228 Rose, üb. d. Einwirk. d. Wassers auf d. alkalischen

stallisirt. Man kann zu seiner Reinigung auch etwas animale Kohle anwenden. Während der Gährung des Saftes von den Kreuzbeeren krystallisirt ebenfalls, aber in geringerer Menge, unreineres Rhamnin, als man durch Abkochung der Trestern erhält, heraus.

XLIII.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze.

Von

H. R O S E.

(Aus d. Ber. der Berl. Academie.)

Ob die alkalischen Schwefelmetalle bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, lässt sich schwerer entscheiden, als bei den Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. Wenn indessen jene sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, so geschieht die Zersetzung auf eine andere Weise, als man sie bisher angenommen hat; es bilden sich hierbei nicht schwefelwasserstoffsäure Alkalien, sondern Sulphydrür und freies Kali. Dass diess wirklich der Fall ist, lässt sich in sofern nicht unmittelbar durch Versuche beweisen, als beide eine ähnliche Auflösbarkeit in Wasser und Alkohol besitzen.

Nur aus einigen Eigenschaften der Auflösung des einfachen Schwefelkaliums kann geschlossen werden, dass dasselbe bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werde. Es spricht dafür die alkalische Reaction der Auflösung gegen Lakmuspapier, welche bei der Auflösung des Chlor-, Brom- und Jodkaliums nicht stattfindet, so wie ferner die Thatsache, dass Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigt.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es nicht zu läugnen, dass Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet, welche man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwefel in den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor und andere

stark elektro-negative Fluorverbindungen bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dass man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektro-negativer Schwefelverbindungen mit basischen Schwefelmetallen antreffen. Die Darstellung der wichtigsten Verbindungen dieser beiden grossen Classen von Salzen, der Schwefelsalze und der, welche man Fluorsalze nennen könnte, so wie die genaue Untersuchung derselben, verdanken wir bekanntlich Berzelius. Es ist wohl nur die grosse Aehnlichkeit, die in anderer Hinsicht zwischen den Fluor- und den Chlorverbindungen stattfindet, welche ihn bestimmt hat, die Salze, welche man Fluorsalze nennen könnte, für Doppelhaloïdsalze zu halten.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulphydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, lässt sich gewiss in sofern schwer entscheiden, als, wenn diess wirklich stattfinden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Alle Versuche, welche ich angestellt habe, sprechen entscheidend dafür, dass aus Fluorkalium bei seiner Auflösung in Wasser nicht jene Verbindungen dargestellt werden können. Nur einige Eigenschaften, welche Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dass dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört ausser der auffallenden alkalischen Reaction der Auflösung des Fluorkaliums gegen Lakmuspapier auch die Eigenschaft derselben, das Glas stark anzugreifen, so wie auch, dass das Fluorammonium in seiner Auflösung leicht durch Abdampfen in Ammoniak, das sich verflüchtigt, und in die Verbindung von Fluorammonium und Fluorwasserstoff zerfällt.

Man kann indessen jetzt die Annahme, dass die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung das Wasser zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Hypothese aufstellen. Sollte sie sich indessen bestätigen, so zersetzen dieselben dasselbe auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle

230 Rose, üb. d. Einwirk. d. Wassers auf d. alkalischen

der alkalischen Erden thun, eine Zersetzung, die auf eine ganz andere Weise vor sich geht, als man bisher angenommen hat, und die durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt wird.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. Bei der Einwirkung des Wassers auf dieselben werden daher ähnliche Verbindungen nicht erzeugt, wie sie bei den auflöslichen Schwefelmetallen gebildet werden und vielleicht auch bei den auflöslichen Fluormetallen gebildet werden könnten. Es kann bei der Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle nur davon die Rede sein, ob dieselben sich unzersetzt in demselben auflösen, oder durch dasselbe chlorwasserstoffsäure Oxyde bilden.

Der Streit hierüber ist so alt wie die von Davy, Gay-Lussac und Thénard aufgestellte Ansicht von der Einfachheit des Chlors. Aber er ist für keine Ansicht vollkommen entschieden worden. In neueren Zeiten hat er die Chemiker nur wenig beschäftigt, weil er nicht geschlichtet werden konnte. Er wurde auch in sofern von geringerem Interesse, als man immer mehr zu der Ueberzeugung kam, dass unsere Kenntnisse über die Art und Weise, wie salzartige Verbindungen überhaupt in wässrigen Auflösungen enthalten sein können, sehr mangelhaft sind.

Selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dass die Chlorverbindungen sich unzersetzt in Wasser auflösen können, müssen zugeben, dass diess nicht bei allen stattfindet. Jeder Chemiker ist gewiss der Meinung, dass namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die des Phosphors, des Bors, des Kieseis, das Wasser zersetzen und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben und ohne eine scharfe Grenze zu ziehen, dass alle Chloride, die starken, Säure bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustande sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zer-

setzung durch Wasser eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dass einige wenige dieser Chloride vom flüssigen Aggregatzustande mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden. Diess ist bei dem Zinnchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt und existirt wohl nicht.

Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dass die Bestandtheile der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden. Bei jeder chemischen Verbindung entsteht Wärme, und die Erhöhung der Temperatur ist dabei um so grösser, je energischer die chemische Verbindung vor sich geht.

Die Temperaturerhöhung ist, wie ich erwähnt habe, so stark, dass bei der Zersetzung des festen Phosphorchlorids durch Wasser die Erniedrigung der Temperatur nicht bemerkt werden kann, die nothwendig durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entstehen muss.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalles in Wasser, so können wir daraus schliessen, dass es durch die Bestandtheile des letztern zersetzt worden ist und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Diess ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen Chlormetalles in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Die Verbindung, welche durch die blosse Auflösung erfolgt, ist in jedem Falle so schwach, dass, wenn wirklich dadurch eine Erhöhung der Temperatur bewirkt werden sollte, diese so unbedeutend ist, dass sie durch die Erniedrigung der Temperatur, welche durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entsteht, nicht bemerkt werden kann.

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen sich unter Entstehung von Kälte in Wasser auf; wir können daraus mit Recht schliessen, dass diese Chlormetalle das Wasser zu zersetzen nicht im Stande sind.

232 Rose, üb d. Einwirk. d. Wassers auf d. alkalischen

Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in vielen Fällen die Anwendung dieser Methode, wenn auch nicht unmöglich, doch schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewiss nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium, auf welche Eigenschaft Thénard und Gay-Lussac in sofern Gewicht legten, als sie dadurch die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser als bewiesen annehmen. — Aber diess sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her, das aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, also aus demselben Grunde, weshalb auch wasserfreie Sauerstoffsalze sich erhitzen, wenn sie Krystallisationswasser aufnehmen.

Die wasserfreien Chlormetalle, welche bei der Auflösung eine Temperaturerniedrigung zeigen, haben diese Eigenschaft mit denjenigen Sauerstoffsalzen gemein, die, wie jene, Krystallisationswasser aufzunehmen nicht im Stande sind. Ich fand, dass Erzeugung von Kälte stattfindet bei der Auflösung von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd, chlor-saurem Kali, einfach- und zweifach-chromsaurem Kali, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied statt. Die erstgenannten bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von nur wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kali's sehr beträchtlich ist. Die grössere und geringere Löslichkeit in Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit sein, aber sie ist nicht die alleinige, da gerade chloresaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser hervorbringt als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslicher sind als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied statt; wir können vielleicht aber gerade eine Erklärung der erwähnten Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Was-

ser erhalten. Von allen Salzen, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung in Wasser die stärkste Kälte. Auch Chlorkalium erzeugt eine starke Temperaturerniedrigung, jedoch eine weit geringere als Chlorammonium. Dagegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dass Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dass es mit 4 At. Wasser bei niedriger Temperatur anschiesst, dass aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dass das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann. Aber diese, wiewohl geringe Verwandtschaft zum Krystallwasser ist Ursache, dass, statt einer bedeutenden Erniedrigung der Temperatur, welche die Auflösung des Chlornatriums erzeugen würde, wenn es, wie Chlorammonium, unter keinen Umständen Krystallwasser aufnehmen könnte, nur eine geringe erfolgt.

Aehnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze statt. Wenn daher bei einem Salze, das wir nur im wasserfreien Zustande kennen, bei der Auflösung in Wasser, besonders wenn es leicht auflöslich ist, eine nur unbedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, so haben wir Grund, zu vermuthen, dass es dennoch eine gewisse Verwandtschaft zu einer bestimmten Menge Wasser hat und dass es unter Umständen, welche wir bisher hervorzubringen nicht im Stande waren, im wasserhaltigen Zustande anschliessen könnte.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, welche die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Sie zeigen eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustande mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch stattfindet. So löst sich krystallisirtes kohlen-saures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben die grösste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen, in sofern auch sie, wenn

234 Rose, üb. d. Einwirk. d. Wassers auf d. alkalischen

sie sich mit Krystallwasser verbunden haben, eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser zeigen. Krystallisiertes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies dabei eine bedeutende Wärme zeigt.

Diese grosse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth. Auch durch sie könnte man bewogen werden, der bekannten Ansicht von Davy und Dulong über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze vor der bisherigen den Vorzug zu geben, eine Ansicht, welche auch noch durch die Versuche von Daniell an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche, wie ich schon oben angeführt habe, sich mit Wasser zu einem festen Hydrat verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinnchlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist diess ein Beweis, dass das Hydrat aus chlorwasserstoffsauem Oxyd besteht.

Dass zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Grenze gezogen werden kann, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, dass, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon- und dem Wismuthoxyd analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist diess eine natürliche Folge davon, dass das Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd

verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That, es gehören auch jene Chloride zu denen, welche bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmeentwicklung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden, wie die Salze des Antimon- und des Wismuthoxyds, durch Wasser zersetzt; aber aus dem dem Quecksilberoxyd analog zusammengesetzten Chloride wird selbst bei erhöhter Temperatur kein Oxyd gefällt oder ein basisches Salz gebildet. Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser, da es zugleich auch nicht Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande ist, eine Erniedrigung der Temperatur, obgleich, wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids in kaltem Wasser, dieselbe nicht sehr bedeutend ist.

Aehnliche Betrachtungen, wie ich sie beim Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt habe, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst bei den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf; auch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine Erniedrigung der Temperatur wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Ich habe dieselbe beobachtet bei der Auflösung des Brom- und des Jodkaliums, auch bei der des Schwefelcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt in Wasser auflöst. Dass dasselbe in dieser Auflösung später so leicht zersetzt wird, hängt mit den Betrachtungen, die uns jetzt hier beschäftigen, nicht zusammen.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Als ich indessen den Grund dieser Erscheinung aufsuchte, fand ich, dass dasselbe Krystallwasser aufnimmt und mit 4 At. davon anschliessen kann.

Dass Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigt, ist mir, wie ich diess schon oben erwähnt habe, ein Beweis, dass es durch das Wasser zersetzt werde,

236 Ebelmen, üb. die Zusammensetzung und

da wir keine Verbindung des Schwefelkaliums mit Krystallwasser kennen, wie sie nach Berzelius beim Schwefelnatrium existiren kann. Auch Schwefelbaryum zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man es mit wenig Wasser übergiesst. Es bildet sich aber dadurch wasserhaltiges Schwefelbaryum, das durch mehr Wasser auf die Weise zerlegt wird, wie ich es früher gezeigt habe.

XLIV.

Bericht über eine Arbeit des Hrn. Ebelmen: Untersuchungen über die Zusammensetzung und Anwendung der Gase der Hohöfen).*

(Im Auszuge aus d. *Compt. rend. Mars 1842. p. 461.*)

Ehe wir die Prüfung der Arbeit des Hrn. Ebelmen unternehmen, wird es nicht ohne Nutzen sein, an die Unterscheidung der verschiedenen Theile zu erinnern, die den innern Raum des Hohofens bilden, und an den Gang, welchen die dort reagirenden Stoffe nehmen.

Das Innere eines Hohofens begreift vier verschiedene Theile, welche zu gemeinschaftlicher Axe eine Verticale haben und von oben herab der Reihe nach folgende sind:

- 1) Der *Schacht (la cuve)*;
- 2) die *Rast (les étalages)*. Diese beiden Theile haben die Gestalt zweier abgestumpfter Kegel, die an ihrer grossen Basis verbunden sind, aber die Höhe des Schachtes zu der Höhe der Rast verhält sich wie $2\frac{2}{3}$ oder $3\frac{1}{2}$ zu 1;
- 3) das *Gestell (l'ouvrage)*, ein prismatischer Raum, dessen unterer Theil eine oder mehrere Formen (*tuyères*) aufnimmt, durch welche die Gebläse dem Ofen Luft zuführen;
- 4) der *Herd (le creuset)*, ein unterhalb der Formen gelegener Raum zur Aufnahme der Schlacken und des durch Reduction der Eisenerze gewonnenen flüssigen Metalles.

Durch die *Gicht*, die obere Oeffnung des Schachtes, bringt man in den Hohofen das Brennmaterial, das Erz und das Flussmittel, und von der Basis des Ganzen strömt unaufhörlich die zum Verbrennen nöthige Luft zu.

*) Vgl. die früheren Arbeiten über denselben Gegenstand von Bunsen (d. J. XXII. 389), welche den Verfassern des vorliegenden Berichtes nicht bekannt zu sein scheinen.