VII. *Ueber die Fällung einiger Oxyde durch Quecksilberoxyd; von Heinr. Rose.*

Die den basischen Oxyden entsprechenden Chlormetalle verhalten sich im Allgemeinen den Sauerstoffsalzen so ähnlich, dafs man ihre Auflösungen in Wasser, wie Auflösungen von Sauerstoffsalzen betrachten kann.

Eine Ausnahme hiervon machen indessen die Chlorverbindungen der sogenannten edlen Metalle, deren Verwandtschaft zum Chlor gröfser ist, als die zum Sauerstoff. In ihren Auflösungen zeigen daher diese Chlormetalle ein wesentlich anderes Verhalten als die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Nur starke Basen, deren Metalle auch eine nicht geringe Verwandtschaft zum Chlor haben, können aus den Lösungen einiger aber nicht aller Chlorverbindungen der edlen Metalle die Oxyde derselben ausscheiden; schwächere Basen sind diefs zu thun nicht im Stande. Vor längerer Zeit schon habe ich auf dieses Verhalten aufmerksam gemacht ¹⁾.

Dieses Verhalten der Chlorverbindungen der edlen Metalle erklärt manche höchst auffallende Zersetzungen.

Von allen Basen von der Zusammensetzung RO hat unstreitig das Quecksilberoxyd die schwächsten basischen Eigenschaften; es ist fast die einzige von diesen, welche durch die schwächste Base, durch Wasser, aus ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren nicht blofs als basisches Salz, sondern auch, wie aus dem salpetersauren Quecksilberoxyde, als reines Oxyd ausgeschieden werden kann. Aus der Lösung des Quecksilberchlorids hingegen wird Quecksilberoxyd erst durch starke Basen gefällt.

Ungeachtet der schwach basischen Eigenschaften des Quecksilberoxyds kann dasselbe stark basische Oxyde fällen, aber nur aus ihren Lösungen in Chlorwasserstoffsäure, nicht aber aus ihren Lösungen in Sauerstoffsäuren.

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 439.

Man kann die Oxyde vorher bezeichnen, welche aus ihren chlorwasserstoffsauren Lösungen durch Quecksilberoxyd ausgeschieden werden können und welche nicht. Es sind die, welche aus einer Lösung des Quecksilberchlorids weder Quecksilberoxyd, noch das rothbraune Oxychlorid desselben fällen können. Auf die chlorwasserstoffsauren Lösungen solcher Oxyde aber, welche das Quecksilberoxyd aus seiner Chloridlösung niederschlagen können, ist dieses Oxyd ohne Wirkung. Ich habe vor einiger Zeit das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Quecksilberchlorid untersucht, und gezeigt, dafs sie hinsichtlich dieses Verhaltens, das mit ihren mehr oder weniger basischen Eigenschaften zusammenhängt, in mehrere Abtheilungen gebracht werden können ¹⁾.

Die Lösungen der Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden werden daher durch Quecksilberoxyd nicht verändert. Eine Lösung von *Chlorcalcium* 8 Tage hindurch mit Quecksilberoxyd behandelt, löst eine Spur davon auf, die durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden kann, aber nur weil das Quecksilberoxyd in Wasser etwas löslich ist. (Das Oxyd enthielt aber doch nach dem Auswaschen eine wiewohl höchst geringe Menge von Kalkerde.).

Auch eine Lösung von *Chlormagnesium* wird durch Quecksilberoxyd nicht verändert, weder durch langes Stehen noch durchs Kochen. Es hatte sich dadurch nur eine höchst geringe Spur von Oxychlorid gebildet, die sich auf dem rothen Oxyd als eine sehr dünne braune Schicht absetzte. Ich habe indessen schon früher bemerkt, dafs die Magnesia zu den Basen gehört, welche das Quecksilberoxyd aus der Lösung des Chlorids, wenn auch nicht als Oxyd, doch als braunrothes Oxychlorid abzuscheiden vermögen. Gegen eine Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* ist das Quecksilberoxyd ohne Wirkung.

Wesentlich verschieden vom Chlormagnesium verhält sich das *Manganchlorür*. Wird die Lösung desselben mit

1) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 550.

Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht, so bildet sich sogleich braunrothes Oxychlorid, und ist die gehörige Menge von Quecksilberoxyd hinzugefügt, so ist nach einiger Zeit alles Mangan als Oxydul gefällt worden. Die filtrirte Lösung enthält eine Spur von Quecksilberoxyd gelöst, nicht mehr als Wasser würde davon aufgelöst haben; aber kein Manganoxydul. Der Rückstand, der die ganze Menge des Mangans als Oxydul enthält, löst sich ohne die mindeste Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure auf. Ich habe früher gezeigt, daß das reine Manganoxydul und auch das gefällte kohlensaure Manganoxydul, das Oxydulhydrat enthält, ohne Wirkung auf Quecksilberchlorid sind. — Gegen eine Lösung von *schwefelsaurem Manganoxydul* hingegen ist das Quecksilberoxyd, auch wenn es sehr lange damit in Berührung bleibt, ganz ohne Wirkung.

Eine Lösung von *Chlorblei*, mit Quecksilberoxyd im Ueberschuß in Berührung, zersetzt dieselbe, und das Blei wird als Oxyd gefällt.

Eine Lösung von *Chlorzink* wird durch Quecksilberoxyd zersetzt; letzteres verwandelt sich sogleich in rothbraunes Oxychlorid, auf welchem sich eine Schicht von weißem Oxyd absetzt. Eine sehr geringe Menge von Zink bleibt indessen in der Lösung ¹⁾. Das Zinkoxyd kann die Lösung des Quecksilberchlorids zersetzen, aber schwierig und sehr unvollständig. Ist das Zinkoxyd stark gegläht, so ist es auf die Quecksilberchloridlösung ohne Wirkung; ebenso sind die Verbindungen des kohlensauren Zinkoxyds mit Zinkoxydhydrat, das künstlich dargestellte wasserhaltige neutrale kohlensaure Zinkoxyd und das Zinkoxyd, das durchs Kochen aus der Auflösung in Kalihydrat gefällt worden

1) Schon Gay-Lussac (*Ann. d. chim.* Bd. 49, S. 27) hatte bemerkt, daß das Quecksilberoxyd das Zinkoxyd und das Kupferoxyd aus ihren salzsauren Lösungen fällen konnte. Er nennt das von ihm angewandte Oxyd: *Poxide du muriate oxygéné de mercure*; es war also wahrscheinlich aus Quecksilberchloridlösung durch Fällung mit Kalihydrat bereitet worden.

ist, ohne Wirkung auf Quecksilberchloridlösung. Lösungen von *schwefelsaurem Zinkoxyd* und von *essigsurem Zinkoxyd* werden durch Quecksilberoxyd gar nicht verändert.

Aus einer Lösung von *Chlornickel* wird durch Quecksilberoxyd das Nickel vollständig als Oxyd abgeschieden. Eine Lösung von *schwefelsaurem Nickeloxyd* wird indessen durch Quecksilberoxyd gar nicht verändert.

Aus einer Lösung von *Chlorkobalt* hingegen wird das Kobalt größtentheils aber nicht vollständig durch Quecksilberoxyd ausgeschieden. Die Lösung des *schwefelsauren Kobaltoxydes* wird aber nicht durch Quecksilberoxyd verändert.

Wird eine Lösung von *Eisenchlorür* mit Quecksilberoxyd behandelt, so wird dieß sogleich schwarz gefärbt, indem sich Eisenoxydul niederschlägt, mit der Zeit aber wieder roth. Die Flüssigkeit enthält Quecksilberchlorid, wenn nicht hinreichend Quecksilberoxyd vorhanden ist, um unlösliches Oxychlorid zu bilden. Der ungelöste Rückstand besteht aus Quecksilberchlorür und einem basischen Eisenchlorid ($2 \text{ Hg O} + 2 \text{ Fe Cl} = \text{Hg Cl} + \text{Fe O}^2 \text{ Cl}$); behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt ersteres ungelöst, während Eisenoxyd sich auflöst. Wird eine Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* mit Quecksilberoxyd behandelt, so wird sie Anfangs nicht verändert; endlich aber wird die Flüssigkeit roth, und enthält basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Der Rückstand wird so hart, daß er zur Untersuchung in einem Mörser zerrieben werden muß, er besteht aus Quecksilberoxyd, schwefelsaurem Quecksilberoxydul und einem sehr basisch-schwefelsauren Eisenoxyd.

Aus einer Lösung von *Eisenchlorid* wird durch einen Ueberschuß von Quecksilberoxyd alles Eisen als Oxyd gefällt, während sich ein unlösliches Oxychlorid des Quecksilbers bildet. Eine Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxyd* (Eisenammoniakalaun) wird durch Quecksilberoxyd nicht verändert.

Durch ein Uebermaafs von Quecksilberoxyd wird aus

einer Lösung von *Kupferchlorid* alles Kupfer als Oxyd gefällt. Eine Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* wird anfangs nicht verändert; nach sehr langer Zeit (nach Monaten) hatte sich ein unlöslicher fester Klumpen gebildet, der zerrieben von gelblicher Farbe war, und aus basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxyd und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd bestand.

VIII. *Ueber den Arsenikkies von Sahla in Schweden; von Dr. Julius Potyka.*

Die Arsenikkiese sind schon vielfach untersucht worden, namentlich von Stromeyer, Chevreul, Thomson und haben stets eine gleiche Zusammensetzung gezeigt, die man mit der Formel

bezeichnete. Ihre spec. Gew. waren im Allgemeinen von 6,0 bis 6,2. Breithaupt¹⁾ fand jedoch einige Unterschiede in dem spec. Gew. bei den Arsenikkiesen verschiedener Fundorte, welche von 5,666 (Vestra Silfrerberg) bis 6,207 (Staat Vermont) gingen und dieser Umstand veranlafste Behncke zu einer wiederholten Untersuchung dieses Gegenstandes, indem er vermuthete, dafs hier nicht stets dieselbe chemische Zusammensetzung stattfinde. Die Untersuchungen Behncke's betreffen indess nicht dieselben Varietäten, bei welchen Breithaupt jene Unterschiede gefunden, es waren vielmehr solche, deren chemische Zusammensetzung noch nicht bekannt war, nämlich:

Arsenikkies von Altenberg bei Kupferberg in Schlesien,
 Arsenikkies von Freiberg in Sachsen,
 Arsenikkies von Rothzechau bei Landshut in Schlesien,
 Arsenikkies von Sahla in Schweden.

1) Journal f. prakt. Chemie von Erdmann u. Schweigger-Seidel I. Bd. IV, S. 249.