

In der Härte und der Krystallform stimmt diese Schlacke gewifs mit denselben überein.

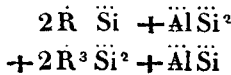
VI. Schlacke von L'Esperance bei Seraing unweit
Lüttich,

bei heißem Winde erblasen. Braun, porös, undeutlich
krystallinisch.

Die Analyse von Forbes gab:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	55,77	28,97	
Thonerde	13,90	6,40	
Kalkerde	22,22	6,24	} 8,39
Talkerde	2,10	0,81	
Manganoxydul	2,52	0,56	
Eisenoxydul	2,12	0,48	
Kali	1,78	0,30	
	<u>100,41.</u>		

Das Sauerstoffverhältniß ist hier = 1,3 : 1 : 4,5 = 8 : 6 : 27
= \dot{R}^8 , \ddot{Al}^2 , \ddot{Si}^9 , woraus man nur die sehr zusammengesetzte
Formel:



ableiten könnte.

XI. *Ueber die salpetrichtsauren Salze;*
von N. W. Fischer.

Erster Artikel.

Darstellung und qualitatives Verhalten.

Als ich im J. 1830 mit der Untersuchung dieser Salze mich
beschäftigte, und eine vorläufige Notiz darüber in diesen
Annalen, Bd. 21, S. 160, mittheilte, hatte ich nach der An-

sicht aller meiner Vorgänger diese Salze als Stickoxydverbindungen bezeichnet. Bald darauf wurden sie jedoch von Mitscherlich in seinem Lehrbuch der Chemie vom Jahr 1831 als salpetrichsaure Salze erkannt. Aus Verdrufs über meinen Irrthum, und dafs ich nicht darauf aufmerksam gemacht worden bin, habe ich von der schon vorgerückten Arbeit nichts weiter bekannt gemacht. Indem ich mich aber bei Gelegenheit der neulichen Untersuchung des Braunauer Meteoreisens an das zu jener Zeit dargestellte Kobaltsalz erinnerte, worauf ich das Verfahren gegründet, Kobalt von Nickel zu scheiden (S. diese Annal., Bd. 73, S. 477) entschlofs ich mich, die Untersuchung dieser Salze von Neuem vorzunehmen, deren Ergebnisse ich um so mehr mittheilen zu dürfen glaube, als, so viel mir bekannt, seit jener Zeit nichts Erhebliches über diese interessante Gattung von Salzen bekannt geworden ist.

1) Salpetrichsaures Kali.

Wie bekannt, wird dieses Salz aus dem salpetersauren durch Glühen dargestellt; aber das geglühte Salz enthält zugleich salpetersaures und freies Kali wie stark oder schwach auch das Glühen war, nur wird im ersten Falle die Menge des salpetersauren geringer als im letzten, dagegen das freie Kali mehr im ersten als im letzten Fall mit dem salpetrichsauren Kali verbunden seyn. Um es nun rein darzustellen habe ich folgendes Verfahren angewandt. Die stark geglühte Salzmasse wurde in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit nach 24 Stunden von dem herauskrystallisirten Salpeter abgossen, das in derselben enthaltene freie Kali mit sehr verdünnter Essigsäure — destillirtem Essig — neutralisirt, in eine Flasche gegossen, und das doppelte Volum, 90 Proc., Weingeist zugesetzt und damit geschüttelt. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens hatte sich auf den Boden der Flasche krystallisirter Salpeter, über diesem eine gelbliche ölige Flüssigkeit, und über dieser eine farblose wäfsrige abgeschieden. Die letzte enthält das essigsäure Kali in wäfsrigem

Weingeist die erste das salpetrichsaure Kali in Wasser gelöst. (Die Anziehung dieses Salzes zum Wasser ist so stark, daß der Weingeist von der angegebenen Concentration es nur bis zu einem bestimmten Verhältniß zu entziehen vermag). Unter einer Glocke zugleich mit Schwefelsäure krystallisirt das Salz aus der gelblichen Auflösung in undeutlichen kubischen (?) Krystallen, die schnell an der Luft zerfließen.

Das trockne Salz ist weiß, die Auflösung gelblich welches auch bei den folgenden alkalischen und alkalischerdigen Salzen der Fall ist, im Weingeist unlöslich, es wird daher durch eine gehörige Menge wasserfreien Weingeistes aus der concentrirt wässrigen gefällt.

2) Das Natronsalz.

Die Darstellung durch Glühen des salpetersauren Salzes. Die Zersetzung ist hier leichter als beim salpetersauren Kali. Die geglühte Masse enthält daher bei gleichem Hitzegrad mehr salpetrichsaures Salz als beim Glühen des Salpeters, zugleich aber auch mehr freie Base.

Die Reinigung geschieht ebenfalls wie beim Kalisalz, d. h. das geglühte Salz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit von dem herauskrystallisirten salpetersauren Natron abgossen, das saure Natron mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und mit Weingeist vermischt; aber dadurch wird das Salz noch nicht ganz rein erhalten. Durch den Weingeist nämlich wird zwar der größte Theil des salpetersauren und essigsauren Natrons als krystallinisches Pulver abgeschieden, aber die darüber stehende Flüssigkeit — hier bildet sich nur eine — enthält mit dem salpetrichsauren Natron zugleich eine geringe Menge salpetersaures und essigsaures. Um das Salz rein zu erhalten, muß die weingeistige Lösung zur Trockne verdampft und einige Tage lang der Luft ausgesetzt werden. Das salpetrichsaure Salz zerfließt dann durch die angezogene Feuchtigkeit der Luft, und wird von dem salpetersauren und essigsauren abgossen. Durch Schwefelsäure getrocknet, stellt sich das Salz kry-

stallinischer dar. Wie angegeben, zerfließt es zwar ebenfalls an der Luft, aber weit langsamer als das Kalisalz, von dem es sich besonders durch die Auflöslichkeit im Weingeist unterscheidet.

3) Das Barytsalz.

Zur Reindarstellung aus dem geglühten salpetersauren Salz wird die freie Baryterde aus der Auflösung der geglühten Salzmasse durch hineingeleitete Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat zur Trockne abgedampft, in der geringsten Menge Wasser gelöst und die doppelte Menge Weingeist zugesetzt, wodurch der größte Theil des salpetersauren Salzes abgeschieden wird. Die geringe Menge dieses Salzes, welche noch mit dem salpetrichsauren in dem wässrigen Weingeist geblieben, krystallisirt aus der Auflösung beim gelinden Verdampfen.

Dieses Salz krystallisirt in zwei Formen: als sehr feine Nadeln — sechsseitige reguläre Prismen — und als kurze dicke Säulen des isoklinischen 2- und 2gliedrigen Systems, rhombische Prismen von $71\frac{3}{4}^{\circ}$ mit der Basis ¹⁾. Es ist vollkommen luftbeständig, im Wasser leicht auflöslich und auch im Weingeist von der angegebenen Concentration.

4) Das Strontiansalz.

Die Reindarstellung aus dem durch's Glühen zersetzten salpetersauren Salz wird ganz so wie beim Barytsalz bewirkt, nur muß hier die weingeistige Lösung weit mehr verdampft werden, um alles salpetersaure Salz abzuschneiden.

Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln, die fächerartig auseinandergehen, es zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt sehr langsam in feuchter Luft, in trockner hingegen wird es nur feucht, ohne zu zerfließen. Daher es, in einem flachen Gefäße der Luft ausgesetzt, nach dem hygroskopischen Zustande derselben bald zerfließen, bald

1) Die nähere Bestimmung der Krystallisation dieses Salzes, so wie die von 8, 9, 10 und 11, habe ich der Güte des Hrn. Prof. Frankenheim zu verdanken.

krystallisirt erscheint. Was auch, wie bekannt, bei einigen anderen Salzen der Fall ist.

5) Das Kalksalz.

Dieses wird zwar ebenfalls aus dem geglühten salpetersauren erhalten, aber die Reindarstellung ist dabei so schwierig, daß ich zur Darstellung desselben das Verfahren angewandt habe, durch welches die folgenden Salze allein dargestellt werden können, nämlich durch Anwendung des salpेत्रichtsauen Silberoxyds. Zu diesem Ende wurde das Silbersalz in siedendes Wasser aufgelöst und die Lösung mit einem Ueberschuß von Kalkwasser vermischt. Die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Silberoxyd abgegossen, enthält die salpेत्रichtsaurer Kalkerde aber zugleich auch, ungeachtet des im Ueberschuß angewandten Kalkwassers noch etwas Silbersalz — weil die gebildete salpेत्रichtsaurer Kalkerde, wie die anderen alkalischen und alkalischerdigen Salze, eine große Neigung hat, mit dem Silbersalz ein Doppelsalz zu bilden. — Durch Schwefelwasserstoffgas wird daher das Silber, so wie durch Kohlensäure die überschüssige Kalkerde aus der Flüssigkeit abgeschieden und das Filtrat bei gelinder Wärme verdampft.

Dieses Salz krystallisirt prismatisch, zerfließt an der Luft und ist im wasserfreien Weingeist unlöslich.

6) Das Ammoniaksalz.

Wie schon beim vorigen Salz angegeben, kann dieses, wie alle folgenden salpेत्रichtsauen Salze, nicht durch Zersetzung des salpetersauren erhalten werden. Am leichtesten ist es aus dem salpेत्रichtsauen Silberoxyd durch Zusammenreiben mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung zu bereiten, wobei das Chlorammonium in etwas geringerer Menge angewandt wird, als zur Zersetzung alles Silbersalzes erforderlich ist; die geringe Menge Silbersalz, welche die Auflösung etwa noch enthält, wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat, der Selbstverdunstung überlassen, krystallisirt das Salz. Es bildet nadelförmige

Krystalle, ist luftbeständig, im Wasser leicht löslich und sehr leicht schon bei gelinder Wärme zersetzbar.

7) Das Magnesiasalz.

Wird leicht durch Kochen der salpétrichtsauren Silberlösung mit kaustischer Magnesia erhalten, wobei die von dem ausgeschiedenen Silberoxyd und der überschüssigen Magnesia abgessene Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zu behandeln ist, um das noch aufgelöste Silber zu fällen. Um das Salz aus der Auflösung im festen Zustand zu erhalten, darf hier eben so wenig wie bei der vorhergehenden Wärme angewandt werden, sondern es kann diess nur unter einer Glocke durch Schwefelsäure bewirkt werden.

Man erhält es dann als eine blättrige Salzmasse, welche an der Luft zerfließt, beim Erwärmen leicht zersetzt wird und in wasserfreiem Weingeist unlöslich ist.

8) Das Silbersalz.

So wenig wie die letzten zwei Salze kann auch dieses aus der salpétrisaurer Verbindung durch Zersetzung mittelst der Hitze dargestellt werden. Dagegen ist es leicht zu erhalten durch's Vermischen der salpétrisaurer Silberoxydlösung mit der Auflösung der angegebenen salpétrichtsaurer Alkalien oder alkalischen Erden. Es fällt dabei als haarförmiges Pulver nieder, und kann durch Ausfüßen mit geringen Mengen kalten Wassers von der Mutterlauge befreit werden.

Es ist als haarförmiges Pulver fast ganz weiß, nimmt aber in deutlichen Krystallen eine gelbe Farbe an, und zwar eine um so höhere, je größer die Krystalle. Die Form derselben ist lange Fasern, Prismen von 59° mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich triklinisch. (Schöne, mehrere Zoll lange Nadeln kann man erhalten, wenn man die Auflösung dieses Salzes, bei erhöhter Temperatur bereitet, der Selbstverdunstung beim Ausschluss des Lichts überläßt.)

In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwer,

in 300 Theilen, beim Siedpunkt, ziemlich leicht auflöslich, im Weingeist unlöslich. Dem Lichte ausgesetzt oder in Berührung mit organischen Körpern, z. B. auf Papier gelegt, wird es auf der Oberfläche metallisch. Durch diese Schwerauflöslichkeit in kaltem und Leichtlöslichkeit in heißem Wasser ist dieses Salz leicht zu reinigen, wenn es auch durch unreines salpetrichsaures Kali dargestellt worden ist.

Andere Metallsalze werden am leichtesten aus diesem Silbersalz dargestellt, indem die Metalle, welche das Silber auf nassem Wege zu reduciren vermögen, auf die Auflösung dieses Salzes einwirken. Doch werden dabei nur die salpetrichsaurigen Salze des Zinks, Kadmiuns, Bleis, Kupfers und Kobalts gebildet. Zinn, Wismuth, Quecksilber und Spießglanz bewirken zwar die Reduction des Silbers, ohne jedoch ein solches Salz zu bilden, und Eisen und Nickel bewirken nicht einmal die Reduction. Die Eigenschaften dieser gebildeten Metallsalze sind bei der geringen Menge, in welcher sie dargestellt worden sind, nicht näher untersucht worden. In Allgemeinen jedoch kann angegeben werden, daß sie krystallisirbar, luftbeständig, leicht löslich und schon bei gelinder Wärme leicht zersetzbar sind. Das Kupfer- und Bleisalz schon beim Selbstverdunsten, wobei sie in basische Salze übergehen. Das Kupfer- und Kobaltsalz ist gefärbt, erstes grün, das zweite roth, die anderen sind farblos. Das basische Kupfersalz, welches sich beim Verdunsten der grünen Auflösung des neutralen Salzes abscheidet, bildet schöne glänzende blaue Blättchen, die unlöslich sind.

Interessanter als diese einfachen Metallsalze, sind die Doppelsalze, welche einige mit dem salpetrichsaurigen Kali bilden, wie dieses schon in jener Notiz, a. a. O. S. 161, erwähnt worden ist.

Zu den näher untersuchten gehören:

9) Das salpetrichtsaure Silberoxydkali.

Es wird sehr leicht dargestellt, wenn zu der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds die des salpetrichtsauren Kalis in Ueberschufs gesetzt wird. Je nachdem die Auflösungen concentrirt sind, findet entweder kein Niederschlag von dem gebildeten salpetrichtsauren Silberoxyd statt, oder wenn er anfangs erfolgte, wird er später durch einen Zusatz von salpetrichtsaurem Kali wieder aufgelöst. Sind beide Auflösungen sehr gesättigt, so erfolgt die Krystallisation des Doppelsalzes unmittelbar beim Vermischen, war dieses nicht der Fall, so erfolgt sie beim Selbstverdunsten der Flüssigkeit, die natürlich unter einer Glocke durch Schwefelsäure sehr beschleunigt wird; auch kann sie durch Wärme, aber nur bis höchstens 30° bis 40° , unterstützt werden.

Es krystallisirt *a*) in rhombischen Tafeln von etwa 50° mit der geraden Abstumpfung der spitzen Ecken und mehrerer anderer Randflächen, die theils horizontale Prismen, theils rhombische Octaëder sind. In einem der Prismen ist die Neigung 53° . *b*) in Krystallen derselben Art, aber von anderer Ausbildung, indem das Prisma von 53° vorherrscht. Es hat eine gelbliche Farbe, ist luftbeständig, erleidet schon bei gelinder Wärme eine schwache Zersetzung, indem es in Silber- und Kalisalz zerfällt; stärker erhitzt, wird das Silbersalz zersetzt, wobei sich salpetrichte Säure entwickelt und metallisches Silber zurückbleibt, zugleich mit dem unzersetzt gebliebenen Kalisalz. Bei Einwirkung des Wassers findet dasselbe wie bei der Wärme statt; es wird nämlich in die beiden Salze zersetzt, aus welchen es besteht, wobei das Wasser das Kalisalz auflöst, das Silbersalz hingegen bis auf eine sehr geringe Menge ungelöst läßt. Daher verliert das Salz beim Uebergießen mit Wasser seine Durchsichtigkeit und Krystallisation. Daher endlich kann dieses Salz auch nicht gebildet werden, wenn die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds oder des salpetrichtsauren Kalis sehr verdünnt angewandt wird.

Aehnliche Doppelsalze bildet das Silbersalz mit den an-

dem salpetrichtersauren alkalischen und alkalischerdigen Salzen, namentlich mit dem Natron-, Ammoniak- und Barytsalz.

10) Salpetrichtersaures Palladiumoxydalkali.

Dieses wird eben so wie das Silbersalz durch das Vermischen der Auflösung des salpetersauren Oxyduls oder Chlorürs mit der des salpetrichtersauren Kalis leicht erhalten. Sind die Auflösungen concentrirt, so fällt sogleich das gebildete Doppelsalz als ein, wenig gelbgefärbtes, weißes krystallinisches Pulver nieder; bei verdünnten Auflösungen hingegen oder aus der Mutterlauge des gefällten erhält man es erst beim Verdunsten in schönen gelben Krystallen, was auch der Fall ist, wenn das beim Vermischen der concentrirten Auflösungen gefällte in Wasser gelöst und unter Mitwirkung von gelinder Wärme verdampft wird.

Es krystallisirt in drei Formen

- a) in Prismen von $61\frac{1}{2}^{\circ}$ mit mehreren schiefen Flächen und augitartigen Zuspitzungen, und
- b) in rhombischen Tafeln des triklinischen Systems mit mehreren Randflächen.
- c) Die bei einem Versuch neben dem gelben erhaltenen schönen *rothen* Krystalle sind sechsseitige Prismen von nicht 60° — vermuthlich aus dem isoklinischen, rhombischen System — mit mehreren Endflächen. Die Krystalle *b* und *c* sind luftbeständig die *a* verwittern an der Luft und werden undurchsichtig.

Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, und wird beim Erhitzen eben so wie das Silbersalz zersetzt, d. h. das Palladium wird reducirt, salpetrichte Säure entwickelt und das salpetrichtersaure Kali bleibt unverändert.

11) Salpetrichtersaures Bleioxydalkali.

Darstellung wie die vorigen durch Vermischen einer Bleisalzlösung mit salpetrichtersaurem Kali und Verdampfen. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, dem monoklinischen System angehörig, mit dreierlei Flächen und schief aufge-

setzten Endflächen. Es hat eine schöne orangegelbe Farbe, und ist leicht im Wasser auflöslich.

12) Salpetrichtsaures Nickeloxydkali.

Dieses bildet sehr schöne kleine Octaëder von bräunlichrother Farbe, ist im Wasser ziemlich leicht und mit grüner Farbe auflöslich, aus welcher Auflösung es sich wieder mit derselben rothbraunen Farbe und Krystallisation darstellt. Bei Mitwirkung selbst gelinder Wärme hingegen scheint es zersetzt zu werden, wenigstens kann es dann nicht mehr in diesen gefärbten Krystallen erhalten werden. Ueberhaupt hängt die Darstellung desselben von eigenen Umständen ab, die ich noch nicht habe ausmitteln können. Sie wird im Allgemeinen eben so wie die vorhergehenden durch das Vermischen einer Nickelsalzlösung mit salpetrichtsaurem Kali und Selbstverdunsten bewirkt, aber viele unter gleichen Umständen gemachte Versuche lieferten es nicht, es mochte das Nickelsalz oder das salpetrichtsaure Kali im Ueberschuß angewandt worden seyn, und wenn es in einzelnen Fällen sich darstellte, so war es immer nur in sehr geringer Menge. Die Zersetzung beim Erhitzen findet in derselben Art wie bei den vorhergegangenen Salzen statt.

13) Salpetrichtsaures Kobaltoxydkali.

Dieses wird von allen am leichtesten und schnellsten dargestellt, indem es sich unmittelbar beim Vermischen einer Kobaltlösung mit salpetrichtsaurem Kali abscheidet.

Es bildet ein gelbes unkrystallinisches Pulver, ist im Wasser ganz unlöslich, erleidet beim Erhitzen dieselbe Zersetzung wie die vorigen, nur mit dem Unterschied, daß der Rückstand neben salpetrichtsaurem Kali das *Superoxyd* von Kobalt enthält.

Das salpetrichtsaure Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von $\frac{1}{\tau\pi\sigma\upsilon}$ Kobalt sofort und in einer von $\frac{1}{\mathfrak{J}\sigma\upsilon\tau}$ nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag

bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel, und wohl von allen anderen Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrichten Säure entweder keine oder eine leichtlösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, daß dieses Kobaltsalz, auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen, aufgelöst wird, wodurch, wenn, um die letzten Spuren Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlag zur Trockne verdampft worden ist, die in dem Rückstand enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyd etc. leicht davon getrennt werden können. Jedenfalls verdient es wohl einer näheren Prüfung, ob dieses Verfahren, um Kobalt von Nickel zu trennen, nicht den bisherigen sehr complicirten und weitläufigen an die Seite gesetzt, oder gar vorgezogen zu werden verdiene.

Breslau, 18. Febr. 1848.

XII. *Beiträge zur Kenntniß des Kreatins und Kreatinins; von W. Heintz.*

In meinem Aufsatze »über das Kreatin im Harn«¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß aus dem krystallinischen Absatz, welcher erhalten wird, wenn Chlorzink zu einem alkoholischen Auszuge von eingedicktem Harn gesetzt wird, wenn derselbe nach Abscheidung des zugleich gefällten phosphorsauren Zinkoxyds mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt wird, Kreatin krystallisirt erhalten werden kann, während in der Mutterlauge neben Salmiak ein Stoff zurückbleibt, welcher mit Chlorzink einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Die Zusammensetzung dieser Chlorzinkverbindung läßt sich nach meinen Analysen durch die Formel $C^8 H^7 N^3 O^2 + ClZn$ darstellen, während das reine bei 100°

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 466.