Anregung gekommen; sie ist aber nichts weiter als der gelbe Ultramarin, den ich auch früher schon untersucht hatte, wie ich in meiner früheren Abhandlung angeführt habe, und der nichts weiter als chromsaurer Baryt ist. Aber auch diese Farbe dürfte wenig Anklang finden, da sie nachdunkelt und schon nach einem Jahre im Dunkeln sowohl wie im Lichte ihre ursprüngliche gelbe Färbung verliert.

XIX.

Untersuchungen über die metallischen Säuren.

Von

E. FRÉMY.

(Compt. rend. Mars 1842. p. 412.)

Bei einer allgemeinen Prüfung, der ich die metallischen Säuren unterwarf, fand ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und gewann neue Salze, die durch ihre schöne Krystallform bemerkenswerth sind. Man kann die metallischen Säuren in 2 Classen eintheilen: in die erste Classe stellen sich die, welche durch unmittelbare Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entstehen und die in der Kälte sich in Alkalien auflösen; in die zweite kommen die Säuren, die sich bilden, wenn ein Metalloxyd gleichzeitig dem Einflusse eines Alkali's und eines oxydirenden Körpers ausgesetzt ist.

Die Metallsäuren, die in dieser zweifachen Weise erzeugt werden, zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind meistens sehr beständig und können mit den Basen bestimmte schön krystallisirte Salze bilden, die anderen dagegen sind leicht zu zersetzen und verlieren einen Theil ihres Sauerstoffes bei sehr schwachen Einwirkungen. Um ein Beispiel von den Säuren der ersten Classe zu geben, wähle ich die höchste Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff, die den Namen *Zinnsäure* erhalten hat, und um die zweite Verbindungsreihe zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung von Eisen und Sauerstoff, die *Eisensäure*, studirt.

Dadurch, dass ich als Beispiele solche metallische Säuren

nahm, welche wichtigen Metallen angehören, wollte ich andeuten, dass ähnliche Verbindungen für die weniger bekannten Metalle sich auch finden. Mit der Untersuchung der Eisensäure habe ich den Anfang gemacht. In meinem Berichte setze ich zuerst weitläufig die einzelnen Verfahrensarten auseinander, die ich anwandte, um eisensaure Salze zu bereiten. Ich zeige, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen auf trockenem und auf nassem Wege erhalten kann. Die Prozesse auf trockenem Wege kommen alle darauf hinaus, dass man Kaliumsuperoxyd mit Eisenoxyd glüht, und zwar in einem Gefässe, das auf das eisensaure Salz keine Einwirkung ausserst. Das Verfahren, durch welches man am leichtesten eisensaures Kali gewinnt, besteht darin, dass man auf Eisenfeilspäne, die man vorher zum Rothglühen erhitzt hat, getrockneten und gepulverten Salpeter schüttet, wobei man 5 Gr. Eisen und 10 Gr. Salpeter anwenden muss; dadurch erhält man eine röthliche Masse, welche grosse Mengen von eisensaurem Kali enthält.

Auf nassem Wege habe ich eisensaures Kali bereitet, indem ich Gebrauch von den schönen Versuchen machte, die Hr. Berthier über die Einwirkung angestellt hat, welche das Chlor auf Metallsäuren ausübt. Wenn ich einen Strom von Chlor in sehr concentrirte Kalilauge leitete, welche Eisenoxydhydrat in Suspension enthielt, so erhielt ich eisensaures Kali auf nassem Wege. Ich gehe bei dieser Gelegenheit in einige Einzelheiten über die Einwirkung des Chlors auf sehr concentrirte Kalilauge ein. Ich zeige, dass in diesem Falle sich nicht chlorsaures Kali und Chlorkalium bilden, wie man gemeinhin annimmt, sondern vielmehr eine eigenthümliche Verbindung, der ich den Namen *gechlortes Kali* gebe, welche im Stande ist, durch eine geringe Temperaturerhöhung sich in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali zu zersetzen; es ist ein Körper, der bei seiner Einwirkung auf Eisenoxydhydrat dasselbe in eisensaures Kali verwandelt. In meinem Berichte verweile ich bei den Vortheilen, die das gechlorte Kali zur Darstellung neuer Verbindungen der metallischen Säuren mit den Basen gewähren kann. Ich citire einige Anwendungen und beweise z. B., dass Kupferoxyd unter dem Einflusse des gechlorten Kali's sich in eine Verbindung des Kali's mit einer neuen Metallsäure verändert, welche ich *Kupfersäure* genannt habe.

Aber es war nicht mein Zweck, die Einwirkung, welche Chlor auf die Alkalien ausübt, speciell zu studiren; diess ist eine Frage, deren Lösung mit Recht den Chemikern zukommt, die in neuester Zeit über diesen Theil der Wissenschaft so interessante Denkschriften veröffentlicht haben.

Ich gehe darauf zur Prüfung der Eigenschaften eisensaurer Salze über; ich beweise, dass Wärme, Anwesenheit organischer Stoffe, fein vertheilter Körper die eisensauren Salze zersetzen kann, und ich stelle diese Reactionen mit denjenigen zusammen, welche das oxydirte Wasser unter denselben Umständen zeigt. Ich gebe die Zusammensetzung der Eisensäure, welche durch die Formel FeO_3 ausgedrückt wird, so dass diese Säure ihren Platz neben den Säuren des Chroms, Mangans, Schwefels u. s. w. einnimmt. Ich zeige durch Analysen, dass die auf nassem und auf trockenem Wege gewonnenen eisensauren Salze genau dieselbe Zusammensetzung haben, dass aber letztere oft mit salpetrigsauren Salzen vermengt sind, die im Augenblicke der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Quantität Sauerstoff absorbiren, um sich in salpetersaure Salze zu verwandeln. Endlich theile ich noch alle Versuche mit, die ich anstellte, theils um eine noch höher oxydirte Säure als die Eisensäure, theils um eine dem Mangansuperoxyd und dem Zweifach-Schwefeleisen entsprechende Oxydationsstufe zu erhalten. Dann spreche ich von der Einwirkung, welche Baryumsuperoxyd auf Eisenoxyd ausübt, und zeige, dass in diesem Falle sich eine zwischen Eisenoxyd und Eisensäure intermediäre Oxydationsstufe des Eisens zu bilden scheint. Das sind die verschiedenen Fragen, welche ich in dem ersten Theile meines Berichtes behandelt habe; der zweite Theil ist einer Untersuchung der Zinnsäure gewidmet.

Ich beginne mit einer Erinnerung an die verschiedenen Arbeiten, die über diese Säure veröffentlicht sind, und verweile besonders bei den bemerkenswerthen Versuchen, die wir Berzelius verdanken, und den richtigen Betrachtungen, die Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit anstellte. Ausserdem spreche ich von einer Notiz, die Graham in Liebig's Journal hat einrücken lassen, um die Modificationen der Zinnsäure, welche Berzelius angegeben hatte, zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über Zinnsäure anstellte, hatten zum Zweck,

die wahre Stelle zu ermitteln, welche diese Säure unter den Verbindungen einnimmt; denn die Meinung der Chemiker ist noch darüber getheilt, ob man diese Verbindung als Säure oder als Basis betrachten soll, oder ob sie abwechselnd die Rolle einer Säure und einer Basis spielen kann. Diess sind die Fragen, denen ich oblag.

Alle Proben, die ich mit der Zinnsäure anstellte, haben mir bewiesen, dass diese Säure in keinem Falle als eine Basis betrachtet werden kann. Gewinnt man sie z. B. aus Zinnchlorid, indem man diesen Körper durch ein unlösliches Carbonat zersetzt, so schlägt man eine Säure nieder, die ganz entschiedene saure Eigenschaften zeigt, ja sogar in diesem Falle auch die Lakmustinctur zu röthen vermag. Zinnchlorid, mit kohlensaurem Kali behandelt, schlägt nicht Zinnsäure, sondern zinn-saures Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird.

Weiter beweise ich durch eine Prüfung der Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren, dass diese Verbindungen nicht als Salze von Zinnoxid betrachtet werden müssen, sondern als Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren; es ist bekannt, dass die Chemie zahlreiche Beispiele von Säuren aufstellt, die sich unter einander verbinden und Doppelsäuren bilden. Zum Schlusse erinnere ich noch an die entscheidenden Versuche des Hrn. Chevreul. Hr. Chevreul hat bewiesen, dass, wenn man die Zinnsäure mit dem Farbstoffe des Campecheholzes zusammenbringt, sie sich als eine Säure verhält, während die eigentlichen Metalloxyde und auch das Zinnoxidul als Basen reagiren. Die letzte Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff muss also in jedem Falle als eine Säure betrachtet werden.

Nach der Prüfung dieses ersten Punctes der Geschichte der Zinnsäure gehe ich zum Studium der Eigenschaften dieses Körpers über. Die ersten Eigenschaften, welche ich beschreibe, dienen zur Erkenntniss der Ursache der Modificationen, welche die Zinnsäure zeigt. Meine Versuche beweisen, dass die beiden Modificationen der Zinnsäure besondere Säuren bilden; ich habe diesen Säuren verschiedene Namen gegeben. Für die durch Salpetersäure dargestellte Zinnsäure habe ich diesen Namen beibehalten und habe der Säure, die man aus Zinnchlorid

112 Fremy, üb. die metallischen Säuren.

darstellt, den Namen *Metazinnsäure* (*acide métastannique*) gegeben

Eine vergleichende Bestimmung der in diesen beiden Säuren enthaltenen Wassermengen ergab, dass die Metazinnsäure mehr Wasser enthielt als die Zinnsäure. Da nun diese Säuren sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden, begreift man leicht, dass eine geringe Trocknung schon die Metazinnsäure in Zinnsäure verwandeln kann.

Indem ich nun die geistreichen Ansichten, welche Graham über die Phosphorsäure ausgesprochen hat, auf diese Säuren anwandte, musste ich denken, dass die zinn- und metazinnsäuren Salze nur durch die Menge ihrer Basis von einander verschieden seien. Diess ergab auch die Analyse; denn bezeichnet man die zinnsäuren Salze allgemein mit der Formel $\text{Sn}_3\text{O}_8 \cdot \text{MO}$, so haben die metazinnsäuren Salze die Zusammensetzung $\text{Sn}_3\text{O}_8 \cdot 3\text{MO}$. Nach der Hypothese, die ich in meinem Berichte weitläufig auseinandersetze, muss also die Zinnsäure als eine einbasige und die Metazinnsäure als eine dreibasige Säure betrachtet werden. Das Verhältniss, das zwischen der Zusammensetzung zinnsaurer und metazinnsaurer Salze obwaltet, wird durch eine merkwürdige, von mir beobachtete Thatsache erklärt, dadurch nämlich, dass, wenn zinn saure Salze mit überschüssigem Alkali erhitzt werden, sie sich augenblicklich in metazinnsäure verwandeln. Man erhält die zinnsäuren Salze, wenn man in der Kälte die durch Salpetersäure bereitete Zinnsäure in Alkalien auflöst. Die metazinnsäuren Salze entstehen auf zwei verschiedenen Wegen, 1) wenn man die durch unlösliche Carbonate aus Zinnchlorid gewonnene Metazinnsäure in Alkalien auflöst, 2) wenn man in einem Silberiegel Zinnsäure mit einem Ueberschusse von Basis erhitzt. Das metazinnsäure Kali und Natron krystallisiren leicht. Diese Verbindungen stehen den entschiedensten Salzen in nichts nach und bilden vielleicht die schönsten krystallinischen Verbindungen des Zinns.

Das Studium der Zinnsäure liess mich eine Verbindung von Zinn und Sauerstoff entdecken, welche zwischen dem Zinnoxidul und der Zinnsäure steht, aber nicht mit dem neuerdings von Fuchs entdeckten Zinnesquioxid zu verwechseln ist. Diese Verbindung erhält man, wenn man Zinnsäure in der Kälte

Wagenmann, Meth., d. Essig a. sein. Gehalt zu prüfen. 113

mit Zinnchlorür behandelt. Die Säure nimmt augenblicklich eine schöne orangegelbe Färbung an; in der Auflösung bleibt reine Chlorwasserstoffsäure. Dieser Körper, dessen Eigenschaften ich in meinem Berichte angebe, muss als zinnsaures Zinnoxidul betrachtet werden und entspricht dem molybdänsauren Molybdänoxid (blauen Molybdänoxid), dem wolframsauren Wolframoxyd, dem chromsauren Chromoxyd u. s. w. Die Leichtigkeit, mit der sich die Zinnsäure durch Zinnchlorür gelb färbt, kann in vielen Fällen zur Erkenntniss der Säure dienen.

Endlich prüfte ich noch die Zersetzung, welche zinnsaure Salze unter dem Einflusse der Hitze erleiden, dehnte diese Versuche auch auf andere Metallsalze aus und kam zu dem allgemeinen Schlusse, dass gewisse Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoffe nur zu Säuren werden, wenn sie Wasser enthalten; in diesem Falle aber wird das Wasser nicht durch die Basen ausgetrieben, wie bei den anderen Säuren, sondern es tritt mit als constituirender Bestandtheil in das Salz. Hat man durch Hitze das Wasser aus der Metallsäure, wenn sie in ihren Verbindungen befindlich ist, ausgetrieben, so verliert sie die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden, und schlägt sich im wasserfreien Zustande nieder.

XX.

Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen.

Von

Dr. C. WAGENMANN *).

Als ich im Jahre 1826 die neue Methode entdeckte, eine schwache spiritushaltige Flüssigkeit in Essig zu verwandeln, welche jetzt allgemein unter dem Namen Schnell-Essigbereitung bekannt ist, und meine Methode zur Schnell-Essigbereitung vielfach Anderen zur praktischen Benutzung mittheilte, musste ich natürlich auf ein Mittel bedacht sein, den Essig auf eine für Jeden

*) Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. Jan. u. Febr. 1842.