würden natürlich die beiden Producte gar nicht liefern können. In der That gaben auch möglichst vom Wasser befreite Salze, z. B. schwach getrocknetes mellithsaures Bleioxyd beim Erhitzen nur wenig Dampf. Indessen ist es, wie Marchand und ich früher gezeigt haben *), fast unmöglich, die Salze der Mellithsäure vollkommen zu entwässern. Immer erschienen beim Glühen von getrockneten Salzen mit dem riechenden Dampfe Spuren von Wasser.

Die Salze der nicht reducirbaren Basen liefern die angegebenen Producte entweder gar nicht oder doch nur in Spuren. So giebt sie der Honigstein selbst nicht. Mellithsaurer Kalk liefert nur sehr geringe Mengen eines riechenden Dampfes, aus welchem sich keine wahrnehmbare Menge des festen oder flüssigen Products niederschlägt. Die Producte aus dem mellithsauren Kupferoxyd scheinen demnach durch den gleichzeitigen Einfluss der Wärme, des Wassers und des Sauerstoffs der Basis auf die Mellithsäure gebildet zu werden.

LIV.

Mittheilungen über ein muthmaasslich neues Metall, gefunden im Chromeisenstein von Rörås und in verschiedenen Eisenerzen durch Ullgren.

Von

Wallmark.

(*Oefversigt of Kongl. Vetenskaps-Akadem Förhandl. 1850, Nr. 3. p. 55.*)

Bei der Untersuchung eines Jemtländer Stabeisens auf die Anwesenheit von Phosphor fand Hr. Ullgren, dass die Eisenlösung in Säuren ein ganz abweichendes Verhalten gegen die Reagentien zeigte. Er suchte die Ursache davon zu erforschen und schied aus der Lösung etwas Magnesia, Thonerde, Mangan, Spuren von Kupfer, Titan und wie es schien, von Molybdän aus. Trotz dessen zeigte das von diesen Stoffen befreite Eisenoxyd

*) D. J. 43. 129.

dennoch dasselbe Verhalten. Später bei einer Untersuchung des Rörås Chromeisens auf den Chromgehalt bekam er wieder ein Eisenoxyd, welches dem vorher erwähnten sehr glich. Er beschloss daher, dieses Oxyds Zusammensetzung genau zu untersuchen, und fand, dass es in manchen Fällen eine täuschende Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Eisenoxyd hatte, in anderer Beziehung aber sich sehr bestimmt von ihm unterschied.

Dieses neue Oxyd erhielt Ullgren auf folgende Weise: er digerirte das feingepulverte Chromerz mit Salzsäure, verdampfte die grüngelbe Lösung zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, und sättigte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Es fiel ein geringer gelbgrauer Niederschlag, meist Schwefel, der Sicherheit halber aber wurde die Flüssigkeit mit Kali gesättigt, dann mit Schwefelnatrium gefällt und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zugefügt; es blieb ein unbedeutender hellgelber Rückstand und die Lösung war schön grün, grösstentheils von Chromoxyd (zum Beweis dass Salzsäure aus dem Chromerz wohl *Er* auszieht). Die Lösung wurde hierauf mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmt, im Kochen durch grossen Ueberschuss von Kali gefällt, und der dabei erhaltene braungelbe Niederschlag nach dem Trocknen fein gerieben und im Platintiegel mit chlorsaurem Kali geschmolzen. In dem wässerigen gelbgefärbten Auszug dieser geschmolzenen Masse war nichts als Chromsäure und ein wenig Thonerde zu finden. Letztere führte darauf, dass der unlösliche braune Rückstand auch noch eine Spur Thonerde enthalten könne; deshalb wurde er mit Salzsäure gelöst, wieder mit kochendem Kali gefällt, gehörig ausgewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Diese Lösung gehörig verdünnt und mit hinreichender Menge von essigsaurem Natron verdünnt, liess beim Kochen ein rothbraunes, *nicht voluminöses und flockiges* Pulver fallen; während in ihr Mangan, Kalk, Talkerde und eine Spur Zink zurückblieben. Das ausgeschiedene Pulver in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, bildete nach dem Trocknen schwarzbraune Klumpen mit erdigem Bruch.

Ein Theil dieses Pulvers wurde in Salzsäure gelöst und im Kochen durch eine abgepasste Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die zur Trockne abgedampfte Lösung bildete eine weissgelbe Masse kleiner Krystallschuppen, welche in Alkohol von 0,86 sp. G.

gelöst und mit dem sechsfachen Volum Aether vermischt wurden. In der sogleich milchig gewordenen Flüssigkeit setzten sich nach einer Stunde braungelbe ölähnliche Tropfen, zu einem dicken Syrup gesammelt, ab, die einen schwachen Stich ins Gelbe hatten und stark sauer reagirten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers und Abscheiden brauner Flocken, lieferte die filtrirte Flüssigkeit bei langsamem Verdampfen weisse warzenförmige Krystallkörner, die bei Abwesenheit freier Säure mit Spiritus ausgewaschen werden konnten. Sie bildeten das schwefelsaure Salz des höchst wahrscheinlich neuen Oxyds, welches wegen der Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyd vorläufig den Namen *Aridoxyd* (von *Ἄρης* — Mars) bekommen hat.

Der andere Theil des schwarzbraunen Pulvers wurde in Kirschrothglühhitze mit Wasserstoff, dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Dabei löste sich ein Theil unter Gasentwicklung auf und diese Lösung enthielt nur Eisen; ein Theil blieb ungelöst in Gestalt eines schwarzbraunen magnetischen Pulvers, welches sich sehr langsam in Salzsäure ohne Gasentwicklung löste, also ein Oxyd war. Um hieraus das Metall zu erhalten, wurde es in die Höhlung einer Holzkohle geschüttet, mit etwas Cyankalium bedeckt und so in einem lutirten hessischen Tiegel der strengsten Weissgluth ausgesetzt. Man erhielt als Resultat ein eisengraues zusammengesintertes Pulver, mit ein Paar sehr kleinen eisengrauen Metallkörnern untermengt. Bei der Behandlung dieses Schmelzproducts mit verdünnter Salpetersäure löste sich eine sehr geringe Menge Eisen, und das zurückgebliebene Pulver war *nicht* mehr magnetisch. Es löste sich in warmer concentrirter Salzsäure ohne Gasentwicklung, war also eine *niedrigere Oxydationsstufe* des Aridiums, nicht reducirbar auf diese Weise, ähnlich wie Uranoxydul.

Als Merkmale für dieses neue Oxyd giebt Ullgren Folgendes an:

1) die bei gelinder Wärme verdunstete salzsaure Lösung giebt einen citronengelben, nicht krystallinischen, deliquescirenden Rückstand, ohne Entwicklung von Chlorgas. Anders das Eisen- und Ceroxyd.

2) Es giebt mit Schwefelsäure eine krystallisirbare Verbindung, die nach dem Glühen ein rothbraunes Pulver hinterlässt, welches

unter dem Mikroskop aus durchscheinenden rothen Krystallen besteht.

3) Die Lösung des Oxyds wird durch Schwefelwasserstoffgas in Oxydul reducirt, welches nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Ammoniak weissgrau gefällt und sogleich lichtbraun wird, ohne das Farbenspiel des Eisenoxyduls durchzumachen.

4) Durch eine frisch ausgekochte Lösung von Kaliumeisencyanür wird Aridoxydullösung mit blass weissgrüner Farbe gefällt, welche allmählich in dunkleres Grün und darnach in Mittelblau übergeht. So mit Ammoniak übergossen wird der Niederschlag schön blau und verwandelt sich nur sehr langsam in einen graublauen. Das Eisencyanür so behandelt verwandelt sich dagegen augenblicklich in Oxydoxydulhydrat.

5) Aridoxydullösung wird *nicht* durch Galläpfelaufguss gefällt, nur beim Zusatz von essigsaurem Natron entsteht eine bleichrothe Fällung.

6) Neutrale Aridoxydlösung wird durch Galläpfelinfusion tief *indigoblau* gefärbt und bei Zusatz von essigsaurem Natron entsteht eine braun violette Färbung. Ganz anders verhalten sich Eisen und Cer.

7) In Aridoxydlösung entsteht durch Kaliumeisencyanür ein tief mittelblauer Niederschlag, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels schmutzig blaugrün wird. Anders Eisen und Cer.

8) Durch frisch gelöstes Kaliumeisencyanid wird Aridoxydlösung blaugrün gefärbt und ein eben solcher Niederschlag bildet sich nach einer Stunde. Eisen wird braun gefärbt unter solchen Umständen, Cer fällt nicht.

9) Durch essigsaures Natron fällt sich Aridoxydlösung dunkel gelbbraun.

10) Durch Schwefelcyankalium wird Aridoxydlösung, wie Eisenoxydlösung, tief roth gefärbt, aber in ersterer erhält sich diese Farbe auch bei starkem Ueberschuss von Säure längere Zeit.

11) Mit kohlenisaurem Natron giebt Aridoxydlösung einen lichtbraungelben Niederschlag und eine gelbe Lösung.

12) Durch Schwefelalkali fällt Aridoxydlösung schwarzgrün und die Flüssigkeit bleibt lange grün. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren leicht löslich.

13) Der Niederschlag durch kaustische Alkalien in Aridoxydlösungen gleicht dem in Eisenoxydlösungen sehr; aber er ist mehr gelb, wird nach dem Trocknen mehr erdartig und bildet gegläht ein graubraunes Pulver.

Verhalten des Aridoxyds vor dem Löthrohr.

Mit *Borax* auf dem Platindraht in der äussern Flamme giebt es in geringen Mengen eine gelbe Perle, die beim Erkalten farblos wird, in grössern Mengen eine braunrothe, nach dem Abkühlen gelbe Perle. In der innern Flamme entsteht mit wenig Oxyd eine lichtgrüne, nach dem Abkühlen farblose, mit mehr Oxyd eine schön grüne, nach dem Erkalten etwas unreinere Farbe.

Mit Aridoxyd stark gesättigtes *Phosphorsalz* giebt in der äussern Flamme eine in der Hitze tief dunkelrothe, erkaltet ganz farblose, schwach gesättigtes Salz giebt in der innern Flamme eine farblose, stark gesättigt und abgekühlt eine schwach braune Perle.

Mit *Soda* auf *Kohle* behandelt zieht es sich in die Kohle, man erhält aber beim Abschlümmen der gepulverten Kohle nichts Metallisches.

Mit hinreichender Menge *Soda* auf *Platindraht* schmilzt das Oxyd in der äussern Flamme zu einem in der Hitze durchscheinenden rothbraunen, nach dem Abkühlen licht braunfleckigen Glas, in der innern Flamme bleibt es farblos.

Ullgren wird, sobald er sich eine hinreichende Menge dieses Körpers verschafft hat, die Untersuchung weiter fortsetzen.