tät des Salzes Einfluss hätte, und dass ein Mehreres vom Oel der Auflösung, höchst wahrscheinlich bis zu einer gewissen Grenze, Kaliumoxydacetat entzieht.

Blosses Terpentinöl mit trockenem Kaliumoxydacetat erhitzt, nimmt keine Spur davon auf, woraus sich schliessen lässt, dass *Weingeist in einem flüchtigen Oele sich durch Digestion mit obigem Salze, nach dem Abrauchen auch gewichtlich bestimmen lassen werde.*

Terpentinöl mit Wasser geschüttelt und hierauf durch Absetzen von diesem möglichst befreiet, löst Spuren von dem Acetate auf, was also von dem darin befindlichen Wasser herrührt.

Ueber die chemische Zusammensetzung des krystallisirten Antimonoxydchlorides;

von

James F. W. Johnston.

(The Edinb. New. philosophical. Journal. Januar. 1835).

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass wenn eine Auflösung von Antimonoxyd in Salzsäure mit Wasser verdünnt wird, ein weisses Pulver niederfällt, welches nach Auswaschen mit Wasser noch hartnäckig Salzsäure zurückhält. Diese Substanz war früher unter dem Namen *Algarotpulver* bekannt.

Die Schwierigkeit, die ganze Menge der Säure von diesem Pulver abzuschneiden, führte natürlich zu der Ansicht, dass dasselbe eine bestimmte Zusammensetzung sey, und da das Wasser bei jedem Auswaschen Säure daraus fortnimmt, so muss das frisch niedergeschlagene und nicht ausgewaschene Pulver die normale Zusammensetzung seyn. Die Analysen über das Algarotpulver weichen aber bedeutend ab.

Nach Bucholz enthält es $4\frac{2}{3}$ Procent trockne Salzsäure, nach Grouvelle besteht es aus 7 Atomen Antimonoxyd mit 1 Atom Antimonchlorid, nach Dumas aus 82 Chlorid und 18 Antimonoxyd, nach Phillips aus 92,2 Antimonoxyd und 7,8 Salzsäure. Aus diesen so abweichenden Resultaten kann man über die wahre Natur dieser Verbindungen keinen Schluss ziehen.

Dass Oxyde und Chloride sich mit einander verbinden, ist keinem Zweifel mehr unterworfen, aber die Schwierigkeit, diese Verbindungen in Krystallen zu erhalten, hat verhindert, dass sie so genau untersucht werden konnten, als ihre interessante Zusammensetzung erfordert.

Frisch niedergeschlagenes Algarotpulver bildet ein schönes weisses Präcipitat, welches aber nach einigem Stehen oder Sammeln auf einem Filter nicht selten sein Ansehn ändert, körnig und gelblichgrau wird. In diesem Zustande kann man die Säure durch Wasser daraus entfernen, aber die Weisse nicht wieder herstellen. Diese Körner besitzen zuweilen einen schwachen Grad von Glanz; sie sind kleine Krystalle.

Wenn ein saures durch Digeriren von Schwefelantimon mit Salzsäure oder durch ein anderes Verfahren dargestelltes Antimonchlorid, mit dem 20 bis 30fachen seines Volums Wasser verdünnt wird, so zieht sich das zuerst niedergefallene Pulver nach und nach zusammen und hat nach zwei bis drei Tagen eine krystallinische Form angenommen. Diese Krystalle sind grau, gelblich grau, oder wenn das Chlorid mit Schwefelantimon bereitet und etwas Schwefelwasserstoff zugegen war, orangeroth. Sie zeigen in der Regel einen starken Glanz und sind, nach der Bestimmung vom Professor Miller zu Cambridge, schiefe rectanguläre Prismen, mit einigen verschiedenen secundären Flächen. Die Krystalle sind gewöhnlich mikroskopisch,

wegen ihres Glanzes aber lassen sich die Flächen sehr deutlich beobachten. Nur zweimal habe ich Gelegenheit gehabt, strahlenförmige, glänzende, fast rein weisse und einen halben Zoll lange Nadeln zu erhalten.

Wenn diese Krystalle mit Wasser gewaschen werden so verringert sich ihr Glanz wegen der Zersetzung, welche ihre Oberfläche erleidet; man muss sie daher ohne Waschen auf Löschpapier trocknen. Dass sie eine bestimmte Zusammensetzung darstellen, ist nicht zu bezweifeln.

Bei einer Temp. über 212° F. erleiden sie keinen Gewichtsverlust; bei stärkerem Erhitzen in einem offenen Gefässe decrepitiren sie, und geben weisse Dämpfe von Antimonchlorid aus.

31,86 Gran wurden in einer Glasröhre mit dem doppelten Gewichte von trockenem Natroncarbonate zum Rothglühen erhitzt, und das ausgegebene Gas über Chlorcalcium geleitet; man erhielt nur 0,12 Gran Feuchtigkeit = 0,38 Procent. Diese geringe Menge Feuchtigkeit ist augenscheinlich nur hygrometrisch dem kohlensauren Natron oder dem Antimonsalzé.

Durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, oder Erhitzen mit dem trocknen Salze bis fast zum Rothglühen, wird es zersetzt. Durch Sättigung der Auflösung mit Salpetersäure, Filtriren und Niederschlagen mit salpetersaurem Silber erhielt ich in vier Versuchen 11,32, 11,26, 11,22, 11,215 Procent Chlor. Ohnerachtet der Uebereinstimmung in den Resultaten dürfte die höchste Zahl als die der Wahrheit am nächsten anzusehen seyn; da durch das Waschen ein kleiner Theil des in den Krystallen vorhandenen Chlorides zersetzt seyn kann.

Es erfordert eine grosse Sorgfalt, wenn man den Betrag des Antimons auf ein halbes Procent bestimmen will. Es sind kürzlich Streitigkeiten entstanden über die Möglichkeit

der Bestimmung der Menge des Antimons fast bis zur Wahrheit durch Fällen der Auflösung desselben mit Schwefelwasserstoff; und Rose hat behauptet, dass wenn das Gas in grossem Ueberfluss hindurchgeleitet werde, das Schwefelantimon vollkommen frei von Chlorid, und das Metall bis zu ohngefähr ein halb Procent bestimmt werden könne. Dieses Resultat ist aber nicht immer sicher. Aus mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigten Auflösungen habe ich zuweilen Niederschläge erhalten, die beim Erhitzen in einer Glasröhre weisse Dämpfe von Chlorid ausgaben. Obgleich das Antimon hierdurch sehr genau bestimmt werden kann, so muss man doch, wenn es möglich ist, das Resultat noch nach einigen andern Methoden prüfen *).

Da die Menge des Sauerstoffs des Oxychlorides aus dem Verluste bestimmt wird, so ist bei der Bestimmung der Menge desselben ein doppelter Irrthum möglich, nämlich durch die Gewichte des bei der Analyse erhaltenen Chlors und Antimons. Ich wandte daher zur Controle des Antimongehaltes verschiedene Analysirmethoden an. I) 30,32 Gran wurden in Salzsäure aufgelöst, mit einer Auflösung von Weinsteinsäure verdünnt, und gaben durch Schwefelwasserstoff 32,02 Gran Schwefelmetall = 76,82 Procent metallisches Antimon. II) Durch Digeriren mit Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Chlor zersetzt, und durch vor-

*) Das Antimonjodid ($3\text{I} + 2\text{Sb}$) scheint eine ähnliche Affinität für das Sulfurid zu haben als das Chlorid, oder eine ähnliche Tendenz, sich damit zu mischen, und der Wirkung des Schwefelwasserstoffs zu widerstehen. Wird das Jodid in Salzsäure aufgelöst, mit Wasser stark verdünnt, und durch Schwefelwasserstoff-Ueberschuss zersetzt, so giebt das trockne Schwefelantimon beim Erhitzen in einer Glasröhre gefärbte Dämpfe, die sich zu einer krystallinischen rothen Kruste von Jodid verdichten.

sichtiges Verdunsten und Erhitzen bis zur Trockne kann das Metall im Zustande antimoniger Säure erhalten werden. Aber auch bei der grössten Sorgfalt ist es schwierig, diese frei von einer Spur von Chlorid oder Oxyd zu erhalten, welches beim Erhitzen bis zum Rothglühen einen kleinen Verlust verursacht. Nach dieser Methode erhielt ich in den Versuchen 75,93, 76,506, 75,98 Procent Antimonmetall. III) Durch gelindes Erhitzen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas entwickelt es Salzsäure, ein kleiner Theil des Chlorides aber wird mit derselben weggeführt und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück. Bei einer sorgfältigen Leitung der Hitze, so dass man den Prozess zu zwei bis drei Stunden ausdehnt, kann die Menge des sich mit verflüchtigenden Chlorides sehr verringert werden, so dass der Verlust unter ein Viertel Procent sinkt. Sollte eine bemerkenswerthe Menge weisser Dämpfe entweichen, so kann man sie zersetzen, indem man sie in Wasser leitet, und das Antimon nachher als Schwefelantimon sammelt. In zwei Versuchen erhielt ich auf diese Weise 76,558 und 76,6 Procent für das Antimon. In diese Resultate setze ich das meiste Vertrauen, doch fand ein geringer Verlust Statt, so dass sie noch unter der Wahrheit seyn müssen.

Wir finden also

Chlor	.	.	.	11,32	=	2,55 Atome
Antimon	.	.	.	76,60	=	9,498 —
Sauerstoff	.	.	.	12,08	=	12,08 —

Da die Zahl der Antimon-Atome zu der Summe der des Chlors und Sauerstoffs wie 2 : 3,08 ist, so zeigt hier sehr nahe das Verhältniss, welches das electronegative Element zu dem Metall hat in dem Oxyde und dem ersten Antimonchloride.

Die mit diesen Zahlen am meisten übereinstimmende Atomenconstitution ist:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{3}{2} \text{Cl} & = & 6,639 = 11,49 \\
 \text{Sb} & = & 8,064 \\
 4,5 \left\{ \begin{array}{l} \text{Sb} = 36,290 \\ \frac{3}{2} \text{O} = 6,750 \end{array} \right\} & = & 76,72 \\
 & & \hline
 & & 57,743 \quad 100.
 \end{array}$$

Oder zwei Atome Chlorür sind mit 9 Atomen Oxyd verbunden, wornach die Formel $2(3 \text{Cl} + 2 \text{Sb}) + 9 \text{Sb}$.

Wahrscheinlich werden noch andere Zusammensetzungen des Chlorides mit dem Oxyde existiren; die des Algarotpulvers ist in seiner Form als graulich sandiges Pulver wie als regelmässiger Krystall sehr constant. Ich habe zu den obigen Analysen zu verschiedenen Zeiten erhaltene Krystalle angewandt und die Resultate stimmen sehr genau.

Wenn man annimmt, dass ein Theil der Säure durch das Waschen mit Wasser entfernt worden ist, so kann man mit dem obigen Resultate die der anderen erwähnten Chemiker leicht vereinigen, mit Ausnahme des von Dumais erhaltenen Resultates. Wenn man auf dieses einiges Zutrauen setzt, so muss wenigstens eine andere analoge Verbindung existiren, die in ihrer Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Algarotpulver sehr abweicht.

Es existiren viele andere Verbindungen von Fluoriden, Chloriden und Jodiden mit Oxyden, in welchen das Verhältniss des Haloides zu dem des Oxydes ist, so weit sie untersucht wurden, wie 1, 2, 3, 5 zu 1. Keine dieser Verbindungen ist aber, so viel ich glaube, bis jetzt in einer krystallinischen Form erhalten worden, mit Ausnahme des Antimonoxydchlorides, und es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass in der für diese bezeichneten Atomen-Constitution bedeutende Irrthümer statt finden mögen.

Die Schwierigkeit einer gänzlichen Zersetzung der Jodide des Antimons und Arseniks, selbst durch langes Kochen mit Wasser, macht es sehr wahrscheinlich, dass diese Jodi-

de mit ihren respectiven analogen Oxyden in bestimmten Proportionen sich verbinden, welche indess nicht eher untersucht werden können, bis sie in einer krystallinischen oder sonst konstanten Form erhalten worden sind.

nerkung über die Wirkung des Fluors auf Kautschuck;

von
A i m é

(Annales de Chim. et de Phys. LV. 443)

Nach Berzelius wird das Kautschuck von Chlor, schweflichter Säure, Fluorsiliciumgas, Ammoniak u. s. w. nicht angegriffen; durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt es sich erst nach funfzehn bis zwanzig Tagen; auch ist es unlöslich in Alkalien, wie besonders Faraday's Versuche zeigen, der in einer so concentrirten Kalilösung, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest wurde, Kautschuck kochen liess, ohne dass dasselbe angegriffen wurde.

Da nun das Fluor eine so grosse Analogie mit dem Chlor zeigt, so war es interessant zu versuchen, ob das Kautschuck nicht zur Aufsammlung des Fluors dienen könne.

Der Versuch darüber war mit Fluorsilber leicht anzustellen, weil dieses in der Kälte schon durch Chlor zersetzt wird. Ich nahm einen tubulirten Glasballon, in dessen Innern eine Kautschuck-Haut ausgedehnt, worauf trocknes Fluorsilber gestellt war, und leitete dann einen Strom von trockenem Chlorgas hinein. Nach der Zersetzung des Fluorsilbers beendete ich die Operation und fand das Innere des Ballons mit Fluorwasserstoffsäure angefüllt, das Kautschuck war stark verkohlt auf demjenigen Theile, welcher das Fluorsilber trug. Das Kautschuck, welches sonst