser ist es unauflöslich. Durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es aufgelöst. Es schmilzt in der Weißglühhitze zum undurchsichtigen, gelblichen Glase. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein ebenfalls unauflösliches, weißes, pulverförmiges, basisches Salz, worin die Säure $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Die Verwandtschaft der Säure zum Bleioxyd ist so groß, daß wenn ein neutrales arseniksaures Salz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gemischt wird, sich das basische Salz niederschlägt, und freie Essigsäure in der Auflösung zurückbleibt.

Arsenichtsaurer Bleioxyd wird in zwei Sättigungsstufen erhalten. Das neutrale, worin die Säure 3 Mal

so viel Sauerstoff als die Base enthält, bekommt man, wenn arsenichtsaurer Ammoniak mit neutralem essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen wird; und das basische, worin die Säure doppelt so viel Base aufnimmt, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd zum Niederschlagen anwendet. Beide sind weiß, pulverförmig, enthalten chemisch gebundenes Wasser und schmelzen im Feuer zum gelblichen Glase, welches besonders idioelektrisch ist.

Chromsaures Bleioxyd kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen Rothbleierz genannt. Seine Farbe ist schön feuerroth, und die Krystalle zeichnen sich durch ein Lichtbrechungsvermögen aus, welches dasjenige der meisten Körper übertrifft. Durch Kunst wird diese Verbindung bereitet, wenn salpetersaures Bleioxyd mit chromsaurem Kali niedergeschlagen wird, wobei es ein schönes dunkelgelbes Pulver bildet, dessen Farbe tiefer oder heller ausfällt, je nachdem die Auflösung, woraus es niedergeschlagen ward, mehr oder weniger gesättigt war. Hatte sie überschüssige Säure, so ist der Niederschlag citrongelb; war sie neutral, so hat er eine orangegelbe Farbe, und hatte sie einen Ueberschuß von Alkali, so ist er gelbroth oder zinnoberroth. Die Farbennüance wechselt auch, je nachdem das Niederschlagen mit kalter oder warmer Auflösung geschehen ist, obgleich jedoch die dunklere Farbe, welche es in der Wärme annimmt, meistens verschwindet, während die Flüssigkeit kalt wird. Diese Verbindung ist in Säuren wenig auflöslich, wird sehr leicht zersetzt, wenn sie gepulvert, mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol übergossen wird, wobei sich Chlorwasserstoffnaphtha entwickelt, Chromchlorür in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und Chlorblei unauflöslich zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gänzlich aufgelöst. Ihrer schönen gelben Farbe wegen wird diese Verbindung als Malerfarbe angewandt, und übertrifft, in dieser Hinsicht, alle andere gelbe Mineralfarben. Sie wird im Handel Chromgelb genannt, und kommt in verschiedenen Nüancen vor. Man hat auch versucht, durch Beizen in einem Bleisalz

und Eintauchen in chromsaures Alkali, diese Farbe an Zeuge zu befestigen. Die Farbe kann Säuren gut ertragen, aber sie wird von Lauge und Seife weggenommen, weil chromsaures Bleioxyd von den Alkalien zersetzt wird. Halb chromsaures Bleioxyd wird erhalten, wenn man 3 Th. neutrales Salz mit 2 Th. geschlämmtem Bleioxyd digerirt, oder wenn man es mit einer sehr verdünnten Auflösung von kaustischem Alkali behandelt, oder endlich wenn das Salz durch salpetersaures Bleioxyd aus einer, mit einem Ueberschufs von Alkali gemengten, Auflösung von chromsaurem Kali gefällt wird. Der Niederschlag ist schön zinnberroth. Er wird sowohl zum Drucken auf Kattun als auch zu Oelfarbe angewandt. Er deckt gut und kann mit viel Bleiweiß gemengt werden, ohne an Corpus zu verlieren, wie diefs mit Zinnober der Fall ist.

Molybdänsaures Bleioxyd ist ein unauflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure als von kaustischen Alkalien aufgelöst, kommt in der Natur krystallisirt vor und wird von den Mineralogen Gelbbleierz genannt. Seine primitive Form ist ein rechteckiges Octäeder, aber es bildet öfters rechtwinklige Tafeln, die eine hellgelbe oder feuerrothe Farbe haben. Auf glühenden Kohlen zerknistert es und schmilzt endlich zur gelben Masse.

Wolframsaures Bleioxyd bildet ein weißes, unauflösliches Pulver. Es kommt als eine große Seltenheit in der Natur vor, und bildet bräunlich gelbe, halbdurchsichtige, octädrische Krystalle, worin die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; da im Gegentheil der Sauerstoff in dem durch Kunst bereiteten Salze in der Säure 6 Mal so viel Sauerstoff als in der Base enthält.

Antimonsaures Bleioxyd bildet einen weißen, käseähnlichen Niederschlag, welcher im Wasser völlig unauflöslich ist. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird gelb; schmilzt nicht, aber wird auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Antimonblei. Von Säuren wird es unvollkommen zerlegt, auch

wenn man es im nassen Zustande damit übergießt. Dieses Salz wird auch gebildet, wenn man Antimonblei mit Salpetersäure behandelt, obgleich Antimon allein von der Säure nur zum Oxyd oxydirt wird.

Tellursaures Bleioxyd ist ein weißer Niederschlag. Es verliert Wasser, wenn es erhitzt wird, und wird gelb. Darauf schmilzt es zu einer halbdurchsichtigen Masse. In Säuren wird es aufgelöst. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird es mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Tellurblei.

B. Haloïdsalze von Blei.

Chlorblei (salzsaures Bleioxyd) Chlorwasserstoffsäure löst metallisches Blei nicht auf und greift es im Kochen sehr unbedeutend an; aber mit Bleioxyd verbindet sie sich leicht zu einem im Wasser ziemlich schwer auflöselichen Salze. Es bedarf zu seiner Auflösung 30 Th. kaltes und 22 Th. kochendheißes Wasser und schießt daraus bei dem Erkalten in kleinen Prismen oder in langen platten Nadeln wieder an, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Chlorblei absorbirt, nach Faraday's Versuchen, kein Ammoniakgas. Durch Zusatz einer Säure wird es leichter auflöselich. In Alkohol und sogar in Branntwein ist es unauflöselich, schmilzt erhitzt in verschlossenen Gefäßen, ohne zersetzt zu werden, und gesteht bei dem Erkalten zur weißen, hornähnlichen Masse, woher es den Namen Hornblei erhalten hat. In offenen Gefäßen raucht es stark, es verflüchtigt sich ein Theil davon, und das rückständige enthält einen Ueberschuß von Base und wird gelb.

Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu basischen Salzen, in welchen das Bleioxyd 2, 3 und 7 Mal so viel Blei als im Chlorblei enthält. a) Zweifach basisches Chlorblei. Dieses kommt als ein farbloses, krystallisirtes Mineral bei Mendipp in Sommersetshire in England vor. Es ist sehr leicht

schmelzbar und löst sich leicht in Säuren auf. *b)* Dreifach basisches Chlorblei erhält man, wenn das neutrale Salz in kochendem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver, welches immer gebildet wird, wenn basische Bleisalze mit Flüssigkeiten gemischt werden, die Chlormetalle enthalten. Es enthält 7 Procent Wasser, welches entweicht, wenn das Salz bis zum Glühen erhitzt wird, wobei es eine blaßgelbe Farbe annimmt. In der Rothglühhitze schmilzt es zur hellgelben Masse. Siebenfach basisches Chlorblei erhält man, wenn 10 Th. reines Bleioxyd mit 1 Th. reinem Salmiak gemischt und zum Schmelzen erhitzt werden. Das Chlor verbindet sich dann mit dem Blei, das Chlorblei mit dem Bleioxyd, und das Ammoniak wird zersetzt, wobei sein Wasserstoff eine Portion Bleioxyd zu metallischem Blei reducirt, welches zu Boden sinkt. Wird die geschmolzene Masse langsam abgekühlt, so bildet sie cubische Krystalle. Die erstarrte Masse hat ein blättriges, krystallinisches Gefüge, und, wenn das Bleioxyd rein war, eine schöne und reiche gelbe Farbe, so daß sie zur Malerfarbe angewandt wird. Man nennt sie im Handel Cas'slergelb. Es wurde von Turner entdeckt, der es durch Digestion des Bleioxyds mit der Hälfte seines Gewichts Kochsalz erhielt, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde. Bei dieser Operation schwillt das Bleioxyd zum weißen Pulver auf, und ein Theil des Natrons wird in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Die alkalische Flüssigkeit, welche ein wenig aufgelöstes Blei enthält, wird abgossen und das basische Bleisalz gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Im Schmelzen verliert es sein chemisch gebundenes Wasser und wird gelb. Nach Vauquelin braucht man zu 7 Th. Bleioxyd nur 1 Th. Kochsalz. Salpetersäure löst die überschüssige Base auf und verwandelt das Salz in ein neutrales. Kaustisches Kali löst es ohne Rückstand auf.

Chlorblei mit phosphorsaurem Bleioxyd bildet ein in der Natur vorkommendes, in sechsseitigen Pris-

men krystallisirtes Mineral, welches man lange für neutrales phosphorsaures Bleioxyd hielt, bis das Wöhler zeigte, daß es aus Chlorblei und einer Quantität zwei Drittel phosphorsaurem Bleioxyd bestehe, in welcher 9 Mal so viel Blei als in dem Chlorblei enthalten ist.

Chlorblei mit phosphorichtsaurem Bleioxyd bildet auch ein Doppelsalz, welches man bekommt, wenn Bleisalze mit dem durch Alkali gesättigten Chlorphosphor, dessen Zusammensetzung der phosphorichten Säure entspricht, niedergeschlagen werden. Das kochende Wasser zersetzt dasselbe und nimmt das Chlorblei auf.

Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd bildet sich, wenn im Wasser aufgelöstes Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt wird, wobei die Auflösung ihren Bleigehalt verliert. Man kocht das unaufgelöste mit neuen Mengen von aufgelöstem Chlorblei, bis das die Auflösung ihren Bleigehalt behält. Die Verbindung ist im Wasser unauflöslich, schmilzt leicht und kommt bald in's Kochen, wobei Kohlensäure entweicht. Das kohlensaure Salz und das Chlorblei enthalten darin gleich viel Blei. Diese Verbindung ist bei Matlock in England krystallisirt vorgekommen.

Jodblei bildet ein schönes, citrongelbes, im Wasser schwer auflösliches Pulver, welches von kaustischem Kali aufgelöst wird. Es löst sich in verdünnter, kochender Essigsäure auf, und schießt daraus bei dem Erkalten in glänzenden, goldgelben Schuppen an.

Fluorblei. *a)* Neutrales ist sehr unbedeutend im Wasser auflöslich und wird durch freie Fluorwasserstoffsäure nicht auflöslicher. Es bildet ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, welches man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Fluorwasserstoffsäure, oder durch Zersetzung von kohlensaurem Bleioxyd mit Fluorwasserstoffsäure rein erhält. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, von welchen es bei dem Abdampfen zersetzt wird. *b)* Basisches wird erhalten, wenn man das neutrale mit kaustischem Ammoniak behandelt, oder wenn man eine Fluor-Verbindung

mit Bleioxyd zusammenschmilzt. Es löst sich im Wasser in viel größerer Menge auf, als das neutrale Salz, und schmeckt zusammenziehend; an der Luft zieht die Auflösung Kohlensäure an und setzt kohlensaures Bleioxyd, mit Fluorblei gemengt oder vielleicht auch verbunden, ab.

Chlorfluorblei entsteht, wenn eine Auflösung von Chlorblei mit Fluornatrium, oder wenn essigsäures Bleioxyd mit einem aufgelösten Gemenge von 2 Th. Fluornatrium und 3 Th. Kochsalz gefällt wird. Das Doppelsalz ist in geringer Menge im Wasser auflöslich und vermindert sich folglich bei dem langsamen Auswaschen, aber ohne daß sich das Verhältniß zwischen den Bestandtheilen verändert, so wie es mit dem entsprechenden Baryumsalze der Fall ist. Es ist in Salpetersäure auflöslich und schmilzt bei erhöhter Temperatur.

Borfluorblei entsteht, wenn kohlensaures Bleioxyd so lange Borfluorwasserstoffsäure zugesetzt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Die Auflösung, bis zur Syrups-Consistenz abgedampft, schießt in langen, prismatischen Krystallen an. Bei dem freiwilligen Verdampfen schießt das Salz äußerst schwierig in vierseitigen Tafeln oder Prismen an, welche dem Baryumsalze gleichen. Die Krystalle haben einen anfangs süßen, hintennach aber säuerlichen und zusammenziehenden Geschmack. Es wird sowohl von Alkohol als von Wasser theilweise zersetzt, unter Bildung einer sauren Auflösung und Abscheidung eines weißen Pulvers.

Kieselfluorblei ist ein im Wasser sehr leicht auflösliches Salz, das zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, die sich wieder ohne Rückstand im Wasser auflöst. Es schmeckt süß, wie die Bleisalze.

Titanfluorblei ist im Wasser leicht auflöslich und schießt bei dem Abdampfen in kleinen, farblosen Krystallen an, die anfangs säuerlich und hintennach süß und zusammenziehend schmecken. Es löst sich ohne Rückstand im Wasser auf.

Cyanblei (blausaures Bleioxyd) wird als ein im Wasser unauflösliches Pulver niedergeschlagen. In der

trocknen Destillation wird es zersetzt, giebt Stickgas und hinterläßt Kohlenblei, welches, wenn die Hitze nicht zu stark war, pyrophorisch ist. Cyanblei scheint keine solche Doppelcyanüre, wie das Cyaneisen, zu geben, sondern verhält sich wie die Cyan-Verbindungen der mehr basischen Metalle, und verbindet sich, wie Cyankalium, mit Cyaneisen, Cyannickel, Cyankobalt, Cyangold u. s. w. Ich habe schon bei dem Eisen seiner beiden Verbindungen mit dem Eisencyanür und dem Eisencyanid erwähnt.

Schwefelcyanblei schießt in rhomboëdrischen, in sehr feuchter Luft feucht werdenden Krystallen an.

C. Schwefelsalze von Blei.

Schwefelblei gehört zu den stärkeren Schwefelbasen. Seine Salze sind unauflöslich, braun und in sehr dünnen Lagen durchscheinend. Sie häufen sich allmählich mehr zusammen, verändern die Farbe und werden schwarz, ohne daß sie dabei eine andere Veränderung als in der bloßen Aggregation der Partikeln erleiden; übrigens verändern sie sich nicht im Trocknen und werden nicht von anderen als oxydirenden Säuren zersetzt.

Kohlenschwefliges Schwefelblei ist ein tief dunkelbrauner Niederschlag, der sich da, wo er sich auf dem Glase befestigt hat, durchscheinend zeigt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist tief gelb, wird aber nach 24 Stunden farblos. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag schwarz, nimmt durch Druck Politur an, und giebt in der Destillation Schwefelkohlenstoff und graues, glänzendes Schwefelblei.

Wasserstoffcyanschwefliges Schwefelblei wird mit weißer Farbe niedergeschlagen, ist aber von sehr kurzem Bestande, geht durch Gelb, Roth und Grau in Schwarz über, und ist innerhalb 5 Minuten in Schwefelblei verwandelt.

Arsenikschwefliges Schwefelblei. Das neutrale ist ein dunkelbrauner, und das basische ein schön

rother Niederschlag; beide schwärzen sich bei dem Aufsammlen und sind nach dem Trocknen ganz schwarz.

Arsenichtschwefliges Schwefelblei giebt einen rothbraunen Niederschlag, der, gesammelt, schwarz wird. Im trocknen Zustande giebt er bei dem Reiben ein braunes Pulver, welches unter dem Pistill sich zusammendrücken läßt und glänzend stahlgrau wird. Es schmilzt leicht und behält seinen Arsenichtschwefel. Die geschmolzene Masse ist grau, metallisch, hat glänzenden, krystallinischen Bruch, und giebt ein graues, metallisches Pulver.

Molybdänschwefliges Schwefelblei ist ein schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwarz ist und einen bleigrauen, metallglänzenden Strich giebt.

Molybdänüberschwefliges Schwefelblei fällt als ein dunkelrothes Pulver nieder, welches seine Farbe behält, nachdem es sich angesammelt hat.

XXI. Salze von Zinn.

A. Sauerstoffsalze von Zinn.

Oxydulsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Zinns bilden mit Säuren Salze; die Verwandtschaft des Zinnoxids ist jedoch sehr schwach und seine Verbindungen mit den meisten Säuren unbekannt. Das Oxydul hat eine weit grössere Verwandtschaft zu den Säuren als das Oxyd, aber die Oxydulsalze werden dessen ungeachtet ziemlich leicht oxydirt und in Oxydsalze verwandelt. Blei und Zink schlagen das Zinn, theils in metallischer Form, theils in Form von Oxyd, nieder. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch einen zusammenziehenden, in hohem Grade unangenehmen, metallischen Geschmack aus. Die meisten sind farblos,

werden von Cyaneisenkalium mit weißer, und von wasserstoffschwefligen Salzen mit kaffeebrauner Farbe niedergeschlagen. Von kaustischem Alkali werden sie weiß gefällt. Ueberschüssiges Alkali löset aber den Niederschlag wieder auf. Zu den Oxydsalzen verschiedener Metalle gemischt, z. B. zu Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd, reduciren sie diese zu Oxydulsalzen, und zu einer Auflösung von Gold gemischt, schlagen sie das Gold metallisch nieder, oder wenn die Auflösungen mit Wasser sehr verdünnt waren, in Form eines purpurrothen Pulvers, wovon ich bei dem Golde gesprochen habe.

Schwefelsaures Zinnoxidul bekommt man, wenn Zinn in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird; man erhält dann eine Salzmasse, die mit brauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird, und woraus das schwefelsaure Oxydulsalz während der Abkühlung in kleinen, nadelförmigen Krystallen anschießt. Bei dem Glühen wird es zersetzt und giebt Zinnoxid. Durch Destillation von Schwefelzinn im Minimum mit rothem Quecksilberoxyd, erhält man dieses Salz wasserfrei, und man kann es einer dunkeln Rothglühhitze aussetzen, ohne dafs es zersetzt wird.

Schweflichtsaures Zinnoxidul wird erhalten, wenn Zinn in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die schweflichte Säure wird zum Theil reducirt, und man erhält eine Auflösung von schweflichtsaurem Zinnoxidul, welches jedoch etwas unterschweflichtsaures Zinnoxidul enthält, und am Boden setzt sich Schwefelzinn mit schwarzer Farbe ab.

Unterschweflichtsaures Zinnoxidul ist eine im Wasser auflöslliche Verbindung. Zinnoxidulsalze werden von auflösllichen unterschweflichtsauren Salzen nicht niedergeschlagen. Legt man ein ausgewalztes Zinnblatt in schweflichte Säure, so wird es braun und halbdurchsichtig, die Masse wird gelatinös von gebildetem Oxyd, aber sie enthält nur schwache Spuren von unterschweflichter Säure.

Salpetersaures Zinnoxidul bekommt man, wenn

das Hydrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Das Salz kann nicht concentrirt werden und verändert sich leicht. Es wird sowohl in Berührung mit der Luft, als in der Wärme oxydirt, wobei sich das Zinnoxid in Form einer gelatinösen Masse absetzt. Nach Berthollet soll man bisweilen finden, daß dieses ein basisches Oxydulsalz enthält. Es ist glaublich, daß das Oxydulsalz auch erhalten wird, wenn Schwefelzinn in Salpetersäure aufgelöst wird; aber wenn man reines Zinn in dieser Säure auflöst, so bekommt man, wenn diese Säure concentrirt ist, nur Zinnoxidhydrat, und wenn sie mehr verdünnt ist, so daß ihr spec. Gewicht nicht über 1,114 beträgt, ein Doppelsalz von Salpetersäure, Zinnoxidul und Ammoniak, welches letztere durch die gleichzeitige Zersetzung der Säure und des Wassers gebildet wird. Dieses Salz wird eben so leicht als das einfache Oxydsalz zersetzt.

Kohlensaures Zinnoxidul. Kohlensäure geht mit dem Zinnoxidul keine Verbindung ein.

Oxalsaures Zinnoxidul ist ein unauflösliches, weißes Pulver. Mit Ueberschuß von Säure giebt es ein saures Salz, welches von Wasser aufgelöst wird, und bei langsamer Abdampfung zur Krystallisation gebracht werden kann. Metallisches Zinn wird mit Entwicklung von Wasserstoffgas von Oxalsäure aufgelöst.

Borsaures Zinnoxidul ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches bisweilen in kleinen Krystallkörnern niedergeschlagen wird. Es schmilzt schwierig zu undurchsichtigem Glase.

Essigsäures Zinnoxidul erhält man durch Digestion von Zinn mit Essigsäure, oder am besten durch Auflösung des Zinnoxidulhydrats in Essigsäure. Zur Consistenz von Syrup abgedampft und mit Alkohol übergossen, krystallisirt es in festen, weißen, durchsichtigen Krystallen. Essig und vegetabilisch säuerliche Stoffe, die in bleihaltigen Zinngefäßen aufbewahrt werden, greifen nur das Zinn an, wenn das Blei mehr als $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Zinns ausmacht, und in diesem Fall wird das Blei nur
an

an der Stelle aufgelöst, wo die Oberfläche von der Luft getroffen wird.

Weinsaures Zinnoxidul ist schwer auflöslich. Weinsäure löst das Zinn leicht auf, und wenn sie sich ihrer Sättigung nähert, wird das Salz in kleinen, nadel-förmigen Krystallen niedergeschlagen.

Weinsaures Zinnoxidul-Kali. *Cremor tartari* löst Zinn auf, und verbindet sich mit dessen Oxydul zum leicht auflöslichen Doppelsalze, welches schwer zum Kry-stallisiren zu bringen ist, und welches, so wie ein großer Theil von den Doppelsalzen der Weinsäure, weder von kaustischem, noch von kohlen-saurem Alkali niedergeschla-gen wird. Ein Zusatz von Weinstein zu dem Chlorzinn macht es anwendbarer zum Färben, vermuthlich durch Bildung von weinsaurem Zinnsalz, wodurch man der Fällung des Zinnoxids von bloßem Alkali zuvorkommt, wenn man sich alkalischer Beitzmittel bedient.

Apfelsaures Zinnoxidul ist ein leicht auflösli-ches, nicht krystallisirendes Doppelsalz, das nach dem Eintrocknen wieder zerfließt.

Benzoësaures Zinnoxidul ist schwer auflöslich und wird niedergeschlagen, wenn ein benzoësaures Salz in Zinnchlorür eingetröpfelt wird.

Galläpfelsaures Zinnoxidul existirt, nach Scheele, nicht.

Ameisensaures Zinnoxidul giebt nach dem Ab-dampfen eine Gallerte. Während der Abdunstung wird Zinnoxid niedergeschlagen, und aus der Gallerte schlägt Alkohol noch mehr Oxyd nieder.

Bernsteinsaures Zinnoxidul erhält man sowohl wenn metallisches Zinn, als auch das Oxydul in Bernstein-säure aufgelöst wird. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen, breiten, durchsichtigen Tafeln.

Die Metallsäuren werden vom Zinnoxidul zersetzt, und es entstehen Zinnoxidsalze auf Kosten eines Theiles der Säure.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze sind farblos, und zeigen keine Reductionerscheinungen, wenn sie mit solchen Salzen gemischt werden, deren Basen reducirt werden können; wenige davon krystallisiren. Von Cyaneisenkalium werden sie mit weißer, und von Schwefelwasserstoffgas oder wasserstoffschwefligen Salzen mit schmutziggelber Farbe niedergeschlagen.

Schwefelsaures Zinnoxid erhält man, wenn Zinnoxidhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Schon bei der Beschreibung der beiden Modificationen des Zinnoxids habe ich das Hauptsächlichste von dem, was man von diesem Salze kennt, beschrieben. Es ist wahrscheinlich, daß das gallertähnliche Oxyd, welches erhalten wird, wenn man das erhitzte Oxydulsalz mit Wasser übergießt, ein basisches Oxydsalz ist, wobei ein entsprechendes, saures Salz in der Flüssigkeit aufgelöst wird.

Salpetersaures Zinnoxid wird erhalten, wenn das mit Alkali niedergeschlagene Oxyd bis zur völligen Sättigung in kalter Salpetersäure aufgelöst wird, wobei es sich, wenn die Säure etwas stark war, in kleinen, seidenglänzenden Krystallschuppen zuletzt absetzt. Bei der Erwärmung wird das Salz zerlegt, und das Oxyd schlägt sich wie eine Gallerte nieder, welches jedoch nicht dieselbe Modification ist, wie das durch Digestion mit Salpetersäure bereitete Zinnoxid.

Phosphorsaures Zinnoxid ist unbekannt.

Chlorsaures, jodsaures und borsaures ebenfalls.

Kohlensaures Zinnoxid existirt nicht.

Essigsäures Zinnoxid ist im Wasser auflöslich und giebt nach der Abdampfung eine gallertähnliche Salzmasse. Das Verhalten der übrigen Pflanzensäuren zum Zinnoxid ist noch nicht untersucht.

Selensaures Zinnoxid ist ein weißes, unauflösliches Pulver. Es wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber durch Verdünnung wieder daraus niedergeschlagen.

Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt erst Wasser, dann sublimirt sich Selensäure und das Zinnoxid bleibt rein zurück.

Arseniksaures Zinnoxid ist nicht untersucht.

Arsenichtsaurer Zinnoxid ist ein gallertartiges, unauf lösliches Pulver, welches bei dem Glühen sich nicht verändert, und zum Schmelzen eine strenge Hitze erfordert.

Chromsaurer Zinnoxid ist ein unauf lösliches, schön citrongelbes Pulver.

Molybdänsaurer Zinnoxid ist ein graues, im Wasser unauf lösliches Pulver. Es wird in kaustischem Kali mit brauner, und in Chlorwasserstoffsäure mit grüner, aber wenn die Säure verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst. Von Salpetersäure wird es nicht verändert.

Wolframsaurer Zinnoxid ist unbekannt. Wenn wolframsaurer Kali mit Zinnchlorür vermischt wird, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher wolframsaurer Wolframoxyd ist.

B. Haloïdsalze von Zinn.

Chlorzinn. a) Zinnchlorür. Man erhält wasserfreies Zinnchlorür, wenn Zinn in chlorwasserstoffsaurem Gase erhitzt, oder wenn ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit gleichen Theilen Zinnfeilspähen gemengt, und in einer kleinen gläsernen Retorte einer langsam erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, bis bei der Rothglühhitze das Zinnchlorür überdestillirt. Die geschmolzene Masse ist nach der Abkühlung grau, glänzend und hat glasigen Bruch. In trockenes Chlorgas gebracht, entzündet es sich, und es condensirt sich wasserfreies Zinnchlorid in Tropfen auf der inneren Seite des Gefäßes. Es ist völlig neutral, und unterscheidet sich vom krystallisirten Salze nur durch seinen Wassergehalt. Wasserhaltiges Zinnchlorür (salzsaures Zinnoxidul) wird erhalten, wenn Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure

zur völligen Sättigung aufgelöst und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird, wobei es leicht in großen, farblosen Krystallen anschießt. Im Großen löst man das Zinn in Chlorwasserstoffsäure in blanken kupfernen Gefäßen auf, ohne daß die Auflösung kupferhaltig wird, so lange noch Zinn im Ueberschuss gegenwärtig ist, weil das Kupfer durch Berührung mit dem sich auflösenden Zinn immer negativ elektrisch gemacht wird. Das krystallisirte Salz wird bei der Destillation zersetzt, giebt erst reines Wasser und dann Wasser und Chlorwasserstoffsäure mit einer gewissen Menge Zinn, worauf ein basisches Salz in der Retorte zurückbleibt, welches sich, nach Proust, bei einer noch höheren Temperatur sublimiren lassen soll. Uebergießt man das krystallisirte Salz mit vielem Wasser, so wird es zersetzt. Es löst sich ein saures Salz im Wasser auf, und es sondert sich ein milchweißes, leichtes Pulver ab, welches das basische Zinnchlorür ist. Oxydul und Chlorür enthalten darin gleich viel Zinn. Es enthält 9,55 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff zu dem des Oxyduls wie 2:1 ist. Dieses Salz wird von kaustischem Kali aufgelöst, und nach einiger Zeit setzt die Auflösung metallisches Zinn ab, indem ein Theil des Oxyduls den andern reducirt, um die salzartige Verbindung von Kali mit Zinnoxid zu bilden, worin letzteres die Rolle einer Säure spielt. Mischt man das noch feuchte basische Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd und mit Wasser, so reducirt das überschüssige Oxydul das Kupferoxyd zu Metall; es löst sich Zinnchlorür in der Flüssigkeit auf, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und es bleibt ein Gemenge von Kupferschuppen mit Zinnoxid am Boden zurück. Das Zinnchlorür zeichnet sich vor den Oxydulsalzen durch seine Neigung aus, eine Menge Körper zu reduciren, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff schwach ist. Arsenichte Säure und Arseniksäure werden davon zu metallischem Arsenik reducirt, Molybdänsäure und Wolframsäure werden zu den blauen Verbindungen reducirt, Quecksilber- und Silber-Oxyd zu Metall, Mangan-, Kupfer- und Eisen-Oxyd zu Oxydul.

Schweflichte Säure wird zu Schwefel reducirt, die Mischung erwärmt sich, und es schlägt sich Schwefel mit Zinnoxyd nieder. Man bedient sich bei dem Färben einer Auflösung von Zinnchlorür, welche den Namen Composition hat. Man macht sie aus 2 Th. Scheidewasser und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure, worin man das Zinn in kleinen Mengen auf einmal auflöst, und wobei das Gefäß in kaltem Wasser stehen muß, um alles Erhitzen zu hindern, wobei sich Oxyd bilden würde. Es wird sowohl in offener Luft als in der Wärme zersetzt. Diese Bereitung mißlingt bisweilen, wenn die Salpetersäure mehr wie gewöhnlich rein und die zugesetzte Chlorwasserstoffsäure schwach ist, denn es schlägt sich dann Zinnoxid nieder. Diesem ist leicht abgeholfen, wenn mehr Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, sobald ein Niederschlag sich zu bilden anfängt. Das sogenannte Bancroft'sche Beitzmittel wird von 2 Th. Zinnspähen gemacht, die mit 3 Th. gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure übergossen werden, worauf, nach einer Stunde, mit nöthiger Vorsicht $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure zugemischt wird. Das Gemenge erhitzt sich, und das Zinn wird mit Heftigkeit aufgelöst. Die Hitze wird durch Digestion auf der Sandkapelle so lange unterhalten, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man läßt die Masse sich abkühlen, löst das Salz in Wasser auf, gießt es vom aufgelösten Zinn ab, wägt dieses, und versetzt darauf die Auflösung mit so viel Wasser, daß 8 Th. der Auflösung 1 Th. Zinn enthalten.

b) Zinnchlorid (salzsaures Zinnoxid) ist das merkwürdigste der Zinnsalze. Es bildet sich wenn Zinn, mit Hülfe von Wärme, in Königswasser aufgelöst wird, und wenn man Chlor durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet, so lange etwas vom Gase eingesogen wird, wonach man die überschüssige Säure abdampfen läßt, und das Salz zur Krystallisation bringt. In wasserfreiem Zustande erhält man dieses Salz, theils wenn wasserfreies Zinnchlorür mit Chlor behandelt wird, am besten aber wenn 4 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. Zinn genau gemischt werden, das entweder fein gefeilt, oder vorher mit ein wenig Queck-

silber amalgamirt und darauf gepulvert ist, worauf man das Gemenge bei gelinder Wärme destillirt. Man erhält dann in der Vorlage eine farblose Flüssigkeit, die Zinnchlorid ist. An der Luft raucht es stärker als concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und wurde daher von älteren Chemikern *Spiritus salis fumans Libavii* genannt, nach Libavius, der es im 16ten Jahrhundert entdeckte. Man sieht leicht ein, daß sein Rauchen davon herrührt, daß ein Theil der Flüssigkeit abdampft, und sich mit der Feuchtigkeit, die sie in der Luft trifft, condensirt. Man erhält aus 100 Th. Quecksilberchlorid ungefähr 31 Th. Zinnchlorid. Mischt man es mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Wasser, so gesteht es damit zu einer festen Salzmasse. Dasselbe geschieht auch, wenn es aus der Luft allmählich Feuchtigkeit aufnimmt, aber es schießt dann in regelmäßigen Krystallen an. In der Wärme schmilzt diese Masse wie Eis und gesteht nach der Abkühlung wieder. Von Wasser wird es leicht aufgelöst. Von Alkohol wird es mit Entwicklung von Wärme zersetzt, wobei Naphtha gebildet wird und basisches Zinnchlorür sich absetzt. Ich habe die Verschiedenheiten, welche die Chlorwasserstoffsäure in ihrer Verbindung mit den beiden verschiedenen Modificationen des Zinnoxiduls hervorbringt, beschrieben, daß z. B. die jetzt angeführte Verbindung nicht durch Kochen kann zersetzt werden, aber daß sie sich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in allen Proportionen verbinden läßt. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd giebt eine in Chlorwasserstoffsäure unauflösliche Verbindung, welche unauflöst zurückbleibt, wenn das Hydrat mit einem Ueberschuß dieser Säure gemischt wird. Gießt man die Säure ab, und läßt das Salz auf Löschpapier abfließen und trocknen, so erhält man eine bernsteingelbe Masse, die keine Neigung zum Krystallisiren hat, sondern in der Luft weich bleibt. Sie löst sich wieder im Wasser auf, und von zugesetzter Chlorwasserstoffsäure wird sie daraus niedergeschlagen. In der Destillation giebt sie zuerst flüssige Chlorwasserstoffsäure, dann chlorwasserstoffsaures Gas, darauf kommt wieder ein wenig *Spiritus Libavii*,

und es bleibt Zinnoxid in der Retorte zurück; es ist jedoch starke Hitze nöthig, um die letzten Antheile der Säure auszutreiben.

Doppelsalze von Chlorzinn. Das Zinnchlorür hat große Neigung, mit den Alkalien und den alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes kaustisches Kali gesetzt wird, bis das niedergeschlagene Oxydul wieder aufgelöst ist, so setzt sich, wenn die Auflösung etwas concentrirt war, oder wenn sie im luftleeren Raume abgedampft wird, ein basisches Salz in Krystallen ab. Die mit Ammoniak und Baryterde erhaltenen Salze nehmen dieselbe Form an. Diejenigen, welche man mit Natron und mit Strontianerde erhält, schießen in feinen Nadeln an, und das mit Talkerde erhaltene zerfließt. Wird Zinn mit Salmiak destillirt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Ammoniak, und es sublimirt sich ein Doppelsalz von Zinnchlorür und Chlorammonium. Leitet man über wasserfreies Zinnchlorid Ammoniakgas, so wird das Ammoniak absorbirt und es bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches bei erhöhter Temperatur nicht zersetzt wird. Mischt man dieses basische Salz mit Wasser, so wird Zinnoxid niedergeschlagen, und es löst sich ein neutrales Doppelsalz auf.

Jodzinn. *a)* Zinnjodür wird erhalten, wenn man Zinnsphäne mit Jod zusammen erhitzt, wobei sie sich mit Geräusch zu einer rothbraunen, durchscheinenden Masse verbinden, die sehr leicht schmelzbar ist und sich in einer höheren Temperatur sublimiren läßt. Es ist im Wasser auflöslich, und giebt nach dem Zerreiben ein schmutzig pomeranzengelbes Pulver.

b) Zinnjodid wird durch Auflösung von Zinnoxidhydrat in Jodwasserstoffsäure erhalten. Es schießt in gelben, seidenglänzenden Krystallen an, die von Wasser zersetzt und bei dem Kochen vollkommen in Jodwasserstoffsäure und Zinnoxid verwandelt werden.

Fluorzinn. *a)* Zinnfluorür (flusssaures Zinnoxidul) ist im Wasser leicht auflöslich, schmeckt süßlich zusammenziehend, und schießt bei dem freiwilligen Abdampfen

pfen in weissen, glänzenden, prismatischen Krystallen an. Durch den Sauerstoff der Luft wird es in ein basisches Fluoridsalz verwandelt.

b) Zinnfluorid krystallisirt nicht und gerinnt, wie Eyweiss, wenn seine Auflösung bis zum Kochen erhitzt wird.

Kieselfluorzinn ist im Wasser leicht auflöslich und schießt in langen, prismatischen Krystallen an. Von der Luft wird es leicht zersetzt, wobei sich kieselsaures Zinnoxid absetzt.

Cyanzinn konnte noch nicht für sich dargestellt werden, weder durch doppelte Zersetzung, noch durch Behandlung der Zinnoxide mit Cyanwasserstoffsäure. Gleichwohl existirt sowohl das Cyanür als das Cyanid, und können in Verbindung mit denen z. B. vom Eisen erhalten werden, wenn Zinnoxidul- oder Zinnoxid-Salze mit Cyaneisenkalium gefällt werden.

Schwefelcyanzinn ist im Wasser auflöslich, übrigens wenig bekannt.

C. Schwefelsalze von Zinn.

Das Zinn bildet zwei Schwefelbasen, die in ihrer Zusammensetzung den beiden Oxyden proportional sind. Ob das intermediäre Schwefelzinn Basis sei oder nicht, ist noch nicht untersucht. Die Schwefelzinnsalze sind meist dunkelbraun, die Zinnschwefelsalze dagegen sind heller, oft gelb und mitunter im Wasser auflöslich.

Kohlenschwefliges Schwefelzinn ist ein schön dunkelbrauner Niederschlag, der sich bei dem Trocknen nicht verändert.

Kohlenschweflicher Zinnschwefel ist ein blafs brandgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen tief brandgelb ist.

Arsenikschwefliges Schwefelzinn ist ein dunkel kastanienbrauner Niederschlag, der seine Farbe bei dem Trocknen behält. Das neutrale und das basische Salz sind vollkommen gleich.

Arsenikschweflicher Zinnschwefel bildet, sowohl neutral als basisch, einen blafs gelben, schleimigen, schwer abzufiltrirenden Niederschlag. Trocken ist er schön pomeranzengelb.

Arsenichtschwefliges Schwefelzinn bildet einen dunkel rothbraunen Niederschlag, der im Trocknen seine Farbe behält. Er schmilzt nicht und giebt in der Destillation einen Theil seines Arsenichtschwefels ab, mit Hinterlassung einer grauen, porösen, metallischen Masse, die sowohl Arsenik als Schwefel enthält.

Arsenichtschweflicher Zinnschwefel bildet einen gelben, schleimigen Niederschlag, der bei dem Trocknen pomeranzengelb wird und ein schön gelbes Pulver giebt. In der Destillation verhält er sich wie der vorige.

Molybdänschwefliges Schwefelzinn ist ein schwarzer Niederschlag.

Molybdänschweflicher Zinnschwefel ist ein durchscheinender, brauner Niederschlag, der bei dem Trocknen braungrau wird.

Molybdänüberschwefliges Schwefelzinn ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich in der Luft allmählich verwandelt in

Molybdänüberschwefligen Zinnschwefel, der roth ist und sich im Wasser auflöst, wiewohl nur in geringer Menge. Zinnchlorid wird deshalb von molybdänüberschwefligem Schwefelkalium mit rother Farbe niedergeschlagen, der Niederschlag löst sich aber sogleich wieder auf und färbt die Flüssigkeit roth. Das Schwefelzinnsalz, in der Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, löst sich allmählich wieder auf und färbt die Flüssigkeit roth, aber nur so weit als die Luft Zutritt hat.

XXII. Salze von Wismuth.

A. Sauerstoffsalze von Wismuth.

Wir wissen nicht, ob das Wismuth mehr als ein Oxyd bildet, das sich mit den Säuren zu Salzen verbindet. Die Salze des Wismuthoxyds sind farblos und werden von zugegossenem Wasser niedergeschlagen. Von Schwefelwasserstoff wird das Metall mit schwarzer Farbe, und von der Galläpfelinfusion mit orangegelber Farbe niedergeschlagen. Kupfer und Zinn schlagen das Wismuth metallisch nieder.

Schwefelsaures Wismuthoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und zur Trockne abgedampft wird. Es wird vom Wasser in ein saures, leicht auflösliches Salz zersetzt, welches nach dem Abdampfen in nadelförmigen, zerfliessenden Krystallen anschießt, und in ein basisches, welches unauflöst bleibt. Letzteres wird durch Glühen zersetzt und enthält 3 Mal so viel Basis als das neutrale.

Schweflichtsaures Wismuthoxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von mehr schweflichter Säure nicht aufgelöst wird, und welches geglüht die schweflichte Säure abgibt.

Salpetersaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuth in Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht mit solcher Heftigkeit, daß, wenn das Metall fein gepulvert ist und mit einer geringen Menge concentrirter, rauchender Säure übergossen wird, es sich bis zum Glühen erhitzt. Löst man das Metall in einer weniger concentrirten Säure auf, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei dem Erkalten in vierseitigen Prismen anschießt. Dieses Salz wird, so wie das vorhergehende, zersetzt, wenn es mit Wasser übergossen wird, wobei ein saures Salz in der Auflösung zurückbleibt und ein basisches Salz als ein weißes Pulver niedergeschlagen wird. Destillirt man das krystallisirte, neutrale Salz, so giebt

es eine flüssige, farblose Salpetersäure, und das basische Salz bleibt zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieses zersetzt und hinterläßt Wismuthoxyd. Schreibt man mit einer gesättigten Auflösung von Wismuth in Salpetersäure auf ein Papier, so wird die Schrift nach dem Trocknen nicht sichtbar, aber wenn man das Papier in Wasser eintaucht, so tritt die Schrift, durch Bildung des basischen Salzes, mit einer weißeren Farbe, als die des Papiers, hervor. — Das basische Salz, welches man erhält, wenn eine Wismuthauflösung mit Wasser verdünnt wird, ist immer etwas im Wasser auflöslich, und die Auflösung hat die Eigenheit, daß, wenn man sie erwärmt, sich das aufgelöste in glänzenden, halbdurchsichtigen Krystallen absetzt. Man erhält auch dieses Salz, wenn man eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit mehr Wismuth kocht, als sie neutralisiren kann. Dieses basische Salz wurde ehemals als ein Wismuthoxyd angesehen und *Magisterium Bismuthi*, oder *M. Marcasittae* genannt. Es wird weder vom Ammoniak, noch vom Kalkwasser vollkommen zersetzt. Man giebt an, daß dieses sowohl, wie auch alle anderen basischen Wismuthsalze, vom Sonnenlicht und von brennbaren Dünsten geschwärzt werden soll. Ich habe es wirklich so gefunden, aber da Klaproth angiebt, daß es nicht mit den Salzen geschieht, die von recht silberfreiem Wismuth gebildet werden, und da eine kleine Menge Silbers öfters die Erze des Wismuths begleitet, so ist es wahrscheinlich, daß diese Erscheinung vom Silber herrührt. Wenn dieses Salz aus sehr reinen Materialien bereitet und mit destillirtem Wasser wohl ausgewaschen wird, so ist es sehr weiß und hat den Namen Schminkeweiß (*Blanc de fard*) erhalten. Es wird in diesem Zustande als weißer Schminke gebraucht, und man behauptet sogar, daß es die Haut feiner mache.

Phosphorsaures Wismuthoxyd wird durch Digestion des Oxyds mit Phosphorsäure erhalten. Es giebt, nach Wenzels Versuchen, theils ein unauflösliches, weißes Pulver, welches vor dem Löthrohr zum undurchsich-

tigen, milchweißen Glase schmilzt, und welches, mit Kohlenpulver geglüht, zersetzt wird, theils ein auflösliches Salz, welches man durch Abdampfung krystallisirt erhalten kann.

Jodsaures Wismuthoxyd ist ein weißer, unauflöslicher Niederschlag.

Kohlensaures Wismuthoxyd ist ein weißes, in kohlensäurehaltigem Wasser unauflösliches Pulver. Man erhält es, wenn salpetersaures Wismuthoxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali eingetröpfelt wird. Es ist ein basisches Salz. Es wird als Arzneimittel angewandt.

Oxalsaures Wismuthoxyd wird durch Behandlung des Oxydhydrats mit der Säure als ein weißes Pulver erhalten. Wird dagegen eine concentrirte Auflösung von Oxalsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd gefügt, so setzt es sich nach einiger Zeit in kleinen, krystallinischen Körnern ab.

Borsaures Wismuthoxyd ist im Wasser unauflöslich.

Essigsäures Wismuthoxyd wird am besten erhalten, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von essigsäurem Kali mit einer ähnlichen Auflösung von Wismuth in Salpetersäure vermischt wird. Bei dem Erkalten schießt das essigsäure Salz in Schuppen an, die der Borsäure ähnlich sind. Das Wismuthoxyd löst sich in concentrirtem Essig auf, aber das Salz bleibt sauer und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Essig zu salpetersaurem Wismuthoxyd gemischt, benimmt diesem die Eigenschaft, vom Wasser niedergeschlagen zu werden.

Weinsaures Wismuthoxyd schlägt sich in durchsichtigen Krystallkörnern nieder.

Benzoësaures Wismuthoxyd ist leicht auflöslich, schießt in weißen, nadelförmigen Krystallen an, die sich in der Luft nicht verändern, und die in geringer Menge vom Alkohol aufgelöst werden.

Galläpfelsaures Wismuthoxyd ist ein gelbes Pulver, welches von starker Salpetersäure aufgelöst wird.

Ameisensaures Wismuthoxyd ist im Wasser auflöslich und krystallisirt.

Bernsteinsaures Wismuthoxyd ist im Wasser auflöslich, schießt in blättrigen Krystallen an, und wird von den Alkalien nicht gefällt.

Arseniksaures Wismuthoxyd ist im Wasser und in Salpetersäure unauflöslich, aber es wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es ist strengflüssig. Mit Kohlenpulver destillirt, giebt es sublimirtes Arsenik, und es bleibt ein etwas arsenikhaltiges Wismuth zurück.

Chromsaures Wismuthoxyd ist unauflöslich und hat eine schöne gelbe Farbe.

Molybdänsaures Wismuthoxyd ist ein hellgelbes, in stärkeren Säuren auflösliches Pulver.

B. Haloïdsalze von Wismuth.

Chlorwismuth (salzsaures Wismuthoxyd) erhält man, wenn Wismuthoxyd in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Diese Verbindung ist flüchtig und kann überdestillirt werden. Sie fließt bei dem Erhitzen wie Oel, aber gesteht in der Kälte. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Th. Wismuthmetall mit 2 Th. Quecksilberchlorid destillirt wird. Basisches Chlorwismuth wird erhalten, wenn eine neutrale Auflösung von Wismuth in Salpetersäure in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz gegossen, oder wenn Wismuthoxyd mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und abgedampft wird, bis alle Säure verjagt ist. Dieses Salz schmilzt nicht, wenn es erhitzt wird, und wird bloß zum Theil sublimirt, indem es ein überbasisches Salz hinterläßt. Wenn eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz gemischt wird, so schlägt sich überbasisches Chlorwismuth nieder. Es ist schneeweiß und leicht. Es wird unter dem Namen *Blanc d'Espagne* als Schminke angewandt. Geschieht der Niederschlag mit einer weniger verdün-

ten Chlorwasserstoffsäure, so bildet es perlmutterglänzende Schuppen; man nennt es dann *Blanc de perle*.

Jodwismuth erhält man, wenn Wismuthpulver mit Jod gelinde erhitzt wird. Das Salz hat eine dunkle Orangefarbe. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst. Tropft man Chlorwismuth in eine verdünnte Auflösung von Jodnatrium, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag, der ein basisches Salz zu sein scheint.

Fluorwismuth ist im Wasser auflöslich, schlägt sich bei dem Abdampfen als ein weißes Pulver nieder.

Cyanwismuth ist für sich unbekannt und konnte nicht hervorgebracht werden; aber in Verbindung mit Eisencyanür, wird es durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen.

Schwefelcyanwismuth ist im Wasser leicht auflöslich.

C. Schwefelsalze von Wismuth.

Kohlenschwefliges Schwefelwismuth fällt als ein schön dunkelbraunes Pulver nieder, das mit schön rothbrauner Farbe im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslich ist.

Arsenikschwefliges Schwefelwismuth bildet, neutral und basisch, einen ganz gleichen, dunkelbraunen, im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslichen Niederschlag.

Arsenichtschwefliges Schwefelwismuth ist ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz ist. Gerieben giebt er ein schwarzbraunes Pulver. Er schmilzt leicht, giebt bei verstärkter Hitze Arsenichtschwefel, und hinterläßt eine geschmolzene Masse, die nicht weiter verändert wird. Sie ist grau, metallglänzend, von krystallinischem Bruche und giebt ein graues, metallisches Pulver. Sie ist eine basische arsenichtschweflige Verbindung.

Molybdänschwefliges Schwefelwismuth ist ein dunkelbrauner Niederschlag.

XXIII. Salze von Uran.

A. Sauerstoffsalze von Uran.

Das Uran bildet zwei Klassen von Salzen, nämlich: grüne, deren Base das Oxydul ist, und gelbe, die das Oxyd enthalten. Die allgemeinen Charaktere der Uransalze sind folgende: Ihre Farbe ist gelb oder grün, kausische Alkalien schlagen sie mit der Farbe der Auflösung nieder, sie haben einen reinen, zusammenziehenden Geschmack, werden von Cyaneisenkalium mit einer rothbraunen, von Galläpfeltinktur mit chocoladebrauner, und von wasserstoffschwefligen Salzen mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Mehrere dieser Salze sind sowohl in Aether als in Alkohol auflöslich, die gelben desoxydiren sich dann im Sonnenlichte und nehmen eine grüne Farbe an. Einige ertheilen dem Curcumapapier eine braune Farbe, so wie die Alkalien. Von den Oxydulsalzen ist beinahe nichts mehr bekannt, als daß sie existiren, daß das ge- glühte Oxydul sich nur mit der äußersten Schwierigkeit in Säuren auflösen läßt, und daß die Auflösung grün ist. Die Oxydsalze dagegen sind etwas mehr bekannt. Im Allgemeinen aber kann man sagen, daß man die Salze des Urans nur wenig kennt, weil man, vor Arfwedsons Untersuchungen, das Oxyd nicht von anderen Basen befreit zu erhalten wußte und die beschriebenen Salze sehr leicht Doppelsalze sein können.

Schwefelsaures Uranoxydul wird durch Auflösung des Oxyduls in kochender concentrirter Schwefelsäure erhalten, und giebt, nach dem Abdampfen, grüne, prismatische Krystalle.

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali ist ein im Wasser unauflösliches, oder wenig auflösliches graugrünes Pulver.

Schwefelsaures Uranoxyd schießt, nach Bucholz, bei freiwilligem Abdampfen, in rein citrongelben, prismatischen Krystallen an. Dieses Salz erfordert $\frac{5}{8}$ seines Ge-

wichts von kaltem und die Hälfte von kochendem Wasser zur Auflösung. Von 20 Th. siedendheißem und von 25 Th. kaltem Alkohol wird es aufgelöst. Die Auflösung trübt sich im Sonnenlichte, wird grün und bekommt einen ätherartigen Geruch. Es scheidet sich dabei ein graugrüner Niederschlag ab, welcher im Trocknen eine grasgrüne Farbe annimmt und basisches schwefelsaures Uranoxydul zu sein scheint. Der Alkohol hat dabei seinen ganzen Urangehalt verloren, und enthält nur Aether und Schwefelsäure. Krystallisirtes schwefelsaures Uranoxyd fätsirt, nach Bucholz, in der Wärme zu einem gelben Pulver, wobei es 14 Procent an Gewicht verliert.

Schwefelsaures Uranoxyd-Kali scheint sowohl neutrale als saure Doppelsalze hervorzubringen. Das gewöhnlichste ist, daß der Sauerstoff beider Basen gleich, und das Salz neutral ist. Im Wasser wird es leicht aufgelöst, schießt in kleinen Krystallen an, löst sich nicht in Alkohol auf, und wird bei dem Glühen nicht zersetzt. Es giebt noch ein anderes krystallisirtes Doppelsalz, worin das Uranoxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff und Schwefelsäure aufnimmt, wie das Kali. In diesem Falle zieht Alkohol $\frac{1}{3}$ vom schwefelsauren Uranoxyd aus, mit Hinterlassung des vorigen Salzes.

Salpetersaures Uranoxyd schießt bei langsamer Abdampfung in großen, tafelförmigen Krystallen von gelber Farbe an, welche an den größeren Stücken in's Grünliche spielt. In trockener Luft verwittert es etwas, und in feuchter zerfließt es. Bei der Mitteltemperatur der Atmosphäre löst 1 Th. Wasser 2 Th. dieses Salzes auf, und $3\frac{1}{3}$ Th. davon werden von 1 Th. wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Bei einer mäßigen Wärme wird diese Auflösung zersetzt, es bildet sich Salpeterminaphtha, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. Von Aether wird es auch leicht und in Menge aufgelöst. Im Sonnenlichte wird die Auflösung allmählich grün, der Aether verwandelt sich in Salpeterminaphtha, und es sammelt sich unten eine grasgrüne Uranauflösung, wobei sich viel Oxydul mit schwarzer Farbe
nie-

niederschlägt. Das Uranoxyd giebt mit der Salpetersäure auch ein saures Salz, welches leichter krystallisirt und weniger auflöslich ist als das neutrale. Es verwittert an der Luft. Wenn salpetersaures Uranoxyd so weit erhitzt wird, bis Sauerstoffgas mit ein wenig salpetricher Säure zu entweichen anfängt, so bleibt ein Gemenge einer im Wasser unauflöslichen, gelben Salzmasse, die salpetrichsaures Uranoxyd ist, und ein unauflösliches, pulverförmiges, gelbes Salz zurück, welches basisches, salpetersaures Uranoxyd zu sein scheint. Dieses unauflösliche Pulver besteht, nach Bucholz, aus 92 Th. Uranoxyd und 8 Th. Salpetersäure.

Phosphorsaures Uranoxyd ist gelb, flockig und im Wasser schwer auflöslich. Es wird in überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Phosphorsäure schlägt dieses Salz aus essigsaurem Uranoxyd nieder.

Zwei Drittel phosphorsaure Uranoxyd-Kalkerde kommt im Mineralreich in gelben, glimmerartigen Tafeln krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen Uranit genannt. Dieses Salz enthält Krystallwasser, das bei dem Glühen entweicht, ohne daß dabei das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird. Das Uranoxyd enthält doppelt so viel Sauerstoff wie die Kalkerde, und das Wasser enthält 8 Mal so viel als die Kalkerde.

Kohlensaures Uranoxyd wird durch Fällung mit kohlensaurem Alkali gebildet, aber es giebt die Kohlensäure bald ab und enthält nach dem Auswaschen nur eine geringe Spur mit einem Theil des Fällungsmittels davon zurück. Es geht dann als eine unklare Auflösung zum Theil durch's Filtrum.

Kohlensaures Uranoxyd-Kali wird durch Auflösung von frisch gefälltem Uranoxyd in zweifach kohlensaurem Kali erhalten. Bei dem freiwilligen Verdampfen setzt sich das Salz in kleinen, citrongelben Krystallen ab, die im Glühen zersetzt werden, und uransaures und kohlensaures Kali geben.

Oxalsaures Uranoxyd ist im Wasser schwer auflöslich, und wird bei Vermischung von concentrirter Oxal-

säure mit einem neutralen Uranoxydsalze niedergeschlagen. Es enthält $13\frac{1}{2}$ Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Oxyds wie 3:1 verhält. Eine verdünnte Uran-Auflösung wird nicht von oxalsaurem Kali gefällt.

Borsaures Uranoxyd ist unauflöslich und blafs-gelb.

Essigsäures Uranoxyd schieft in schmalen, topasgelben, rechtwinkligen, 4seitigen Prismen an, die bei dem Erhitzen ihre Säure abgeben und das Oxyd mit beinahe unveränderter Form der Krystalle zurücklassen.

Weinsaures, citronsäures und benzoësaures Uranoxyd sind alle schwer auflösliche, gelbe Verbindungen.

Selensaures Uranoxyd ist ein citrongelbes Pulver, welches bei dem Glühen Säure fahren läßt und Oxydul hinterläßt; das zweifach selensaure trocknet zu einem blafs-gelben, durchsichtigen Firnis ein, der, wenn sein Wasser verjagt wird, undurchsichtig, weiß und krystallinisch ist.

Arseniksaures Uranoxyd bildet ein hellgelbes, unauflösliches Pulver.

Chromsaures Uranoxyd bekommt man, wenn kohlen-säures Uranoxyd in Chromsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist gelb und schieft bei dem langsamen Abdampfen in feuerrothen Krystallen an, schmilzt, nach John, bei gelindem Glühen, ohne zersetzt zu werden, und läßt bei der Wiederauflösung nur eine geringe Menge mit Uranoxydul vermischten Chromoxyds zurück.

Molybdänsäures und wolframsäures Uranoxyd sind beide hellgelb (ersteres, nach Richter, bräunlichweiß), und lösen sich in stärkeren Säuren und in kohlen-säurem Ammoniak auf.

B. Haloëdsalze von Uran.

Chloruran. *a*) Uranchlorür (salzsaures Uranoxydul) ist im Wasser auflöslich und giebt eine syrupdicke, nicht krystallisirende Auflösung.

b) Uranchlorid (salzsaures Uranoxyd) kann, nach Arfwedson, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, wenn es rein ist. Buchholz gab an, daß es in gelbgrünen, 4seitigen Tafeln anschiefe, die aus der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. Im Wasser, in Alkohol und in Aether wird es leicht aufgelöst. Eine Auflösung in Aether, die man im Sonnenlichte stehen läßt, wird unklar und grasgrün, und nach einigen Wochen setzt sich eine concentrirte Auflösung von Uranchlorür aus dem Aether ab, welche die Consistenz eines dünnen Extrakts und eine schwarzgrüne Farbe hat.

Kalium - Uranchlorid bildet ein ausgezeichnet schönes Doppelsalz, welches, nach der Concentration bis zur Syrupsconsistenz, in Krystallen anschießt. Das Salz enthält Wasser, löst sich leicht in Alkohol auf, und verträgt gelindes Glühen. Das Chlor ist darin zwischen Kalium und Uran gleich vertheilt.

Fluoruran. a) Uranfluorür ist unbekannt.

b) Uranfluorid ist im Wasser leicht auflöslich, schießt nicht an, efflorescirt an den Rändern, und hinterläßt nach dem freiwilligen Eintrocknen eine weiße, pulverige Masse, die sich unverändert wieder im Wasser auflöst.

Cyanuran ist ein im Wasser unauflösliches, hellgelbes Pulver.

Schwefelcyanuran ist im Wasser leicht auflöslich.

C. Schwefelsalze von Uran.

Man hat allen Grund, bei dem Uran zwei Schwefelbasen zu vermuthen. Diejenige, welche dem Oxydul entsprechen würde, ist indessen in dieser Hinsicht noch gar nicht untersucht. Die dem Oxyd entsprechende giebt, zum Theil, im Wasser auflösliche, meist dunkelgelbe oder braune Verbindungen.

Kohlenschwefliger Uranschwefel giebt eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit, die sich nach und nach

trübt und einen blaß graubraunen Niederschlag absetzt, der kohlenstoffiges Schwefeluran zu sein scheint. Die Flüssigkeit bleibt gelb.

Arsenikschwefliger Uranschwefel bildet einen schmutzig-gelben Niederschlag, der von dem basischen Salze etwas dunkler ist. Beide lösen sich mit einer schönen dunkel braungelben Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auf. Der getrocknete Niederschlag ist dunkelgelb.

Arsenichschwefliger Uranschwefel ist ein dunkelgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen etwas in's Grüne zieht, und gerieben, ein schmutzig-hellgelbes Pulver giebt. Bei dem Erhitzen schmilzt er halb und giebt einen Theil Arsenichschwefel ab; nach fortgesetztem Weißglühen in einem Destillationsapparat hinterläßt er eine ungeschmolzene, poröse, graubraune Masse, deren Pulver dem von reducirtem Uran vollkommen gleich ist. Sie enthält sowohl Arsenik als Schwefel und scheint ein basisches Salz zu sein.

Molybdänschwefliger Uranschwefel ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich bei dem Trocknen nicht verändert.

Molybdänüberschwefliger Uranschwefel ist ein dunkler, rother, pulveriger Niederschlag.

XXIV. Salze von Kupfer.

A. Sauerstoffsalze von Kupfer.

Oxydulsalze.

Diese sind wenig untersucht. Sie sind von Prout entdeckt worden. Die meisten davon sind im Wasser unauflöslich. In feuchtem Zustande oxydiren sie sich an der Luft zu basischen Oxydsalzen. Bei dem Uebergießen

mit kaustischem Kali werden sie gelb, und von kaustischem Ammoniak werden sie ohne Farbe aufgelöst; die Auflösung wird aber an der Luft sogleich blau.

Schwefelsaures Kupferoxydul. Wenn Kupfer in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bleibt ein schwarzes Pulver unauflöst zurück, welches, mit Wasser gewaschen und schnell getrocknet, mit Entwicklung von Stickstoffoxydgas von Salpetersäure aufgelöst wird und schwefelsaures Kupferoxydul zu sein scheint.

Schweflichtsaures Kupferoxydul. Uebergießt man Kupferoxyd mit schweflichter Säure, so entsteht schwefelsaures Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und schweflichtsaures Kupferoxydul, welches als ein schön rothes, krystallinisches Pulver unauflöst zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn schweflichtsaures Kali oder Natron in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Durch langes Kochen im Wasser kann die Säure völlig ausgezogen werden.

Schweflichtsaures Kupferoxydul - Kali bildet ein Doppelsalz, welches sich als ein gelbes Pulver niederschlägt, wenn nicht zu verdünnte Auflösungen von schweflichtsaurem Kali und salpetersaurem Kupferoxyd gemischt werden. Dieses Salz wird durch langes Waschen zersetzt, und dieses geschieht sehr schnell durch Kochen. Es wird schweflichtsaures Kali vom Wasser aufgelöst und das Kupfersalz bleibt mit rother Farbe unauflöst zurück, daher schlägt sich letzteres allein aus einer warmen Auflösung nieder. Seine Bildung hängt davon ab, daß ein Theil der schweflichten Säure sich auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Das Kali enthält darin, nach Chevreuls Analyse, doppelt so viel Sauerstoff als das Kupferoxydul.

Unterschweflichtsaures Kupferoxydul wird erhalten, wenn, nach Herschel, ein auflösliches unterschweflichtsaures Salz mit kohlenurem Kupferoxyd digerirt wird. Das Salz ist im Wasser auflöslich, farblos, von süßem Geschmack, dessen Nachgeschmack dem des Lakritzensaftes gleicht, wird nicht von Ammoniak niedergeschlagen und

nimmt davon keine Farbe an, wenn die Luft nicht zugelassen wird, wodurch es schnell in's Blaue übergeht.

Kohlensaures Kupferoxydul wird, nach Colin, erhalten, wenn eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Natron eingetröpfelt wird. Man erhält einen gelben Niederschlag, den man im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. In der Luft oxydirt es sich allmählich zu basischem, kohlensaurem Kupferoxyd, aber in verschlossenen Gefäßen kann es aufbewahrt werden.

Essigsaures Kupferoxydul erhält man bei der Destillation von essigsaurem Kupferoxyd, wobei es sich als eine weiße, voluminöse, schneeähnliche Masse sublimirt. An der Luft wird es schnell zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Es ist auch dem Grünspath oder dem im Handel vorkommenden basischen essigsauren Kupferoxyd zuweilen beigemischt, und ist die Ursache des rothen Rückstandes von Kupferoxydul, welcher nicht selten gebildet wird, wenn man Grünspath in destillirtem Essig auflöst, weil dieses Salz bei der Digestion seine Säure dem im basischen Salze befindlichen Kupferoxyd abgibt, aus der Ursache, weil das Oxyd eine stärkere Base ist als das Oxydul.

Selensaures Kupferoxydul ist weiß; man erhält es, wenn das Hydrat des Oxyduls mit Selensäure übergoßen wird. Es ist unauflöslich.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine blaue oder grüne Farbe aus, haben einen herben, metallischen, unangenehmen Geschmack, geben mit überschüssig zugesetztem kaustischen Ammoniak schöne, dunkelblaue Auflösungen, und werden von Cyaneisenkalium mit rothbrauner, und von Schwefelwasserstoffgas oder wasserstoffschwefligen Salzen mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Sie geben beinahe ohne Ausnahme Doppelsalze mit den Ammoniaksalzen, welche in überschüssigem Ammoniak auf-

löslich sind. — Das Kupfer wird durch Eisen und Zink metallisch gefällt.

Schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn Kupfer durch Kochen in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die Säure wird zersetzt und es entwickelt sich schweflichtsaures Gas. Das Salz schießt, nachdem es im Wasser aufgelöst und abgedampft worden ist, in saphirblauen Krystallen an. Diese Krystalle verändern sich wenig in der Luft und lösen sich in 4 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers auf. Dieses Salz enthält 36 Procent Wasser, dessen Sauerstoffmenge 5 Mal so groß als die der Basis ist. An einem lauwarman Orte fatisirt es und verliert $\frac{2}{3}$ von diesem Wasser, während es unklar und hellblau wird. Bei $+40^\circ$ und darüber verliert es allmählich seinen ganzen Wassergehalt, wird weiß und zerfällt bei der geringsten Berührung. In stärkerer Hitze schmilzt es zuerst, und verwandelt sich darauf zu einer weißen Salzmasse. Im Feuer kann die Schwefelsäure ausgejagt werden, wenn die Hitze lange fortgesetzt wird. Man kennt kein saures Salz von Schwefelsäure und Kupferoxyd, obgleich mehrere Chemiker das neutrale für ein solches ansehen. Man erhält im Handel eine Art von schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Namen blauer Vitriol, cyprischer Vitriol u. s. w., welches oft durch Zink und immer durch Eisen verunreinigt ist. Es wird fabrikmäßig auf die Art bereitet, daß altes Kupfer in einem Reverberofen bis zum Glühen erhitzt wird. Sobald alles vollkommen glüht, wird der Schieber zugeschoben und alle Luftzüge geschlossen, worauf Schwefel, und zwar etwas mehr als ein Viertel vom Gewicht des Kupfers, zugesetzt wird. Sobald das Kupfer sich mit dem Schwefel verbunden hat, werden die Züge wieder geöffnet und die Masse bis zum Glühen erhitzt, wonach der Ofen unvollständig geschlossen wird und die Masse, bis sie mit dem Ofen erkaltet ist, liegen bleibt. Hierbei oxydiren sich der Schwefel und das Kupfer gemeinschaftlich bei einer Temperatur, welche die Schwefelsäure nicht aus-

treibt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Das Unaufgelöste wird auf's Neue mit Schwefel behandelt und wie vorher geröstet, wonach es mit demselben Wasser ausgelaugt wird; und hiermit fährt man fort, bis die Flüssigkeit concentrirt genug ist, wonach man sie in bleiernen Gefäßen zur Krystallisation abdampft. Die unklare, warme Flüssigkeit wird in einen aus Holz ohne eiserne Nägel oder sonstiges Eisenwerk zusammengesetzten Behälter gegossen, um darin bei dem Erkalten klar zu werden, worauf die klare blaue Flüssigkeit in andere Behälter zum Krystallisiren abgezapft wird. Die warme Flüssigkeit enthält dabei, nach Bischofs Versuchen, eine kleine Portion schwefelsaures Kupferoxydul, theils aufgelöst, theils aufgeschlämmt. Dieses verwandelt sich nach und nach in Oxydsalz, unter Absetzung von metallischem Kupfer, welches gewöhnlich eine Vegetation bildet, die von dem Ende einer der Holzdauben ausgeht, woraus der Behälter zusammengesetzt ist, worauf das Kupfer durch eine elektrische Wirkung fortfährt sich auch hier abzusetzen, so daß sich bisweilen, wenn sie nicht zeitig genug weggenommen werden, große und zusammenhängende Massen bilden. Ein eisenhaltiger Vitriol kann durch gelindes Brennen in einem Calcinirofen, wobei er mit einem kupfernen Haken ungerührt wird, verbessert werden. Das Eisen wird dann zu Oxyd und verliert seine Säure, worauf das gebrannte Vitriolpulver im Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Das Eisenoxyd bleibt dann meistens unauflöst zurück. Wenn dieses Salz sehr eisenhaltig ist, scheidet man das Kupfer durch Einlegen von Eisen davon ab. So macht man es z. B. mit dem kupferhaltigen Grubenwasser zu Fahlun, welches über altes Eisen geleitet wird, bis der Kupfergehalt ausgefällt ist, welcher sich am Eisen absetzt und Cementkupfer genannt wird. Drittel schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn schwefelsaures Kupfer mit kaustischem Kali unvollkommen niedergeschlagen wird. Das basische Salz ist ein unauflösliches, hellgrünes, voluminöses Pulver, welches in der Wärme zusammenbackt und eine dunklere

grüne Farbe annimmt. Das trockene Salz verliert nach und nach sein chemisch gebundenes Wasser und wird schwarz. Die Säure, die Base und das Wasser enthalten darin gleich viel Sauerstoff.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali giebt ein Doppelsalz, welches in großen, blauen, regelmässigen Krystallen anschießt, die Krystallwasser enthalten. Der Sauerstoff der beiden Basen ist gleich, und derjenige des Wassers ist 6 Mal so groß als in jeder von den Basen.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak giebt ein leicht auflösliches Doppelsalz, welches in hellblauen Krystallen anschießt. Beide Basen sättigen darin dieselbe Menge von Säure, und das Krystallwasser enthält 6 Mal so viel Sauerstoff wie das Kupferoxyd. Wird schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung mit Alkohol gemischt, so scheidet sich ein krystallinischer, dunkelblauer Niederschlag ab, welcher Drittel schwefelsaures Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak ist. In der Luft wird es nach und nach zersetzt, stößt Ammoniak aus, wird hellblau und endlich grün. Destillirt, wird es zerlegt, giebt Ammoniak, schweflichtsaures Ammoniak, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul in der Retorte zurück. Es löst sich leicht im Wasser auf, aber die Auflösung wird durch starke Verdünnung zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Salz wird als Arzneimittel angewandt, und wird in den Officinen *Cuprum ammoniacale* genannt. Es besteht aus 32,58 Th. Schwefelsäure, 32,22 Th. Kupferoxyd, 27,89 Th. Ammoniak und 7,31 Th. Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältniß, wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältniß, daß es 2 Mal so viel Säure als das Oxyd sättigt.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd. a) Neutrales wird, nach Heeren, durch Zersetzung von schwe-

felsaurem Kupferoxyd mit unterschwefelsaurer Baryterde erhalten. Es krystallisirt in kleinen Prismen, ist im Wasser leicht auflöslich, in Alkohol unauflöslich, efflorescirt schwach in trockner Luft, und decrepitiert bei dem Erhitzen sehr stark. Die Krystalle enthalten 24,47 Procent Wasser, dessen Sauerstoff 4 Mal so groß ist, als der des Kupferoxyds. *b)* Basisches wird als ein bläulich grüner Niederschlag erhalten, wenn man die Auflösung des neutralen Salzes mit einer geringen Menge Ammoniak versetzt. Es ist im Wasser sehr schwer auflöslich, und färbt den Veilchensyrup grün. Bei dem Erhitzen wird es ocher-gelb. Es enthält gegen 13 Procent Wasser.

Basisches Unterschwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wird durch Uebersättigung des einfachen Salzes mit Ammoniak erhalten. Aus der dunkelblauen Auflösung setzt sich das Doppelsalz in kleinen Krystallen mit derselben Farbe ab. Es ist im Wasser ziemlich schwer auflöslich und verändert sich nicht an der Luft.

Schweflichtsaures und unterschweflichtsaures Kupferoxyd existiren nicht.

Salpetersaures Kupferoxyd giebt eine schöne blaue Auflösung, die abgedampft krystallisirt. Die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, und werden von Alkohol leicht aufgelöst. Das Salz verpufft sowohl auf glühenden Kohlen, als wenn es mit ein wenig Phosphor zusammen geschlagen wird. In Stanniol fest eingewickelt, und an einen lauwarmen Ort gelegt, oxydirt sich das Zinn dadurch mit solcher Heftigkeit, daß die Masse nicht selten an gewissen Punkten zu glühen anfängt. Wird ein Papier in eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol eingetaucht und vor das Feuer gehalten, so entzündet es sich bei einer Temperatur, die das Zinn nicht würde schmelzen können. Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Ammoniak abdampft, so zersetzen sie einander, bei einem gewissen Grade der Concentration, mit einer heftigen Verpuffung, die gefährlich werden kann, und wovor man sich bei analytischen Operationen hüten muß. Fünftel salpeter-

saures Kupferoxyd wird erhalten, theils wenn die Salpetersäure durch eine sehr mäfsige Hitze aus dem neutralen Salze verjagt wird, theils wenn man dieses mit einem kaustischen Alkali mischt, welches nicht im Ueberschuß zugesetzt werden darf. Es ist unauflöslich und hellgrün von Farbe. Dieses Salz erhält man ebenfalls, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer kocht. Es enthält 15 Proc. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt dem des Kupferoxyds gleich ist.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak bildet ein im Wasser sehr leicht auflösliches, krystallisirendes Salz. Wird seine Auflösung zu weit abgedampft, so verbrennt es mit Knall und zerschlägt das Gefäß, selbst wenn es mit anderen Salzen gemengt ist. Ein basisches Doppelsalz wird erhalten, wenn man unter einer Glasglocke in zwei offenen Gläsern eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd und concentrirtes kaustisches Ammoniak neben einander stellt. Aus der Kupfer-Auflösung setzt sich nach einigen Stunden das basische Salz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab, das, auf Papier genommen und getrocknet, blau mit einem Stich in's Purpurrothe, ähnlich geriebenem Indig, erscheint. Durch Auflösung bis zur völligen Sättigung in warmen Wasser schießt es bei dem Erkalten an. Dieses Salz wird im Feuer mit einer zischenden Detonation, ähnlich dem Abbrennen einer Rakete, aber ohne Knall, zersetzt.

Salpetrichtsaures Kupferoxyd ist noch wenig untersucht. Man erhält es, wenn salpetrichtsaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt wird. Seine Auflösung ist grün, und es wird in der Luft zerlegt, besonders wenn man es erwärmt, und giebt ein salpetersaures Salz.

Phosphorsaures Kupferoxyd wird durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem auflöslichen phosphorsauren Salze erhalten. Es ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches geglüht sein Krystallwasser verliert und braun wird. Nach Du Menil ist es ein basisches Salz. Es löst sich in einem Ueberschuß von

Phosphorsäure auf, und das saure Salz trocknet zu einer grünen, gummiähnlichen Masse ein. In der Natur kommt Fünftel phosphorsaures Kupferoxyd als ein grünes Fossil vor, dessen Oberfläche mit der Zeit, durch Verlust des Krystallwassers, eine schwarze Farbe annimmt.

Zwei Drittel phosphorsaures Uranoxyd Kupferoxyd kommt im Mineralreich in grünen, glimmerartigen, tafelförmigen Krystallen vor. Es ist von den älteren Mineralogen Chalkolith genannt worden. Es enthält Krystallwasser, und wird bei gelindem Glühen nicht zersetzt. In strengerer Hitze geht das Uranoxyd in Oxydul über. Das Uranoxyd enthält 2 und das Krystallwasser 8 Mal den Sauerstoff des Kupferoxyds. Die neueren Mineralogen haben es zu dem Uranit (S. 853.) gerechnet, dem es in allen seinen äußeren Verhältnissen, außer der Farbe, vollkommen ähnlich ist.

Chlorsaures Kupferoxyd soll man, nach Chenevix, erhalten, wenn Chlor durch ein Gemenge von Kupferoxydhydrat und Wasser geleitet wird. Es ist mit grüner Farbe im Wasser auflöslich. Die Auflösung krystallisirt nur schwierig, in grünen zerfließenden Krystallen. Wird ein Papier darin getaucht und getrocknet, so entzündet es sich bei einer wenig erhöhten Temperatur und brennt mit einer grünen Flamme.

Jodsaures Kupferoxyd ist ein weißer Niederschlag.

Kohlensaures Kupferoxyd. Halb kohlensaures Kupferoxyd erhält man, wenn Kupferoxyd mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen wird. In der Kälte gefällt, giebt es ein voluminöses, bläuliches Pulver, welches sich in der Wärme sammelt, einen schwereren Bodensatz giebt und grün wird. Das Salz scheint dabei eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden, wenigstens in Ansehung des Wassergehalts; denn das voluminöse Salz, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Behutsamkeit getrocknet, giebt nach dem Glühen einen geringeren Oxydgehalt, obgleich ein großer Theil davon während des Waschens grün und schwer wird. Das auf diese

Art erhaltene kohlen saure Kupferoxyd ist immer ein basisches Salz, worin die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Man bedient sich desselben als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün; diese wird durch Waschen mit siedendheißem Wasser besonders schön. Wird sie dagegen lange mit Wasser gekocht, so nimmt sie eine schwarze oder dunkelbraune Farbe an und verliert ihr Wasser, aber nicht ihre Kohlensäure. Das wasserhaltige Salz kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen Malachit bekannt; es bildet ein hartes Mineral, welches zu Zierathen, zu Tischplatten u. dgl. verarbeitet werden kann. Auch die wasserfreie schwarze Verbindung ist in der Natur gefunden worden. Man hat neutrales kohlen saures Kupferoxyd nicht hervorbringen können, d. i. kein solches Salz, worin die Kohlensäure 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; aber in der Natur kommt diese Verbindung vor, und hat den Namen Kupferlazar erhalten. Sie bildet Krystalle von einer schönen dunkelblauen Farbe und giebt ein schönes, himmelblaues Pulver, welches unter dem Namen Mineralblau (*Cendres bleus*) zu Malerfarben dient. Dieses Mineral besteht aus kohlen saurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat zu einer Art von Doppelsalz verbunden, welches der Zusammensetzung nach mit *Magnesia alba* analog ist, und die Basis ist darin zwischen die Kohlensäure und das Wasser so vertheilt, daß die erstere doppelt so viel Kupferoxyd als das letztere aufnimmt. Man behauptet, daß die Goldscheider in London, die durch Ausfällung des Silbers mit Kupfer viel salpetersaures Kupferoxyd erhalten, eine Methode, diese Verbindung nachzumachen, gefunden haben, aber sie halten die Bereitung desselben geheim. Pelletier der Aeltere suchte die Bereitungsart dieser Farbe auszuforschen, und giebt dazu folgende Vorschrift an: Man mischt neutrales salpetersaures Kupferoxyd mit Kalkmilch, die in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis alles gehörig niedergeschlagen ist. Der Niederschlag ist das basische Salz und ist grün. Man wäscht diesen gut aus, und wenn er halb trocken ist, mischt man

ihn mit 8 bis 10 Proc. Kalkhydrat, wobei er seine schöne blaue Farbe erhält. Man trocknet ihn darauf bei einer gelinden Wärme. Dieses Präparat ist jedoch nur Kupferoxydhydrat mit Kalkhydrat gemischt, welches letztere mit der Zeit kohlensauer wird, und ist außerdem als Farbe weit schlechter und blässer.

Kohlensaures Kupferoxyd - Kali wird durch Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in zweifach kohlensaurem Kali, mit Hülfe von gelinder Wärme, erhalten. Bei dem freiwilligen Verdampfen schießt das Salz in blauen Krystallen an. — Mit Natron und Ammoniak bilden sich ebenfalls ähnliche Doppelsalze.

Oxalsaures Kupferoxyd ist unauflöslich, pulverförmig und hellblau, wird durch einen Ueberschuß von Oxalsäure aufgelöst, und schießt dann nach dem Abdampfen in grünen Krystallen an.

Oxalsaures Kupferoxyd - Kali bildet ein auflösliches Doppelsalz, welches man erhält, wenn eine Auflösung des zweifach oxalsauren Salzes mit Kupferoxyd digerirt wird; es schießt in blauen Krystallen an. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise krystallisirt erhalten; theils in Nadeln oder kurzen Prismen, und theils in dicken Tafeln. Das letztere dieser Salze fatiscirt; das erstere wird aber nicht in der Luft verändert. In beiden ist das Verhältniß der Säure zu den Basen dasselbe, aber das prismatische enthält gerade doppelt so viel Krystallwasser als das nadelförmige, und es verwandelt sich in letzteres dadurch, daß es im Verwittern gerade die Hälfte seines Gehalts von Krystallwasser verliert. Das nadelförmige Salz besteht aus 40,5 Th. Oxalsäure, 27 Th. Kali, $22\frac{1}{2}$ Th. Kupferoxyd und 10 Th. Wasser; und das prismatische aus 36,46 Th. Oxalsäure, 25,04 Th. Kali, 20,5 Th. Kupferoxyd und 18 Th. Wasser, wovon es im Fatisciren 9 Th. verliert. Die ganze Wassermenge enthält 4 Mal so viel Sauerstoff als jede der Basen, und folglich die nach dem Verwittern rückständige nur 2 Mal so viel. Die Basen haben gleiche Menge Sauerstoff.

Oxalsaures Kupferoxyd - Natron giebt, nach

Vogel, ein Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von oxalsaurem Natron zu einer warmen, concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt wird. Das schwer auflösliche Salz wird anfangs niedergeschlagen, aber es löst sich nachher auf und schießt während des Erkaltes oder bei dem Abdampfen in kleinen, dunkelblauen, vierseitigen Prismen an. In der Luft werden sie nicht verändert, aber im Sonnenlicht nehmen sie erst eine grüne, und endlich eine schwarze Farbe an. Das Salz besteht aus Oxalsäure 46,48, Natron 19,02, Kupferoxyd 23,5 und Wasser 11,00.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak. *a*) Neutrales. Man erhält es, wenn oxalsaures Kupferoxyd mit Wasser und oxalsaurem Ammoniak digerirt wird. Es löst sich auf und die Flüssigkeit giebt abgedampft kleine blaue Krystalle. Diese Krystalle werden nicht mehr vom Wasser aufgelöst. Sie geben, gelinde erhitzt, Wasser und Ammoniak, und verpuffen, wenn sie schnell erhitzt werden. Die Basen sättigen gleiche Menge Oxalsäure, und das Wasser enthält 3 Mal so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd. *b*) Das erste basische Salz wird erhalten, wenn oxalsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung dem freiwilligen Abdampfen überlassen wird. Es schießt dabei in platten Prismen, von dunkelblauer Farbe, an. In der Luft verlieren die Krystalle 18 Procent ihres Gewichts. Die Säure ist in diesem Salze zwischen die Basen ungleich vertheilt. Das Ammoniak ist hier zwei Drittel oxalsaures, und nimmt doppelt so viel Säure auf als das Kupferoxyd, welches nur Drittel oxalsaures ist. Der Sauerstoffgehalt des Krystallwassers ist dem des Kupferoxyds gleich. *c*) Das zweite basische Salz erhält man, wenn oxalsaures Kupferoxyd mit einer gesättigten Auflösung desselben Salzes in kaustischem Ammoniak macerirt wird. Es wird dabei in ein blaues Pulver verwandelt, welches sich in der Luft nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur entweicht Ammoniak, und das Salz verbrennt. In diesem

Salze sind beide Basen als zwei Drittel oxalsaure Salze, aber das Kupferoxyd nimmt $\frac{2}{3}$ von der Säure auf. Es enthält kein Krystallwasser. Diese Salze sind von Vogel in Bayreuth untersucht worden.

Borsaures Kupferoxyd, mit Borax niedergeschlagen, ist ein bleichgrünes, unauflösliches Pulver, welches im Waschen zum Theil zersetzt wird, in Säuren auflöslich ist, und im Feuer zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmilzt.

Kieselsaures Kupferoxyd wird künstlich hervor gebracht, wenn Kupfersalze mit *Liquor silicum* gefällt werden. In der Natur kommt diese Verbindung selten vor. Man nennt sie Dioptas oder Kieselmalachit; sie krystallisirt in schönen, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen von grüner Farbe, und enthält Krystallwasser. Das relative Verhältniß der Bestandtheile ist übrigens noch nicht gehörig bestimmt.

Essigsäures Kupferoxyd erhält man, wenn das Oxyd in Essigsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Es schießt in schönen, dunkelgrünen Krystallen an, welche in der Luft an der Oberfläche fatisciren. Sie brauchen zur völligen Auflösung 5 Th. kochendheißes Wasser, und werden auch etwas in Alkohol aufgelöst. Wird dieses Salz in offener Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einer schönen und intensiven grünen Flamme. Man bedient sich dieser Verbindung, der schönen Farbe wegen, zum Malen; es kommt im Handel unter dem wenig passenden Namen destillirter Grünspahn vor. In der Destillation wird es zersetzt, giebt erst sein Krystallwasser, dann Essigsäure ab, und es bleibt ein Gemenge von Kohle, Metall und Oxydul in der Retorte zurück. Man erhält aus 16 Unzen Salz, 3 Unzen Wasser, $6\frac{1}{2}$ Unzen Säure, die durch Umdestilliren zu $5\frac{3}{4}$ Unzen vermindert wird, 1 Unze entweicht als Gas und in der Retorte bleiben $5\frac{3}{4}$ Unzen zurück. Dieses Salz enthält 9 Procent Wasser, dessen Sauerstoffgehalt dem des Kupferoxyds gleich ist. Durch langsames Einwirken unter dem Zutritt der Luft löst die Essigsäure

säure

säure metallisches Kupfer auf; daher überzieht man unsere Kochgefäße mit einem Häutchen von Zinn. Während des Kochens löst der Essig nichts vom Kupfer auf; aber wenn man sie in der Kälte zusammen stehen läßt, und die Luft durch die Flüssigkeit zum Kupfer dringen kann, so wird diese kupferhaltig. Man muß also Elswaaren in kupfernen Gefäßen nicht erkalten, und in denselben stehen lassen, nachdem das Kochen beendigt ist. Die Essigsäure verbindet sich mit dem Kupferoxyde in mehreren Verhältnissen. 1) Halb essigsaures Kupferoxyd (Grünspahn). Der Grünspahn wird, nach Chaptal, in Montpellier folgendermaßen bereitet: Man läßt die bei der Weinbereitung ausgepressten Schalen der Trauben gähren, und wenn die Essiggährung anfängt, legt man sie schichtweise mit kupfernen Platten in steinerne Gefäße. Die Kupferplatten sind vorher durch einen Ueberzug von im Wasser aufgelösten Grünspahn corrodirt, und werden vor dem Einlegen so stark erhitzt, daß sie mit bloßen Händen nicht gut angefaßt werden können. Gewöhnlich sind sie nach 3 Wochen zum Herausnehmen fertig; sie werden dann herausgenommen, mit Wasser benetzt und einige Tage der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Grünspahn ist blau von Farbe. In der Gegend von Grenoble wird der Grünspahn durch Bespritzen des Kupfers mit Essig bereitet, und bei uns (in Schweden) schichtet man Kupferplatten zwischen in Essig getauchtes dickes Tuch auf. Der so gewonnene Grünspahn ist grün von Farbe. — Ich glaubte früher, daß bei der Bereitung dieses Präparats sich zuerst nur essigsaures Kupferoxydul bilde, und daß dieses dann, an der Luft oxydirt, ein Oxydsalz bilde, durch einen Prozeß, dem ähnlich, den die Mineralogen *Epigenie* nennen, wobei das schon feste Oxydulsalz oxydirt werden könnte, und die Bestandtheile mechanisch in Proportionen zusammengehalten würden, die bei der freien Beweglichkeit jener nicht statt fänden. Ich hatte gefunden, daß wenn Grünspahn in Destillationsgefäßen nach und nach erhitzt wurde, man bei einer gewissen Periode ein weißes Sublimat von essigsaurem

Kupferoxydul erhalte, das bisweilen die Kugel der Retorte mit einer leichten, wollenartigen Krystallisation ansfüllt. Ich setzte dieses der feuchten Luft aus, um dadurch Base und Säure auf die Art wie im Grünspahn verbunden zu erhalten, aber es veränderte sich nicht. — Ich schichtete ferner reine Kupferplatten, die mit einem Teige aus neutralem essigsäuren Kupferoxyde und Wasser belegt waren, auf einander, und ließ sie so zwei Monate lang in einer Luft stehen, die zuweilen gewechselt, aber stets bis zum Maximum feucht erhalten wurde. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Platten mit einer Kruste kleiner, seidenglänzender, blauer Krystalle von Grünspahn bedeckt. Es wird hierdurch die Idee von einer Epigenie völlig widerlegt.

Der Grünspahn enthält oft verschiedene mechanische Einmengungen von den Trauben, deren Schalen und Kerne. Er kommt, wie schon angeführt worden, im Handel von zweierlei Aussehn vor, entweder ist er hellblau, er besteht dann aus einer Menge feiner Krystallschuppen und giebt ein schönes hellblaues Pulver, oder er ist grünlich und sieht dann nicht so krystallinisch aus. Der blaue Grünspahn ist so zusammengesetzt, daß die Säure darin $1\frac{1}{2}$ Mal, und das Krystallwasser 4 Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, d. h. 43,34 Th. Kupferoxyd, 27,45 Th. Essigsäure und 29,21 Th. Wasser. Umstände, die ich an ihrer Stelle anführen werde, scheinen zu beweisen, daß ein Salz, worin der Sauerstoff der Säure $1\frac{1}{2}$ Mal der der Base ist, keine so einfache Verbindung ist, als sie im ersten Augenblick erscheint, und es ist möglich, daß der Grünspahn eigentlich angesehen werden müsse, als eine Verbindung von neutralem essigsäuren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser; in diesem Falle ist die Hälfte des Kupferoxyds als Hydrat im Grünspahn enthalten. Mit dieser Ansicht stimmt auch die große Leichtigkeit überein, mit welcher der Grünspahn zersetzt wird. Wird er bis zu $+60^\circ$ erhitzt, so verändert er seine Farbe, verliert Wasser und hinterläßt 76,5 Procent einer grünen Masse, die ein Gemenge von neutralem und Drittel essigsäurem Salze ist, beide mit

Krystallwasser; im letztgenannten ist der Sauerstoffgehalt in der Säure und im Oxyd gleich, und es nimmt $\frac{1}{4}$ vom Kupferoxyd des Grünspahns auf. — Wird Grünspahn mit Wasser übergossen, so zerfällt er zu einem weichen Teige, das Wasser wird blau gefärbt und hinterläßt eine Menge kleiner, blauer Krystallschuppen unaufgelöst. Behandelt man Grünspahn mit Wasser, so lange noch dieses etwas auflöst, so fängt endlich das Ungelöste an dunkler zu werden, und wird endlich schwarz. Diese Erscheinung rührt daher, daß der Grünspahn vom Wasser zerlegt wird, welches 0,1 Th. des Kupferoxyds davon als neutrales essigsäures Kupferoxyd auflöst; und 0,3 Th. als ein im Wasser lösliches, basisches Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff gegen die Base enthält, und endlich 0,6 Th. vom Kupferoxyd als ein im Wasser unlösliches Salz zurückläßt, in welchem der Sauerstoff der Säure und der der Base gleich sind. Daß dieß endlich schwarz wird, rührt daher, daß ein noch mehr basisches Salz erzeugt wird, das sogleich entsteht, wenn Grünspahn mit Wasser gemischt und gekocht wird. 2) Zwei Drittel essigsäures Kupferoxyd. Dieß kann man auf zwei Arten erhalten: a) wenn Grünspahn mit Wasser ausgelaugt und die Lösung der freiwilligen Verdampfung überlassen wird, wobei diese Verbindung an den Kanten als nicht krystallinische blaue Masse zu effloresciren anfängt; b) wenn eine concentrirte kochende Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Ammoniak in kleinen Mengen gemischt wird, so lange als der bei dem Eintröpfeln sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Wird die Flüssigkeit abgekühlt, so setzt sich dieß Salz als ein nicht krystallinisches Magma ab, das den Raum der ganzen Flüssigkeit einnimmt. Man filtrirt es, preßt es aus, und wäscht es mit Spiritus, in welchem es unlöslich ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man mehr von diesem Salze, wenn sie mit Alkohol vermischt wird, wodurch dieses Salz als krystallinische Schuppen gefällt wird. Dieses Salz verändert sich unbedeutend bei $+100^{\circ}$; es wird dadurch etwas grüner und verliert 10 Procent am

Gewicht. Es ist im Wasser löslich, und die Lösung setzt, wenn sie erhitzt wird, das braune basische Salz ab und wird neutral. — In diesem Salze enthält sowohl die Säure als auch das Wasser doppelt so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd; aber es verliert davon gerade die Hälfte, wenn das Salz bis nahe zu $+100^{\circ}$ erhitzt wird, wonach die Sauerstoffmengen im Wasser und im Oxyd gleich werden. Vor der Erhitzung besteht es aus 43,24 Th. Kupferoxyd, 37,14 Th. Essigsäure und 19,62 Th. Wasser. Es macht die grüneren Arten vom Grünspahn aus, und ist dann mit dem folgenden Salze gemengt. Beide Arten von Grünspahn enthalten gleiche Mengen von Kupferoxyd, aber die grünere Art hat als Farbe in der Hinsicht den Vorzug, daß, wenn die blaue Art, bei dem Trocknen in gelinder Hitze, die $+100^{\circ}$ nicht übersteigt, grün wird und $\frac{1}{4}$ von ihrem Gewichte verliert, die grüne Art noch nicht 10 Procent, aber gewöhnlich immer noch weniger verliert. Die grüne Art, als reicher an Essigsäure, ist auch zum chemischen Gebrauch der blauen Art vorzuziehen. 3) Drittel essigsaures Kupferoxyd wird auf mehrere Art erhalten; entweder wenn Grünspahn mit Wasser ausgezogen wird, oder wenn das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak gefällt, oder mit Kupferoxydhydrat macerirt wird. Mischt man essigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak in nicht hinreichender Menge, um etwas von dem Gefällten aufzulösen, so erhält man dieses Salz als einen Niederschlag, der bei dem Waschen blau wird. Mischt man es hingegen bei der Kochhitze im concentrirten Zustande, so erhält man einen schweren, körnigen, schmutzig-graugrünen Niederschlag, der indessen dieselbe Verbindung ist. Diese ist die beständigste von den Verbindungen des Kupferoxyds mit Essigsäure. Sie ist so zusammengesetzt, daß die Säure und das Kupferoxyd gleich viel Sauerstoff enthalten, aber das Wasser nur halb so viel, d. h. das Salz enthält 64,32 Th. Kupferoxyd, 27,33 Th. Essigsäure und 7,35 Th. Wasser. 4) Ueberbasisches essigsaures Kupferoxyd erhält man, wenn das lösliche basische Salz, mit

Wasser verdünnt, erhitzt wird; je mehr die Flüssigkeit verdünnt ist, desto niedriger braucht die Temperatur zu sein, so daß es schon in einer sehr verdünnten Flüssigkeit zwischen $+20$ und 30° gebildet wird. Selbst eine sehr verdünnte Auflösung des neutralen Salzes setzt diese Verbindung ab, wenn sie gekocht wird. So lange sie in der Flüssigkeit ist, sieht sie leberbraun aus, aber auf einem Filtrum gesammelt, ist sie schwarz und färbt stark ab. Wird sie mit Wasser gewaschen, so fängt sie an, wie eine unklare Flüssigkeit das Filtrum zu durchdringen, und ein Theil davon löst sich wirklich im Wasser, und bildet, wenn die Auflösung eingetrocknet wird, einen klaren, farblosen, dünnen, firnifsartigen Ueberzug. Erhitzt verbrennt sie mit einer schwachen Detonation und sprüht umher. Dieses Salz besteht aus 92,3 Procent Kupferoxyd, 2,45 Procent Essigsäure und 5,25 Procent Wasser; d. h. das Kupferoxyd enthält 16 Mal, und das Wasser 4 Mal so viel Sauerstoff als die Essigsäure. — Ure hat bemerkt, daß die basischen essigsauren Salze des Kupferoxyds von Zucker aufgelöst werden. Grünsphahn braucht 48 Theile Zucker, um vollständig aufgelöst zu werden. Die Lösung ist grün, und soll selbst nicht von den empfindlichsten Reactionsmitteln, wie z. B. von Ammoniak, Cyaneisenkalium und Schwefelwasserstoff, zerlegt werden.

Weinsaures Kupferoxyd erhält man sowohl durch lange Digestion von metallischem Kupfer mit aufgelöster Weinsäure, als auch wenn das Oxyd darin aufgelöst wird. Es schießt, nachdem es abgedampft worden, in Krystallen von dunkler, blaugrüner Farbe an.

Weinsaures Kupferoxyd-Kali giebt ein auflösliches Doppelsalz, welches dunkelblaugrüne Krystalle bildet, deren Auflösung bei dem Illuminiren von Karten als Saftfarbe angewandt wird. Man bereitet diese Auflösung gewöhnlich aus Grünsphahn und *Cremor tartari*. Der eingetrockneten, pulverförmigen Salzmasse bedient man sich als Malerfarbe.

Brenzlichweinsaures Kupferoxyd wird als ein schön dunkelgrünes Pulver niedergeschlagen.

Citronsaures Kupferoxyd ist in kochendem Wasser auflöslich, und schießt bei dem Erkalten in hellgrünen Krystallen an.

Apfelsaures Kupferoxyd trocknet zu einem grünen, an der Luft unveränderlichen Firniß ein, sowohl wenn es neutral ist, als auch wenn es einen Ueberschuß von Säure hat. Von kaustischem Kali wird es nicht vollkommen gefällt.

Schleimsaures Kupferoxyd ist unauflöslich und fällt als ein grünes Pulver nieder.

Brenzlichschleimsaures Kupferoxyd ist im Wasser schwer auflöslich, und schießt in kleinen, blaugrünen Krystallen an.

Benzoësaures Kupferoxyd giebt ein schwer auflösliches Salz, welches in kleinen, spitzen, dunkelgrünen Krystallen anschießt; es wird in Alkohol nicht aufgelöst.

Galläpfelsaures Kupferoxyd bildet einen braungelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure auflöst.

Ameisensaures Kupferoxyd schießt in blaugrünen Krystallen an, welche platte, sechsseitige Prismen bilden, die in der Luft verwittern, und die zur völligen Auflösung $8\frac{1}{2}$ Th. kaltes Wasser nöthig haben. In Alkohol, welcher sich jedoch davon bläulich färbt, wird es wenig aufgelöst. Es schmilzt im Erhitzen, aber es ist eine sehr hohe Temperatur nöthig, um dieses Salz zu zersetzen, wobei die Ameisensäure zerstört wird und metallisches Kupfer zurück bleibt.

Bernsteinsaures Kupferoxyd schießt in bleichgrünen Krystallen an, und verwandelt sich durch Digestion mit mehr Kupferoxyd zum basischen, bleichgrünen, im Wasser unauflöslichen Salze.

Honigsteinsaures Kupferoxyd scheidet sich als ein sehr voluminöser, unauflöslicher Niederschlag ab, der eine sehr hellblaue Farbe hat. Auf dem Filter wird er immer dunkler blau, unter bedeutender Verminderung seines Volums, bis er sich zuletzt in ein schön hellblaues, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver verwandelt hat. Bei dem Erhitzen verliert dieses Salz Krystallwasser. In

Ammoniak löst es sich mit dunkelblauer Farbe auf, und aus dieser Auflösung schießen bald dunkelblaue Krystalle von basisch honigsteinsaurem Kupferoxyd-Ammoniak an.

Knallsaures Kupferoxyd wird erhalten, wenn man knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit im Ueberschuß zugesetztem, fein zertheiltem metallischen Kupfer kocht, filtrirt und bei gelinder Wärme abdampft, wobei das Salz in schönen, grünen, nadelförmigen Krystallen anschießt. Bisweilen wird es als ein grünes Pulver erhalten. Es explodirt bei dem Erhitzen, aber schwächer als das Silbersalz, und mit grünem Feuer. Es ist im Wasser sehr schwer auflöslich. Wird schwefelsaures Kupferoxyd mit knallsaurem Silberoxyd-Natron vermischt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der knallsaures Kupferoxyd-Natron ist. Dieses Doppelsalz explodirt nicht.

Selensaures Kupferoxyd ist grün und unauflöslich. Wenn eine warme Auflösung eines Kupfersalzes mit einer Auflösung von zweifach selensaurem Ammoniak gemischt wird, so erhält man einen gelblichen, käseähnlichen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zu einer Masse von kleinen, seidenglänzenden Krystallkörnern von einer schönen bläulichen Farbe zusammensinkt. Sie bestehen aus neutralem, selensaurem Kupferoxyd, und werden weder vom Wasser, noch von überschüssiger Selensäure aufgelöst. Erhitzt giebt dieses Salz sein Krystallwasser ab und wird leberbraun. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt es, wird schwarz, kommt in's Kochen, und es sublimirt sich Selensäure. Basisches selensaures Kupferoxyd ist ein pistaziengrünes Pulver, welches geglüht eine schwarze Farbe annimmt, und erst Wasser, darauf Selensäure abgiebt.

Arseniksaures Kupferoxyd erhält man durch Niederschlagen mit arseniksaurem Alkali; es ist ein grünes, unauflösliches Pulver. Es kommt in schönen, grünen Krystallen von verschiedenen Krystallformen in der Natur vor; Chenevix hat davon 5 verschiedene Arten

untersucht, bei welchen allen er eine ungleiche Proportion zwischen den Bestandtheilen fand, welches gewiß mehr eine Folge der Unvollkommenheit der Analyse sein dürfte, als von der Mannigfaltigkeit in diesen Zusammensetzungen herrührt. Man sieht jedoch deutlich aus diesen Versuchen, daß die Arseniksäure mit dem Kupferoxyd sowohl ein neutrales, als basische Salze giebt. Man hat außerdem Ursache zu vermuthen, daß einige der von ihm untersuchten Salze, vielleicht Phosphorsäure, oder sogar arsenichte Säure enthalten haben. Chenevix schlug eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit arseniksaurem Ammoniak nieder, und erhielt dabei einen grünen Niederschlag; die rückständige Auflösung wurde filtrirt und bis zu einem gewissen Grade abgedampft, worauf sie mit Alkohol gemischt wurde, welcher einen bläulichen Niederschlag abschied. Chenevix sieht ersteren als ein neutrales, und letzteren als ein saures Salz an; aber aus der von ihm von diesen Salzen gemachten Analyse findet man, daß letzteres neutral, und das erstere basisch ist. Eine Untersuchung über die Verbindungen der Arseniksäure mit dem Kupferoxyd, und besonders der in der Natur vorkommenden, würde vieles noch dunkle aufklären.

Arsenichtsaurer Kupferoxyd erhält man, wenn kohlsaures Kupferoxyd mit Wasser und arsenichter Säure digerirt wird. Die Auflösung wird weder von Alkalien, noch von Säuren niedergeschlagen. Abgedampft giebt es ein gelbgrünes Salz, welches einen Ueberschuß von Säure zu haben scheint. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit arsenichtsauerm Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist grün. Wenn das Alkali vorwaltet, so bekommt er zwar eine höhere Farbe, aber er zersetzt sich von selbst nach einiger Zeit, wird dunkelbraun und enthält arseniksaures Kupferoxyd und arsenichtsaurer Kupferoxydul. Dieses Salz wird von kaustischem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die wahrscheinlich arseniksaures Kupferoxydul enthält. Unter dem Namen Scheele's Grün kommt eine

sehr schöne Malerfarbe im Handel vor, die man nach Scheele's Vorschrift auf folgende Art erhält: Man löst 2 Pfund reines und eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser auf, die man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat; in einem andern Kessel löst man 2 Pfund reine, calcinirte Pottasche und 22 Loth arsenichte Säure in 4 Quart reinem Wasser auf; nach geschehener Auflösung wird die Flüssigkeit durch Leinen filtrirt. Von dieser Auflösung werden kleine Portionen, unter stetem Umrühren, zu jener noch warmen Auflösung von Kupfervitriol gegossen. Nachdem alles zusammengemischt ist, läßt man die Flüssigkeit stehen, gießt das Klare ab, übergießt den Niederschlag mit noch einigen Quart heißen Wassers, und läßt dieses abfließen, sobald es klar geworden ist, wonach neues zugegossen wird. Nachdem die Farbe sich zu Boden gesetzt hat, wird sie auf ein leinenes Tuch zum Abtröpfeln gegossen und bei einer gelinden Wärme getrocknet. Man erhält 1 Pfund und 13 Loth einer sehr schönen, grünen Farbe. Man bedient sich ihrer meistens als Wasserfarbe, aber man kann sie auch als Oelfarbe anwenden. Unter dem Namen Schweinfurth's Grün kommt im Handel eine sehr schöne grüne Farbe vor, die eine Verbindung von arsenichtsauerm und essigsaurem Kupferoxyd ist. Sie wird folgendermaßen bereitet: Man läßt 10 Th. Grünsapn in einem kupfernen Kessel in so viel warmen Wasser zergehen, als nöthig ist, um damit einen dünnen Brei zu bilden; diesen filtrirt man zur Abscheidung von mechanisch eingemischter Unreinigkeit durch ein Sieb. Nachher werden 8 bis 9 Th. fein gepulverte arsenichte Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Theilen kochendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung wird, noch kochendheiß, filtrirt und nachher wiederum zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter fortwährendem Kochen den Grünsapn in kleinen Mengen nach und nach zu. Man fährt mit dem Kochen fort, bis die Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Die erhaltene Farbe wird gewaschen und getrocknet.

Chromsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes Pul-

ver, welches nach und nach eine braune oder rothe Farbe annimmt.

Zwei Drittel chromsaures Bleioxyd-Kupferoxyd kommt im Mineralreich vor und hat den Namen Vauquelinit erhalten. Es ist theils erdig, theils in kleinen, Warzen bildenden Krystallen angeschossen. Im ersteren Falle ist es heller, im letzteren dagegen dunkelgrün. Der Sauerstoff des Bleioxyds verhält sich zu dem des Kupferoxyds wie 2:1.

Molybdänsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes, schwer auflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren als von Alkalien leicht zersetzt wird.

Wolframsaures Kupferoxyd bildet einen weissen, unauflöslichen Niederschlag.

Antimonsaures Kupferoxyd ist ein grünes, unauflösliches Krystallmehl. Erhitzt verliert es an $19\frac{1}{2}$ Procent Wasser und wird schwarz. Wird die Hitze bis zum Glühen verstärkt, so scheint es sich zu entzünden und für einen Augenblick zu brennen, worauf es weiß und etwas in's Grüne schillernd wird. Es kann dann auf dem nassem Wege weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt werden. Auf der Kohle vor dem Löthrohr wird es leicht reducirt, und giebt ein blasses Kupferkorn.

Antimonichtsäures Kupferoxyd gleicht dem vorhergehenden, aber es ist nicht so krystallinisch, verglimmt ebenso, wie dieses, und wird weiß.

Tellursaures Kupferoxyd ist ein schöner, smaragdgrüner, unauflöslicher Niederschlag. Erhitzt giebt es sein Wasser ab und wird schwarz. Vor dem Löthrohr wird es mit Verpuffung reducirt und giebt ein blaßrothes Kupferkorn.

B. Haloïdsalze von Kupfer.

Chlorkupfer. a) Kupferchlorür (salzsaures Kupferoxydul) erhält man, wenn Kupferchlorid, mit etwas Chlorwasserstoffsäure gemischt, in einem wohl bedeckten

Gefäße mit Kupfer digerirt wird, wobei das Chlorür allmählich in weissen, körnigen Krystallen anschießt. Man erhält es auch, wenn Kupferchlorid in einer Retorte erhitzt wird, wobei sich erst Wasser, und dann Chlor entwickelt. Es bleibt endlich eine dunkle Masse zurück, die zur braunen Flüssigkeit schmilzt, und dann wasserfreies Kupferchlorür ist. Man erhält es ebenfalls, wenn 2 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. Kupferfeilspähne gemischt, und in einem Destillirgefäße erhitzt werden, wobei Quecksilber mit einer kleinen Quantität des überschüssigen Salzes entweicht, und eine geschmolzene Masse in der Retorte zurückbleibt, die nicht flüchtig ist, nach dem Erkalten durchsichtig wird und eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Boyle, der diese zuerst entdeckte, gab ihr den Namen *Resina Cupri*. Es soll auch erhalten werden, wenn in Alkohol aufgelöstes Kupferchlorid dem Sonnenlichte ausgesetzt, oder wenn das Chlorid mit einer Auflösung von Zinnchlorür gemischt wird. Es wird mit brauner Farbe in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und Wasser schlägt es als eine weisse, schwere Masse daraus nieder. Diese braune Farbe gehört nicht diesem Salze an, sondern sie entsteht, nach Colin, von einer Portion Chlorid, welches durch die concentrirte Säure seines Krystallwassers beraubt wird. Setzt man die Digestion mit metallischem Kupfer in verschlossenen Gefäßen fort, so erhält man eine klare, farblose Flüssigkeit. Das mit Wasser niedergeschlagene Salz kann nur im luftleeren Raume getrocknet werden, ohne Sauerstoff aufzunehmen. In der atmosphärischen Luft wird es oxydirt und in ein basisches Kupferchlorid verwandelt, wobei es eine grüne Farbe annimmt. Von kaustischem Ammoniak wird es zur farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Uebergießt man das Salz mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das Kupfer zu Metall reducirt. — Es ist wahrscheinlich, daß man die Oxydulsalze des Kupfers am besten erhält, wenn man das Chlorür einer doppelten Zersetzung mit neutralen Silbersalzen unterwirft. Wenn man

versucht, sie durch Oxydul direct zusammen zu setzen, so erhält man Oxydsalze und metallisches Kupfer.

b) Kupferchlorid (salzsaures Kupferoxyd) wird erhalten, wenn Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es giebt eine grüne Auflösung, welche nach dem Abdampfen in kleinen, grünen Nadeln anschießt, die sich in Alkohol leicht auflösen lassen. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmelzen sie, verlieren ihr Krystallwasser, und geben eine gelbbraune, pulverförmige Masse, die in der Luft ihre Farbe und ihr Wasser wieder annimmt. Bei einer noch höheren Temperatur wird das Salz zersetzt, es entweicht Chlor, und es bleibt das Chlorür zurück. Wird das wasserfreie Salz dem Ammoniakgas ausgesetzt, so wird dieses, nach Faraday, sehr schnell davon absorbirt, und das Salz schwillt zur blauen, pulverförmigen Masse auf, die im Wasser auflöslich ist. Erhitzt schmilzt es und giebt das Ammoniak wieder ab. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes kann als eine sympathetische Tinte angewandt werden. Die trockene, unsichtbare Schrift nimmt bei dem Erwärmen eine gelbe Farbe an; aber die Farbe verschwindet darauf nicht gänzlich, weil bei dem Erhitzen eine kleine Portion Säure verjagt wird, und ein basisches Salz sich bildet. Man erhält auch diese sympathetische Tinte, wenn gleiche Theile Kupfervitriol und Salmiak im Wasser aufgelöst werden. Eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol, worin man ein wenig Baumwolle gelegt und nachher angezündet hat, brennt mit einer schönen, grünen Flamme. Dreifach basisches Kupferchlorid wird durch unvollständiges Fällen des Chlorids mit kaustischem Alkali erhalten. Es bildet ein grünes, schleimiges Pulver, welches, getrocknet und gelinde erhitzt, sein Krystallwasser verliert und eine leberbraune Farbe annimmt. Man hat es in Chili als Mineral krystallisirt gefunden. Es dient zur Malerfarbe, und wird dann auf die Art bereitet, daß zerschnittene Kupferbleche von Zeit zu Zeit entweder mit Chlorwasserstoffsäure, oder mit einer Auflösung von Salmiak benetzt werden, wobei das Kupfer durch die Einwirkung

der Flüssigkeit mit Chlor verbunden wird. Wenn es sich mit einer hinreichenden Quantität Farbe bedeckt hat, wird diese abgespült und getrocknet. Man pflegt es Braunschweiger Grün zu nennen, und es eignet sich vorzüglich zum Oelmalen für solche Sachen, die der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.

Jodkupfer. *a)* Das Jodür ist unbekannt. *b)* Das Jodid ist unauflöslich und bildet einen schmutzig-weißen Niederschlag. Es verbindet sich mit Kupferoxyd zu einem basischen, blasgrünen Salze.

Fluorkupfer. *a)* Kupferfluorür entsteht, wenn das Hydrat des Oxyduls mit Fluorwasserstoffsäure übergossen wird. Es wird augenblicklich roth, wie metallisches Kupfer, wird aber von der überschüssigen Säure aufgelöst. Damit es sich nicht oxydire, muß es schnell mit Spiritus abgewaschen, ausgepreßt und getrocknet werden. Bei dem Erhitzen schmilzt es und sieht schwarz aus, wird aber bei dem Erkalten zinnberroth. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, wird es zuerst gelb, deshalb weil sich Fluorid bildet, indem sich die Hälfte des Kupfers zu Oxydulhydrat oxydirt, dessen gelbe Farbe vorherrscht; wenn sich das Oxydulhydrat weiter zu Oxyd oxydirt, so entsteht basisches Fluorid, und die Masse wird grün. Das Fluorür wird von Fluorwasserstoffsäure mit schwarzer Farbe aufgelöst. Es wird von Wasser mit weißer Farbe niedergeschlagen, wird aber rosenroth, wenn es sich ansammelt.

b) Kupferfluorid ist hellblau und im Wasser schwer auflöslich. Wird kohlen saures Kupferoxyd zu Fluorwasserstoffsäure gesetzt, so löst sich das Oxyd mit Aufbrausen vollkommen auf. Setzt man noch mehr zu, so bildet sich ein schweres, niederfallendes Salzpulver. Die Flüssigkeit fährt fort, die Kohlensäure aus neu zugesetzten Portionen des kohlen sauren Salzes auszutreiben, und es bildet sich ein unauflösliches Salz, welches mit Hülfe von Wärme sogar basisch wird. Dampft man die saure, blaue Flüssigkeit ab, so erhält man eine unregelmäßige, blaue Salzkruste, die auch durch langsames Abdampfen

keine regelmäßigere Krystallform annimmt. Bei dem Abdampfen entweicht die freie Säure, die das Salz aufgelöst hielt. Das angeschossene Salz löst sich, mit einer geringeren Menge Wassers übergossen, ohne Zersetzung, aber langsam, auf; durch Verdünnung, oder durch Digestion wird es zersetzt, es bildet sich eine saure Auflösung, und ein basisches Salz bleibt unauflöst. Das krystallisirte Fluorid enthält Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu der Sauerstoffmenge, welche zur Verwandlung des Kupfers in Oxyd erforderlich ist, wie 2:1 verhält. Das basische Salz ist grün, pulverförmig und im Wasser unauflöslich. Das Kupfer ist darin zwischen Sauerstoff und Fluor gleich vertheilt, und es enthält eine Quantität Wassers, dessen Sauerstoff die Hälfte von dem des Kupferoxyds beträgt. Die Verhältnisse dieser beiden sind denen von Kobalt und Nickel völlig ähnlich.

Kaliumkuperfluorid schießt in körnigen, blaßgrünen, im Wasser leicht auflöselichen Krystallen an.

Aluminiumkuperfluorid schießt bei freiwilliger Abdampfung in blaß blaugrünen, prismatischen Krystallen an, die sich sehr langsam, aber vollkommen im Wasser auflösen. Ammoniak fällt daraus eine Verbindung von Kupferoxyd mit Thonerde, aus der Ammoniak das Kupferoxyd nicht auszuziehen vermag.

Borkuperfluorid (flußsaures Borkuperoxyd) wird erhalten, wenn Borfluorbaryum mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt, hierauf filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft wird. Das Salz schießt erst nach dem Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz an, indem es zu einer nadelförmig krystallisirten Masse von hellblauer Farbe erstarrt, die an der Luft schnell feucht wird.

Kieselfluorkuper. *a*) Kieselkuperfluorür (flußsaures Kieselkuperoxydul) ist ein kupferrothes, unauflöseliches Pulver, welches, dem Ansehen und dem Verhalten an der Luft nach, dem kieselreien Fluorür gleicht. *b*) Kieselkuperfluorid (flußsaures Kieselkuperoxyd) ist im Wasser leicht auflöselich und schießt bei dem Abdampfen in klaren, blauen Krystallen an, die entweder

Rhomboëder oder sechsseitige Prismen bilden. Sie verwittern an der Luft und werden hellblau. Das angeschossene Salz enthält Krystallwasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so viel beträgt, als zur Verwandlung des Kupfers in Oxyd erforderlich wäre, und in dem fatiscirten bleibt eine Quantität Wassers zurück, dessen Sauerstoff 5 Mal so viel beträgt.

Titankupferfluorid wird durch Vermischung der beiden Salze erhalten. Es bildet blaß blaugrüne, im Wasser leicht auflöslliche Nadeln, die sich bei dem Wiederauflösen theilweise zersetzen.

Cyankupfer. *a)* Kupfercyanür bildet sich, wenn das Oxydulhydrat mit Cyanwasserstoffsäure übergossen wird. Es ist weiß und löst sich ohne Farbe in kaustischem Ammoniak auf.

b) Kupfercyanid (blausaures Kupferoxyd) wird erhalten, wenn das Hydrat des Oxyds mit Cyanwasserstoffsäure übergossen wird. Auch kohlen-saures Kupferoxyd wird von der Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Die Verbindung ist ein fast hochgelbes Pulver, das unauflösllich im Wasser, aber auflösllich in Chlorwasserstoffsäure ist, woraus es wieder durch Wasser niedergeschlagen wird. Vermischt man salpetersaures Kupferoxyd mit Cyanammonium, so entsteht, unter Entwicklung von Cyangas, ein lebhaft gelbgrüner Niederschlag, der bei dem behutsamen Trocknen diese Farbe behält. Wird er im frisch gefällten Zustande mit Wasser gekocht, so wird er isabellgelb.

Kaliumkupfercyanid. Wird Kupfercyanid mit Cyankalium übergossen, so wird es, nach v. Ittner, davon aufgelöst zu einer hellgelben Flüssigkeit. Bei dem Abdampfen der gesättigten Auflösung, erhält man kleine, gelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle von einem bittern, metallischen Geschmack. Dieses Salz wird von den Alkalien weder zersetzt noch verändert, aber Säuren schlagen daraus das Cyankupfer nieder, und die Säure löst dieses nachher mit Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure auf, wenn sie überschüssig zugesetzt war. Schwefelwas-

serstoff schlägt nur schwierig Schwefelkupfer daraus nieder. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit Metallauflösungen gemischt wird, so wird das Kalium mit dem aufgelösten Metalle vertauscht, und so entstehen Doppelcyanüre, in welchen das Kupfer immer das eine Metall ist. Der Niederschlag mit Gold ist grün und wird nachher gelbgrün. Mit Silber ist der Niederschlag schwarzbraun. Salpetersäure zieht daraus das Kupfer aus, wodurch die Farbe heller wird, bis diese endlich weiß wird, und nur Silbercyanür zurückbleibt. Eisen wird aus den Oxydulsalzen mit grüngelber Farbe niedergeschlagen. Aus Oxydsalzen schlägt sich nur ein Gemenge von Eisenoxyd mit Cyankupfer nieder. Der Niederschlag mit Blei hat eine hellgrüne Farbe; Zink, Wismuth und Mangan werden mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Säuren zersetzen alle diese Niederschläge, lösen sie auf und entwickeln Cyanwasserstoffsäure; die Verbindung mit Eisen giebt Eisencyanür, welche in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Aus den Zinnsalzen (sowohl aus den Oxyd- als den Oxydulsalzen) wird nur ein Gemenge von Zinnoxid mit Cyankupfer niedergeschlagen. Das relative Verhältniß zwischen dem Kupfer und den anderen Metallen in diesen Doppelcyanüren ist noch nicht richtig ausgemittelt.

Cyaneisenkupfer (eisenhaltiges blausaures Kupferoxyd) wird, durch Cyaneisenkalium, als ein schönes, braunes Pulver niedergeschlagen, welches als Malerfarbe dienen kann. In Säuren löst es sich nicht auf, und nur zum Theil in Ammoniak; von kaustischem Kali wird es zersetzt. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält es eine weiße Farbe, die durch Verdünnung mit Wasser wieder braun wird. Cyaneisenkalium ist ein so empfindliches Reagens für Kupfersalze, daß man 1 Th. Kupfer, in 60,000 Th. einer Flüssigkeit aufgelöst, noch deutlich dadurch erkennen kann.

Schwefelcyankupfer. *a*) Kupfersulphocyanür (schwefelblausaures Kupferoxydul) bildet sich als eine unauflösliche Masse, wenn das Oxydulhydrat mit Schwefelcyanalkalium digerirt wird, während man eine andere Säure

Säure in kleinen Antheilen zusetzt, jedoch so, daß kein Ueberschuß davon hinzukommt. Die Verbindung ist weiß, unauflöslich im Wasser und in Säuren, selbst kochende Chlorwasserstoffsäure wirkt wenig darauf. Sie ist sehr brennbar. Kaustisches Alkali scheidet daraus wieder Oxydulhydrat ab.

b) Kupfersulphocyanid ist mit grüner Farbe im Wasser auflöslich. Es wird von einer großen Menge desoxydirender Materien zersetzt, welche das Sulphocyanür ausfällen, während sich dabei freie Schwefelcyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit bildet, z. B. von Kupfer-, Eisen- und Zinn-Oxydulsalzen, von schweflichter Säure und ihren Salzen.

C. Schwefelsalze von Kupfer.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß das Kupfer zwei Schwefelbasen habe, aber die niedrigere davon, das dem Oxydul proportionale Schwefelkupfer, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, und die Salze, welche wir kennen, gehören folglich der höheren, dem Kupferschwefel, an, welcher mit dem Oxyd proportional ist. Die Salze davon haben eine dunkelbraune Farbe, werden bei dem Trocknen schwarz, und sind meist im Wasser vollkommen unauflöslich.

Kohlenschwefliger Kupferschwefel bildet einen tief dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, der mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslich ist. Getrocknet ist er schwarz. In der Destillation giebt er zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel und hinterläßt Schwefelkupfer.

Wasserstoffcyanschwefliger Kupferschwefel fällt als ein dunkelgelbes Pulver nieder, welches sich ziemlich gut erhält. Wird es mit $+50^{\circ}$ warmen Wasser übergossen, so wird es zersetzt, die Base wird frei, und Schwefelcyanwasserstoffsäure löst sich im Wasser auf.

Arsenikschwefliger Kupferschwefel giebt einen

dunkelbraunen Niederschlag, der bei dem Trocknen schwarz wird. Diese Verbindung bildet sich oft bei Analysen, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas eine saure Flüssigkeit fällt, die Arsensäure und Kupferoxyd enthält. Ist die Arsensäure im Ueberschuß vorhanden, so fällt zuerst das arsenischweiflige Kupfersalz mit brauner, und der Arsenikschwefel mit gelber Farbe nieder.

Arsenichschwefliger Kupferschwefel giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, der bei dem Trocknen schwarzbraun wird. Bei dem Reiben backt er zusammen, wird grau und metallglänzend. Bei der Destillation giebt er zuerst Schwefel, und hierauf Arsenichschwefel, während eine aufgeblähte, graue, halb geschmolzene, metallglänzende Substanz zurückbleibt, die ein graues Metallpulver giebt. Es scheint arsenichschwefliges Schwefelkupfer zu sein. Ohne Zweifel gehören die im Mineralreich vorkommenden arsenikhaltigen Fahlerze zu dieser Art von Verbindungen. — Wird eine Auflösung von zweifach arsenichschwefligem Schwefelkalium mittelst noch feuchten Kupferoxydhydrats zersetzt, indem man so lange davon zusetzt, als es noch seine Farbe verändert, so erhält man einen Theil des neugebildeten Kupfersalzes mit einer pomeranzenrothen Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst, während ein anderer Theil unauflöslich bleibt. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der gewöhnlicher basisch arsenichschwefliger Kupferschwefel ist, der unauflöste Theil dagegen ist Drittel arsenichschwefliger Kupferschwefel.

Molybdänschwefliger Kupferschwefel bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, der bei dem Trocknen seine Farbe nicht verändert.

Molybdänüberschwefliger Kupferschwefel fällt dunkelroth nieder, wird aber heller, wenn er sich ansammelt.

XXV. Salze von Quecksilber.

Die auflöslichen Salze des Quecksilbers zeichnen sich durch einen eigenthümlichen, höchst unangenehmen Metallgeschmack aus. Das Quecksilber in denselben läßt sich immer mit Sicherheit erkennen, wenn man sie mit kohlen-saurem Natron oder Kali in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber in metallischer Gestalt sublimirt. Die Sauerstoff- und Haloïdsalze erkennt man auch daran, daß wenn man damit blankes Kupfer reibt, sich die Oberfläche desselben durch metallisches Quecksilber versilbert.

A. Sauerstoffsalze von Quecksilber.

Oxydulsalze.

Die Oxydulsalze unterscheiden sich dadurch von den Oxydsalzen, daß, wenn sie mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden, sich das Oxydul mit schwarzer Farbe ausscheidet.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn 1 Th. Quecksilber bis zur anfangenden Gasentwicklung mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Digestion in dem Augenblick unterbrochen wird, wenn sich das Quecksilber in ein weißes Pulver verwandelt hat. Hierbei muß man genau verhüten, daß sich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöht, weil sich dann zugleich eine Portion Oxydsalz bildet. Man spült die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Dieses Salz ist im Wasser schwer auflöslich, braucht zu seiner Auflösung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser, und schießt daraus in prismatischen Krystallen an. In verdünnter Schwefelsäure ist es auflöslich, und aus dieser Auflösung soll, nach Fourcroy, ein saures Salz krystallisiren. Aus einer

kochendheissen Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul schlagen kaustische Alkalien ein graues, basisches Oxydulsalz nieder. Setzt man einen Ueberschufs von Alkali zu, so erhält man reines Oxydul.

Schweflichtsaures Quecksilberoxydul scheint nicht existiren zu können. Schweflichte Säure muß mit dem Oxyde schwefelsaures Oxydul bilden, und eine größere, diesem Salze zugesetzte Menge schweflichter Säure reducirt das Oxydul zu Metall. Dasselbe geschieht, wenn man ein Quecksilberoxydulsalz mit unterschweflichtsaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelquecksilber gebildet wird. Auch wenn die Flüssigkeit nur ein 100,000 Th. von salpetersaurem Quecksilberoxydul enthält, so nimmt sie vom Schwefelquecksilber eine braune Farbe an, wenn das unterschweflichtsaure Salz zugesetzt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. *a)* Neutrales wird, nach Mitscherlich d. j., erhalten durch Auflösung von Quecksilber in kalter, überschüssiger Salpetersäure, oder durch Auflösung des folgenden, krystallisirten, basischen Salzes in Salpetersäure. Es schießt leicht in farblosen Krystallen an. In wenig Wasser löst es sich bei dem Erhitzen ohne Zersetzung auf, in viel Wasser dagegen zerfällt es in saures und in ein unauflösliches basisches Salz, was durch einen kleinen Zusatz von Säure verhindert wird. Es enthält 6,37 pC. Wasser, dessen Sauerstoff, nach Mitscherlich d. j., 2 Mal der des Oxyduls ist. *b)* Basisches wird durch Behandlung von viel Metall mit verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, wobei sich zuerst das neutrale Salz bildet, oder durch Erwärmung des Oxyduls mit der Auflösung des neutralen Salzes. Es krystallisirt leicht in großen, durchsichtigen Prismen. In wenig Wasser ist es bei dem Erwärmen ohne Zersetzung auflöslich, mit mehr zersetzt es sich. Es enthält 3,52 Procent Wasser, dessen Sauerstoff mit dem des Oxyduls gleich ist. Die Sauerstoffmenge des Oxyduls verhält sich zu der der Säure wie $1:3\frac{1}{3}$. Dieses Salz hat Mitscherlich d. j. aufgefunden. — Andere basische Verbindungen, die man durch Zusatz von Alkalien zur Auf-

lösung dieser beiden Salze oder durch Behandlung der Krystalle mit Wasser erhält, sind, nach Mitscherlich d. j., Gemenge von verschiedenen Sättigungsstufen mit einander und mit Oxydul. Mit Sicherheit kann auf diese Art keine bestimmte Verbindung erhalten werden. Bei Behandlung mit Wasser oder Alkalien entsteht zuerst ein weißer Niederschlag, der dann eine hellgraue, und zuletzt eine dunkelgraue Farbe annimmt. Bei überschüssig zugesetztem Alkali wird reines Oxydul abgeschieden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak (*Merc. solubilis Halmemanni*) erhält man durch Zusatz von Ammoniak zur Auflösung der vorigen Salze. Bei Zusatz von zu viel Ammoniak wird das schwarze Pulver gräulich weiß; untersucht man die überstehende Flüssigkeit, so findet man Oxyd darin, und bei Erwärmung des Niederschlags oder durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Die größere Verwandtschaft, welche das salpetersaure Ammoniak, worin salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak löslich ist, zu dieser Verbindung hat, bewirkt also, daß das Oxydul in Oxyd und Metall zerfällt. Aus diesem Grunde darf man nie concentrirtes Ammoniak zur Auflösung setzen, weil dann an einem Punkte der Flüssigkeit Ueberschuß von Ammoniak statt findet, und die oben angeführte Zersetzung an diesem Punkte eintritt. Will man sich daher diese Verbindung rein verschaffen, so darf man nur sehr verdünntes Ammoniak anwenden, und dieses zum Oxydulsalze nur unter beständigem Umrühren so lange hinzusetzen, als die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt. Dieses Doppelsalz besteht aus salpetersaurem Ammoniak und Quecksilberoxydul, indem die Sauerstoffmenge der darin enthaltenen 7,68 Proc. Salpetersäure sich zum Sauerstoff des Oxyduls verhält wie 5:3. Diese Bestimmungen sind von Mitscherlich d. j.

Salpetrichtersaures Quecksilberoxydul ist in seinem neutralen Zustande noch unbekannt. Es bildet sich durch lange fortgesetztes Kochen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuß von Quecksil-

ber, wobei die Flüssigkeit allmählich dunkelgelb wird. Man erhält diese Verbindung basisch, wenn man das salpetersaure Oxydulsalz gelinde erhitzt, oder wenn man über metallischem Quecksilber bei einer, mit Behutsamkeit angewandten Hitze das Oxydulsalz schmilzt. Das basische Salz ist ein citrongelbes, im Wasser wenig auflöslisches Pulver.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul wird als ein weißes, auch in überschüssiger Phosphorsäure unauflöslisches, krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Es wird in der Hitze zersetzt, und die Phosphorsäure bleibt, mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt, zurück.

Phosphorichtsaure Quecksilbersalze können nicht existiren, weil die phosphorichte Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zersetzt, sondern auch alle seine Salze, und das Quecksilber in metallischer Form abscheidet.

Chlorsaures Quecksilberoxydul erhält man durch Auflösung des Oxyduls in der Säure. Es bildet schwer auflöslische, krystallinische, hellgelbe Körner. Erhitzt wird es mit Verpuffung zersetzt, und giebt Sauerstoffgas und Quecksilberchlorid.

Jodsaures Quecksilberoxydul ist unauflösllich und weiß.

Kohlensaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das salpetersaure Oxydulsalz mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geschieht anfangs ohne Aufbrausen und hat eine weiße Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlensäure und wird grau. In kohlensäurehaltigem Wasser sowohl, als auch in einem Ueberschuß von kohlensaurem Alkali, läßt er sich auflösen.

Essigsäures Quecksilberoxydul wird am leichtesten erhalten durch Vermischung der heißen Auflösungen von salpetersaurem Oxydulsalz und essigsäurem Kali. Bei dem Erkalten schießt das Salz in feinen, leichten, glänzenden Schuppen an. Es ist in kaltem Wasser kaum auflösllich und mit heißem zersetzt es sich theilweise.

Oxalsaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, im Wasser beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt, oder selbst nur durch einen Schlag, mit einer kleinen Explosion zersetzt wird.

Oxalsaures Quecksilberoxydul - Kali wird durch Auflösung des Quecksilberoxyduls in dem sauren Kalisalze erhalten. Es schießt in schiefen Prismen an.

Borsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Oxydulsalze mit einer Boraxauflösung vermischt und das Gemenge abgedampft wird; das borsaure Salz schießt dann in kleinen, glänzenden Schuppen an. Von Salmiak wird es leicht aufgelöst. Borsäure allein schlägt nichts nieder, selbst nicht aus einer concentrirten Quecksilberauflösung in Salpetersäure.

Weinsaures Quecksilberoxydul läßt sich nur schwierig auflösen und krystallisirt in weißen, glänzenden Schuppen.

Brenzlichweinsaures Quecksilberoxydul bildet einen weißen Niederschlag.

Citronsaures Quecksilberoxydul ist ein schwer auflösliches, weißes Pulver, welches von Salpetersäure leicht aufgelöst und durch Glühen zersetzt wird.

Apfelsaures Quecksilberoxydul kennt man nicht.

Brenzlichapfelsaures Quecksilberoxydul ist ein weißer Niederschlag.

Brenzlichschleimsaures Quecksilberoxydul ist ebenfalls weiß und unauflöslich.

Benzoësaures Quecksilberoxydul ist ein weißes Pulver, welches sich nur schwer auflösen läßt. Es ist flüchtig und sublimirt sich in weißen, federartigen Krystallen.

Galläpfelsaures, bernsteinsaures und honigsteinsaures Quecksilberoxydul, sind alle farblos und unauflöslich.

Knallsaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn $1\frac{2}{3}$ Th. reines Quecksilber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht aufgelöst, und nach dem Erkalten der Auflösung 27 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht zugemischt werden, worauf man das Gemische auf der Sandkapelle bis zum anfangenden Kochen erhitzt und sogleich wieder vom Feuer nimmt, sobald sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt. Das Kochen fährt dann von selbst fort und nimmt zu, so daß die Flüssigkeit übersteigen will. Dieß verhindert man dadurch, daß man noch eine gleiche Menge Weingeist's abgewogen hat, und von demselben kleine Portionen nach einander zusetzt, wenn das Kochen zu heftig werden will. Sobald alle Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird das gebildete knallsaure Salz auf das Filtrum genommen. Es ist gelbgrau. Um es von beigemengtem metallischen Quecksilber zu reinigen, löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisirt es einige Mal um, wodurch es in kleinen, weißen, dendritischen Krystallen erhalten wird, welche Seidenglanz haben und sich zart anfühlen. Aus der sauren Mutterlauge und aus der bei dem Umkrystallisiren erhaltenen Mutterlauge erhält man durch Abdampfung noch mehr davon. Dieses Salz ist dadurch ausgezeichnet, daß es, bis zu $+186^{\circ}$ erhitzt, mit einer höchst gewaltsamen Explosion abbrennt, die auch durch einen starken Schlag bewirkt wird. Es explodirt durch den elektrischen Funken und durch Stahlfunken, so wie durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion wird kohlen-saures Gas und Stickgas, so wie auch, wenn es feucht ist, etwas Ammoniak entwickelt. Dieses Salz ist von Howard entdeckt und nach ihm lange Zeit Howards Knallquecksilber genannt worden. Howard versuchte, davon eine technische Anwendung für Schießgewehre statt des Schießpulvers zu machen, fand aber, daß die Explosion in einem so kurzen Zeit-Moment geschehe, daß die Kanone springt, ehe noch die Kugel in Bewegung gerieth. Man hat es nachher mit großem Vortheil als Percussionspulver statt des Gemenges von chlorsaurem Kali mit Kohle und Schwefel

anzuwenden angefangen, indem das feuchte Salz, mit etwas Benzoëtktur (welche es nach dem Trocknen zusammenhält) vermischt, in die bei dem chlorsauren Kali erwähnten Kupferhütchen getropft und getrocknet wird.

Knallsaures Quecksilberoxydul, mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden gekocht, wird zur Hälfte zersetzt und bildet Doppelsalze, indem das Alkali die ausgefallte Hälfte vom Oxydul ersetzt. Das Kalisalz, dessen Darstellung nicht immer glückt, schießt in gelben, sternförmigen Krystallen an, die bei dem Erhitzen detoniren. Wird das krystallisirte Salz wieder aufgelöst, so schießt es nicht mehr an, sondern die Flüssigkeit wird bei dem Erkalten milchig. Sehr oft erhält man, statt des krystallisirten Salzes, ein gelbes Pulver, das nicht explodirt. Das Ammoniaksalz wird erhalten, wenn knallsaures Quecksilberoxydul bei gelinder Wärme in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, worauf bei dem Erkalten ein gelbes, körniges, heftig explodirendes Salz erhalten wird. Wird das Gemische gekocht, so erhält man ein hellgelbes, nicht detonirendes Pulver.

Selensaures Quecksilberoxydul wird erhalten, sowohl wenn Selensäure in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eingetropft wird, als auch durch doppelte Zersetzung. Es bildet ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver. Bei dem Erhitzen schmilzt es und giebt eine braune Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer größeren Hitze geräth sie in's Kochen und destillirt in dunklen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernsteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchsichtig werden. Von kaustischem Kali wird es mit Hinterlassung von Oxydul zersetzt. Es wird von Chlorwasserstoffsäure zerlegt; es löst sich Quecksilberchlorid und Selensäure in der Flüssigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selen unauflöst zurück.

Arseniksaures Quecksilberoxydul ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Arsenichtsaaures Quecksilberoxydul verhält sich

eben so. Man erhält es, aufer durch Niederschlagen mit arsenichtsauen Salzen, auch wenn Quecksilber mit Arsensäure digerirt wird.

Chromsaures Quecksilberoxydul ist ein orangegelbes, im Wasser unauflösliches Pulver, dessen Farbe höher ausfällt, je nachdem es aus einer verdünnten Flüssigkeit niedergeschlagen wird. In Salpetersäure wird es aufgelöst, wobei es auf Kosten der Chromsäure zum Oxydsalze zersetzt wird; Alkalien schlagen also aus dieser Auflösung zuerst chromsaures Quecksilberoxydul, und dann grünes Chromoxydul nieder. Es wird im Glühen zersetzt und giebt grünes Chromoxydul.

Molybdänsaures Quecksilberoxydul ist ein schwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es zersetzt, aber Kupfer stellt das Quecksilber daraus nicht wieder her.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze unterscheiden sich von den Oxydulsalzen durch die größere Verwandtschaft, welche zwischen den meisten Säuren und dem Oxyd, als zwischen diesem und dem Oxydul statt findet, weshalb auch letzteres von ersterem niedergeschlagen wird. Die Oxydsalze des Quecksilbers haben einen höchst unangenehmen, metallischen Geschmack. Sie werden von den kaustischen Alkalien zersetzt, wobei sie eine citrongelbe Farbe annehmen, und von kohlen-sauren Alkalien zerlegt, werden sie rostfarbig. Von Cyaneisenkalium werden sie nicht niedergeschlagen; ein geringer Zusatz von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in ihrer Auflösung zuerst einen weißen Niederschlag oder einen dunkelen, der bald weiß wird und ein Oxydulsalz ist; und nachher, wenn mehr Schwefelwasserstoffgas zukommt, wird auch das Oxydulsalz zu Schwefelquecksilber reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn gleiche Theile Quecksilber und Schwefelsäure, oder

am besten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zusammen gekocht werden, bis alles zur trockenen Salzmasse verwandelt ist. Man bekommt ein weißes, krystallinisches Salz, welches das neutrale Oxydsalz ist, und welches, so wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht existiren kann. Mit Wasser übergossen, wird es in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unauflöst bleibt, zerlegt. Das im Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers in weißen, nadel förmigen Krystallen erhalten werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugießt. Das neutrale Salz widersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines, Drittel schwefelsaures Salz von einer schönen, citrongelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals *Turpethum minerale*, wegen der Aehnlichkeit, die man in seinen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, *Convolvulus turpethum*, zu finden glaubte. Das basische Salz ist im Wasser nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, daß es in 2000 Th. kaltem und in 600 Th. kochendem Wasser aufgelöst wird. Nach Sefströms Versuchen wird das Quecksilberoxyd von concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst, so daß nach dem Kochen der Mischung ein großer Theil unauflöst bleibt. In verdünnter Säure wird es allmählich in basisches Salz verwandelt.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak giebt ein im Wasser schwer auflösliches Salz, welches von überschüssigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am besten, wenn das Quecksilbersalz mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt wird. Behandelt man das schwefelsaure Oxydsalz mit kaustischem Ammoniak, so soll dieses davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Ursache zu vermuthen, daß man sich, als diese Erfahrung gemacht wurde, eines oxydulhaltigen Salzes be-

dient hat; denn wir haben gesehen, daß kaustisches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzersetzt davon ausgejagt wird.

Schweflichtsaures und unterschweflichtsaures Quecksilberoxyd. Das Verhalten der schweflichten Säure zum Quecksilberoxyd ist nicht untersucht. Aus ihrer Verbindung müßte ein neutrales, schwefelsaures Oxydulsalz entstehen. Herschel hat versucht, eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit unterschweflichtsaurem Kali niederzuschlagen, wodurch ein schmutzig-hellgelber Niederschlag entstand, den er als ein Gemenge von Quecksilberchlorür mit Schwefel und unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd ansieht, wobei freie Schwefelsäure in der Auflösung entstehen würde. Dieses bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn Quecksilber mit überschüssiger, kochender Salpetersäure so lange behandelt wird, bis ein Tropfen davon in Chlorwasserstoffsäure haltendem Wasser nichts niederschlägt, oder auch, wenn das Oxyd in der Säure aufgelöst wird. Die saure concentrirte Auflösung dieses Salzes wird vom Wasser zersetzt, indem sich ein basisches Salz niederschlägt. Nach Mitscherlich d. j. existirt kein neutrales salpetersaures Oxydsalz in fester Form. Wird das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst, oder salpetersaures Oxydul oder metallisches Quecksilber mit Salpetersäure gekocht, so schießt, nach Mitscherlich, aus der Auflösung, nachdem sie stark concentrirt worden ist, ein basisches Salz an, das 6,18 Procent Wasser enthält, dessen Sauerstoff dem im Oxyde gleich ist, und worin der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie $1:2\frac{1}{2}$ verhält.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zu der Auflösung des vorigen Salzes. Es fällt ein weißes, im Wasser unauflösliches Pulver nieder. Es besteht, nach Mitscher-

lich d. j., aus salpetersaurem Ammoniak mit Quecksilberoxyd, indem die Sauerstoffmenge der darin enthaltenen 13,39 Procent Salpetersäure sich zum Sauerstoff im Oxyde wie 5:3 verhält. — Bringt man, nach Mitscherlich d. j., diese Verbindung in eine Auflösung von salpetersaurem Ammoniak, und setzt Ammoniak im Ueberschuß zu, so löst sich das weiße Pulver vollkommen auf, und man erhält nach einiger Zeit, unter Verdunstung des Ammoniaks, Krystalle von gelblicher Farbe. Alkalien und Säuren, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, wirken nur sehr wenig auf die Krystalle, letztere dagegen, so wie die alkalischen Schwefelmetalle, zersetzen sie leicht indem erstere die Salpetersäure und das Ammoniak, und letztere das Oxyd zersetzen. Die Krystalle bestehen aus salpetersaurem Ammoniak mit Quecksilberoxyd, worin der Sauerstoff der darin enthaltenen 18,62 Procent Salpetersäure sich zum Sauerstoff des Oxyds wie $2\frac{1}{2}:1$ verhält. — Aehnlich dieser Verbindung zeigt sich, nach Mitscherlich d. j., der weiter unten beschriebene, sogenannte *Merc. praecipitatus albus*. Er wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zur Quecksilberchlorid-Auflösung, oder durch Fällung des sogenannten Alembrothsalzes durch kohlensaure Alkalien. Das weiße, im Wasser unlösliche Pulver besteht aus Salmiak und Quecksilberoxyd, indem die darin enthaltene Quantität Chlor nur zur Hälfte hinreicht, um mit dem Quecksilber neutrales Chlorid zu bilden.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd ist weiß und unauflöslich, aber es wird in einem Ueberschuß von Phosphorsäure aufgelöst.

Chlorsaures Quecksilberoxyd erhält man durch Auflösung des Oxyds in Chlorsäure. Es ist im Wasser auflöslicher, als das Chlorid, und kann durch vorsichtiges Abdampfen größtentheils davon befreit werden. Es schießt in nadelförmigen Krystallen an, und wird von 4 Th. kalten Wassers aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerstoffgas und Chlor.

Jodsaures Quecksilberoxyd ist im Wasser auflöslich.

Kohlensaures Quecksilberoxyd fällt als ein blaßrothes Pulver nieder.

Oxalsaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn essigsaures Quecksilberoxyd mit Oxalsäure, oder mit einem oxalsauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung.

Borsaures Quecksilberoxyd ist bis jetzt noch unbekannt.

Essigsaures Quecksilberoxyd wird, nach Stro-meyer, erhalten, wenn das Oxyd bei sehr gelinder Digestion in concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die Auflösung darauf der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Es schießt dann in vierseitigen Tafeln an, die theils durchsichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchscheinend sind. Das Salz wird an der Luft nicht feucht, aber in offenen Gefäßen verliert es sehr bald einen Theil seiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, wobei es in ein basisches Oxydsalz verwandelt wird. 1 Theil krystallisirtes Salz wird von $2\frac{3}{4}$ Theilen kaltem Wasser aufgelöst. Kochendes Wasser löst es in noch größerer Menge auf, aber ein Theil der Säure verfliegt und läßt das basische Salz zurück. Dieses geschieht jedoch nicht, wenn das Wasser vorher mit etwas Essigsäure gemischt wird. Das Salz wird durch Kochen noch auf eine andere Weise zersetzt, das Oxyd wird von der Essigsäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflösung schlägt mit Chlorwasserstoffsäure Quecksilberchlorür nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und ist dabei einer gleichen Zersetzung wie im Wasser unterworfen. 100 Th. Alkohol lösen nur $5\frac{2}{3}$ Th. des Oxydsalzes auf.

Weinsaures Quecksilberoxyd wird als ein weißes Krystallpulver niedergeschlagen, wenn Weinsäure in das essigsaure Oxydsalz eingetropft wird, wobei der ganze

Gehalt von Oxyd aus der Essigsäure völlig gefällt werden kann.

Citronsaures Quecksilberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver.

Apfelsaures Quecksilberoxyd bildet ein gummiähnliches Salz, das von Wasser zersetzt wird, indem die Flüssigkeit sauer wird und ein basisches Salz unauflöst bleibt.

Benzoësaures Quecksilberoxyd ist im Wasser auflöslich und setzt sich bei dem Abdampfen pulverförmig ab. Bei gelinder Hitze sublimirt es sich in federartigen Krystallen. Sowohl in Alkohol als im Wasser ist es schwer auflöslich.

Galläpfelsaures Quecksilberoxyd. Galläpfelsäure und Galläpfelinfusion schlagen aus dem essigsauren Quecksilberoxyd ein rothgelbes, und zuletzt ein rostfarbiges, flockiges Pulver nieder.

Ameisensaures Quecksilberoxyd schießt in nadelförmigen Krystallen an.

Bernsteinsaures Quecksilberoxyd ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz.

Selensaures Quecksilberoxyd. *a)* Neutrales ist ein weißes, im Wasser schwer auflösliches Pulver. *b)* Das zweifach selensaure Salz erhält man, wenn Selensäure so lange mit Quecksilberoxyd gesättigt wird, bis ein neutrales Salz sich niederzuschlagen anfängt. Nach dem Abdampfen schießt es in großen, gestreiften, prismatischen Krystallen an. Die Krystalle enthalten viel Wasser. Sie sind etwas in Alkohol auflöslich. Das Quecksilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen einen sehr geringen Theil daraus nieder. Durch kaustische Alkalien wird mehr niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit behält, auch mit einem Ueberschuß von Alkali, ihren metallischen Geschmack, und giebt metallisches Quecksilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schweflichte Säure schlägt daraus ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Selen nieder. Dieses Salz schmilzt leicht in seinem

Krystallwasser, und wenn dieses verdampft, trocknet es zur krystallinischen Salzmasse ein, die, ohne weiter zu schmelzen, unverändert sublimirt wird.

Arseniksaures Quecksilberoxyd schlägt sich als ein gelbes, in einem Ueberschuß von Säure auflösliches Salz nieder.

Arsenichtsaires Quecksilberoxyd ist ein weißer Niederschlag, der sich mit brauner Farbe in arseniksaurem Kali auflöst.

Chromsaires Quecksilberoxyd ist, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil im Wasser auflöslich. Aus sauren Auflösungen wird es von Alkalien als ein schweres, dunkelviolettes Krystallpulver niedergeschlagen. Von überschüssigem Alkali wird es zersetzt und giebt rothes Oxyd. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefäßen sublimirt sich ein Theil davon in kleinen, purpurfarbigen Nadeln.

Antimonsaires Quecksilberoxyd, welches durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege bereitet ist, bildet einen orangegelben Niederschlag. Man erhält es auf trockenem Wege, wenn 1 Th. Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd vermischt und in einer gläsernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt sich dann auf Kosten des Oxyds unter Feuererscheinung; es destillirt Quecksilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivengrüne Masse zurück, die, ohne zersetzt zu werden, schwach geglüht werden kann. Diese Verbindung befindet sich dann, wie geglühte antimonsaure Salze, in einer Art von chemischer Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem nassen Wege angegriffen. Von kochender Chlorwasserstoffsäure wird sie in kleiner Quantität aufgelöst, und Ammoniak scheidet daraus einen hellgrünen Niederschlag wieder ab. Wird dieser bis zum vollen Glühen erhitzt, so zersetzt er sich; es geht zuerst Quecksilber und Sauerstoffgas über, und Antimonsäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerstoffgas giebt und antimonichte Säure zurückläßt.

Tel-

Tellursaures Quecksilberoxyd ist ein weißer, unauflöslicher Niederschlag.

B. Haloïdsalze von Quecksilber.

Chlorquecksilber. a) Quecksilberchlorür (Salzsaures Quecksilberoxydul) ist ein in der Arzneikunst sehr merkwürdiges Präparat, und wurde vormals von den Pharmaceuten *Mercurius dulcis* genannt, wenn es durch Fällung bereitet war, und *Calomel*, wenn es durch Sublimation dargestellt wurde. Man kann dieses Salz nach zwei verschiedenen Methoden fabrikmäßig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Die am wenigsten kostspielige Art ist folgende: Man digerirt $1\frac{1}{2}$ reines Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gewicht so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Quecksilbers nicht mehr abzunehmen scheint, läßt man die Digestion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflösung von 1 Th. Kochsalz in 32 Th. destillirtem Wasser bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und wozu man eine Portion Chlorwasserstoffsäure gemischt hat. Die Auflösungen werden nun zusammengegossen, wobei die Salze die Basen wechseln, und man erhält Quecksilberchlorür, welches als ein weißes Pulver niedergeschlagen, und mit der überstehenden Flüssigkeit eine Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Wasser auf's Genaueste auslaugt. Umstände, die ein Mißlingen dieser Operation verursachen können, sind: 1) Daß man weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, wodurch man salpetersaures Quecksilberoxyd erhält, welches mit dem Chlor ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, daß das Quecksilberchlorid in der Auflösung zurückbleibt, aber der Niederschlag ist jedoch, nachdem man ihn gewaschen hat, ein

Präparat von gehöriger Beschaffenheit, wenn die Auflösung hinreichend sauer gewesen ist; 2) daß, wenn die beiden Auflösungen im Augenblick der Vermischung völlig neutral waren, ein basisches, salpetersaures Quecksilbersalz durch die Verdünnung der Flüssigkeit niedergeschlagen wird, welches durch das sorgfältigste Waschen nicht weggenommen werden kann, und welches immer sehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieses Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, besonders, wenn die Quecksilberauflösung Oxyd enthielt. Um diesem zuvorzukommen, macht man die eine von diesen beiden Auflösungen hinreichend sauer und mischt sie, noch heiß, zusammen. Es kann dabei gleichgültig sein, ob man, nach dem von Sefström gemachten Vorschlage, zur Quecksilberauflösung Salpetersäure gießt, oder, nach Chenevix's Angabe, Chlorwasserstoffsäure zum Kochsalz gießt; denn keine dieser Säuren hat auf das Chlorür eine auflösende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieses Salzes ist die durch Sublimation von 4 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Th. Quecksilber, die zuvor aufs Genaueste durch Zusammenreiben mit einander vermischt waren. Um dabei das Stauben zu verhüten, setzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemischte Masse wird in einen gläsernen Kolben gelegt und bei einem allmählich vermehrten Feuer sublimirt, wobei das Quecksilber sich mit dem Chlorid zu Chlorür verbindet. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz so zu bereiten, daß 31 Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd äußerst genau mit $20\frac{1}{3}$ Th. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochsalz gemischt und sublimirt werden. Diese Bereitungsart erspart die Mühe, zuerst Quecksilberchlorid zu bereiten. Man erhält eine sublimirte, krystallinische Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glase am nächsten liegt, trennt, und welches theils aus Quecksilber, theils aus noch unzersetztem Chlorid besteht. Die erhaltene, krystallisirte Salzrinde ist jedoch nicht von Chlorid so vollkommen frei, daß sie ohne weitere Vorsicht als Arzneimittel angewandt

werden könnte. Aeltere Chemiker schreiben vor, dieselbe mehrere Mal auf's Neue zu sublimiren, und dann eigentlich wurde sie Calomel oder *Panacea mercurialis* genannt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß sich im reinsten Chlorür bei jeder neuen Sublimation eine Portion Chlorid bildet. Statt dieser wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und schlämmt sie, wobei das Chlorid, welches sie hätte enthalten können, vom Wasser aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeschlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäß mit warmen Wasser zu führen, wo sie dann von den Wasserdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condensirt werden, und wo das mitfolgende Chlorid im Wasser aufgelöst zurückbleibt; und gewiß ist diese Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirksamkeit dieses Arzneimittels sehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, daß das in den Apotheken aufbewahrte Chlorür mit Chlorid verunreinigt sei, daß wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kaustisches Kali zugießt, aus dem aufgelösten Chlorid Oxyhydrat mit gelber Farbe niedergeschlagen wird. Enthält es dagegen ein basisches, salpetersaures Salz, so findet man dieses, wenn man es bei gelinder Wärme mit Wasser digerirt, welches mit etwas Salpetersäure versetzt ist, und dieses mit einem Alkali mischt, wodurch dann das aufgelöste, basische Salz niedergeschlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einer kleinen, an einem Ende zugeblasenen Glasröhre, erhitzt wird, wobei sich Stickstoffoxydgas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird. Das Quecksilberchlorür, welches durch Sublimation krystallinische Form angenommen hat, bildet 4seitige Prismen mit 4seitigen Endspitzen. Es wird vom Sonnenlicht geschwärzt, und wenn es im Finstern gestoßen oder zerbrochen wird, leuchtet es, wie wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieses Salz ist im Wasser so unauflöslich, daß, nach Pfaff's Versuchen, ein Gran Chlor-

wasserstoffsäure, mit 250,000 Gran Wasser verdünnt, ganz deutlich Quecksilberchlorür absetzt, wenn es mit dem salpetersauren Oxydulsalze vermischt wird. Wenn man dieses Salz dem Ammoniakgase aussetzt, so absorbirt es eine geringe Quantität davon und wird schwarz. Durch Zusatz von ein wenig kaustischem Alkali soll es, nach Stromeyer, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach Donovan, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30 Mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Davy sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Producte als Gemenge von Oxydul mit unzersetztem Chlorür an. Donovan führt an, daß, wenn man auf feingeriebenen Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen läßt, derselbe eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, daß sich basisches Quecksilberchlorid bildet und eine Portion Quecksilber in metallischer Form wieder hergestellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure lange gekocht wird, so wird das Chlorür in Chlorid zersetzt, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt wird.

b) Quecksilberchlorid (salzsaures Quecksilberoxyd), gewöhnlich Sublimat, *mercurius sublimatus corrosivus* oder *Hydrargyrum corrosivum album* genannt, kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Die sicherste und am wenigsten kostspielige Bereitungsart ist die, daß gleiche Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kochsalz in einem Mörser sehr genau vermischt werden, und das Gemenge in einen gläsernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am besten in eine weithalsige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählich vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Man erhält im Halse der Retorte ein krystallisirtes, farbloses Sublimat, welches das Quecksilberchlorid ist, und es bleibt schwefelsaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefströms Angabe erhält man auch dieses Salz sehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure,

so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Chlorwasserstoffsäure, wie die zum Niederschlagen angewandte, zusetzt, und das Gemenge in's Kochen kommen läßt. Der Niederschlag löst sich allmählich wieder auf, und die Auflösung läßt man erkalten, wobei das Chlorid in schönen Krystallen anschießt. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge des schwefelsauren Salzes mit Kochsalz, mit Alkohol digerirt wird, welcher Quecksilberchlorid auflöst. Diese letztere Operation ist jedoch in der Hinsicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überschüssig zugesetzte Kochsalz zugleich mit auflöst, und der Alkohol bei dem Abdestilliren der Auflösung verloren gehen muß. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz ist krystallinisch und bildet entweder nadelförmige, oder plattgedrückte, vierseitige Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in's Kochen und verflüchtigt sich. Es löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers, und in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten und $1\frac{1}{8}$ Th. kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, scharfen Geruch an. Dieses Salz wird nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es leichter, als von Wasser aufgelöst, aber es schießt bei dem Erkalten, oder durch Abdampfen, wieder daraus an. Von Chlorwasserstoffsäure wird es auch leichter, als von Wasser aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheißer concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran Quecksilberchlorid auf und erstarrt bei dem Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer so gelinden Wärme, als die der Hand, wird sie wieder flüssig. Der Luft ausgesetzt, verwittert sie, verliert den Ueberschuß von Säure und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Sie wird auch durch die Destillation zersetzt. Diese Verbindung scheint also

ein saures Salz zu sein, verdient jedoch noch eine nähere Untersuchung. Quecksilberchlorid absorbiert das Ammoniakgas nicht, wenn es diesem Gase ausgesetzt wird. Seine Auflösungen der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, setzen nach einiger Zeit Chlorür ab, und die Auflösung wird sauer. Es wird von brennbaren Körpern langsam zersetzt, wobei das Chlorid zu Chlorür reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn es vom Sonnenlicht getroffen wird. So z. B. muß man Auflösungen von Quecksilberchlorid, die zugleich Gummi, Extrakt, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas ähnliches enthalten, an keinem, den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen. Man bedient sich des Quecksilberchlorids in der Arzneikunde, aber es ist zugleich ein so heftiges Gift, daß es der arsenichten Säure wenig nachsteht. Man hat gegen die dadurch verursachten Vergiftungen Hepar anzuwenden versucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte später, daß das Eiweiß ein so vortreffliches Gegengift ist, daß die giftigen Wirkungen des Chlorids dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Person hatte aus Versehen eine zu große Dose von Quecksilberchlorid eingenommen, wovon sich die giftigen Wirkungen schon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenschaft des Eiweißes, das Chlorid aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlaßte ihn, diesen Stoff, welcher zufälligerweise leicht anzuschaffen war, zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt; Taddei will sogar auch den Kleber als wirksam befunden haben. Uebergießt man animalische Stoffe mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusammen, werden fester, nehmen eine weiße Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bedient sich des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine

Auflösung von Sublimat in starkem Brantwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren. Basisches Quecksilberchlorid wird erhalten, wenn Chlor durch mit Wasser vermischtes Quecksilberoxyd geleitet wird. Das Oxyd erhält nach und nach ein glänzendes, krystallinisches Ansehen, eine schwarzbraune Farbe, und wird dem Bleisuperoxyd ähnlich. Man kann es auch erhalten, wenn Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd gekocht wird. Wird die Auflösung von Quecksilberchlorid mit chloricht-saurer Kalkerde vermischt, so entsteht ein dicker, rothbrauner Niederschlag, der sich bei dem Kochen der Flüssigkeit zu einem höchst zarten, krystallinischen, glänzenden, dunkelbraunen Pulver ansammelt, welches dieselbe basische Verbindung ist. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, es sublimirt sich neutrales Chlorid, und es bleibt rothes Oxyd übrig. Seine Aehnlichkeit im Ansehen mit mehreren der Superoxyde, hatte anfangs die Meinung veranlaßt, daß es ein Superoxyd sei.

Ammonium-Quecksilberchlorid. Quecksilberchlorid mit Chlorammonium bildet ein Doppelsalz, welches im Wasser leicht auflöslich ist, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht ähnlich sind. Es wurde vormals Alembrothsaltz genannt. Schlägt man ein Gemenge dieser beiden Salze mit einem Alkali, am besten mit Ammoniak, nieder, so wird ein weißes, unauflösliches, basisches Salz, das aus Quecksilberchlorid und Ammoniak besteht, niedergeschlagen, welches unter den Namen: *Mercurius cosmeticus*, *Mercur. praecipitatus albus*, in den Apotheken vorzukommen pflegt. Das basische Doppelsalz ist so zusammengesetzt, daß das Ammoniak mit dem Chlor (und hinlänglichem Wasserstoff) Chlorammonium bilden würde. Von kaustischem Kali oder Natron wird es zersetzt, wobei das Ammoniak entweicht und Oxyd zurückbleibt; aber von kaustischem Ammoniak wird es nicht angegriffen.

Jodquecksilber. a) Quecksilberjodür wird durch ähnliche Methoden, wie das Chlorür, dargestellt; am sichersten erhält man es aber auf nassem Wege. Es ist

ein grünelbes Pulver, welches durch Erwärmung roth wird. Im Sonnenlichte wird es dunkler. Bei dem schnellen Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich unverändert; bei dem langsamen Erhitzen giebt es Jodid und Quecksilber. Es ist etwas in Jodkalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul auflöslich.

b) Quecksilberjodid schlägt sich als ein scharlachrothes Pulver nieder, wenn man z. B. aufgelöstes Jodkalium mit einem Quecksilberoxydsalze vermischt; es schmilzt leicht und wird gelb; es sublimirt sich in rhomboidalen Blättchen, die anfangs gelb sind, bei dem Erkalten aber roth werden. Es wird sowohl von Säuren als von Alkohol, zumal in der Wärme, aufgelöst, und schießt daraus bei dem Erkalten an. Es ist auflöslich in auflöslichen Quecksilbersalzen, in Jodkalium und in kautischem Kali, aus welchem letzteren es durch Schwefelsäure gefällt wird.

Fluorquecksilber. a) Quecksilberfluorür (flußsaures Quecksilberoxydul) konnte noch nicht mit Zuverlässigkeit hervorgebracht werden. Wird Calomel mit Fluornatrium vermischt und in einem Glaskolben erhitzt, so erhält man ein weißes Sublimat, welches sowohl Chlor als Fluor enthält. Fluorwasserstoffsäure trübt nicht salpetersaures Quecksilberoxydul, bei dem Abdampfen entweicht die Wasserstoffsäure und das salpetersaure Salz schießt unverändert an.

b) Quecksilberfluorid bildet sich, wenn man Quecksilberoxyd oder dessen Hydrat mit Fluorwasserstoffsäure übergießt, wovon es in ein hell orangegelbes Pulver verwandelt wird, welches, bei Zusatz von mehr Wasser, sich auflöst, und durch Abdampfung der Auflösung in dunkelgelben prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Das krystallisirte Salz wird von Wasser in eine saure Auflösung und in ein schön gelbes basisches Salz verwandelt, welches dem basischen schwefelsauren ähnlich ist. Die Auflösung giebt wiederum dieselben Krystalle, wenn die freie Säure bei dem Abdampfen entweicht. In Platingefäßen kann das Salz in kleinen, hellgelben Kry-

stallen sublimirt werden, das Platin aber wird davon angegriffen, und es bildet sich eine braune Masse, die von Chlorwasserstoffsäure mit brauner Farbe aufgelöst wird, und mit kaustischem Ammoniak einen braunen Niederschlag giebt. Dieser raucht bei dem Glühen weg, mit Hinterlassung von etwas Platin; er scheint ein Doppelsalz zu sein. Wird das Quecksilbersalz in Glas sublimirt, so erhält man Quecksilber und Fluorkieselgas.

Ammonium-Quecksilberfluorid ist ein weißes, pulverförmiges, unauflösliches Doppelsalz.

Kieselfluorquecksilber. *a*) Kieselquecksilberfluorür (flusssaures Kieselquecksilberoxydul) erhält man, wenn das frisch bereitete, noch nasse Oxydul mit Kieselfluorwasserstoffsäure digerirt wird, wobei sich die Farbe des Oxyduls in eine blafsstrohgelbe verwandelt. Ein Theil des Salzes löst sich in der freien Säure auf und läßt sich durch Abdampfen in kleinen Krystallen erhalten. Es ist, auch ohne Ueberschufs von Säure, etwas im Wasser auflöslich. Die Auflösung hat einen schwachen Metallgeschmack und wird stark von Chlorwasserstoffsäure gefällt.

b) Kieselquecksilberfluorid ist nur in einem Ueberschufs von Säure auflöslich. Bei dem Abdampfen schießt es in kleinen, nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen an. Es wird von Wasser zersetzt, das ein saures Salz aufnimmt und ein basisches in Gestalt eines gelben Pulvers abscheidet. Die saure Auflösung bildet nach freiwilligem Abdampfen einen Syrup, der erst nach Abdampfung in der Wärme anschießt. Bei der Destillation entweicht Fluorkieselgas, und darauf wird das Glas von dem zurückbleibenden Fluorid zersetzt. Das gelbe basische, durch Wasser erhaltene Salz, wird von Ammoniak schwarz, wird aber bei Zusatz von Wasser wieder hell.

Cyanquecksilber. Man kennt nur das Cyanid. Wird das Oxydul mit Cyanwasserstoffsäure übergossen, so entsteht Cyanid, und es scheidet sich Quecksilber metallisch ab. Man erhält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau kocht man mit 1 Th.

Quecksilberoxyd und 8 Th. Wasser, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt, und darauf zur Krystallisation abgedampft. Bei dieser Gelegenheit vertauschen das Quecksilber und das Eisen unter einander das Cyan und den Sauerstoff, indem sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxyds oxydirt, und diesem sein Cyan abgiebt. Die filtrirte Auflösung, welche das Cyanquecksilber enthält, ist jedoch nicht ganz eisenfrei. Man muß sie mit etwas Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dann filtrirt man die Flüssigkeit und mischt sie, zu völliger Sättigung, mit Cyanwasserstoffsäure. Diese Cyanwasserstoffsäure kann man so bereiten (es ist bekannt, daß die Säure nicht lange aufbewahrt werden kann), daß man die Hälfte der Auflösung abnimmt, Schwefelwasserstoffgas dadurch streichen läßt, so lange noch ein Niederschlag von Schwefelquecksilber entsteht, und darauf die filtrirte Flüssigkeit, die jetzt Cyanwasserstoffsäure und ein wenig überschüssigen Schwefelwasserstoff enthält, zur anderen Hälfte gießt, filtrirt und zur Krystallisation abdampft, wo das Salz dann in weißen, undurchsichtigen, 4seitigen Prismen anschießt. Vom Alkohol wird es wenig aufgelöst, aber im Wasser ist es leicht auflöslich, weit mehr in kochendheißem, als in kaltem. Es hat vollkommen den Geschmack eines Quecksilberoxydsalzes, und äußert, innerlich genommen, dieselben giftigen Wirkungen. Füllt man eine Glocke über Quecksilber mit cyanwasserstoffsaurem Gas, welches man vorher, um allzu heftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und bringt nachher etwas Quecksilberoxyd hinein, so verbindet sich das Quecksilber sogleich mit dem Cyan, und es bildet sich vom Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Säure Wasser, welches Wasser von der Hitze, welche durch die Verbindung entsteht, verflüchtigt und auf der gläsernen Glocke in Tropfen condensirt wird. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu Cyan ist so stark, daß sein Oxyd alle Cyanmetalle, sogar Cyankalium zerlegt, und das Kali in den freien und kaustischen Zustand versetzt.

Diese Verbindung wird von keinen anderen Säuren, als der Chlorwasserstoffsäure, der Jodwasserstoffsäure und der Schwefelwasserstoffsäure zerlegt. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne zersetzt zu werden. Uebergießt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer kleisterähnlichen Masse an, die einen schwachen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure hat, und wenn sie erhitzt wird, schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet; das Cyan wird dabei auf Kosten der Säure zersetzt, und es entsteht Ammoniak, schweflichtsaures Gas und kohlen-saures Gas. Wird die kleisterartige Masse mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, so löst sich ein kleiner Theil davon in der Schwefelsäure auf; mischt man darauf diese Säure mit etwas Wasser, so trübt sie sich, und wenn man mehr davon zugießt, wird sie wieder klar. Die Erklärung hiervon ist die, daß sich das Cyanquecksilber mit der Schwefelsäure zu einem Salze verbindet, welches in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist, aber durch Verdünnung wieder abgeschieden wird. Von mehr Wasser wird diese Verbindung zersetzt, und das Cyanquecksilber löst sich im Wasser auf. Wird das Cyanquecksilber mit Quecksilberoxyd digerirt, so löst es viel davon auf, und es entsteht ein basisches Cyanquecksilber. Im Wasser löst es sich leichter auf, als das Cyanquecksilber, krystallisirt schwieriger und bildet kleine, nadelförmige Krystalle. In der Destillation giebt es Cyanwasserstoffsäure, Wasser, Cyanammonium und kohlen-saures Gas.

Cyanquecksilberkalium wird erhalten durch Auflösung von Cyanquecksilber in Cyankalium und Abdampfung. Das Salz schießt in weißen, durchsichtigen, octädrischen Krystallen an. Bei dem Erhitzen decrepitirt es stark, schmilzt zu einem braunen Liquidum, und liefert Cyangas und metallisches Quecksilber.

Cyanquecksilber mit chromsaurem Kali. Beide Salze verbinden sich bei dem Abdampfen ihrer Auflösung zu einem Doppelsalz, welches in länglichen, blättrigen, in der Luft unveränderlichen gelben Krystallen anschießt. Es ist im Wasser leicht auflöslich. Erhitzt, ent-

zündet es sich und brennt. Stärkere Säuren entwickeln daraus Cyanwasserstoffsäure. Es wird nicht von Alkalien, wohl aber von Erd- und Metall-Salzen zersetzt, welche daraus chromsaure Verbindungen niederschlagen. Ausser dem chromsauren Kali konnte kein anderes chromsaures Salz auf diese Art mit Cyanquecksilber zu einem Doppelsalz verbunden werden.

Schwefelcyanquecksilber. a) Quecksilbersulphocyanür. Man erhält dieses, wenn die Auflösung des folgenden mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd erhitzt wird, wobei es sich als ein citrongelbes, nicht krystallinisches, im Wasser unauflösliches Pulver absetzt. Man erhält es auch, wenn Cyanquecksilber, mit $\frac{1}{2}$ Schwefel in kleineren Stücken gemischt, bei einer langsam vermehrten Hitze destillirt wird. Mischt man die Masse gut zusammen, so bläht sie sich während der Zersetzung so stark auf, daß die Oeffnung des Gefäßes davon verstopft wird. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich die Hälfte des Cyans mit Schwefel und Quecksilber zu Sulphocyanür, und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Stickgas zersetzt. Nachdem der Schwefel abdestillirt ist, bleibt das Sulphocyanür in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch diese zersetzt, giebt Zinnober und Cyangas. Wird sie in kleiner Quantität einer schnell eintretenden Hitze ausgesetzt, z. B. in einer unten zugeblasenen Glasröhre, so wird ein Theil unverändert als halbdurchsichtige, krystallinische, citrongelbe Masse sublimirt. Kocht man das Sulphocyanür mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegossenem Wasser wieder ausgefällt wird. Vom Königswasser wird es nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet ist, in welchem Fall es sich sehr langsam zersetzt; und wenn die Säure, nachdem es eine Weile gekocht hat, mit kaltem Wasser verdünnt wird, so schlägt sich immer eine Portion des Sulphocyanürs daraus unzersetzt nieder. Diese Indifferenz, wenn ich es so nennen

darf, bei der Einwirkung so oxydirender Säuren, ist sehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Bestandtheile für sich oxydirt werden würde.

b) Quecksilbersulphocyanid erhält man, wenn Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd gehörig neutralisirt und die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es schießt sehr langsam in strahligen Krystallen an, die einen scharfen metallischen Geschmack haben. In der Destillation wird es zersetzt, und giebt bei der ersten Einwirkung der Hitze sein Schwefelcyan ab, welches auf Kosten des in die Krystalle eingehenden Wassers zersetzt wird. Es entsteht dabei kohlen-saures Ammoniak, Stickgas, Schwefelkohlenstoff und Cyan-gas, und es bleibt ein gelber oder bräunlicher Stoff in der Retorte zurück, welcher das Sulphocyanür ist.

C. Schwefelsalze von Quecksilber.

Das Quecksilber bildet zwei Schwefelbasen, proportional seinen beiden Oxyden. Schwefelquecksilber giebt gewöhnlich unauflösliche, dunkelbraune oder schwarze Verbindungen, die sich bei dem Erhitzen oft in Quecksilberschwefelsalze, unter Entwicklung von Quecksilber, verwandeln, gewöhnlich aber scheidet sich die Base ab und sublimirt sich dabei. Die Quecksilberschwefelsalze sind heller von Farbe, und mitunter etwas im Wasser auflöslich. Von Säuren werden sie nicht zersetzt, sehr schnell aber von Quecksilberoxydsalzen.

Kohlenschwefliges Schwefelquecksilber fällt als eine dunkelbraune, durchscheinende, dem Bleisalze nicht unähnliche Materie nieder. Bei dem Trocknen wird es schwarz. Giebt bei der Destillation nur Quecksilber und Zinnober, ohne Zeichen von Schwefelkohlenstoff, der vermuthlich bei dem Trocknen entweicht.

Kohlenschwefliger Quecksilberschwefel ist ein schwarzer Niederschlag, der sich bei einem Ueberschuß des Fällungsmittels in der Flüssigkeit erhält. Trocken

ist er schwarz und giebt bei der Destillation Zinnober, ohne Zeichen von Schwefelkohlenstoff, welchen er bei dem Trocknen zu verlieren scheint.

Wasserstoffcyanschweifliger Quecksilberschwefel bildet einen weißen Niederschlag, der sich jedoch bald zersetzt, und gelb, roth und zuletzt schwarz wird.

Arsenikschwefliges Schwefelquecksilber bildet, wenn das Salz, woraus es gefällt wird, vollkommen oxydfrei ist, einen schwarzen, im entgegengesetzten Falle aber einen gelblichen, dunkeln Niederschlag, der bei dem Trocknen noch dunkler wird. Wird dieses Salz in einem Destillationsapparate erhitzt, so zeigt es bei einer gewissen Temperatur eine sehr heftige Decrepitation, wobei metallisches Quecksilber ohne Zeichen von Schwefel oder Zinnober entwickelt wird. Die decrepitirte Masse sublimirt sich hierauf unverändert, und ist dann die folgende Verbindung.

Arsenikschwefliger Quecksilberschwefel wird, sowohl neutral als basisch, mit einer dunkelgelben, bei dem Trocknen sich erhaltenden Farbe gefällt. Er sublimirt sich, ohne Schwefel abzugeben. Das Sublimat ist glänzend, schwarz und giebt ein, schlechtem Zinnober ähnliches, rothes Pulver.

Arsenichschwefliges Schwefelquecksilber bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher bei einem Oxydgehalt im Quecksilbersalze graulichgrün ist. Bei der Destillation decrepitirt es mit einer explosionsartigen Heftigkeit, wobei sich metallisches Quecksilber entwickelt, und dann die folgende Verbindung sublimirt.

Arsenichschwefliger Quecksilberschwefel bildet einen pomeranzenrothen, flockigen Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuß von Quecksilberchlorid enthält, bald vollkommen weiß wird. Bei einem Ueberschuß von arsenichschwefligem Salz erhält er sich. Bei dem Trocknen wird er dunkelbraun, giebt aber bei dem Reiben ein dunkelgelbes Pulver. Er schmilzt anfangs und sublimirt sich hierauf. Das Sublimat ist in dünnen Kanten durchscheinend gelblich, im Bruche

grau und metallglänzend. Es giebt ein gelbes Pulver, wie vor der Sublimation, wenn es hinlänglich fein zerrieben wird. Dieses Sublimat ist zweifach arsenichtschweflicher Quecksilberschwefel. Dasjenige, welches durch Zersetzung des vorhergehenden Salzes, unter Entwicklung von Quecksilber, erhalten wird, ist dagegen neutral; das Sublimat davon ist dunkel, fast schwarz, glänzend, undurchsichtig, und giebt ein dunkelrothes Pulver.

Molybdänschwefliges Schwefelquecksilber ist ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, welcher, getrocknet, dunkelbraunes Pulver giebt. Bei der Destillation giebt er Zinnober und hinterläßt graues Schwefelmolybdän.

Molybdänschweflicher Quecksilberschwefel ist ein hellbrauner Niederschlag, welcher sich nicht durch Ueberschufs von molybdänschwefligem Salz verändert, welcher sich aber in einer Flüssigkeit, die Quecksilberchlorid im Ueberschufs enthält, sogleich zersetzt, wodurch der Niederschlag weiß, und die Flüssigkeit blau wird. Getrocknet giebt er bei dem Reiben ein tief dunkelbraunes Pulver, und bei der Destillation zuerst Schwefel, und dann Zinnober, mit Hinterlassung von grauem Schwefelmolybdän.

Molybdänüberschwefliges Schwefelquecksilber ist ein dunkelbrauner Niederschlag.

Molybdänüberschweflicher Quecksilberschwefel fällt als ein rothes Pulver nieder.

XXVI. Salze von Silber.

A. Sauerstoffsalze von Silber.

Sie zeichnen sich aus durch Farblosigkeit, durch einen äußerst unangenehmen, metallischen Geschmack, und geben mit Chlorwasserstoffsäure einen weißen Niederschlag,

welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen vorhergehenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxidul und von Eisenoxydul schlagen ebenfalls das Silber metallisch nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen findet der merkwürdige Umstand statt, daß, wenn die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber bei dem Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältniß ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weiße Farbe.

Schwefelsaures Silberoxyd erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und man erhält zuletzt eine weiße Salzmasse, die bei einer gelinde erhöhten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurückläßt. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt größtentheils daraus bei dem Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüssigkeit zurück und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch eine Auflösung in Schwefelsäure mit $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{5}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungsmittel soll in dem Fall sehr öconomisch sein, wenn

wenn man das Silber durch Niederschlagen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will.

Unterschwefelsaures Silberoxyd wird, nach Heeren, durch Auflösung von kohlenurem Silberoxyd in Unterschwefelsäure erhalten. Es schießt in wohl ausgebildeten, an der Luft beständigen prismatischen Krystallen an. Es ist in 2 Th. Wassers auflöslich; bei dem Erhitzen verwandelt es sich in ein graues Pulver, welches sich, mit Hinterlassung von etwas Schwefelsilber, in kochendem Wasser auflöst. Das unterschwefelsaure Silberoxyd enthält 8,72 Th. Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel wie der des Silberoxyds beträgt. — Wird zu einer Auflösung dieses Salzes Ammoniak im Ueberschuß gesetzt, so scheiden sich bald kleine Krystalle von unterschwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak aus.

Schweflichtsaures Silberoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure übergossen, oder wenn ein Silbersalz mit einem schweflichtsauren Alkalisalze, oder auch mit schweflichter Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen, glänzenden, weißen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Mit schweflichtsauren Alkalien giebt es Doppelsalze.

Unterschweflichtsaures Silberoxyd. Die unterschweflichte Säure hat, nach Herschels Versuchen, eine ausgezeichnete große Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschweflichtsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählich so viel zu, daß der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, daß sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmutzgraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschweflichtsaures Silberoxyd ent-

hält, hat einen zuckersüßen Geschmack, und wird von Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetallen nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschuß vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschweflichtsaure Silberoxyd wird allmählich zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschweflichtsaure Baryterde mit Schwefelsäure nieder, und setzt im Augenblick des Niederschlagens Chlorsilber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüßen Geschmack, und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschweflichtsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere.

Die unterschweflichte Säure giebt, nach Herschels Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält, als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, daß das Silberoxyd auch aus den unterschweflichtsauren Alkalien die Hälfte der Base verjagt, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkali's annimmt. Die auflösllichen unterschweflichtsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflösllichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, aufser dem arseniksauren Silberoxyd und dem Jodsilber, von welchen ersteres langsam, und das letztere bloß zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von denselben in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüßen, gar nicht metallischen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, daß eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschweflichtsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem, Chlorsilber gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol ge-

mischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepresst, und in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz im Wasser auf, und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschweflichtsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weiße, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, im Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süßen Geschmack giebt. Nach Herschels Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu sein, daß der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, daß der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Die Kali- und Natron-Salze krystallisiren. Das Ammoniaksalz schießt in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süß, daß der Eindruck im Schlunde davon schmerzlich ist. 1 Th. davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süßigkeit mit. Von Strontianerde scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschweflichtsaure Strontianerde mit Chlorsilber behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süßen Geschmack und wird vom Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das Bleisalz, wenn salpetersaures Bleioxyd zu einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weißes Pulver niedergeschlagen wird.

Salpetersaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man Silber in Salpetersäure auflöst. Die Auflösung schießt bei der Abkühlung in undurchsichtigen, tafelförmigen, in

der Luft unveränderlichen Krystallen an. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten größtentheils niederschlagen wird. Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinktur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöhten Temperatur zu einer farblosen Salzmasse, die, bei einer noch höheren, eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboss von Eisen, und höchstens einen halben Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer größeren Quantität nicht anstellen, weil er sonst leicht gefährlich werden kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läßt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, daß, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, je nachdem die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein unebenes, metallisches Ansehen, und spielt hie und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumfords Versuchen, das Silber auf die Kohle. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser giebt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine anfangs weiße und dann schwarze, oder, wenn die Auflösung sehr verdünnt war, braune Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar dem Marmor, dem Achat und dem Jaspis, giebt es schwarze Farbe, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und

Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, daß die Haut nicht davon getroffen wird, welche auch dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinwand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Pottasche, und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche annimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und läßt das Geschriebene eine Weile im Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Pottasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes im Wasser widersteht der Fäulniß besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniß, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein Paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzeneimittel, sowohl zum inneren als zum äußerlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Officinen *Argentum nitratum* genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine schwarze Farbe annimmt, gießt die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man *Lapis infernalis* oder Höllenstein nennt, und bedient sich derselben als Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, daß man in den Apotheken dieses von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Fall giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weni-

ger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, daß das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde und reizt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Salpetersaures Silberoxyd enthält kein Krystallwasser.

Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilberoxyd ist ein im Wasser leicht auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen anschießt und vom Wasser nicht zerlegt wird. Es ist so zusammengesetzt, daß beide Oxyde dieselbe Menge Sauerstoff enthalten.

Salpetersaures Silberoxyd-Cyanquecksilber bildet ein Doppelsalz, das man erhält, wenn die Auflösungen der beiden Salze warm mit einander vermischt werden. Bei dem Erkalten schießt das Salz in durchsichtigen, perlmutterglänzenden Krystallen an. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es schwer auflöslich; bei $+100^{\circ}$ verliert es sein Krystallwasser, wird milchweiß, aber ohne zu zerfallen; bei weiterem Erhitzen schmilzt es und brennt gleich darauf mit starker, purpurrother Flamme und starkem Geräusch ab. Es ist so zusammengesetzt, daß das Quecksilber, um salpetersaures Quecksilberoxyd zu werden, doppelt so viel Salpetersäure aufnehmen würde, als das Silbersalz enthält.

Salpetersaures Silberoxyd-Cyankupfer bildet sich, wenn das noch feuchte Kupfercyanid mit dem Silbersalz übergossen wird. Die Verbindung ist schwarz, im Wasser unauflöslich. Erhitzt, verpufft sie mit grünem Feuer. Wöhler, welcher diese beiden Doppelsalze und noch ein drittes, weiter unten beschriebenes, mit Cyansilber, entdeckte, hat vergebens versucht, salpetersaures Silberoxyd mit noch anderen Cyanmetallen zu verbinden.

Salpétrichtsaures Silberoxyd mit überschüssiger Basis erhält man, wenn Silberpulver mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stunde, oder so lange sich etwas Silber auflöst, gekocht wird,

so wie wir es schon bei dem Blei gesehen haben. Dieses Silbersalz giebt eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr eigenthümliches Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unauflöslich zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und das niedergeschlagene Chlormetall abgeschieden wird. Das salpetrichsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust entdeckte dieses Salz, und sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche verdienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinktur als blaue Lackfarbe nieder, und die Auflösung wurde neutral. Coccionelltinktur gab damit eine violette, mit dem salpetersauren Salze dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farblos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrichte Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschuß von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrichsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrichte Säure wird auf Kosten des Oxyds zur Säure oxydirt.

Phosphorsaures Silberoxyd kann durch Fällung nicht neutral erhalten werden, sondern wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem neutralen phosphorsauren Salze niederschlägt, wird die Auflösung sauer, und es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches zwei Drittel phosphorsaures Silberoxyd ist. Es löst sich in einem Ueberschuß von Phosphorsäure auf, und wenn die Auflösung abgedampft wird, erhält man ein weißes, vermuthlich neutrales Salz in kleinen Krystallen, welches von

Wasser zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläßt. Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt sich ein wenig Phosphor durch das Silber, und wenn die Säure nachher aufgelöst wird, findet man sie silberhaltig, wobei glänzende Flittern von Phosphorsilber in der Flüssigkeit umherschweben. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird.

Chlorsaures Silberoxyd erhält man, wenn Wasser mit Chlor gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlenausem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist im Wasser leicht auflöslich. 2 Theile kochendheißes Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches bei dem Erkalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboidalischen Krystallen anschießt. In Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Chlor wird es auf die Art zerlegt, daß sich Chlorsilber bildet, und oxydirte Chlorsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas, und lassen Chlorsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch größerer Heftigkeit, als chlorsaures Kali.

Jodsaures Silberoxyd ist ein weißer, unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist. Versetzt man diese Auflösung mit schweflichter Säure, so schlägt sich Jodsilber nieder, und die schweflichte Säure wird in Schwefelsäure verwandelt.

Kohlensaures Silberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver.

Oxalsaures Silberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali wird durch Sättigung von zweifach oxalsaurem Kali mit kohlenausem Silberoxyd erhalten. Das Salz ist leicht auflöslich und bildet rhomboëdrische, an der Luft unveränderliche Krystalle.

Borsaures Silberoxyd erhält man, wenn eine neutrale Auflösung von Silber in Salpetersäure mit Borsäure gemischt wird, wobei dieses Salz sich als ein schweres krystallinisches Pulver niederschlägt, welches im Wasser schwer aufzulösen, aber nicht unauflöslich ist.

Essigsäures Silberoxyd wird erhalten, wenn man das kohlen saure Oxyd in Essigsäure auflöst. Es schießt in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, und leicht und voluminös sind. Es erfordert 100 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsäurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Es enthält kein Krystallwasser. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stößt Essigsäure aus, und giebt, in offenen Gefäßen, reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenevix, concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und von der ätherartigen Flüssigkeit frei ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird.

Weinsaures Silberoxyd ist ein weißes, schwer auflösliches Pulver.

Weinsaures Silberoxyd-Kali giebt ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz.

Brenzlichweinsaures Silberoxyd ist ein weißer, in Säuren auflöslicher Niederschlag.

Citronsaures Silberoxyd ist ein weißes, schwer auflösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird und brenzlichen Essig giebt.

Apfelsaures Silberoxyd wird durch Digestion von Apfelsäure mit Silberoxyd erhalten, wobei die Masse, unter Entwicklung von kohlen saurem Gas zuerst braun und dann farblos wird. Das Salz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Wird die Auflösung desselben mit Apfelsäure vermischt, so setzt sich ein saures Salz in

krystallinischen Körnern ab, das im Wasser leicht auflöslich und daraus wieder krystallisirbar ist.

Brenzlichapfelsaures Silberoxyd ist ein weißer Niederschlag.

Schleimsaures Silberoxyd ebenfalls.

Brenzlichschleimsaures Silberoxyd ist im Wasser auflöslich; die Auflösung wird bei dem Abdampfen braun. Das Salz schießt daraus in kleinen, nicht vollkommen weißen Schuppen an.

Benzoësaures Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, wird aber von kochendem Wasser aufgelöst, woraus es in Pulverform wieder niedergeschlagen wird.

Galläpfelinfusion fällt die Silbersalze mit rother Farbe; der Niederschlag wird bei dem Trocknen braun.

Ameisensaures Silberoxyd schießt schwierig in leicht auflösliehen, rhomboidalen Krystallen an. Die künstlich hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure, und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisenurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Künstliches ameisensaures Bleioxyd reducirt das Silber aus einer Auflösung in Salpetersäure.

Bernsteinsaures Silberoxyd läßt sich nur langsam auflösen, krystallisirt in langen, dünnen Blättern.

Honigsteinsaures Silberoxyd wird durch freie Honigsteinsäure aus salpetersaurem Silberoxyd als weißes Pulver niedergeschlagen. Bei dem Erhitzen verpufft es schwach, unter Reduction des Silbers.

Honigsteinsaures Silberoxyd-Kali wird erhalten, wenn man eine Auflösung von honigsteinsaurem Kali mit einer etwas sauren salpetersauren Silberauflösung vermischt. Das Doppelsalz schießt dann nach einiger Zeit in niedrigen, sechsseitigen, starkglänzenden Prismen an. Bei dem Erhitzen verliert es erst Wasser, und bläht sich hierauf plötzlich, mit einer Art von Verpuffung, zu einer sehr langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlenurem Kali besteht.

Cyansaures Silberoxyd fällt bei dem Vermischen von cyansaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weißes Pulver nieder, das in kochendem Wasser etwas auflöslich ist. Bei dem Glühen wird dieses Salz schwarz, schmilzt und entzündet sich, auch bei abgehaltener Luft, mit Geräusch. In Ammoniak ist es leicht auflöslich, und bei dem Verdampfen des Ammoniaks schießt es in grossen, halbdurchsichtigen, blättrigen Krystallen an, welche viel Ammoniak enthalten, das sie an der Luft und in Berührung mit Wasser bald wieder verlieren, und dabei undurchsichtig werden.

Knallsaures Silberoxyd. a) Neutrales (Brugnatelli's Knallsilber) wird auf dieselbe Weise wie das knallsaure Quecksilberoxydul erhalten, indem man 1 Th. Silber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specifischen Gewichts auflöst, mit Beobachtung alles dessen, was ich bei Bereitung des Quecksilbersalzes angeführt habe. Man erhält es auch auf folgende Art: 100 Gran fein geriebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Glas gelegt und mit einer Unze lauwarmlen Alkohols übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man gießt darauf eine Unze rauchende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiß geworden ist, gießt man kaltes Wasser auf's Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein Paar Minuten. Bei der Herausnahme des Pulvers muß man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse auf's Filtrum zu bringen, sondern es muß nur mit Wasser ausgespült werden, weil man Beispiele gehabt hat, daß die noch nasse Masse von einer eingesteckten gläsernen Röhre explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es aus dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet.

Es bildet ein krystallinisches Pulver, welches die Lackmustinktur nicht röthet und in der Luft, durch Einfluß des Lichts, erst roth und dann schwarz wird. Es löst sich in 36 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt daraus bei dem Erkalten in kleinen, weißen Nadeln. Dieses Salz hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade, wie das Silberoxyd-Ammoniak, und es übertrifft darin bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halber Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuß. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag oder die Berührung mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten gläsernen Röhre, zünden es an, und wenn das Präparat dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Trommsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Man hat ganz kleine Stücke davon zwischen die zwei Blätter einer Spielkarte eingelegt, und diese verpuffen mit einem starken Knall, wenn die Stelle über die Flamme eines Lichts gehalten wird. Diese knallenden Kartenblätter sind unter dem Namen Knallfidibus bekannt. Eine Art, dieses Präparat anzuwenden, ist folgende: Man schneidet von Papier $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll breite Streifen, so lang wie man sie zu haben wünscht, mit einer Scheere ab. Am Ende jedes Streifens befestigt man mit Gummi- oder Leimwasser ein wenig grobes Glaspulver, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weit. Sowohl oberhalb des Glaspulvers, als auf dem mit Gummiwasser befeuchteten Papier, streut man ein wenig Knallsilber, und läßt die Streifen an der Luft trocknen. Man legt sie nachher mit den so armirten Enden mit dem Knallsilber nach innen etwas zusammen, so daß das Knallsilber nicht gegen das Glaspulver, sondern gegen das Papier zu liegen kommt. An den Enden der beiden Streifen befestigt man dann einen Umschlag von Papier, der die Enden der Streifen dicht an's Papier drückt, ohne aber dadurch die Verschiebbarkeit beider Streifen gegen einander zu verhindern; wenn man sie dann der Länge nach auseinanderzieht, so entsteht, wenn die armirten Stellen über-

einander gleiten, eine heftige Explosion. Man hat sie angewandt, um sie auf Reisen an die Thüre des Schlafzimmers zu befestigen, damit man bei dem Oeffnen der Thüre vom Knall geweckt werde. Man pflegte auch kleine Papiertüten zu machen, worin man das Glaspulver mit ein wenig Knallsilber einlegte, und die Oeffnung zuleimte. Wenn diese heftig gegen den Fußboden geworfen werden, oder wenn jemand darauf tritt, explodiren sie. Man muß sich jedoch sehr hüten, dieses gefährliche Mittel zu Ueberraschungen anzuwenden, weil gerade durch diese Ueberraschung oft Unglücksfälle eingetreten sind, die in den meisten Ländern Polizeiverbote gegen die Anwendung des Knallsilbers zu diesem Endzweck veranlaßt haben. Vorsichtsmaßregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht außer Acht gelassen werden müssen, sind: *a*) daß es in einem so geräumigen Gefäße bereitet wird, daß es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft wenn es weggenommen werden soll; *b*) daß man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann in einiger Entfernung vom Gefäße, und die Masse explodirt; und *c*) daß man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, daß sie durch Umrühren mit einer gläsernen Röhre explodirt hat *).

*) Möge folgende Anekdote von diesem Präparat den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Opticus, der sich vermuthlich mit der Bereitung von Knallsilber beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er mußte sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen liegen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die größtentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter dem Tisch gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbe-

b) Saures knallsaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit kaustischem Kali, Natron, Kalk- oder Baryterde zersetzt, wobei sich Silberoxyd abscheidet und ein Doppelsalz sich bildet. Wird die Flüssigkeit abfiltrirt, und dann mit Salpetersäure vermischt, so schlägt sich das saure Salz als ein weißes Pulver nieder, das in kaltem Wasser schwer auflöslich, in kochendem aber leicht auflöslich ist, woraus es bei dem Erkalten anschießt. Bei dem Erhitzen explodirt es mit Heftigkeit. Nach Liebigs älteren Analysen werden $\frac{2}{3}$ der Base abgeschieden, und das saure Salz ist dann dreifach knallsaures, aber nach seiner späteren, mit Gay-Lussac gemeinschaftlich angestellten Analyse, scheidet das Alkali bloß die Hälfte vom Silberoxyd ab, und das Salz ist dann zweifach knallsaures.

Knallsaures Silberoxyd - Kali wird erhalten durch Zersetzung von knallsaurem Silberoxyd mit kaustischem Kali. Die filtrirte Auflösung nimmt dabei gewöhnlich vom Papiere eine braune Farbe an, die aber durch Kochen verschwindet. Nach dem Abdampfen schießt das Salz in weißen, länglichen, glänzenden Blättern an. Es schmeckt metallisch, reagirt nicht alkalisch, ist in 8 Th. kochenden Wassers auflöslich, und explodirt sowohl durch Schlag als durch Erhitzen. Es wird nicht von Chlorsalzen gefällt.

Knallsaures Silberoxyd - Natron wird auf gleiche Weise erhalten, und schießt in kleinen, runden, rothbraunen Schuppen an, die Metallglanz haben. Es ist etwas leichter auflöslich, als das vorhergehende.

Knallsaures Silberoxyd - Ammoniak erhält man, wenn saures knallsaures Silberoxyd mit Ammoniak gesättigt und krystallisiren gelassen wird. Es explodirt äußerst heftig. Basisch wird dieses Salz erhalten durch Auflösung des neutralen in kaustischem Ammoniak mit Hilfe

dienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

der Wärme. Nach dem Erkalten erhält man eine große Menge körniger, glänzender, weißer Krystalle, die metallisch schmecken. Sie lassen sich kaum in der Flüssigkeit berühren, ohne zu explodiren, so lange aber die Flüssigkeit überschüssiges Ammoniak enthält, pflanzt sich die Explosion nicht von einem Korne zum andern fort. Dieses Präparat ist äußerst gefährlich und detonirt dreimal stärker, als eine gleiche Menge des neutralen knallsauren Silberoxydsalzes.

Knallsaure Silberoxyd-Baryterde krystallisirt in schmutzig-weißen Körnern, ist im Wasser schwer auflöslich und explodirt stark.

Knallsaure Silberoxyd-Strontianerde ist dem vorhergehenden ähnlich.

Knallsaure Silberoxyd-Kalkerde bildet kleine, gelbliche, schwere, in kaltem Wasser leicht auflöslche Krystallkörner.

Knallsaure Silberoxyd-Talkerde bildet zwei verschiedene Verbindungen; die eine ist ein rosenfarbnes, unauflösliches Pulver, das nicht explodirt, sondern nur decrepitiert; das andere schießt in feinen, weißen, haarförmigen Krystallen an und explodirt stark.

Selensaures Silberoxyd erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Selensäure gemischt wird, wobei sich die neue Verbindung als ein weißes Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugeießt. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überläßt, so krystallisirt das Salz in weißen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Chlorsilber, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weiße, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt Selensäure, und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen.

Arseniksaures Silberoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, und schlägt sich als ein bräunliches Pulver nieder, welches ein basisches Salz ist. Wird Arseniksäure bis zum Schmelzen mit Silber erhitzt, so löst sich das Silber mit Entwicklung von arsenichter Säure auf, und die Masse schmilzt zum farblosen Glase, welches einen Ueberschuss von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das braune Salz bleibt unauflöst zurück. In einer hohen Temperatur erhält man daraus Sauerstoffgas, arsenichte Säure und Arseniksilber.

Arsenichtsures Silberoxyd wird als ein gelbes Pulver, welches allmählich eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenichtsauen Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Alex. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenichte Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung eine gläserne Röhre, die darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um die Röhre bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, muß man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe.

Chromsaures Silberoxyd wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschuss an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in rubinrothen Krystallen anschießt. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze fließt es, zersetzt sich, und hinterläßt metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd.

Molybdänsaures und wolframsaures Silberoxyd sind beide weiß, unauflöslich und pulverförmig.

Antimonsaures, tellursaures und tantalsau-

res

res Silberoxyd, sind unauflösliche, weisse Niederschläge.

B. Haloïdsalze von Silber.

Chlorsilber (salzsaures Silberoxyd) ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschweflichtsauren Salze ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Chlormetallen behandelt werden. Es hat anfangs ein grosses Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweissen Masse. Im Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Chlorwasserstoffsäure oder einem Chlormetalle im Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit dieses Reagens für Chlorwasserstoffsäure ist, nach Pfaff, so gross, daß diese Säure, mit $113\frac{2}{3}$ Millionen Mal so viel Wasser verdünnt, sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Chlorwasserstoffsäure mit $227\frac{1}{3}$ Millionen so viel Wasser kaum merkbar wird. Chlorwasserstoffsäure löst das Chlorsilber auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und je nachdem es abgedampft wird, schiefst das Chlorsilber daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflösung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht aufgelöst, und das Salz schiefst wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer erhöhten Temperatur wird es zuerst rosenroth und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten weiss ist, mit dem Messer geschnitten werden kann, und an Consistenz dem Horne ähnelt; von den älteren Che-

mikern erhielt es deswegen den Namen Hornsilber, *Luna cornea*. In diesem Zustande und selbst krystallisirt kommt es auch als Seltenheit in der Natur vor. Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so erhält man Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas, und das Silber wird reducirt. Chlorsilber hat in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft der übrigen Silbersalze, im Sonnenlicht geschwärzt zu werden. Scheele hat durch interessante Versuche gezeigt, daß dieses von einer vom Lichte verursachten Reduction des Silbers herrührt; denn als er eine Flasche mit einem Gemenge von Wasser und Chlorsilber eine Zeit lang, bis zum Schwarzwerden, im Sonnenscheine stehen liefs und das Wasser darauf abgofs, so schlug dieses Wasser aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber nieder, und als die schwarze Masse mit kaustischem Ammoniak übergossen wurde, liefs dieses metallisches Silber unaufgelöst zurück. Seebeck hat gefunden, daß weißes, pulveriges Chlorsilber, unter concentrirter Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche auch noch so lange dem Sonnenlichte ausgesetzt, nicht geschwärzt wird; daß dieß aber statt findet, wenn die Flasche offen steht, so daß die Säure Wasser anziehen kann, oder wenn man unmittelbar etwas Wasser zusetzt. Das Weitere über das Verhalten des Chlorsilbers im Lichte, habe ich schon bei der Lehre vom Lichte angeführt. Ich muß hier nur hinzufügen, daß, wie lange man auch das Chlorsilber dem Einflufs des Lichts aussetzen mag, die Zersetzung doch nicht über eine gewisse Grenze geht, die in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, welches Ritter dadurch zu erklären suchte, daß die an der Oberfläche hervorgebrachte Reduction von einer darunter statt findenden Oxydation der geschwärzten Theile begleitet werde. Man bedient sich bei dem Analysiren der Unauflöslichkeit des Chlorsilbers, um die Menge der Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist es am besten, es

aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen, und, wenn andere Umstände es nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein wenig sauer zu machen, weil der Niederschlag dann leichter abgeschieden wird oder zusammenbackt, wodurch er sich leichter auswaschen läßt. In einer völlig neutralen Flüssigkeit hält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt, und die Flüssigkeit sieht milchicht aus, wobei sie gewöhnlich trübe durch's Filtrum geht. Man thut wohl, wenn man es anfangs mit Wasser wäscht, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt worden ist, weil es sonst bisweilen geschieht, daß, wenn die Salzauflösung ausgespült ist und das reine Wasser zugegossen wird, die Flüssigkeit mit milchichter Trübung durchgeht; eine Eigenschaft, die sehr viele sonst unauflösliche Körper zeigen. — Man wendet bisweilen Chlorsilber an, um die Skale an den Thermometern und Barometern zu versilbern. Dieses wird so gemacht, daß das Chlorsilber mit 3 Th. calcinirter Pottasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, genau gemischt wird. Nachdem man die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel wohl reingemacht hat, wird sie mit Salzwasser angefeuchtet und ein wenig von der Mischung mit dem Finger darüber eingerieben, bis die Oberfläche des Metalls mit Silber überzogen ist. Das Pulver wird dann wohl abgewaschen und das versilberte mit einem weichen wollenen Lappen abgetrocknet, wonach es mit einem farblosen Firnifs überzogen werden muß.

Jodsilber hat eine bleiche, hellgelbe Farbe, ist aber übrigens dem Chlorsilber im Ansehen und in der Unauflöslichkeit ähnlich. Man kann es jedoch leicht davon unterscheiden, weil es in kaustischem Ammoniak sehr schwer auflöslich ist, und vom Sonnenlicht langsamer geschwärzt wird. Es schmilzt ziemlich leicht, und nimmt dann eine röthliche Farbe an. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es schwarz, indem sich Jod abscheidet, sobald man aber Wasser zusetzt, wird es wieder gelb.

Fluorsilber ist, nach Gay-Lussac und Thénard,

ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das Chlorsilber, und die geschmolzene Masse wird von Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird in offenen Gefäßen Fluor ausgetrieben, und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählich verdickt.

Kieselfluorsilber schießt bei Syrupconsistenz in weissen, körnigen Krystallen an, die in der Luft schnell feucht werden. Wird die Auflösung mit einer geringen Menge Ammoniaks vermischt, so fällt ein hellgelbes, basisches Salz nieder, das von mehr Ammoniak, mit Hinterlassung von kieselsaurem Silberoxyd, aufgelöst wird.

Cyansilber (blausaures Silberoxyd) erhält man, wenn man Cyanwasserstoffsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt. Das Cyansilber wird als ein weisses Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl im Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und dessen Salze. Von kaustischen Alkalien dagegen, wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es gut getrocknet ist, giebt es Silber und Cyangas; enthält es aber Wasser, so giebt es ein Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Cyan, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück.

Das Cyansilber, wenn es mit Cyankalium, Cyannatrium, Cyancalcium, Cyanbaryum, Cyanstrontium, oder mit Cyanammonium behandelt wird, wird von diesen zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen süßlichen, nachher aber einen höchst unangenehmen Geschmack hat. Diese Verbindungen sind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von Chlormetallen, noch von ätzenden Alkalien niedergeschlagen, wohl aber von allen den stärkeren Säuren, die das gewöhnliche Cyaneisenkalium zersetzen können. Sie sind in

Alkohol unauflöslich, und lassen sich dadurch aus Wasser niederschlagen. Die Kohlensäure der Luft verändert sie nicht. Das Kaliumsalz ist durch Abdampfen leicht zum Krystallisiren zu bringen, und giebt dann durchsichtige, farblose, federähnliche Krystalle. Werden diese auflöselichen Doppelsalze mit neutralen Metallsalzen gemischt, so schlägt sich das Cyansilber mit dem zugesetzten Metall, das sich mit dem Cyan verbunden hat, nieder, und es entstehen doppelte, gewöhnlich weiße Cyanverbindungen, die von gleicher Beschaffenheit mit den entsprechenden Doppelcyanverbindungen des Eisens mit anderen Metallen sind.

Cyansilber mit salpetersaurem Silberoxyd bildet ein krystallisirtes Doppelsalz, das man erhält, wenn frisch gefälltes Cyansilber in einer kochenden, etwas concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aufgelöst und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in sehr glänzenden Nadeln anschießt. Wasser zieht daraus das salpetersaure Salz aus und hinterläßt das Cyansilber. Erhitzt, verpufft es mit Heftigkeit, mit Hinterlassung von cyanhaltigem Silber. Die Salpetersäure ist darin mit doppelt so viel Silber verbunden, als das Cyan aufnimmt.

Schwefelcyansilber scheidet sich als ein weißer, käsiger Niederschlag ab, der nicht von verdünntem Ammoniak aufgelöst wird. Es schwärzt sich im Sonnenlichte, aber langsamer als Chlorsilber.

C. Schwefelsalze von Silber.

Schwefelsilber ist eine der stärkeren Schwefelbasen in der Klasse der eigentlichen Metalle. Seine Verbindungen sind im Wasser unauflöslich, dunkelbraun, schwärzen sich bei dem Trocknen und erhalten sich gut in der Luft.

Kohlenschwefliges Schwefelsilber ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich mit tief dunkelbrauner Farbe im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst. Trok-

ken ist er schwarz, glänzend, schwer zu pulvern; giebt bei der Destillation unbedeutend Schwefelkohlenstoff, dagegen aber Schwefel und hinterläßt Schwefelsilber.

Wasserstoffcyanschweifliges Schwefelsilber bildet einen gelben Niederschlag, der sich, zumal wenn die Flüssigkeiten, womit er erhalten wird, etwas verdünnt sind, ziemlich wohl erhält.

Arsenikschwefliges Schwefelsilber fällt mit dunkelbrauner Farbe nieder, und scheint anfangs in der Flüssigkeit aufgelöst zu sein, sammelt sich hierauf, fällt schwer zusammen und wird schwarz. Nach dem Trocknen giebt es eine schwarze Masse, deren Pulver braun ist. Das neutrale und das basische verhalten sich vollkommen gleich. Bei der Destillation giebt es weder Schwefel noch Schwefelarsenik, und schmilzt bei vollem Rothglühen zu einer glänzenden, grauen Metallkugel, ohne etwas Flüchtigtes abzugeben. Die Kugel ist weich, zeigt sich unter dem Hammer geschmeidig, und läßt sich nicht pulvern. In offener Luft verbrennt der Arsenikschwefel leicht, und es bleibt Schwefelsilber zurück.

Arsenichtschwefliges Schwefelsilber bildet einen hellbraunen Niederschlag, der im ersten Augenblick durchsichtig ist, sich darauf ansammelt und schwarz wird. Bei der Destillation giebt er Arsenichtschwefel und schmilzt, wobei sich noch mehr entwickelt, bis daß das neutrale Salz zurückbleibt, das sich nicht weiter verändert. Es ist eine schwarze metallische Masse, die ein hellbraunes Pulver giebt, ähnlich dem Niederschlage im ersten Augenblicke. Wird eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in kaustischem Ammoniak zu einem zweifach arsenichtschwefligen Salze gemischt, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, welcher sechstel arsenichtschwefliges Schwefelsilber ist.

Molybdänschwefliges Schwefelsilber ist ein schwarzer Niederschlag, der, getrocknet, bleigrauen, glänzenden Strich giebt.

Molybdänüberschwefliges Schwefelsilber ist tief dunkelbraun, und, angesammelt, schwarz.

XXVII. Salze von Palladium.

A. Sauerstoffsalze von Palladium.

Die Salze des Palladiumoxyds sind noch wenig bekannt. Man weiß, daß sie gewöhnlich eine braunrothe Farbe besitzen, die mit der einer stark gesättigten Auflösung von Platin Aehnlichkeit hat. Alkalien und Erden schlagen daraus ein orangegelbes Pulver nieder, welches ein basisches Salz zu sein scheint, und überschüssig zugesetztes Ammoniak nimmt eine grünblaue Farbe an. Mit Ausnahme von Silber, schlagen alle vorhergehenden Metalle Palladium als Metall aus seinen Salzen nieder. Zinnchlorür, in kleiner Quantität zugesetzt, färbt eine Auflösung von Palladium smaragdgrün. In größerer Menge beigemischt, wird ein tief orangegelbes Pulver niederschlagen. Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt Palladium metallisch nieder. Eine Infusion von Galläpfeln schlägt diese Salze nicht nieder, wenn nicht Ammoniak zugesetzt wird, welches einen grünlichen Niederschlag verursacht.

Schwefelsaures Palladiumoxyd wird durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mittelst Schwefelsäure erhalten. Es ist roth und im Wasser leicht auflöslich. Wird Schwefelpalladium gelinde an der Luft geglüht, so überzieht es sich mit einem dunkelrothen basisch schwefelsauren Salze, das durch stärkere Hitze zerstört wird.

Salpetersaures Palladiumoxyd wird durch Auflösung des Metalls in Salpetersäure erhalten; es entwickelt sich hierbei nicht eber Stickoxydgas, als bis die Flüssigkeit erwärmt wird. Sie trocknet zu einer dunkelrothen Salzmasse ein, die bei gelindem Glühen Palladiumoxyd hinterläßt.

Neutrales salpetersaures Palladiumoxyd wird von neutralen phosphorsauren, arseniksauren, oxalsaurer, weinsauren und citronsauren Salzen mit hellgelber Farbe gefällt.

B. Haloïdsalze von Palladium.

Chlorpalladium. Palladium verbindet sich, soviel man hat ausmitteln können, nur in einem Verhältnisse mit Chlor. Diese Verbindung wird durch Auflösung des Metalles in Königswasser erhalten. Nach dem Abdampfen bleibt ein dunkelrothes, unregelmäßig angeschossenes Salz zurück, das nach Verjagung des Krystallwassers schwarzbraun wird. In einem Glasgefäße erhitzt, schmilzt es, und läßt sich ohne Zersetzung gelinde glühen. Bei höherer Temperatur entweicht Chlor, und das Metall bleibt mit Silberglanz zurück. Wird das Salz in Platingefäßen geschmolzen, so bildet sich eine Portion Platinchlorür, wodurch die Masse eine blaß blaugrüne Farbe erhält. Wird das neutrale Chlorpalladium oft abgedampft und wieder aufgelöst, so entweicht jedes Mal eine Portion Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt endlich ein dunkel rosenrothes basisches, unauflösliches Chlorpalladium zurück.

Chlorpalladiumkalium wird erhalten, wenn Palladium in einer Mischung von 5 Th. Chlorwasserstoffsäure, 5 Th. Wasser und 1 Th. Salpeter aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und giebt, beim Abdampfen, braune Krystalle, die vierseitige Prismen bilden. Läßt man das Licht in einer Richtung, die perpendicular auf der Axe dieser Krystalle ist, durchfallen, so sehen sie grau aus; läßt man es dagegen in der Richtung, die mit der Axe parallel ist, durchfallen, so sehen sie roth aus. Diese Farbe ist jedoch so intensiv, daß man sie nur an dünnen Splittern sehen kann. Das Salz wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Chlorpalladiumnatrium giebt ein rothes, im Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Chlorpalladiumammonium bildet ein im Wasser leicht auflösliches Salz, welches an Farbe und Form dem Kaliumsalze ähnelt. Ein kleiner Zusatz von Ammoniak fällt daraus zarte rosenrothe Schuppen, welche ein basisches Doppelsalz sind. Sie schmelzen in der Hitze.

Jod- und Fluor-Palladium sind unbekannt. Fluorkalium und Fluornatrium fällen aus salpetersaurem Palladiumoxyd hellgelbe, im Wasser schwer auflöslliche Doppelsalze.

Cyanpalladium. Dieses Metall hat zu Cyan eine grössere Affinität, als irgend ein anderes, und wird deshalb aus seinen Auflösungen durch Cyanquecksilber niedergeschlagen; hierdurch hat man ein sehr leichtes Mittel, dasselbe von allen anderen Körpern zu trennen. Man erhält diese Verbindung sogar durch Kochen von Palladiumoxyd mit Cyanquecksilber. Setzt man das letztere zu einer Auflösung von Palladium, die nicht viel davon enthält, so zeigt sich der Niederschlag nicht sogleich, sondern die Flüssigkeit trübt sich erst nach einer Weile und giebt einen hellen, nach dem Trocknen graugelb werdenden Niederschlag. Im Glühen wird er zersetzt und hinterlässt Palladium.

Cyanpalladiumkalium wird durch Auflösung von Cyanpalladium in Cyankalium erhalten; es schieft in durchsichtigen, farblosen, geschobenen und feinen Prismen an, die beim Erhitzen erst decrepitiren, und dann unter Aufbrausen schmelzen.

Cyanpalladium giebt mit salpetersaurem Palladiumoxyd ein Doppelsalz, welches beim Vermischen des letzteren mit dem vorhergehenden Doppelsalze niederfällt. Wird es nach dem Trocknen erhitzt, so verbrennt es wie Pulver.

Schwefelcyanpalladium ist im Wasser leicht auflösllich.

XXVIII. Salze von Rhodium.

A. Sauerstoffsalze von Rhodium.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkle Farbe und Unauflösllichkeit im Wasser aus.

Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man, entweder wenn das Oxydsalz gelinde geglüht, oder wenn Schwefelrhodium bei gelinder Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, im Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe in Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von Chlorkalium, Chlornatrium oder Cyaneisenkalium. Zinnchlorür giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle vorbergehenden Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gießt man die Säure ab, so läßt sich das braune Pulver im Wasser auflösen. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läßt eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gießt man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählich auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerfließen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, in's Gelbe übergehend, und ich glaube gefunden zu haben, daß, nachdem sie einige Zeit aufbewahrt worden, sie noch röther geworden war.

Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten,

wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerfließendes Salz.

Salpetersaures Rhodiumoxyd-Natron krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist im Wasser leicht auflöslich, aber unauflöslich in Alkohol.

Essigsäures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Essigsäures Rhodiumoxyd-Natron giebt ein rothes, im Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz.

B. Haloïdsalze von Rhodium.

Chlorrhodium. *a*) Rhodiumchlorür (salzsaures Rhodiumoxydul) wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Chlorwassertoffsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Chlor und das Chlorür bildet ein im Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es in geringem Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weißglühhitze wird es zerlegt, und giebt 77,25 Procent silberglänzendes, metallisches Rhodium.

b) Rhodiumchlorid (salzsaures Rhodiumoxyd) wird erhalten, wenn das Oxyd in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, Chlorwasserstoffsäure und Rhodiumchlorür, welches erst bei dem Glühen zerlegt wird. Das Chlorid ist in Alkohol auflöslich.

Chlorrhodiumkalium giebt ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von Platinchlorid mit Rhodiumchlorid,

welches bei der Extraction der Metalle aus dem Platinsande erhalten wird, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit Chlorkalium so lange versetzt, als noch etwas niederfällt; dann setzt man es noch im Ueberschuß zu, und überläßt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinsalz wird niedergeschlagen, und das Rhodiumsalz schießt in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an.

Chlorrhodiumnatrium schießt in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei seiner Bereitung aus dem Platinsande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen, von $\rho\acute{o}\delta\eta$, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser, und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und Kochsalz zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählich zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch Zusammenmischung von Rhodiumchlorid mit Kochsalz nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können.

Chlorrhodiumammonium bildet ein schwer auflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschuß von Säure mit rubinrother Farbe aufgelöst wird. Bei dem Abdampfen schießen dunkel rubinrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 Procent Rhodium. Durch kautisches Kali wird es mit Entwicklung von Ammoniak aufgelöst.

XXIX. Salze von Iridium.

A. Sauerstoffsalze von Iridium.

Dieses Metall scheint rothe, blaue und farblose Salze zu geben. Kein einziges derselben ist so untersucht, daß man viel mehr davon wüßte, als daß sie existiren. Die rothen Salze werden erhalten, wenn das blaue Iridiumoxydkali mit einer Säure versetzt und mit ganz wenig Salpetersäure gekocht wird. Die blauen werden ohne Salpetersäure, und die farblosen durch Behandlung der blauen oder rothen Salze mit Schwefelwasserstoffgas, schweflichter Säure, Galläpfelinfusion, oder selbst auch Cyaneisenkalium erhalten.

B. Haloëdsalze von Iridium.

Chloriridium. *a*) Iridiumchlorür ist in isolirtem Zustande unbekannt. Mit Chlorkalium erhält man es in Gestalt eines Doppelsalzes, wenn das blaue Iridiumoxydkali mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Krystallisation abgedampft wird. Die Krystalle sind schwarz.

b) Iridiumchlorid erhält man isolirt, wenn man in eine Auflösung seines Doppelsalzes mit Chlorammonium Chlorgas leitet, welches das Ammoniak zerstört. Nach Abdampfung der freien Säure erhält man ein Salz, das im Wasser sehr leicht auflöslich ist, und das beim freiwilligen Verdampfen rothe, octaëdrische Krystalle absetzt.

Kaliumiridiumchlorid entsteht durch Oxydation des blauen Salzes mit Salpetersäure. Es schießt in schwarzen (tief dunkelrothen) octaëdrischen Krystallen an, ist in 15 Th. kochenden und in 23 Th. kalten Wassers auflöslich. Dieses Salz zeichnet sich, wie die schwefelsaure Yttererde, durch die ungewöhnliche Langsamkeit aus, womit es vom Wasser aufgenommen wird, so daß es anfangs

ganz unauflöslich zu sein scheint. Es enthält, nach Vauquelin, 37 Procent Iridium und 13 Procent Chlorkalium.

Ammoniumiridiumchlorid fällt nieder, wenn man Ammoniak zu einer rothen Iridium-Auflösung setzt. Es setzt sich in kleinen, so dunkelrothen Krystallkörnern ab, daß sie schwarz aussehen. 20 Th. Wasser von $+14^{\circ}$ lösen einen Theil von diesem Salze mit dunkel rothbrauner Farbe auf, und 1 Th. Salz färbt bemerkbar 4000 Th. Wasser. Es ist gewöhnlich dieses Salz, welches den Platinsalmiak brandgelb oder roth färbt. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak verliert es, ohne gefällt zu werden, seine Farbe. Bei dem Glühen hinterläßt es 45 Procent Iridium.

XXX. Salze von Platin.

A. Sauerstoffsalze von Platin.

Das Platin giebt zwei Reihen von Salzen, die beide nur wenig bekannt sind; besonders aber ist unsere Kenntniß von den Oxydulsalzen nur unbedeutend. Die Salze dieses Metalles zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, von Cyaneisenkalium nicht niedergeschlagen zu werden, und dadurch, daß sie sich von den meisten Metallen, sogar vom Silber, metallisch niederschlagen lassen.

Oxydulsalze.

Die Oxydulsalze scheinen alle eine dunkle Farbe, zwischen schwarzbraun und grün, zu haben, und sie geben einen schwarzen Niederschlag von Oxydul, wenn sie mit kaustischen Alkalien behandelt werden.

Schwefelsaures Platinoxidul erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgossen und das nie-

dergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so dunkelbraune Farbe, daß sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxydsalze verwandelt zu werden. Vauquelin erhielt dieses Salz, als er Platinchlorür so lange mit concentrirter Schwefelsäure digerirte, bis alles Chlor als Chlorwasserstoffsäure weggegangen war. Es bildete einen schwarzen Syrup, der Feuchtigkeit aus der Luft anzog und durch Verdünnung grüngelb wurde. Kaustisches Alkali fällt dasselbe erst nach einigen Tagen mit schwarzer Farbe.

Salpetersaures Platinoxidul erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farblosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, worin sich allmählich das Oxyd auf Kosten der Säure bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war.

Essigsäures Platinoxidul erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlichen, grünen Masse ein, die, mit einem Rückstand von etwas Oxydul, von Wasser wieder aufgelöst wird.

Oxydsalze.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus, die in der Auflösung orangegelb ist. Sie werden von Chlorkalium und von Chlorammonium niedergeschlagen. Sie geben mit den meisten Alkalien und Erden Doppelsalze, die von mehr Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Von Eisenoxydulsalzen werden sie nicht niedergeschlagen, wenn nicht eine Auflösung von Quecksilber zugesetzt wird, und dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Platin und Quecksilber. Von Zinnchlorür werden sie mit rothbrauner Farbe, und von wasserstoffschwefligen Salzen mit schwarzer oder braun-

ner Farbe gefällt. Cyankalium schlägt sie nicht nieder. Phosphor und die meisten Metalle scheiden das Platin in metallischer Form ab.

Schwefelsaures Platinoxid erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatin in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platin in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Chlorwasserstoffsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt wird, wonach man es auf's Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, daß dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden.

Schwefelsaures Platinoxid-Kali bildet ein im Wasser unauflösliches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinoxid mit kaustischem Kali gemischt und das Gemische bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird. Die Säuren verändern ihn nicht, aber von kochender Chlorwasserstoffsäure wird er leicht aufgelöst. Es wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf wirkt. In der Glühhitze wird es zersetzt. Es enthält, nach Edm. Davy, 10,84 Procent schwefelsaures Kali, 10,84 Procent Wasser; das Uebrige ist Platinoxid.

Schwefelsaures Platinoxid-Natron ist ein ähnliches Salz. Es enthält 71,11 Th. schwefelsaures Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinoxid.

Schwefelsaures Platinoxid-Ammoniak entsteht, wenn das schwefelsaure Oxydsalz mit Ammoniak vermischt und bis zum Kochen erhitzt wird. Es ist basisch, blaßbraun, geschmacklos, pulverförmig und im Wasser unauflöslich. Bei dem Erhitzen verpufft es schwach. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt; mit Hülfe

von

von Wärme löst es sich sowohl in Schwefelsäure als in Chlorwasserstoffsäure auf.

Schwefelsaure Platinoxid-Baryterde giebt ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn Chlorbaryum zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxid gesetzt wird, wobei man einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird von kochendheißer concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben.

Salpetersaures Platinoxid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: *a*) wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; *b*) durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurer Baryterde, und *c*) wenn Platinchlorid, so lange sich etwas Doppelsalz absetzt, mit Salpeter gemengt wird, wonach ein Drittel des Platins als Oxyd, mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die eine honigdicke Masse giebt. Beim Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen in Wasser bleibt ein basisches Salz unauflöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun.

Salpetersaures Platinoxid-Kali erhält man, wenn man zu dem vorigen Salze kaustisches Kali fügt, wobei sich zuerst die Hälfte der Base als Hydrat absetzt, und hierauf die andere Hälfte als ein basisches Doppelsalz, das viel heller von Farbe ist als das Hydrat.

Kohlensaures Platinoxid scheint nicht zu bestehen.

Oxalsaures Platinoxid, erhalten durch Auflösung des Hydrats in Oxalsäure, giebt gelbe Krystalle.

Pflanzensaure Platinoxidsalze sind im Allgemeinen nicht bekannt. Wird eine Pflanzensäure mit einer Auflösung von Platinchlorid vermischt und zum Kochen erhitzt, so wird das Platin reducirt. Kocht man z. B. weinsaures Natron mit Platinchlorid, so fällt das Platin theils als ein schwarzes, schweres Pulver nieder, theils

überzieht es als eine zusammenhängende, metallglänzende Haut die innere Fläche des Glasgefäßes.

B. Haloïdsalze von Platin.

Chlorplatin. *a*) Platinchlorür (salzsaures Platinoxydul) erhält man, wenn die Auflösung des Chlorids zur Trockne abgedampft, pulverisirt und in einer Schale von Porzellan auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, wobei man es von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht dabei Chlor, und es bleibt zuletzt ein grünlichgraues Pulver zurück, welches unter fortgesetzter Hitze nicht weiter verändert wird. Dieses Pulver ist das Chlorür; es ist im Wasser unauflöslich und läßt sich nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zerlegt, aber es wird zum Theil in kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei die Auflösung eine eigene rothe Farbe annimmt, die derjenigen des Chlorids nicht ähnlich ist. Diese Auflösung enthält jedoch bloß das Chlorür. Sie wird von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Glühhitze wird sie zersetzt; es entweicht Chlor ohne Spur von Wasser, und sie hinterläßt 0,733 Theile Metall.

Quecksilberplatinchlorür wird als ein basisches, braunes, pulverförmiges Salz niedergeschlagen, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von Platinchlorid vermischt wird. Bei der Sublimation wird es zersetzt und giebt bei gelinder Hitze sich sublimirendes Quecksilberchlorür und zurückbleibendes Platinoxydul. Bei stärkerer Hitze erhält man metallisches Platin und Sauerstoffgas.

b) Platinchlorid (salzsaures Platinoxyd) wird erhalten, wenn man die Auflösung von Platin in Königswasser abdampft. Es bildet eine rothe Salzmasse, die nach dem Verjagen des Krystallwassers schwarzbraun ist. Seine Auflösung im Wasser hat eine dunkle, gelbbraune Farbe. In Alkohol wird es leicht aufgelöst, und man be-

dient sich desselben in diesem Zustande, um Kali bei Analysen zu entdecken. Man löst alsdann das Salz, dessen Base man entdecken wollte, in sehr wenig Wasser auf und vermischt es mit dem Chlorid. Enthielt es Kali, so wird ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz niedergeschlagen, sonst erhält sich die Flüssigkeit klar.

Kaliumplatinchlorid wird niedergeschlagen, wenn Chlorkalium mit einer Auflösung von Platinchlorid gemengt wird; es hat eine citrongelbe Farbe und man erhält es zuweilen als Pulver, zuweilen in kleinen, octaëdrischen, glänzenden Krystallen. In Säuren ist es unauflöslich, aber es wird von kaustischem Kali mit gelber Farbe aufgelöst. In kaltem Wasser ist es etwas auflöslich, mehr in kochendem, aber es läßt sich nicht in Alkohol auflösen; ein Umstand, der bei der Anwendung derselben in analytischen Untersuchungen nicht aus der Acht gelassen werden muß. Dieses Salz enthält kein Wasser. Es entspricht 19,45 Th. Kali und 46,77 Th. Platinoxid, oder = 40,17 Platin. Das Platin nimmt darin doppelt so viel Chlor als das Kalium auf.

Natriumplatinchlorid giebt ein im Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches von mehr zugesetztem Natron nicht niedergeschlagen wird. Dieses Salz enthält $19\frac{1}{4}$ Procent Krystallwasser, welches in der Wärme verjagt werden kann, ohne daß das Salz zersetzt wird. Das Platin nimmt hier, so wie im vorhergehenden, doppelt so viel Chlor als das Natrium auf. Es entspricht 11,72 Proc. Natron und 36,4 Proc. Platin. Werden diese Salze einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so entweicht Chlor; und wenn die Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich Chlorkalium oder Chlornatrium auf, und das Platin bleibt zurück. Es ist jedoch dazu eine sehr heftige Weißglühhitze nöthig, wenn die Zersetzung vollkommen werden soll.

Ammoniumplatinchlorid ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es hat eine reine citrongelbe Farbe und wird als ein schweres Pulver niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von Platin mit Salmiakauflösung gemischt wird. Hat es ein ziegelfarbiges Ansehen,

so enthält es Iridium und vielleicht Palladium. Diese können durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. Die rothe Auflösung wird noch heiß filtrirt und setzt während der Abkühlung ein zinnberrothes, krystallinisches Pulver ab; dieß ist ein mit sehr wenig Platin verbundenes Iridiumsals. Gießt man die kalt gewordene saure Flüssigkeit wieder auf's Unaufgelöste und kocht sie auf's Neue, so kann man auf diese Weise das meiste vom Iridiumsals ausziehen. Wenn das reine Doppelsals einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, die nicht zur Glühhitze geht, so giebt es Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Salmiak, und wird in ein graugrünes Pulver verwandelt, welches ein Doppelsals von Chlorammonium und Platinchlorür ist. Man erhält es auch, unter Sublimation von Salmiak, wenn größere Portionen des doppelten Chloridsalses in einer Retorte zersetzt werden. Es ist in Wasser und in Säuren unauflöslich, und wird nicht von kautischem Kali zersetzt, aber geglüht wird es in Metall, Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Salmiak zerlegt. Vauquelin erhielt ein anderes auflösliches Doppelsals, wenn er Platinchlorür mit Chlorwasserstoffsäure und Salmiak behandelte und die rothe Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überließ, wobei es in vierseitigen Prismen von purpurrother Farbe krystallisirte. Dieses Sals ist im Wasser auflöslich und wird von kohlsaurem Natron in der Kälte nicht niedergeschlagen; aber es entwickelt sich beim Kochen Ammoniak, und Platinoxydul wird niedergeschlagen. Wenn das Sals einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, nimmt es eine dunkle Farbe an und überzieht sich mit einem glänzenden Metallhäutchen.

Baryumplatinchlorid bildet ein Doppelsals, wenn eine Auflösung des Chlorids so lange mit Barytwasser gemischt wird, bis sich ein Niederschlag zeigt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Erde mit Platinoxyd, und die Auflösung enthält Baryterde in großem Ueberschuß. Dampft man diese ab, so wird die Erde durch die Kohlensäure der Luft allmählich niedergeschlagen, und es schießt endlich ein hellgelbes Sals in kleinen Krystallen

an, welches das Doppelsalz ist. Mit Strontium und Calcium verhält sich das Platinsalz auf gleiche Weise. Das letztere Salz krystallisirt nicht. Wird eine Auflösung von Platinchlorid mit kohlenaurer Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich in der Auflösung ein neutrales Doppelsalz, und es bleibt ein basisches Salz unauflöst zurück. Das basische Salz von Magnesium giebt nach dem Glühen Platin und kaustische Talkerde. Diese basischen Salze sind orangegelbe, schwere, im Wasser unauflösliche Pulver, die beim Glühen zuerst eine Portion Wasser geben, ehe sie zersetzt werden. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Chloraluminium gemischt wird, so erhält man ein unauflösliches Doppelsalz, welches dem Ansehen nach den vorher erwähnten schwefelsauren Doppelsalzen ähnlich ist. Es wird von kochendheissen Säuren etwas aufgelöst. Im Glühen soll es, nach E. Davy, nur Wasser geben, welches wenigstens 27 Procent vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Silberplatinchlorid schlägt sich als ein gelbes basisches Salz nieder bei Vermischung der Auflösung des Chlorids mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Kochende starke Chlorwasserstoffsäure zieht das Platinchlorid aus und hinterläßt Chlorsilber, jedoch nicht ganz farblos.

Kalium-, Natrium- und Ammonium-Platinfluorid bilden im Wasser auflösliche, nicht krystallisierende, gummiähnliche Salze, die beim Wiederauflösen im Wasser sauer werden, mit Zurücklassung eines basischen Salzes.

Kieselplatinfluorid ist ein nicht krystallisirendes, gelbbraunes, gummiähnliches Salz, das sich beim Wiederauflösen im Wasser wie die vorhergehenden verhält.

Cyanplatin hat noch nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden können.

Kaliumplatincyanid giebt ein krystallisirendes Salz, welches man erhält, wenn Platinchlorid mit Cyaneisenkalium gemischt und das Gemenge zur Krystallisation

abgedampft wird. Dieses Salz wird auch, nach L. Gmelin, erhalten, wenn man schwammiges Platin mit gleichen Theilen Cyaneisenkalium mischt, und nachher bis zum angehenden Glühen, aber nicht höher, erhitzt. Das Platin scheidet einen Theil des Eisens vom Cyan, und wenn die Masse im Wasser aufgelöst wird, kann man das Platinsalz durch Krystallisation abscheiden. Die Farbe der Krystalle ist gelb, nach der Richtung der Axe aber hellblau. Sie verwittern in der Luft und werden blaßroth, behalten aber dabei noch 12,4 Procent Wasser, welches sie erst in einer höheren Temperatur abgeben. Dieses Salz löst sich in Menge im kochenden Wasser auf und schießt größtentheils daraus wieder beim Erkalten an. Seine Auflösung giebt mit Salzen von Zinkoxyd, Zinnoxidul, Zinnoxid und Quecksilberoxydul geringe weißse Niederschläge, mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen nach einiger Zeit einen braunrothen, mit Kupferoxydsalzen einen grünblauen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen smalteblauen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, käsigen, sich nicht im Sonnenlichte schwärzenden Niederschlag. Salpetersaures Bleioxyd wird nicht davon gefällt.

Platinsulphocyanid bildet einen flockigen, gelben, voluminösen Niederschlag. Er wird von Säuren, so wie von wässrigen Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium aufgelöst, aus welchen er wieder durch Alkohol niedergeschlagen wird.

C. Schwefelsalze von Platin.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Platin zwei Schwefelbasen habe; bis jetzt sind aber nur Verbindungen mit derjenigen versucht worden, welche dem Oxyde proportional ist, also mit dem Platinschwefel. Seine Salze sind dunkel von Farbe, und mitunter mit einer tief dunkelbraunen Farbe im Wasser auflöslich.

Kohlenschwefeliger Platinschwefel bildet einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich mit brandgelber

Farbe in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst. Nach dem Trocknen ist er fast schwarz. Bei der Destillation giebt er zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und hinterläßt Schwefelplatin.

Arsenikschwefliger Platinschwefel giebt, sowohl neutral als basisch, eine dunkelgelbe Auflösung, die allmählich dunkelbraun wird, ohne sich zu trüben. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt daraus eine schwarzbraune, fast schwarze Materie, und die Auflösung wird farblos.

Arsenichtschwefliger Platinschwefel bildet einen Niederschlag, der im ersten Augenblick dunkelgelb ist, hierauf dunkler und zuletzt dunkelbraun wird. Getrocknet ist er schwarz, und giebt ein dunkelbraunes Pulver. Bei der Destillation giebt er leicht einen Theil seines Arsenichtschwefels ab und schmilzt. Die geschmolzene Masse ist schwarz, hat glasigen Bruch und giebt ein graues, metallisches Pulver. In einem Destillationsgefäße bis zum Weißglühen erhitzt, entweicht noch mehr Arsenichtschwefel, und die Masse schrumpft zu einem porösen Klumpen von hellerer Farbe zusammen. Sie enthält sowohl noch Arsenik als Schwefel, und ist vor dem Löthrohr leicht schmelzbar.

Molybdänschwefliger Platinschwefel giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist.

Molybdänüberschwefliger Platinschwefel bildet einen dunkelrothen Niederschlag.

XXXI. Salze von Gold.

A. Sauerstoffsalze von Gold.

Pelletier hat gezeigt, daß eine solche Klasse von Verbindungen nicht existirt, und daß keine einzige Sauerstoffsäure mit dem Goldoxyd zu salzartigen Körpern verbunden werden kann.

Pelletier fand, daß wenn man Goldoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit starker Salpetersäure digerirt, eine im Verhältniß der Quantität der Säure sehr unbedeutende Menge Goldoxyd aufgenommen wird, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe giebt, aber die, als die Flüssigkeit mit Wasser wiederum verdünnt wurde, vollkommen niederfiel. Die Anwesenheit von Zinkoxyd, Manganoxydul und einigen anderen Metalloxyden, macht zwar, daß die Salpetersäure etwas mehr davon aufzunehmen scheint, aber auch dieses ist unbedeutend, und wird immer von Wasser abgeschieden. Phosphorsäure und Borsäure haben auf das Goldoxyd keine Wirkung.

B. Haloëdsalze von Gold.

Chlorgold. *a*) Goldchlorür (salzsaures Goldoxydul). Man erhält dieses, wenn das Chlorid in einer Porzellanschale zu trockenem Pulver abgedampft und, auf einer Sandkapelle, bei der Hitze des schmelzenden Zinns unter oft wiederholtem Umrühren erhalten wird, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Es ist eine weiße, etwas gelbliche Salzmasse, die sich nicht im Wasser auflöst, und welches nur dann davon eine gelbe Farbe erhält, wenn es noch unzersetztes Chlorid enthält. Bei dieser Gelegenheit zerfällt die Masse in kleine, glänzende, strohgelbe Krystalle. Das Salz erhält sich in trockener Form unverändert, aber mit Wasser übergossen, wird es in Goldchlorid und in metallisches Gold allmählich zersetzt. Diese Zersetzung geschieht beinahe in einem Augenblick, wenn das Salz mit kochendem Wasser übergossen oder damit digerirt wird. Man erhält 2 Th. metallisches Gold gegen 1 Th. Gold, welcher aufgelöst wird.

Wenn das neutrale Goldchlorid nicht bis zum völligen Erstarren abgedampft und mit Wasser gemengt wird, so schlägt sich aus der flüssigen Masse Goldchlorür nieder, und es scheint hieraus zu folgen, als gäbe es ein mittleres Chlorgold, das aber vom Wasser zersetzt wird.

b) Goldchlorid (salzsaures Goldoxyd) erhält man, wenn Gold in Königswasser aufgelöst, und die überschüssige Säure abgedampft wird. Es wird im Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuß an Säure blässer wird, und welche in dem völlig neutralen dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefäße, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxidulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkeln Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird es zersetzt und hinterläßt metallisches Gold. Goldchlorid wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. Saures Goldchlorid krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen, hellgelben Nadeln, die sich in trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerfließen. Neutrales Goldchlorid wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen läßt, bis daß die Masse eine dunkle rubinrothe Farbe erhält, und Chlor sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur rothbraunen Auflösung zerfließt. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Chlorür mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuß von Säure entläßt. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich Chlorsilber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der anderen Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Chlorwasserstoffsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales Goldchlorid mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, daß die Auflösung nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches Goldchlorid angesehen hat; aber von wel-

chem Pelletier zu zeigen suchte, daß es Goldoxydhydrat sei, so wie ich es beim Goldoxyde angeführt habe. Es hält jedoch die Chlorwasserstoffsäure sehr hartnäckig zurück, und sie kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität im Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt, und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einiger Zeit zu metallischem Golde reducirt, welches in der Flüssigkeit als unendlich dünne, völlig metallisch glänzende Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Goldchlorid ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben im Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Aether vergoldet man polirte Stahlarbeiten, die darin getaucht oder damit bestrichen werden; man taucht sie darauf sogleich in Wasser, polirt sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, daß man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen in Wasser, und vergoldet es mit Goldamalgam. — Pelletier hat gezeigt, daß, wenn man eine neutrale Auflösung von Goldchlorid mit einer Pflanzensäure mischt, sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Oxalsaureres Kali zersetzt die Auflösung mit Aufbrausen und Entwicklung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den anderen Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei leiden, nicht unter-

sucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali werden langsamer als Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Goldchlorid hat eine große Neigung, Doppelsalze zu bilden. Nach Javals Versuchen bildet es mit Chlorkalium ein Doppelsalz, welches in langen vierseitigen Prismen krystallisirt, eine schöne gelbe Farbe hat, in der Luft gelinde fatiscirt, und wenn es erhitzt wird, Wasser giebt, wobei es zur rothbraunen Masse schmilzt, die bei der Hitze, bei der Glas schmilzt, sich zum Theil unzersetzt erhält. — In diesem Salze enthält das Gold 2 Mal so viel Chlor als das Kalium. Es besteht, nach Javal, aus Chlorkalium 25,21, Goldchlorid 68,71, und Wasser 6,08. — Auch mit Chlornatrium giebt das Goldchlorid, nach Figuier, ein Doppelsalz, welches in langen, vierseitigen Prismen von einer orangegelben Farbe anschieft, nicht in der Luft verändert wird, erhitzt schmilzt und Krystallwasser verliert. Bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu zersetzen, fordert aber zur gänzlichen Reduction des Goldes eine strenge Hitze. Es besteht, nach Figuier, aus 70,2 Th. Goldchlorid, 13,57 Th. Chlornatrium und 16,51 Th. Wasser. Das Gold nimmt 2 Mal so viel Chlor auf als das Natrium. Der Sauerstoff des Wassers ist zu dem, welcher erforderlich wäre, um das Natrium zu Natron zu verwandeln, wie 16 : 1.

Jodgold. Man hat nur das Jodür hervorbringen können. Man erhält die Verbindung, wenn Jodwasserstoffsäure mit dem Oxyd digerirt wird, wobei Goldjodür und Jod gebildet werden. Man erhält sie ebenfalls, wenn fein vertheiltes Gold mit Jodwasserstoffsäure behandelt wird, wozu man Salpetersäure in kleinen Portionen setzt, welches man so oft erneuert, als auf's Gold eine Einwirkung statt findet. Man muß einen Ueberschuß von Jod-

wasserstoffsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen, und sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heiß filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citrongelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der größte Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jods verjagt ist; das Jodür wird alsdann als ein grügelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man Goldchlorid mit Jodkalium, so schlägt sich ein Gemenge von Jod und Goldjodür nieder, welches man rein erhält, wenn das Jod durch Kochen verflüchtigt wird. Goldjodür ist im kalten Wasser unauflöslich, und löst sich im kochenden Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, da das Gold alsdann reducirt und Jod entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von $+ 150^{\circ}$ ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück, und das Jod entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jod und Jodsäure aufnehmen, weil, durch das Alkali, das Jod zum Sauerstoff größere Verwandtschaft hat als das Gold.

Fluorgold kennt man nicht.

Cyngold. Man kennt nur das Cyanid. Es ist eine im Wasser unauflösliche, blaßgelbe Materie, die durch Fällung von Goldchlorid mit Cyankalium erhalten wird. Das Cyngold löst sich, nach Ittner, in den Auflösungen der Cyanüren der alkalischen Metalle mit gelbrother Farbe auf und bildet damit Doppelcyanüre, welche aber noch wenig untersucht sind. Das Kaliumgoldcyanid krystallisirt in kleinen, hellgelben, durchsichtigen Prismen. Säuren schlagen das Goldcyanid nieder, unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure. Die Auflösungen mehrerer anderer Metalle, mit der von diesem Doppelcyanüre vermischt, bewirken darin Niederschläge, welche

Doppelcyanüre von Gold und dem angewandten Metalle sind.

Schwefelcyangold wird durch Fällung von Goldchlorid mit Schwefelcyankalium erhalten. Der Niederschlag ist fleischroth, und sowohl in Schwefelcyankalium als in Ammoniak auflöslich. Von Chlorwasserstoffsäure bekommt er eine tiefere, von Alkali eine gelbe Farbe.

C. Schwefelsalze von Gold.

Man hat bis jetzt nur Verbindungen mit Goldschwefel hervorgebracht, der sich weit mehr basisch als das Goldoxyd charakterisirt. Seine Salze sind dunkelgelb oder braun, mitunter mit gelbbrauner Farbe im Wasser auflöslich.

Kohlenschwefliger Goldschwefel bildet einen dunkel graubraunen Niederschlag in einer trüben, sich schwer klärenden Flüssigkeit. Getrocknet ist er schwarz, giebt bei der Destillation Schwefel, und hinterläßt das Gold von Kohle geschwärzt.

Arsenikschwefliger Goldschwefel ist mit rothbrauner Farbe im Wasser auflöslich. Das basische Salz wird mit dunkelbrauner Farbe niedergeschlagen, aber beim Auswaschen auf dem Filtrum wieder aufgelöst. Wird die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, so schlägt sich eine gelbbraune Materie nieder, und die Flüssigkeit wird farblos.

Arsenichtschwefliger Goldschwefel bildet einen gelben Niederschlag, der dunkelt, sich ansammelt, und zuletzt fast schwarz wird. Nach dem Trocknen giebt er beim Reiben ein dunkel gelbbraunes Pulver. Er schmilzt leicht, giebt bei dunkler Rothglühhitze einen Theil seines Arsenichtschwefels ab, und erhält sich geschmolzen. Nach dem Erkalten ist er durchsichtig dunkel gelbroth. Wird die geschmolzene Masse zu Pulver gerieben, so ist dieses dunkelbraun, wird aber Wasser zugefügt und das Reiben fortgesetzt, so nimmt es vollen Metallglanz an und sieht wie reducirtes Gold aus. Die Flüssigkeit hat jedoch nichts

aufgelöst. Wird die geschmolzene Masse bis zum Weisglühen erhitzt, so hinterläßt sie endlich metallisches Gold.

Molybdänschwefliger Goldschwefel ist im Wasser auflöslich, woraus er sich nach einiger Zeit als ein dunkelbraunes, beim Trocknen sich schwärzendes Pulver niederschlägt.

Molybdänüberschwefliger Goldschwefel bildet einen anfangs dunkelbraunen, beim Trocknen gelb werdenden Niederschlag von schmutzigem Metallglanz, der Politur annimmt, zum Beweise, daß er sich zersetzt hat. Bei der Destillation giebt er Schwefel und wird dunkler. Nachher, in offener Luft erhitzt, verbrennt er mit Entwicklung von schweflichter Säure und wird goldgelb. Bei strengerer Hitze sublimirt sich daraus Molybdänsäure; Umstände, die zeigen, daß er nicht in der Flüssigkeit durch Wiederauflösung des Molybdäns, sondern erst während des Trocknens zersetzt wurde.

XXXII. Salze von Tellur.

A. Sauerstoffsalze von Tellur.

Die Telluroxydsalze sind wenig bekannt. Sie sind farblos, haben einen metallischen und unangenehmen Geschmack. Sie werden von den Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird von mehr zugegossenem Alkali aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas schlägt sie mit schwarzer, und Galläpfelinfusion mit isabellgelber Farbe nieder. Antimon, Zinn, Zink, Kupfer und Phosphor schlagen das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch nieder.

Schwefelsaures Telluroxyd ist leicht auflöslich. Wird Tellurmetall kalt mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine kermesrothe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, metallisches Tellur niederschlägt, und die beim Erhitzen farblos wird.

Salpetersaures Telluroxyd schießt in kleinen, weißen, leichten, dendritisch zusammengefügtten Krystallen an.

Phosphorsaures, arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Telluroxyd sind weiß, unauflöslich und pulverförmig.

Chromsaures Telluroxyd ist ein gelbes, unauflösliches Pulver. Das saure Salz ist auflöslich und giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt.

B. Haloïdsalze von Tellur.

Chlortellur (salzsaures Telluroxyd) ist weiß, schmelzbar und wird vom Wasser zersetzt. Es schlägt sich dabei ein basisches Salz nieder, welches wieder aufgelöst wird, wenn man mehr Wasser zugießt.

Jodtellur ist rothbraun, wird vom Wasser leicht aufgelöst, nicht von Kali niedergeschlagen, aber giebt eine Art von Doppelsalz, welches man in kleinen Krystallkörnern zum Anschiefen bringen kann.

C. Schwefelsalze von Tellur.

Schwefeltellur verhält sich zu den Schwefelbasen, wie das Telluroxyd zu den Sauerstoffbasen; ob es aber mit den am stärksten elektronegativen Schwefelmetallen als Schwefelbase verbunden werden kann, ist noch nicht untersucht. Die Schwefelsalze, worin Schwefeltellur elektronegatig ist, sind entweder farblos oder schwach hellgelb, und oft krystallisirt.

XXXIII. Salze von Antimon.

A. Sauerstoffsalze von Antimon.

Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonoxydsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, daß sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, daß wasserstoffschweflige Salze sie mit feuerrother Farbe niederschlagen, und daß das Antimon durch Eisen und Zink aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirtem Cyaneisenkalium gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weiße Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimonoxyd ist. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unauflöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine, nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch Antimonchlorid schweflichtsaures Gas leitet. Es ist unauflöslich.

Salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der größere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäße anschießt. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läßt das Oxyd rein zurück.

Phos-

Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerfließende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas geschmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches *Pulvis antimonalis* oder, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzt James, *Pulvis Jacobi* genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile geraspelttes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weiße Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurer Kalkerde, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaurer Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, daß es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsaure Kalkerde, welche ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 Procent im Wasser auflösliche antimonichtsaurer Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Officinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 Procent antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weiß gebrannt werden. Es ist klar, daß nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann.

Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können.

Oxalsaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getropfelt wird. Es löst sich nur schwierig auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen.

Essigsaures Antimonoxyd wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schießt in kleinen Krystallen an. Vormald ward es als Brechmittel benutzt.

Weinsaures Antimonoxyd erhält man durch Auflösung des Oxyds in Weinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schießt in vierseitigen Prismen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Es wird in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man zweifach weinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hierzu paßt am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das Chlorid oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheißem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassem Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon bei dem Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts *Cremor tartari* und 5 bis 6 Th. Wasser, und kocht das Gemenge, bis das die ganze Quantität von *Cremor tartari* aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom *Cremor tartari* sind zwar mehr als hinreichend, um sich einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschuß des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsäure im *Cremor tartari* zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge vorhanden, daß der größere Theil der neuen Verbindung bei dem Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schießt in großen Krystallen an, die in der Luft weiß werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheißem Wassers auf. Es geschieht bisweilen, daß, nachdem das Doppel-

salz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wieder annimmt. Diese Krystalle sind neutrale weinsaure Kalkerde, die durch die Sättigung der freien Säure ihre Auflöslichkeit verloren hat, welche aber später, als das Doppelsalz, krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer andern Proportion unter den Bestandtheilen zu sein scheint. Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, *Crocus* mit *Cremor tartari* eine Stunde lang zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzdampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten *Cremor tartari* enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet werde, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des zweifach weinsauren Kalis mit überschüssigem Antimonoxyd in größerer Menge erhalten werde, ist noch gar nicht untersucht. Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens dadurch entstanden, daß man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daß dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschehe, indem man Chlorwasserstoffsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine

solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daß dieses 3 Mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Wenn daher der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsäure 38,61 Theile, Antimonoxyd 42,99 Theile, Kali 13,26 Th., und Wasser 5,14 Th. Wallquist hat gefunden, daß der größte Theil der anderen weinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bilde, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsäure 31,5 Th., Antimonoxyd 36,94 Th., Silberoxyd 27,31 Th., und Wasser 4,25 Th. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengekommen zu dem der Weinsäure wie 4:10 oder wie 2:5 in diesen Salzen ist, so äußert Wallquist die Vermuthung, daß diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, daß die basischen Oxyde, welche sich mit zweifach weinsaurem Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Mit dieser Ansicht stimmt auch die Erfahrung überein, das Alkalien das Oxyd nicht ausscheiden, dagegen aber Säuren, sowohl Schwefelsäure und Salpetersäure als Chlorwasserstoffsäure, das Antimonoxyd aus der Auflösung des Doppelsalzes im Wasser niederschlagen. Es wäre auch allerdings möglich, daß die Weinsäure, deren Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5 Mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgte, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2:5 verhalten muß, wie es auch hier der Fall ist. Die

Pharmacopoen nehmen noch ein Präparat von diesem Salze auf, welches man erhält, wenn *Crocus antimonii* mit 24 Mal so viel spanischem Wein 24 Stunden lang digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen *Vinum antimoniatum*. Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer war. Es muß von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzneimittel erhält.

Benzoësaures Antimonoxyd giebt ein weißes, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als im Wasser auflöslich ist.

Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt.

Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des Antimonchlorids mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weißes Pulver nieder.

Arsenichtsaurer Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zu arsenichter Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaurer Salz niedergeschlagen.

Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als gelbe Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflöslich.

B. Haloïdsalze von Antimon.

Chlorantimon. *a*) Antimonchlorid (salzsaures Antimonoxyd) erhält man, entweder wenn Antimonpulver mit Quecksilberchlorid, oder auch wenn Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid destillirt wird, wobei Antimonchlorid bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Da das

Quecksilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es fließt in der Wärme wie ein Oel, aber es geseht krystallinisch bei dem Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Th. decrepitirtes Kochsalz mit 1 Th. *Crocus antimonii*, und destillirt dieses Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Th. stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, Kochsalz vermischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt und Antimonchlorid in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde ehemals in der schwedischen Pharmacopoe *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stößt es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals *Pulvis algarothi* genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlsauren Alkalien zersetzt, welche das Chlor ausziehen und kohlsäurefreies Oxyd zurücklassen. Das basische Salz soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wieder erhalten. Man bedient

sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Rost zu geben, wodurch das Metall gegen fernere Oxydation geschützt wird. Man kann Antimonoxyd in flüssiger Chlorwasserstoffsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes Antimonchlorid, und kann also nicht neutral werden.

b) Antimonsuperchlorür wird erhalten, wenn wasserhaltige antimonichte Säure bis zur völligen Sättigung in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die Auflösung geht langsam vor sich, die Flüssigkeit ist gelblich und enthält einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure, wodurch die Verbindung aufgelöst erhalten wird. Sie ist von sehr losem Zusammenhange, und wird durch Verdünnung mit Wasser zersetzt.

c) Antimonsuperchlorid erhält man, nach Heinrich Rose, welcher dasselbe zuerst darstellte, wenn Pulver von metallischem Antimon gelinde in Chlorgas erhitzt wird. Das Antimon verbrennt mit Funkensprühen, und es destillirt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über. Sie raucht stark an der Luft, riecht höchst unangenehm, zieht Feuchtigkeit an und wird unklar, wobei sich Krystalle bilden, die aus Superchlorid mit Krystallwasser bestehen. Diese Krystalle zerfließen hernach, und die Flüssigkeit wird dann klar. Wird das Superchlorid mit viel Wasser auf einmal vermischt, so erhitzt sich das Gemische, trübt sich und zersetzt sich in wasserhaltige, niederfallende Antimonsäure und in aufgelöst bleibende Chlorwasserstoffsäure. War das zur Darstellung des Superchlorids angewendete Antimon eisenhaltig, so wird das Destillat gelber, und der größte Theil des zugleich gebildeten Eisenchlorids bleibt im Destillate unaufgelöst und setzt sich auf dem Boden ab. — H. Rose fand, daß wenn Schwefelantimon in Chlorgas erhitzt wird, man nur Antimonchlorür, gemengt mit Chlorschwefel, erhalte. Ersteres löst sich mit Hülfe von Wärme in letzterem auf, und schießt daraus bei dem Erkalten in Krystallen an.

Der Chlorschwefel kann bei einer richtig getroffenen Temperatur abdestillirt werden.

Jodantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Jod gemischt wird, mit welchem es sich ohne Mitwirkung äußerer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es zersetzt sich mit Wasser vollkommen in Jodwasserstoffsäure und Antimonoxyd.

Fluorantimon. *a)* Antimonfluorür bildet sich, wenn Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es giebt nach dem Abdampfen farblose Krystalle, die wie Brechweinstein schmecken und sich ohne Rückstand im Wasser auflösen.

b) Es giebt sowohl ein Superfluorür als ein Superfluorid, welche bis jetzt noch wenig untersucht sind. Sie sind im Wasser auflöslich und geben mit anderen Fluormetallen Doppelsalze.

Kieselfluorantimon ist bei einem Ueberschuss von Säure in der Flüssigkeit leicht auflöslich. Bei dem langsamen Abdampfen schießt es in prismatischen Krystallen an, welche bei schnellem Trocknen zu Pulver zerfallen.

Cyanantimon scheint nicht zu bestehen. Fällt man ein Antimonoxydsalz mit Cyankalium, so entsteht entweder kein Niederschlag, oder es scheidet sich Antimonoxyd ab und es wird Cyanwasserstoffsäure frei.

C. Schwefelsalze von Antimon.

Das in seiner Zusammensetzung dem Oxyde proportionale Schwefelantimon kann mit verschiedenen elektro-negativeren Schwefelmetallen eigene Schwefelsalze bilden, welche indessen bis jetzt noch wenig untersucht worden sind. Die höheren Schwefelungsstufen dagegen geben Schwefelsalze mit Schwefelbasen, aber auch diese sind noch nicht untersucht.

XXXIV. Salze von Molybdän.

A. Sauerstoffsalze von Molybdän.

Molybdän bildet drei Reihen von Sauerstoffsalzen, in welchen sein Oxydul, sein Oxyd und selbst die Molybdänsäure Salzbasen sind.

Oxydulsalze.

Die Molybdänoxydulsalze sind schwarz oder purpurfarben, und im Allgemeinen bieten sie dieselben Farbenänderungen wie die Manganoxydsalze dar. Die meisten haben dieselbe aus Grün, Braun und Schwarz zusammengesetzte Farbe, wie eine Auflösung von Manganoxyd in kalter Chlorwasserstoffsäure, ehe die Chlorentwicklung anfängt. Sie schmecken rein zusammenziehend, ohne metallischen Nachgeschmack. Ihre Auflösungen oxydiren sich weniger leicht als die der Oxydsalze, und können deshalb besser, als jene, ohne Veränderung abgedampft werden. Bisweilen nehmen sie, besonders bei einem Ueberschuß von Säure, eine dunkle Purpurfarbe an, völlig ähnlich der, welche die Manganoxydsalze unter gewissen Umständen geben.

Schwefelsaures Molybdänoxydul erhält man, wenn das Oxydulhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist fast schwarz. Reibt man das trockne Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine pechschwarze, zähe Verbindung, welche, wenn die Menge des Oxyduls hinreichend war, ein neutrales Salz ist. Vermischt man diese Masse mit Wasser, so wird sie zersetzt, ein aufgeschwollenes basisches Salz wird abgeschieden, und ein Salz mit Ueberschuß an Säure im Wasser aufgelöst. Verdunstet man die Auflösung, so concentrirt sie sich zu einer schwarzen, zähen, nicht krystallinischen Masse. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Oxydulhydrat gesättigt wird,

welches, wenn man es in Ueberschuß anwendet, in ein basisches Salz verwandelt wird. Schwefelsaures Ammoniak wird nicht vom aufgelösten Molybdänchlorür getrübt. Versucht man, nach dem Einkochen des schwefelsauren Salzes, dieses dadurch neutral zu machen, daß man die überschüssige Schwefelsäure in einer passenden Temperatur abraucht, so entwickelt sich schwefellichtsaures Gas, und man erhält schwefelsaures Molybdänoxyd, welches sich im Wasser mit rother Farbe auflöst. Setzt man die Hitze weiter fort, so wird das Salz blau. Aus einer Auflösung von schwefelsaurem Molybdänoxydul fällt Ammoniak das erwähnte basische Salz mit graubrauner Farbe. Wird das neutrale Salz mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure vermischt und sich selbst überlassen, so nimmt es eine Purpurfarbe an.

Salpetersaures Molybdänoxydul wird erhalten, wenn das Hydrat feucht, oder, im luftleeren Raum getrocknet, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat die dunkle Farbe der Salze, die aber bald in's Purpurne übergeht. Wird die Säure mit feuchtem Hydrat in Ueberschuß gesättigt, so bildet sich ein basisches Salz; aber diese Verbindungen erhalten sich nicht lange, sie verlieren allmählich ihre Farbe, und auf Kosten der Salpetersäure wird Molybdänsäure gebildet.

Phosphorsaures Molybdänoxydul wird gefällt, wenn man eine Auflösung von Molybdänchlorür mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zersetzt. Der Niederschlag löst sich anfänglich wieder auf, wird aber bald beständig. Die Farbe desselben ist dunkelgrau. Wird das Oxydulhydrat in Phosphorsäure aufgelöst, so erhält man ein saures Salz, welches bei dem Abdunsten eine dunkle Purpurfarbe annimmt, und hiernach eine zerfließende, syrupsartige Masse bildet. Kaustisches Ammoniak löst das saure Salz mit einer so tiefen Farbe auf, daß die Flüssigkeit schwarz ist, aber gegen die Flamme eines Lichtes erscheint dieselbe tief dunkelbraun.

Kohlensaures Molybdänoxydul kann wenigstens nicht auf nassem Wege dargestellt werden.

Oxalsaures, borsaures, essigsaures, weinsaures und bernsteinsaures, Molybdänoxydul sind sämmtlich unauflöslich und bilden dunkelgraue Niederschläge, welche bei dem Trocknen schwarz werden. Sie lösen sich in geringer Menge in einem Ueberschuß ihrer Säuren auf.

Oxalsaures Molybdänoxydul-Kali bildet ein im Wasser auflösliches purpurfarbenes Doppelsalz.

Weinsaures Molybdänoxydul-Kali bildet ein im Wasser schwer auflösliches Doppelsalz, welches vom Ammoniak mit dunkler Purpurfarbe aufgelöst wird und sich daraus wieder niederschlägt, wenn das Ammoniak verdunstet. Am Leichtesten erhält man dieses Salz, wenn Molybdänsäure in zweifach weinsaurem Kali aufgelöst, und darauf die Auflösung mit Zink digerirt wird, welches dasselbe zum Oxydsalz reducirt. Setzt man nun ein wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird das Oxyd zum Oxydul reducirt, und wenn man die Wirkung des Zinks fortdauernd erhält, nachdem die Säure gesättigt ist, so fällt ein Doppelsalz als schwarzes Pulver nieder, welches auf ein Filtrum gebracht, nachdem das Zinksalz durchgegangen ist, dem Waschwasser eine Purpurfarbe ertheilt. In einem offenen Gefäße verbrannt, hinterläßt es geschmolzenes molybdänsaures Kali.

Arseniksaures Molybdänoxydul verhält sich ganz wie das phosphorsaure Salz.

Chromsaures Molybdänoxydul scheint es nicht zu geben. Bei Vermischung von chromsaurem Kali mit dem Chlorür entsteht ein basisches chromsaures Molybdänoxydsalz, und Chromchlorür wird mit grüner Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst.

Oxydsalze.

Diese sind bei einem Gehalt von Krystallwasser roth, und wenn sie sich im wasserfreien Zustand befinden, fast schwarz. Ihre Auflösungen haben einen zusammenziehenden, etwas säuerlichen und hernach metallischen Geschmack.

Von Galläpfelinfusion nehmen ihre Auflösungen eine tief brandgelbe, in's Braune fallende Farbe an, und es wird ein geringer graubrauner Niederschlag gebildet. Von Cyaneisenkalium werden sie mit dunkelbrauner Farbe gefällt, und der Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auf. Durch hineingestecktes Zink werden sie schwarz, und zuletzt fällt ein zinkhaltiges Molybdänoxydul von schwarzer Farbe aus ihnen nieder. Unlösliche Molybdänoxydsalze in eine alkalische Flüssigkeit gebracht verschwinden schnell, weil das Oxyd zu Säure verwandelt und aufgelöst wird. Sie lösen sich nicht auf, wenn die Alkalien nicht gegenwärtig sind.

Schwefelsaures Molybdänoxyd wird sowohl erhalten, wenn man das Hydrat in Schwefelsäure auflöst, als auch, wenn man Molybdänchlorid durch Schwefelsäure zersetzt. Diese Auflösung ist roth, aber das eingetrocknete Salz ist schwarz. Bei einer zu hohen Temperatur wird es während des Verdunstens leicht blau, eine Veränderung, die zu erleiden die Molybdänoxydsalze eine große Neigung haben.

Salpetersaures Molybdänoxyd wird erhalten, sowohl wenn man die Säure mit dem Hydrat des Oxydes sättigt, als auch wenn man Molybdän mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Es kann bis zu einem gewissen Grade der Concentration abgedunstet, aber auf diese Weise nicht in fester Gestalt erhalten werden, weil es erst anfängt sich zu bläuen, dann während es eintrocknet farblos wird, Stickstoffoxydgas entwickelt und Molybdänsäure zurückläßt.

Phosphorsaures Molybdänoxyd wird in Form eines hellrothen, flockigen Stoffes gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt. Die Flüssigkeit behält jedoch eine gelbliche Farbe, zum Beweis, daß das Salz nicht ganz unauflöslich ist. Wenn man das Hydrat des Oxydes in Phosphorsäure auflöst, so lange diese noch etwas aufnimmt, so erhält man ein saures Salz, welches bei freiwilligem Verdunsten zu einer rothen, zähen, durchsichtigen Masse eintrocknet, in der

sich keine Anzeigen von Krystallisation entdecken lassen. Ammoniak löst dieses Salz mit rother Farbe auf, aber nach einer Stunde trübt sich die Flüssigkeit und das Meiste wird gefällt. Die Auflösung in Ammoniak verliert an der Luft bald ihre Farbe.

Kohlensaures Molybdänoxyd giebt es nicht.

Oxalsaures Molybdänoxyd ist auflöslich im Wasser. Die bei dem freiwilligen Verdunsten gebildeten Krystalle sind bläulich, fast schwarz, werden aber mit rother Farbe von Wasser aufgelöst. Ammoniak fällt aus der Auflösung dieses Salzes ein blaß ziegelrothes, basisches Salz, welches in einem Ueberschuß von Alkali nicht aufgelöst wird.

Oxalsaures Molybdänoxyd-Kali ist ein im Wasser auflösliches Salz.

Borsaures Molybdänoxyd ist unauflöslich im Wasser. Es wird mit rostgelber Farbe gefällt, wenn eine Auflösung des Molybdänchlorids mit einer Auflösung von borsaurem Ammoniak vermischt wird. Löst man das Oxydhydrat in kochender Borsäure auf, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche bei dem Verdunsten gelatinirt und das neutrale Salz absetzt.

Essigsäures Molybdänoxyd wird gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit essigsäurem Kali vermischt; der Niederschlag hat die Farbe des Hydrates. Das Hydrat wird von siedender Essigsäure zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche bei dem Erkalten gelatinirt. Sich selbst überlassen trocknet die Masse, ohne daß sie blau wird, zu einem dunkelbraunen, pulverförmigen Stoffe ein.

Weinsaures Molybdänoxyd trocknet zu einer blaßrothen, gummiartigen Masse ein, die eine bemerkenswerthe Neigung hat, grün oder blau zu werden. Es wird nicht von Alkalien gefällt, sondern giebt mit diesen dunkelrothe Auflösungen, welche an der Luft farblos werden.

Weinsaures Molybdänoxyd - Kali bildet ein Doppelsalz, welches im Wasser auflöslich ist, und welches zu einer gelben Salzmasse eintrocknet. Mit Hydrat in Ueberschuß versetzt, bildet sich ein schwer auflöslicheres

Salz, in Gestalt eines braunen Pulvers, welches vom Alkali aufgelöst wird. Das auflösliche Doppelsalz wird von Galläpfelinfusion mit brandgelber Farbe gefällt, und die Flüssigkeit nimmt eine tief brandgelbe Farbe an. Sowohl die Farbe des Niederschlages als die der Flüssigkeit ist verschieden von der, welche Galläpfelinfusion mit anderen Molybdänoxydsalzen giebt.

Bernsteinsaures Molybdänoxyd verhält sich völlig dem essigsauren Oxyd gleich, in Allem was von dem letzteren angeführt ist.

Arseniksaures Molybdänoxyd wird gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit einem arseniksauren Salz vermischt. Ein saures Salz erhält man, wenn das Hydrat in Arseniksäure aufgelöst wird. Dieses hat eine große Neigung blau zu werden, selbst bei dem freiwilligen Verdunsten. Es wird vom kaustischen Ammoniak mit einer tiefrothen Farbe aufgelöst, und die Flüssigkeit setzt nichts ab, wenn man sie stehen läßt, aber sie wird allmählich farblos.

Chromsaures Molybdänoxyd. *a)* Neutrales, löst sich im Wasser mit hellgelber Farbe auf. Die Auflösung giebt, nach freiwilligem Verdunsten, weiße oder schwach gelbliche Krystallschuppen, oder efflorescirende Nadeln; völlig getrocknet ist das Salz weiß. *b)* Saures, wird im Wasser mit brauner Farbe gelöst, und trocknet zu einer braunen, nicht krystallinischen, gleichsam verwitterten Salzmasse ein, welche hernach ohne Veränderung vom Wasser aufgelöst wird. *c)* Basisches, wird aus einer von den vorhergehenden Auflösungen durch kaustisches Ammoniak gefällt, und ist eine im Wasser unauflösliche, graugelbe, flockige Masse.

Wolframsaures Molybdänoxyd. Wenn eine concentrirte Auflösung von wolframsaurem Ammoniak mit Molybdänchlorid vermischt wird, so erhält man eine Auflösung von ausnehmend schöner Purpurfarbe, aber so dunkel gefärbt, daß sie kaum an den dünnsten Kanten durchsichtig ist. Durch Verdünnung tritt die Farbe in ihrer ganzen Schönheit hervor. Wird die concentrirte Auflösung mit einer starken Auflösung von Salmiak vermischt,

so fällt die purpurfarbene Verbindung nieder, und die Flüssigkeit behält nur eine schwache Purpurfarbe. Man kann den Niederschlag auf dem Filtrum auswaschen, zuerst mit Salmiakwasser, und hernach mit Weingeist von 0,86, welcher denselben nicht auflöst, alsdann ausdrücken und bei gelinder Wärme trocknen. Er stellt alsdann eine dunkel purpurfarbene Masse dar, welche sich an der Luft nicht verändert und vom Wasser ohne Rückstand wieder aufgelöst wird. Wird die verdünnte Auflösung von wolframsaurem Molybdänoxyd in einem flachen Gefäße stehen gelassen, so verbleicht die Farbe allmählich, und nach einiger Zeit ist sie gänzlich verschwunden. Die Flüssigkeit enthält alsdann eine Auflösung von wolframsaurer Molybdänsäure. Die purpurfarbene Auflösung wird vom kaustischen Natron auf die Art zersetzt, daß es Molybdänoxyd abscheidet; aber kaustisches Ammoniak nimmt die Farbe hinweg, ohne daß im ersten Augenblick ein Niederschlag zum Vorschein kommt. Allmählich wird ein weißes Salzpulver gefällt. Dasselbe wird sogleich gebildet, wenn man das durch Salmiak gefällte Salz mit Ammoniak übergießt. Es ist ein im Wasser unauflösliches basisches Salz von wolframsaurem Ammoniak und wolframsaurem Molybdänoxyd. Kaustisches Natron zersetzt auch dieses mit Zurücklassung von Molybdänoxyd, welches gleichwohl bald verschwindet, wenn die Luft hinzukommt.

Salze, worin Molybdänsäure Basis ist.

In dem Zustand, worin man die Molybdänsäure erhält, wenn sie sich aus der Salpetersäure absetzt, wird sie von anderen Säuren mit ziemlicher Leichtigkeit aufgelöst, während sie dagegen nach dem Glühen oder Schmelzen von anderen Säuren nicht aufgelöst wird. Ich werde hier eine Klasse von Salzen beschreiben, welche man auch Doppelsäuren nennen kann, weil sie sich als solche gegen Alkalien verhalten, welche aber dennoch so sehr den Metallsalzen im Allgemeinen gleichen, daß man kaum vermuthen sollte, es wäre eine Säure ihrer Basis.

Schwefelsaure Molybdänsäure giebt eine gelbe Auflösung, die zu einer citrongelben Masse eintrocknet, worauf bloß ein Theil wieder im Wasser aufgelöst wird. An der Luft zerfließt die Masse wieder und die Krystalle verschwinden. Wenn die gesättigte Auflösung mit einem Ueberschuß von Molybdänsäure gekocht wird, so erhält man eine trübe milchichte Flüssigkeit, die bei dem Erkalten gelatinirt und einen hellgelben, flockigen Stoff absetzt, den man mit einem basischen Salze vergleichen kann. Dieser ist bis zu einem gewissen Grad im Wasser auflöslich, aber unauflöslich in Weingeist, von welchem er aber grün gefärbt wird.

Salpetersaure Molybdänsäure. Salpetersäure scheint mit Molybdänsäure keine Verbindung einzugehen, die in fester Gestalt erhalten werden kann.

Phosphorsaure Molybdänsäure. Wenn man Molybdänsäure noch feucht in Phosphorsäure einträgt, so wird sie sogleich citrongelb. Mit Hülfe der Wärme löst sie sich alsdann auf. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und hinterläßt nach dem Verdunsten eine wasserklare, zähe Masse, die keine Zeichen von Krystallisation zeigt und einen stark zusammenziehenden Geschmack besitzt. Sie wird sowohl vom Wasser als vom Weingeist leicht aufgelöst. Der letztere löst sie mit gelber Farbe, wird blau bei dem Verdunsten und hinterläßt einen braunen, undurchsichtigen Rückstand, der sich im Wasser mit blauer Farbe auflöst. Wird Molybdänsäure in Ueberschuß mit Phosphorsäure digerirt, so wird die letztere ausgefällt und bildet mit der Molybdänsäure ein citrongelbes, so zu sagen basisches, im Wasser unlösliches Salz.

Oxalsaure Molybdänsäure erhält man leicht, wenn beide Säuren zusammen digerirt werden. Die Auflösung ist farblos und selbst ein Ueberschuß von Molybdänsäure wird nicht einmal gefärbt. Die Auflösung giebt bei dem Verdunsten eine farblose Gallerte, welche ohne weiteres Eintrocknen krystallinisch wird. Das Salz löst sich vollkommen und mit gelber Farbe im Spiritus auf.

Zweifach oxalsaures Kali vereinigt sich mit der Mo-

Mo-

Molybdänsäure zu einem nicht krystallisirenden Doppelsalze.

Borsaure Molybdänsäure. Borsaure löst die Molybdänsäure bei dem Kochen auf. Wird ein Ueberschuß von der letzteren hinzugesetzt, so wird diese undurchsichtig und klebrig wie Terpenthin. Die Auflösung wird bei dem Erkalten milchicht. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und giebt nach dem Verdunsten ein krystallisirtes, farbloses Salz. Weingeist zersetzt die Krystalle, scheidet ein gelbes Pulver ab, und löst Borsaure mit sehr wenig Molybdänsäure auf.

Essigsäure Molybdänsäure erhält man, wenn Molybdänsäure durch Kochen in Essigsäure aufgelöst wird. Ein Ueberschuß von der ersteren macht die Auflösung trübe und milchicht. Die geklärte Flüssigkeit giebt nach der Verdunstung eine farblose Gallerte, welche hernach ohne weiteres Eintrocknen gelb wird und zu einem gröblichen, gelben Pulver zerspringt, das in sehr geringer Menge und mit gelber Farbe vom Wasser aufgelöst wird.

Weinsäure Molybdänsäure ist ein farbloses, nicht krystallisirendes Salz. Bei meinen Versuchen wurde die Auflösung stets blau bei dem Verdunsten. Ich muß es unausgemacht lassen, ob dieses von irgend einer Beimengung der Weinsäure herrührte. Die Verbindung wird vollkommen von Weingeist aufgelöst.

Zweifach weinsaures Kali ist das beste Auflösungsmittel für Molybdänsäure, und löst bei dem Kochen auch die geschmolzene und sublimirte Säure auf. Die Auflösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Bernsteinsäure Molybdänsäure wird durch Digestion beider Säuren mit Wasser erhalten. Die Auflösung ist farblos, giebt aber nach dem Verdunsten gelbe Krystalle. Alkohol scheidet aus diesen ein gelbes Pulver ab und löst meist nur Bernsteinsäure auf.

Arseniksäure Molybdänsäure giebt auf gleiche Weise eine farblose Auflösung und ein citrongelbes basisches Salz. Die Auflösung krystallisirt, nachdem sie bis zur Syrupconsistenz verdunstet worden ist. Weingeist zer-

setzt die Krystalle und scheidet einen weißen, flockigen Stoff ab, welchen er gleichwohl späterhin auflöst. Während des Verdunstens wird die Auflösung blau und schieft alsdann nicht mehr bei dem Eintrocknen an.

Chromsaure Molybdänsäure. Die Chromsäure löst Molybdänsäure bei dem Kochen auf. Die Auflösung ist gelb. Setzt man Molybdänsäure in Ueberschuß hinzu, so wird diese zu einer gelben, durchsichtigen Gallerte. Die filtrirte Auflösung verdunstet, hinterläßt einen gelbbraunen, durchsichtigen, nicht krystallisirenden Firniß. Wasser zersetzt diesen in einen leicht auflöslicheren, bräunlichen und in einen andern blafs gelben, pulverförmigen Theil, welcher jedoch auch hernach aufgelöst wird, obgleich er mehr Wasser gebraucht.

Molybdän bildet noch eine Klasse von Sauerstoffsalzen, die durch ihre tief blaue Farbe ausgezeichnet sind. Sie sind eigentlich als Doppelsalze zu betrachten, worin Molybdänsäure und Molybdänoxyd zusammen Basen sind. Sie sind noch nicht besonders untersucht worden.

B. Haloïdsalze von Molybdän.

Chlormolybdän. a) Molybdänchlorür erhält man durch Auflösung des Oxydulhydrats in Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Sättigung. Die Auflösung ist sehr dunkel und nur, gegen die Lichtflamme gehalten, mit rothbrauner Farbe durchscheinend. Sie nimmt keine Purpurfarbe an. Bei dem Abdampfen hinterläßt sie eine schwarze, zähe und zuletzt gesprungene Masse, die sich wiederum größtentheils im Wasser auflöst. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt sie Wasser und Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung eines schwarzen, im Wasser unauflöslichen Pulvers, welches basisches Molybdänchlorür ist. — Leitet man Molybdänchlorid in Gasform über pulverförmiges Molybdänmetall, während man dieses fast

bis zum Glühen erhitzt, so wird ein Theil des Chlorids absorbirt, und das Molybdänpulver verwandelt sich in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelroth erscheinende Masse. Wasser zieht davon eine kleine Menge Molybdänchlorür aus, aber weder kochendheißes Wasser, noch warme Chlorwasserstoffsäure lösen mehr davon auf. Mit Kalihydrat digerirt, wird sie in schwarzes Oxydulhydrat verwandelt. Wird diese rothe Materie in einem vor dem Zutritt der Luft verwahrten Gefäße bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt sie sich als eine unregelmäßig krystallisirte, dunkel ziegelrothe Masse, welche im Wasser unauflöslich ist. Diese rothe Materie ist nichts anderes als Molybdänchlorür, welches, in Folge seiner Bereitung auf trockenem Wege, im Wasser unauflöslich geworden, und nur dadurch von dem auf nassem Wege bereiteten Chlorür verschieden ist.

Kaliummolybdänchlorür. Wird eine durch Einwirkung von Kaliumamalgam gebildete Auflösung von Molybdänchlorür abgedampft, so erhält man eine ganz schwarze, efflorescirende Masse, welche dieses Doppelsalz ist. Bei dem Auflösen im Wasser hinterläßt es ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein, durch Ueberschufs von hinzugekommenem Kali gebildetes basisches Salz.

Ammoniummolybdänchlorür bildet ebenfalls ein dunkles, krystallisirendes Salz.

b) Molybdänchlorid wird in aufgelöster Form auf die bei dem Oxyhydrate (Seite 73.) beschriebene Arten erhalten. In fester, wasserfreier Form bildet es sich, wenn Molybdänpulver in, von atmosphärischer Luft freiem Chlorgas gelinde erhitzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chlor nicht ein, wird aber das Metall erhitzt, so entzündet es sich auf der Oberfläche, was aber bald wieder vorübergeht, worauf das Chlorgas ohne Feuererscheinung in ein dunkelrothes Gas von so tiefer Farbe verwandelt wird, daß es in einem Gefäße von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser ganz undurchsichtig ist. Auf dem kälteren Theil des Apparates condensirt es sich in dunkelgrauen oder schwarzen, metallglänzenden, dem Jod völlig

ähnlichen Krystallen. Es ist sehr leicht schmelzbar und sublimirt sich bei einer geringen Hitze. Bei dem Erkalten gesehet die geschmolzene Masse krystallinisch. In der Luft raucht sie erst einige Augenblicke und fängt dann an zu zerfließen. Die Flüssigkeit ist erst schwarz, wird dann blaugrün, und, in dem Maasse als mehr Wasser zukommt, grüngelb, tief dunkelroth, rostroth und endlich gelb. Wird das feste Molybdänchlorid in einem, atmosphärische Luft enthaltenden Gefäße aufbewahrt, so absorbirt es allmählich Sauerstoff, und es setzt sich nahe über das Chlorid ein weißes Sublimat, welches Molybdänsuperchlorid ist. Dem Chlorid bleibt eine entsprechende Menge Molybdänsäure beigemenget. Wird das Molybdänchlorid in Wasser geworfen, so löst es sich darin mit solcher Heftigkeit auf, daß die Flüssigkeit braust und kocht, wie wenn sich ein Gas entwickelte, was jedoch nicht der Fall ist. Eine kleine Menge Chlorid, mit viel Wasser übergossen, giebt eine, bald grün oder blau werdende Auflösung, was von der oxydirenden Wirkung der Luft herrührt. Eine weniger verdünnte Auflösung erhält sich sehr gut, und kann selbst bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft werden, worauf das Chlorid mit schwarzer Farbe zurückbleibt. — Basisches Molybdänchlorid entsteht, wenn so lange vom Hydrat in eine Auflösung des Chlorids gebracht wird, als es sich noch darin auflöst. Nach dem freiwilligen Verdampfen giebt die Flüssigkeit eine dunkele, nicht krystallinische, leicht blau werdende Masse, die sich wiederum im Wasser auflöst.

Ammoniummolybdänchlorid schießt beim freiwilligen Verdampfen in kleinen, braunen, luftbeständigen Krystallen an. Wird das Molybdänchlorid mit kaustischem Ammoniak vermischt, bis der Niederschlag anfängt beständig zu werden, und die Auflösung dann der freiwilligen Abdampfung überlassen, so entsteht eine schwarze, krystallinische Masse, die ein basisches Doppelsalz ist, das sich mit rother Farbe wieder im Wasser auflöst.

c) Molybdänsuperchlorid erhält man in flüssiger

Form, wenn Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. In fester Form erhält man dasselbe, wenn wasserfreies Molybdänoxyd gelinde in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Die Farbe des Gases verschwindet, und es fällt ein weißer, etwas in's Gelbe ziehender Schnee von Krystallschuppen nieder. Es bleibt Molybdänsäure zurück. Das Superchlorid ist weniger flüchtig als das Chlorid; es sublimirt sich aber mit Leichtigkeit bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden Temperatur. Es schmilzt nicht. Im Wasser, selbst in einer kleinen Menge, ist es leicht und ohne Rückstand auflöslich. Auch in Weingeist löst es sich auf. Es hat einen scharfen, zusammenziehenden, hintennach säuerlichen Geschmack.

Jodmolybdän. *a)* Molybdänjodür erhält man, wenn das Oxydulhydrat bis zur völligen Sättigung in Jodwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es gleicht in allen Punkten dem auflöslichen Chlorür. Auf trockenem Wege wirkt Jod nicht auf metallisches Molybdän, selbst nicht wenn letzteres in Jodgas geglüht wird.

b) Molybdänjodid wird durch Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit Oxydhydrat erhalten. Die Auflösung ist roth und giebt nach dem Abdampfen in der Luft ein krystallisirtes Salz, welches bei dem Durchsehen roth und bei reflectirtem Lichte braun ist. Bei erhöhter Temperatur wird es zersetzt, es bildet sich Jodwasserstoffsäure, die sich an der Luft zersetzt, und es bleibt Oxyd zurück. Bei freiwilliger Abdampfung ist das Salz wieder im Wasser auflöslich.

Fluormolybdän. *a)* Molybdänfluorür bildet sich bei dem Auflösen vom Oxydulhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung hat eine schöne purpurrothe Farbe, ähnlich der von wolframsaurem Molybdänoxyd, nur bedeutend heller. Bei gelinder Wärme trocknet sie zu einem purpurrothen Firniß ein, bei starker Wärme verliert die Masse die Purpurfarbe, wird braun und löst sich dann nicht mehr vollkommen im Wasser auf.

Kaliummolybdänfluorür wird erhalten, wenn man die Auflösung des Fluorürs mit einer Auflösung von

Fluorkalium vermischt. Es fällt in Gestalt von blaßrothen Flocken nieder. Bei freier Säure wird es von Wasser aufgelöst und setzt sich dann bei dem Abdampfen oder bei dem Erkalten als ein dunkel rosenrothes, bei dem Trocknen blasser werdendes Pulver ab.

Natriummolybdänfluorür ist leichter auflöslich. Es setzt sich bei dem Abdampfen in Gestalt eines rosenfarbenen Krystallmehles ab.

Ammoniummolybdänfluorür gleicht vollkommen dem Kaliumdoppelsalze.

b) Molybdänfluorid bildet sich bei dem Sättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Oxydhydrat. Die Flüssigkeit ist roth, und bei einem großen Ueberschuß von Säure fast farblos. Bei dem Abdampfen wird sie, wenn sie keinen Ueberschuß an Säure hat, leicht blau. Das trockne Salz ist schwarz und krystallinisch, und wieder vollkommen mit rother Farbe im Wasser auflöslich. War die Hitze bei dem Abdampfen zu stark, so entweicht leicht ein Theil Säure und es bleibt dann bei dem Auflösen im Wasser ein entsprechender Antheil wasserfreien Oxyds zurück.

Kaliummolybdänfluorid entsteht, wenn man die Auflösung des Fluorids mit Fluorkalium vermischt. Das Doppelsalz fällt dabei als ein rostgelbes Pulver nieder. Es ist im Wasser nicht ganz unauflöslich.

Natrium- und Ammonium-Molybdänfluorid sind im Wasser leichter auflöslich und bilden nach dem Abdampfen rostgelbe Salzmassen.

c) Molybdänsuperfluorid wird durch Auflösung von Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Die Auflösung geht leicht vor sich. Die Flüssigkeit trocknet bei dem Abdampfen zu einer syrupdicken, gelblichen Masse ein, die keine Zeichen von Krystallisation hat, und die durch hineingefallenen Staub oder andere reducirende Stoffe leicht grün oder blau wird. Völlig eingetrocknet, löst sie sich nicht mehr vollständig im Wasser auf. Das Unaufgelöste enthält Molybdänsäure im Ueberschuß, ist in gewissem Grade in reinem Wasser auflöslich, und

diese Auflösung wird wieder niedergeschlagen, wenn man sie mit der zuerst gebildeten, sauren Auflösung vermischt. Auch das blaue Molybdänoxyd wird von Fluorwasserstoffsäure zu einer tief blauen, nicht krystallisirenden Salzmasse aufgelöst.

Die auf eigenthümliche Art zusammengesetzten Doppelsalze, welche das Molybdänfluorid mit Fluorkalium, Fluornatrium und Fluorammonium bildet, habe ich schon bei den Haloïdsalzen dieser Basen beschrieben.

Kieselmolybdänfluorür ist in einem Ueberschufs von Säure leicht auflöslich. Bei dem freiwilligen Abdampfen trocknet es nicht ein. In der Wärme entweicht der Ueberschufs von Säure und die neutrale Verbindung bleibt mit schwarzer Farbe zurück. Ammoniak fällt aus der Auflösung eine dunkelbraune, flockige Materie, welche kieselsaures Molybdänoxydul ist, das sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, mit Hinterlassung der Kieselsäure, zersetzt.

Kieselmolybdänfluorid ist bei überschüssiger Säure im Wasser auflöslich. Bei dem freiwilligen Verdampfen bläut sich die Auflösung etwas und trocknet zu einer schwarzen, nicht krystallisirten Masse ein. Wasser zieht daraus den blau gewordenen Theil aus und hinterläßt ein pechschwarzes Pulver, welches die neutrale Verbindung ist. Durch längere Einwirkung des Wassers erleidet dieselbe eine theilweise Zersetzung, das Wasser löst ein saures Salz auf, mit Hinterlassung eines basischen, so wie es bei dieser Klasse von Salzen der Fall zu sein pflegt. Ammoniak zersetzt selbst das trockne Salz, zieht Fluor aus und scheidet kieselsaures Molybdänoxyd ab.

Kieselmolybdänsuperfluorid. Kieselfluorwasserstoffsäure löst die Molybdänsäure mit gelblicher Farbe auf. Die eingetrocknete Auflösung bildet eine citrongelbe, undurchsichtige Materie, von der sich ein großer Theil wieder mit gelber Farbe im Wasser auflöst, während eine basische Verbindung unauflöslich zurückbleibt.

Cyanmolybdän ist in isolirtem Zustande unbekannt, giebt aber mit Eisencyanür drei Doppelsalze.

Eisenmolybdäncyanür entsteht, wenn ein Oxydulsalz mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanür gefällt wird. Der Niederschlag ist dunkelbraun, und löst sich mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Auch in kaustischem Ammoniak löst er sich mit dunkelbrauner Farbe auf. Diese Auflösung wird von Salmiak gefällt, welcher die Cyanverbindung wieder abzuschneiden scheint, deren Farbe der Niederschlag hat; die überstehende Flüssigkeit hat schwache Purpurfarbe.

Eisenmolybdäncyanid wird durch Fällung von Molybdänchlorid mit Kaliumeisencyanür erhalten. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich nicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst. Nach dem Auswaschen wird es dagegen von kaustischem Ammoniak aufgelöst, wobei es aber zersetzt, und Molybdänoxydhydrat neben Ammoniumeisencyanür im Wasser aufgelöst wird; etwas zugesetztes Salmiakwasser fällt das Hydrat aus. Enthält das Ammoniak, womit das Salz zersetzt wird, Salmiak, so bleibt das Hydrat unaufgelöst.

Eisenmolybdänsupercyanid erhält man durch Fällung einer Auflösung von Molybdänsäure mit Kaliumeisencyanür. Der Niederschlag ist rothbraun, ähnlich den beiden vorhergehenden, aber von hellerer rother Farbe. Er ist mit dunkel rothbrauner Farbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, wodurch er dem Cyanürdoppelsalze ähnlich ist, von dem er sich aber durch sein Verhalten zum Ammoniak unterscheidet, in dem er sich augenblicklich zur farblosen Flüssigkeit auflöst.

C. Schwefelsalze von Molybdän.

Das in seiner Zusammensetzung dem Oxyde proportionale Schwefelmolybdän ist eine Schwefelbasis, die auf nassem Wege mit elektronegativen Schwefelmetallen zu Salzen verbunden werden kann, die aber noch gar nicht untersucht sind. Ein in der Zusammensetzung dem Oxy-

dule proportionales Schwefelmolybdän hat noch nicht hervorgebracht werden können.

XXXV. Salze von Chrom.

A. Sauerstoffsalze von Chrom.

Chrom hat zwei Oxyde, welche beide Salzbasen sind, von denen jedoch bis jetzt nur die Oxydulsalze untersucht sind. Dieselben sind grün, haben einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack, werden von Alkali mit grauer, in's Grünliche ziehender Farbe, von Cyaneisenkalium mit grüner, und von Galläpfelinfusion mit brauner Farbe gefällt.

Schwefelsaures Chromoxydul ist im Wasser auflöslich. Zur Trockne abgedampft und gelinde gebrannt, wird es nachher nicht mehr von Wasser aufgelöst.

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali bildet sich bei dem Vermischen beider Salze; die Auflösung wird, mit etwas freier Schwefelsäure versetzt, der freiwilligen Abdampfung überlassen. Das Salz schießt dann in octädrischen Krystallen von einer unreinen Purpurfarbe an, die in gewissen Richtungen stark in's Grüne zieht. Werden diese Krystalle im Wasser aufgelöst, und die Auflösung dann abgedampft, so erhält man keine Krystalle wieder, sondern nur eine Salzmasse, weil das Salz sehr leicht auflöslich ist und die Mutterlauge sauer sein muß, um die Auflöslichkeit des Salzes zu vermindern, wenn man regelmäßige Krystalle erhalten will. Dieses Salz kann Chromalaun genannt werden; es ist vollkommen so wie Alaun zusammengesetzt, und wenn das Chrom mit Aluminium vertauscht würde, so würde gewöhnlicher, krystallisirter Alaun entstehen. Wir haben also nicht weniger als vier isomorphe Oxyde, die mit Schwefelsäure und Kali alaunähnliche Salze geben, nämlich Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd und Chromoxydul.

Schweflichtsaures Chromoxydul. Die im Wasser aufgelöste Säure löst das Oxydulhydrat leicht auf.

Salpetersaures Chromoxydul ist grün; es wird von Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxydul. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxydul nicht zu Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickstoffoxydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen Chromoxyd mit rothbrauner Farbe nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxydul nur so gelinde erhitzt, daß das Salz nicht völlig zersetzt wird.

Phosphorsaures Chromoxydul ist smaragdgrün und wird in einem Ueberschuß von Säure leicht aufgelöst.

Kohlensaures Chromoxydul hat man noch nicht erhalten können. Der graugrüne Niederschlag, den man mit kohlensauren Alkalien aus neutralen Chromoxydulsalzen erhält, ist eine Verbindung von halb kohlensaurem Chromoxydul mit Chromoxydulhydrat. Die Base ist zwischen beiden gleich getheilt, der Sauerstoff der Kohlensäure macht die Hälfte, und derjenige des Wassers den vierten Theil des im Oxydul enthaltenen aus.

Oxalsaures Chromoxydul ist ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung, in Masse gesehen, in's Amethystrothe spielt.

Weinsaures Chromoxydul ist dem vorhergehenden völlig ähnlich.

Essigsäures Chromoxydul ist ein grünes, auflösliches Salz, das bei dem Abdampfen eine unregelmäßige Salzkruste bildet.

B. Haloïdsalze von Chrom.

Chlorchrom. *a*) Chromchlorür (salzsaures Chromoxydul). Man erhält dasselbe, wenn Schwefelchrom gelinde in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird. Am reinsten

aber erhält man es, wenn ein völlig trocknes Gemenge von Chromoxydul und Kohlenpulver in einem Strome von Chlorgas geglüht wird *). Es erhebt sich allmählich ein sehr fein krystallinisches Sublimat von einer sehr schönen pfirsichblüthrothen Farbe. In dünnen Lagen ist es mit derselben Farbe durchsichtig, in dickeren undurchsichtig. Es läßt sich talkartig auf die Haut austreichen. Von Wasser wird es äußerst langsam aufgelöst, die Auflösung ist smaragdgrün, vollkommen wie die, welche durch Auflösung des Oxydulhydrats in Chlorwasserstoffsäure erhalten wird. Schnell in der Wärme eingetrocknet, entweicht Säure mit Wasser; aber durch vorsichtiges Eintrocknen erhält man ein grünes oder fast schwarzes Pulver, das nach dem Austreiben des Wassers dunkelroth wird und sich in der Glühhitze unverändert sublimiren läßt, wenn man den Zutritt der Luft vermeidet.

b) Chromchlorid entsteht durch Auflösung des braunen Chromoxyds in Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist roth und kann unverändert aufbewahrt werden; aber sowohl bei dem Kochen als bei dem freiwilligen Verdampfen zersetzt sie sich, es entwickelt sich Chlor, und Chlorür bleibt zurück.

c) Chromsuperchlorid ist ein flüssiger Körper. Um es darzustellen, schmilzt man verknistertes Kochsalz und zweifach chromsaures Kali zusammen, zerschlägt die erstarrte Masse dann nur in größere Stücke und übergießt diese, in einer Retorte mit langem Halse und mit

*) Diese Methode, verschiedene Chlorverbindungen, durch Glühen eines Gemenges vom Oxyde mit Kohlenpulver in Chlorgas, darzustellen, ist kürzlich von Oersted entdeckt worden. Auf diese Weise kann man, außer dem Chromchlorür, Chlorkiesel, Chlorbor, Chloraluminium, Chlortitan, Chlortantal erhalten. Diese Chlorverbindungen entstehen auf diese Art so leicht, daß es hinreicht, das Gemenge vom Oxyde mit Kohlenpulver in einer Glaskugel über der argandischen Spirituslampe mit Chlor zu behandeln, also bei einer Hitze, wobei das Glas erst erweicht. Nur Chlorkiesel bedarf zu seiner Bildung einer stärkeren Hitze, in einer Porzellanröhre. Das Chloraluminium ist fest, aber weich und krystallinisch, schmelzbar, sehr flüchtig, und erhitzt sich mit Wasser äußerst stark.

Vorlage, mit rauchender Schwefelsäure. Bei gelindem Erwärmen erfüllt sich der ganze Apparat mit einem rothen Gase, das sich condensirt und leicht und in Menge überdestillirt. Das Superchlorid ist eine blutrothe Flüssigkeit, die bei auffallendem Lichte schwarz erscheint. Es raucht stark an der Luft, ist sehr flüchtig, und sein Dampf hat die Farbe der salpetrichten Säure. Im Wasser sinkt es unter, bleibt einige Augenblicke lang unvermischt unter demselben liegen, worauf es sich aber bald, unter starker Erhitzung, auflöst, indem es zu kochen anfängt und dicke Blasen von chlorwasserstoffsäurem Gas aufsteigen, die vom Wasser mit knisterndem Geräusch verschluckt werden, während sich zugleich das Wasser von gebildeter Chromsäure gelb färbt. Wird die erhaltene Auflösung abgedampft, so entweichen saure, röthlichgelbe Dämpfe, und es bleibt zuletzt eine durchaus nicht krystallinische, braunschwarze, glänzende Masse zurück, die sich im Wasser mit Chlorentwicklung auflöst und Chromchlorür und Chromsäure enthält.

Jodchrom ist unbekannt.

Fluorchrom. *a)* Chromfluorür bildet sich bei dem Auflösen von Chromoxydul in Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Abdampfen erhält man eine grüne, krystallinische Salzmasse, die sich wieder ohne Rückstand im Wasser auflöst.

Kalium-, Natrium- und Ammonium-Chromfluorür sind grüne, pulverförmige, sehr schwer auflöslliche Doppelsalze.

b) Chromfluorid entsteht durch Auflösung des wohlausgewaschenen Chromoxyds in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist roth und trocknet zu einem blaß rosenrothen Salze ein, das wieder unverändert vom Wasser aufgelöst und von Ammoniak mit brauner Farbe gefällt wird.

c) Chromsuperfluorid erhält man, wenn ein wasserfreies chromsaures Salz mit Flußspath und Schwefelsäure (am besten rauchender) vermischt und dieses Gemische bei sehr gelinder Wärme in einem Gefäße von

Blei oder Platin destillirt wird. Ich habe schon bei der Darstellung der Chromsäure (Th. II, p. 59.) die zu beobachtenden Verhältnisse und Vorsichtsmafsregeln genannt, von welchen letzteren die wichtigste, die Vermeidung aller Feuchtigkeit ist. Das Chromsuperfluorid wurde 1824 von Unverdorben entdeckt. Man erhält es als Gas, das aber schwer aufzusammeln ist, weil es so leicht die Gefäße angreift. In Berührung mit der Luft bildet es einen dicken Rauch, der an den Rändern gelb und in der Mitte roth ist, und der von Chromsäure herrührt, welche die Feuchtigkeit der Luft niederschlägt. Dieses Gas kann nur in Plattingefäßen rein aufgefangen werden, z. B. in einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestülpten Platintiegel, wodurch man aber der Möglichkeit beraubt ist, seine Charaktere zu studiren, weil man seine Wirkungen auf die Reagentien nicht beobachten kann. Fängt man es in Glasgefäßen über Quecksilber auf, so wird das Glas roth und nur durchscheinend, und das Gas verwandelt sich in Fluorkieselgas, während sich dafür auf der Oberfläche des Glases Chromsäure absetzt. Hierbei setzt sich kein Wasser ab, zum Beweise, daß es nicht zur Mischung dieses Gases gehört. Wenn Glasflaschen oder Glaslocken inwendig mit Harz überzogen werden, so daß sie dadurch einen durchsichtigen Ueberzug erhalten, und das Gas dann darin über Quecksilber aufgesammelt wird, so sieht man, daß das Gas roth ist, gerade wie das Gas von salpetricher Säure. Es dauert aber nicht lange, so fängt das Harz an einen Theil des Gases aufzunehmen, wodurch jenes roth und undurchsichtig wird. Es können übrigens mehrere Stunden darauf gehen, ehe die Wirkung des Gases bis auf das Glas durchdringt. Das Quecksilber absorbirt eine geringe Menge vom Gase, wird schmutzig und pulverig auf der Oberfläche; jedoch ist diese Wirkung viel geringer, wenn das Quecksilber frei von Feuchtigkeit ist. Läßt man Ammoniakgas in das Gas von Chromsuperfluorid, so wird es mit einer kleinen Explosion zersetzt. Leitet man, umgekehrt, das Fluorid in das Ammoniakgas, so bewirkt die erste Blase eine

Explosion, die zweite eine kaum merkliche, und die folgenden keine mehr, und aus dem Grunde, weil die erste Explosion den größten Theil des Gases in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegte. Bei der Explosion beschlägt sich der harzige Ueberzug mit einer grauen Masse, deren Natur nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden konnte. Es ist demnach noch unausgemittelt, ob sich das Chromsuperfluorid, wie Fluorbor oder Fluorkiesel, mit Ammoniakgas zu einem Salze verbinden könne. Unverdorben giebt indessen an, daß er ein solches erhalten habe. — Ich habe schon bei der Chromsäure der Zersetzung dieses Gases mit Wasser Erwähnung gethan. Füllt man Flaschen von Blei oder beharzte Glasflaschen damit an, und läßt sie offen an der Luft stehen, so erfüllt sich die Mündung der Flasche, indem das Gas mit der Luft in Berührung kommt, mit einer sehr schönen Vegetation von Chromsäurekrystallen, während das Gas in der Flasche allmählich gegen Luft vertauscht wird, deren Feuchtigkeit auch keinen Theil des Fluoridgases unzersetzt läßt. — Bei Versuchen mit diesem Gase ist es schwer, das Einathmen des sich bildenden Dampfes völlig zu vermeiden. Es ist zwar in so kleinen Mengen nicht schädlich, man muß aber doch immer damit vorsichtig sein, weil sich gewöhnlich einige Stunden nachher ein hartnäckiger Husten mit Brennen in der Luftröhre einstellt.

Cyanchrom in isolirter Gestalt ist unbekannt. Mehrere Doppelcyanüre, in deren Zusammensetzung Chromcyanür eingeht, sind beobachtet, keins derselben aber mit einiger Sorgfalt untersucht worden.

Schwefelcyanchrom ist ein im Wasser auflösliches Salz.

C. Schwefelsalze von Chrom.

Das in der Zusammensetzung dem Oxydul proportionale Schwefelchrom ist eine Schwefelbasis, aber eine von den schwächeren, und bildet eigene Schwefelsalze.

Kohlenschwefliges Schwefelchrom bildet einen graugrünen Niederschlag, so vollkommen dem Oxydulhydrat ähnlich, daß er dem Ansehen nach nicht davon zu unterscheiden ist. Aber bei der Destillation giebt er Schwefelkohlenstoff und hinterläßt braunes Schwefelchrom, welches in offenem Feuer mit Lebhaftigkeit zu Oxydul verbrennt.

Arsenikschwefliges Schwefelchrom ist, sowohl neutral als basisch, schmutzig gelb, und nach dem Trocknen unrein brandgelb.

Arsenichtschwefliges Schwefelchrom ist ein schmutzig graugelber Niederschlag, der, getrocknet, gelb, in's Grüne ziehend ist. Er schmilzt und giebt Arsenichtschwefel. Die geschmolzene Masse ist dunkelgrau, glänzend, und giebt ein schwarzgraues, etwas in's Grüne fallendes Pulver. Bei einer noch höheren Temperatur giebt sie noch mehr Arsenichtschwefel ab, mit Hinterlassung einer pulverigen, grauen, dem Schwefelchrom ähnlichen Masse, die unter dem Pistill Politur annimmt, sich fein anfühlt und über die Haut ausstreichen läßt. Sie ist jedoch noch eine arsenichtschweflige Verbindung. In offener Luft erhitzt, entzündet sie sich und verbrennt, unter Entwicklung von arsenichter und schweflichter Säure, zu Chromoxydul.

Molybdänschwefliges Schwefelchrom ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen einen Stich in's Grüne bekommt.

Molybdänüberschwefliges Schwefelchrom ist ein dunkelrother Niederschlag.

Nachträgliche Verbesserungen zum ersten Bande.

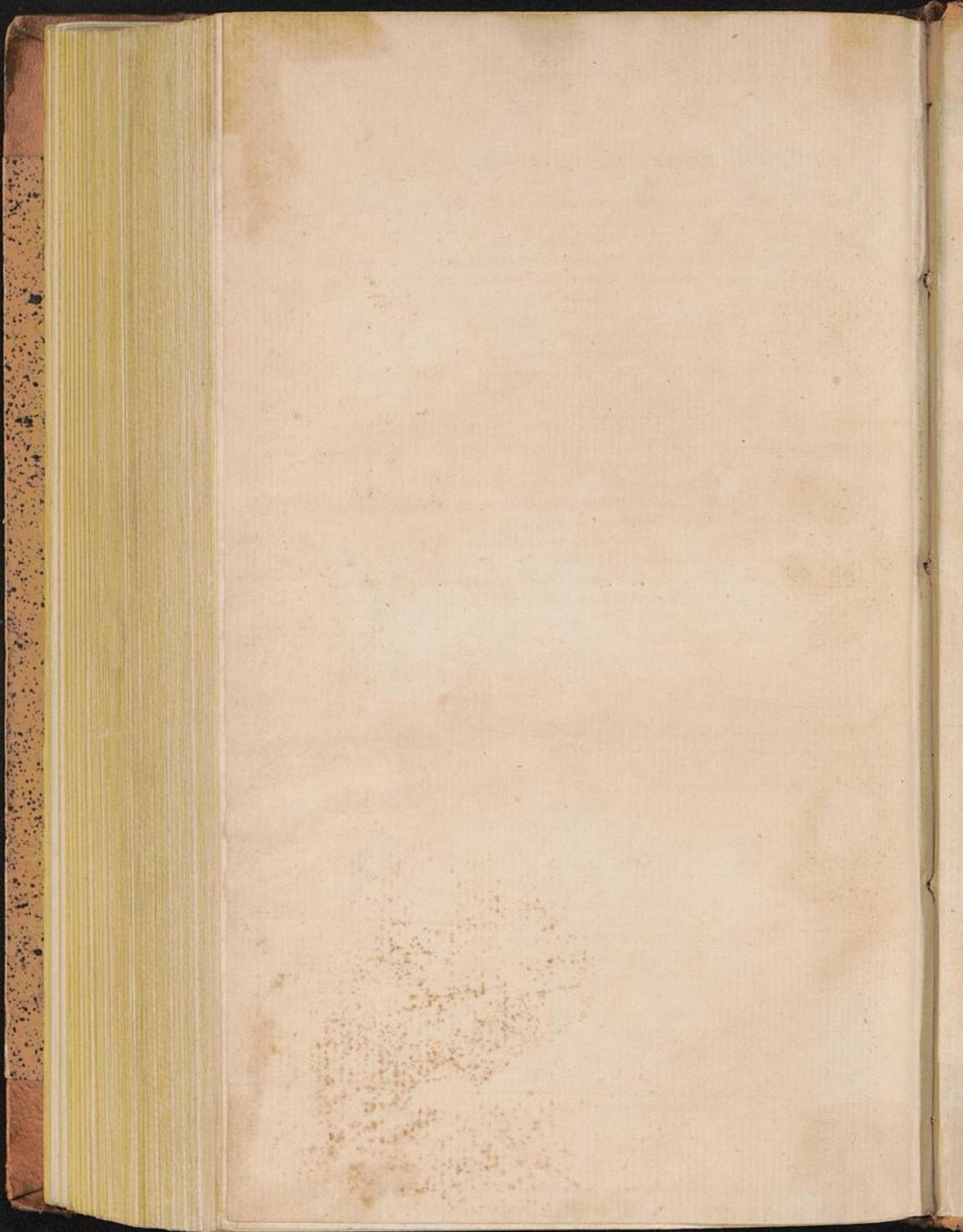
Seite	5 Zeile	4 statt:	als zum Quecksilber, lies: als Quecksilber.
—	12 —	9 st.	stärkeren l. geringeren.
—	12 —	9 st.	längere l. kürzere.
—	22 —	22 st.	sich auf den Boden niederlegen l. nieder- gelegt werden.
—	24 —	12 st.	erwärmt l. erzeugt.
—	29 —	2 st.	unter l. über.
—	31 —	2 von unten st.	der anderen l. derselben.
—	61 fällt	der	Columnentitel weg.
—	65 Zeile	2 st.	oder l. und.
—	68 —	2 v. u.	wird nach „dadurch“ zugesetzt: dafs es die Körper flüssig macht, wodurch sie sich mit einander mengen und in einer gröfseren Anzahl von Punkten berühren, als dadurch.
—	152 —	8 st.	Zange l. Zunge.
—	170 —	2 v. u.	st. dritten l. vierten.
—	177 —	10 st.	dritten l. zweiten.
✓	183 —	22 st.	dritten l. zweiten.
—	188 —	24 st.	Wasser l. Wasserstoff.
—	209 —	4 st.	2ten Theil l. 2ten Abtheilung.
—	282 —	19 st.	0,6009 l. 0,5521.
—	283 —	2 st.	75,15 l. 75,17.
—	283 —	7 st.	3 l. 2.
—	287 —	2 st.	Minimum l. Maximum.
—	300 —	7 st.	Feuchtigkeit l. Flüssigkeit.
—	395 —	1 v. u.	st. eines l. des.
—	400 —	7 v. u.	+60° l. +20°.
—	510 —	6 v. u.	st. verbunden l. verbunden hat.
—	520 —	9 u. 10 v. u.	st. wird es — bilden l. bildet es.
—	531 —	3 v. u.	st. sowohl l. beide.
—	531 —	2 v. u.	st. als l. oder.
—	536 —	8 st.	Loth. l. Theile.
—	536 —	27 st.	0,23 l. 0,28.
—	584 u. 85	st.	Houton l. Houtou.
—	592 Zeile	6 v. u.	st. 2 l. 3.
—	616 —	8 st.	Jod l. Wasserstoff.
—	620 —	6 st.	Flaschen l. Glocken.
—	669 —	24 st.	Magnium; Alumium l. Magnesium, Aluminium.
—	679 —	3 v. u.	st. pingues l. pinguis.
—	685 —	5 „	ein sektisches“ fällt aus.
—	702 —	13 st.	Kohlenerde l. Kohlensäure.
—	715 —	19 st.	Fluoraluminium l. Fluoraluminium.
—	716 —	16 st.	entgegen l. entzogen.
—	742 —	4 st.	von neben l. von oben.
—	787 —	1 st.	Retorte l. Vorlage.
—	800 —	5 v. u.	im Text st. um mit l. um sich mit.
—	815 —	11 v. u.	st. füllen l. heben.

Verbesserungen zum zweiten Bande.

Seite	5	Zeile	15	statt: Zinnoxid, lies: Kupferoxyd.
—	5	—	18 u. 19	st. das Zinnoxid l. das Kupferoxyd, das Zinnoxid.
—	20	—	8	st. Selensalzes l. wasserstoffselenigen Salzes,
—	36	—	12	st. kein l. nur wenn sie concentrirt sind.
—	41	—	28	st. drei l. fünf.
—	53	—	2	st. nur l. auch nur.
—	57	—	35	st. Oxyd l. Oxydul.
—	63	—	19	st. 15,29 l. 15,34.
—	70	—	9	v. u. st. Molybdänoxydulsalz l. Molybdänoxydsalz.
—	76	—	6	v. u. st. ist l. wird.
—	79	—	29 u. 30	st. molybdänichtsaurer l. molybdänsaurer.
—	80	—	32	st. der Säure l. der Säure und ein noch höheres.
—	86	—	8	st. gelber l. dunkelbrauner.
—	87	—	26	st. 6,633 l. 6,745.
—	87	—	30	st. 3,316 l. 3,372.
—	89	—	14	st. hellgelb l. dunkelbraun.
—	97	—	33	st. 37,2 l. 31.
—	112	ganz unten		st. sprü- l. wel-
—	139	Zeile	6	st. 16,975 l. 16,965.
—	160	—	8	st. tritischen l. dritischen.
—	164	—	3 u. 4	st. von salpêtrichter Säure l. von sowohl salpêtrichter als von Chlorwasserstoffsäure.
—	164	—	19	st. Copellirung l. Kupellirung.
—	181	—	37	st. 32,8 l. 33,09.
—	181	—	38	st. 16,4 l. 16,545.
—	199	—	31	st. Palliumoxyd l. Palladiumoxyd.
—	239	—	13	st. Sauerstoffgas l. Wasserstoffgas.
—	239	—	10	v. u. st. Oxyd l. Oxydul.
—	244	—	6 u. 7	st. Kupferhydrats l. Kupferoxydhydrats.
—	279	—	30	st. Zinnchlorür l. Quecksilberchlorür.
—	287	—	5	v. u. st. Zink l. Zinn.
—	293	—	29	st. umgeschmolzenes l. ungeschmolzenes.
—	337	—	1	st. Kobalthyperoxyd l. Kobaltsuperoxyd.
—	341	—	35	st. gesprochen habe l. unter den Kobaltsalzen sprechen werde.
—	379	—	5	st. Ersatze l. Erzzusatze.
—	408	—	12	st. 58,33 l. 56,22.
—	453	—	12	selenschweflige fällt weg.
—	475	—	32	st. neutralem l. zweifach.
—	503	—	26	st. aus gleichen Vol. Jod und Wasserstoff l. aus 2 Vol. Jod und 1 Wasserstoff.
—	514	—	20	st. Cyankalium l. Schwefelcyankalium.
—	527	—	17	st. schieft l. schiefst.
—	533	—	10	v. u. st. Drittel l. Fünftel.
—	540	—	13	st. selbst l. auch.
—	540	—	27	st. auswächst l. auswäscht.
—	545	—	6	v. u. st. doppelt l. zweifach.

- Seite 546 Zeile 23 statt: 2 Mal, lies: 8 Mal.
- 551 — 29 st. 20,8 l. 25.
 - 561 — 5 st. Kieselfuorkalium l. Kieselfluorlithium.
 - 566 — 13 st. $\frac{1}{2}$ l. $\frac{1}{4}$.
 - 604 — 24 u. 27 st. Es l. Sie.
 - 610 — 11 st. wendet man Barytwasser an, so erhält man Kalihydrat l. indem man Barytwasser statt Kalihydrat anwendet.
 - 614 — 8 v. u. st. nicht l. leicht.
 - 628 — 18 st. Phillips l. Phillips.
 - 653 — 2 v. u. st. feine l. fixe.
 - 666 — 18 st. wenn man es nämlich in ein kalihaltiges Salz l. wenn man nämlich ein kalihaltiges Salz darin.
 - 678 — 4 st. essigsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde l. schwefelsaurem Kali und essigsaurer Thonerde.
 - 700 — 17 st. ein l. im.
 - 760 — 8 v. u. st. blausaures l. cyanwasserstoffsaires.
 - 791 — 5 st. Nickeloxyd l. Nickel.
 - 796 — 20 st. Zinkoxyd l. metallischem Zink.
 - 810 — 7 st. 3,266 l. 3266.
 - 907 — 26 u. 27 st. Quecksilberchlorid und Ammoniak l. Quecksilberoxyd und Salmiak.

511 Seite 27 von 2 Mal...
 512 -- -- --
 513 -- -- --
 514 -- -- --
 515 -- -- --
 516 -- -- --
 517 -- -- --
 518 -- -- --
 519 -- -- --
 520 -- -- --
 521 -- -- --
 522 -- -- --
 523 -- -- --
 524 -- -- --
 525 -- -- --
 526 -- -- --
 527 -- -- --
 528 -- -- --
 529 -- -- --
 530 -- -- --
 531 -- -- --
 532 -- -- --
 533 -- -- --
 534 -- -- --
 535 -- -- --
 536 -- -- --
 537 -- -- --
 538 -- -- --
 539 -- -- --
 540 -- -- --
 541 -- -- --
 542 -- -- --
 543 -- -- --
 544 -- -- --
 545 -- -- --
 546 -- -- --
 547 -- -- --
 548 -- -- --
 549 -- -- --
 550 -- -- --
 551 -- -- --
 552 -- -- --
 553 -- -- --
 554 -- -- --
 555 -- -- --
 556 -- -- --
 557 -- -- --
 558 -- -- --
 559 -- -- --
 560 -- -- --
 561 -- -- --
 562 -- -- --
 563 -- -- --
 564 -- -- --
 565 -- -- --
 566 -- -- --
 567 -- -- --
 568 -- -- --
 569 -- -- --
 570 -- -- --
 571 -- -- --
 572 -- -- --
 573 -- -- --
 574 -- -- --
 575 -- -- --
 576 -- -- --
 577 -- -- --
 578 -- -- --
 579 -- -- --
 580 -- -- --
 581 -- -- --
 582 -- -- --
 583 -- -- --
 584 -- -- --
 585 -- -- --
 586 -- -- --
 587 -- -- --
 588 -- -- --
 589 -- -- --
 590 -- -- --
 591 -- -- --
 592 -- -- --
 593 -- -- --
 594 -- -- --
 595 -- -- --
 596 -- -- --
 597 -- -- --
 598 -- -- --
 599 -- -- --
 600 -- -- --





© The Tiffen Company, 2007

TIFFEN® Color Control Patches

Inches 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 8
Centimetres 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

