lerer Farbe herausgefällt. Die gekochte Lösung ist gelb, und enthält neutrales Salz. Bei freiwilliger Abdunstung schießt es in gelbbraunen zerfließlichen Nadeln an; mehrtheils trocknet es ein zu einem braunen zerfließlichen Ueberzug mit nur schwachen Anzeigen von Krystallisation.

Molybdänsaure Yttererde bildet einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, welcher auf dem Filtrum zusammenbackt und ganz unlöslich ist in Wasser. Trokken ist er ein weisses Pulver, welches sich leicht in Salpetersäure löst. Zur Darstellung des Salzes wurde neutrales molybdänsaures Ammoniak angewandt, und es ergab sich als ein neutrales wasserloses Salz, $\ddot{Y}\ddot{M}o$.

Wolframsaure Yttererde ist ein weisses Pulver, welches sich in wolframsaurem Natron etwas, und in Wasser in ganz geringer Menge löst. Der mit wolframsaurem Natron erhaltene Niederschlag enthält 11,69 Procent chemisch gebundenen Wassers, und ist $\ddot{Y}\ddot{W} + 2\ddot{H}$.

X. Ueber Eisenoxydnatron und Thonerdenatron; vom Grafen F. Schaffgotsch.

Nichts ist bekannter als der ausgezeichnete Einfluß, welchen die Verschiedenheit der Temperatur auf die chemische Anziehung ausübt, die sowohl zwischen einfachen als zusammengesetzten Körpern stattfindet, und es giebt, in Hinsicht auf letztere, kein vorzüglicheres Beispiel, als Verhalten einiger feuerbeständigen Säuren, welche, bei gewöhnlicher Temperatur keine oder wenigstens nur höchst lose Verbindungen mit Salzbasen eingehend, ihren Namen kaum zu verdienen scheinen, während sie in der Glühhitze sich nicht nur mit freien Basen leicht und innig verbinden, sondern vermöge ihrer Nichtflüchtigkeit sogar den stärksten, aber flüchtigen Säuren den Rang strei-

tig machen, und dieselben aus ihren Salzen vollständig vertreiben. Namentlich ist es die Kieselsäure, welche bei hoher Temperatur selbst den schwefelsauren Salzen die Basis zu entreißen vermag, obgleich die wässrigen Auflösungen der Silicate nicht einmal der sonst so schwachen zersetzenden Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure widerstehen. Aber selbst Oxyde, welche auf nassem Wege ein entschiedenes, obwohl mäßiges Bestreben äußern, sich mit Säuren zu vereinigen, und daher allgemein den Basen zugezählt werden, verrathen auf trockenem Wege einen gerade entgegengesetzten, d. h. elektronegativen Charakter, indem sie aus Salzen, die bei keiner noch so hohen Temperatur ihre Säure entweichen lassen, die letztere verjagen und mit der Basis eine Verbindung eingehen, welche man gewissermaßen als Gegenstück einer sogenannten Doppelsäure betrachten kann. So weiß man, daß schmelzendes kohlen-saures Alkali von Kupferoxyd zerlegt wird, und es ist das analoge Verhalten von Eisenoxyd und Thonerde, worüber die im Folgenden zu erörternden Versuche angestellt wurden.

Schmilzt man kohlen-saures Natron im Platintiegel und schüttet fein gepulvertes Eisenoxyd in verhältniß-mäßig geringer Menge hinzu, so gewahrt man eine leb-hafte Effervescenz, und erhält, wenn man den Versuch so lange fortsetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, eine schwer schmelzbare, nach dem Erkalten leberbraune Masse, welche Fettglanz und muschligen Bruch besitzt. Der Einwirkung der Luft überlassen, wird sie unter all-mäßiger Absorption von Kohlensäure rothbraun und matt, ohne dabei zu zerfließen. Sowohl kaltes als heißes Wasser zerlegt dieses, natürlich mit vielem Natroncarbo-nat gemengte, Eisenoxydnatron sogleich unter Absonde-rung blutrothen Eisenoxydes. Die filtrirte kalte Auflö-sung fällt aus der Solution des salpetersauren Silberoxyds ein braunes Gemenge von kohlen-saurem und freiem Sil-

beroxyd, als Beweis eines Aetznatrongehaltes. Das Eisenoxyd, welchem durch Auswaschen mit heissem Wasser, nach einem mit 11 Centigrammen angestellten Versuche, alles Natron entzogen wird, besitzt nach dem Trocknen eine ungewöhnlich dunkle, bläulichschwarze Farbe, und wird schwach vom Magnet gezogen, Umstände, nach denen man einen wesentlichen Gehalt von Eisenoxydul vermuthen könnte; allein die dunkle Farbe wird durch das stärkste Glühen, selbst nach vorangegangener Befeuchtung des Oxydes mit Salpetersäure, nicht heller, und der geringe Magnetismus des Pulvers, welchen vorübergehende Rothglühhitze gänzlich vertilgt, deutet nur eine höchst schwache Desoxydation an, indem es bekannt ist, dafs die reinsten Krystalle des natürlichen Eisenoxyds einen ganz deutlichen, mitunter selbst polaren Magnetismus zu zeigen pflegen. Es scheint bemerkenswerth, dafs das Eisenoxyd, welches sonst nach dem Glühen schwerlöslich in Säuren ist, sich ganz anders verhält, wenn man es mit starken Basen zusammenschmilzt; denn das auf die gedachte Weise dargestellte Eisenoxydnatron löst sich in verdünnter kalter Salzsäure mit Leichtigkeit auf. Doch bleibt in der Regel hiebei ein kleiner Rückstand in Gestalt eines schweren Pulvers von rein eisenschwarzer Farbe, welcher stark vom Magnet gezogen und von kochender concentrirter Salzsäure gelöst wird, während er mit kalter verdünnter Säure in anhaltender Berührung bleiben kann, ohne zu verschwinden. Dieses Ungelöste ist ohne Zweifel Eisenoxydoxydul, das sich beim anhaltenden Schmelzen der Verbindung von Natron mit Eisenoxyd in geringer Menge ausgeschieden hat, und die obgedachten magnetischen Eigenschaften des ausgewaschenen Oxydes verursacht.

Die über die Austreibung der Kohlensäure durch Eisenoxyd angestellten Experimente veranlafsten mich zu ähnlichen mit Thonerde, da diese Basis, obgleich elektropositiver als Eisenoxyd, doch eine fast durchgängige Ana-

logie mit letzterem zeigt. Es fand sich in der That, daß auch die Thonerde das schmelzende kohlen saure Natron zerlegt, und zwar mit viel größerer Schnelligkeit als das Eisenoxyd, offenbar weil das sich bildende Natronaluminat einen ungleich niederen Schmelzpunkt besitzt als die entsprechende Eisenoxydverbindung. Das Thonerde-Natron ist farblos und emailartig; es hat muschlichen Bruch, und wird im frischen Zustande von kaltem Wasser leicht und ohne den mindesten Rückstand gelöst. Diese Auflösung, aus welcher Salmiak und eine zur Sättigung des Natrons unzureichende Menge Salzsäure Thonerdehydrat fallen, wird von der Kohlensäure der atmosphärischen Luft allmählig zersetzt, und trübt sich durch ausgesonderte Thonerde. Auch das feste Aluminat zieht Kohlensäure an, und bedeckt sich mit einer geringen Efflorescenz von kohlen saurem Natron.

So viel über die Existenz der beiden in Rede stehenden Verbindungen; ich wende mich nun zu ihrer quantitativen Zusammensetzung, deren Ermittlung mir ein besonderes Interesse darzubieten schien. Es wurden sowohl mit Eisenoxyd als mit Thonerde drei Versuche angestellt, und zwar auf die Weise, daß die sich entwickelnde Menge von Kohlensäure, welche das Maafs für die in Verbindung getretene Natronmenge abgiebt, durch Beobachtung des Gewichtsverlustes gefunden wurde.

Gegen 2 Grm. so eben geschmolzenes kohlen saures Natron wurden zum feinsten Pulver zerrieben und im Platintiegel längere Zeit nahe zum Glühen erhitzt. Das Gewicht betrug gleich nach dem Erkalten 2,043 Grm.; darauf wurde etwas frisch geglühtes reines Eisenoxyd, welches ganz unmagnetisch und kirschroth gefärbt war, hinzugeschüttet, und nach behutsamer und inniger Mischung wieder längere Zeit nahe zum Glühen erwärmt. Das Gewicht des eben erkalteten Gemenges betrug 2,473 Grm., folglich wog das Eisenoxyd 0,430 Grm. Nun folgte eine Reihe heftiger Glühungen, welche bei auf-

gesetztem Tiegeldeckel über einer guten Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geschahen, und wovon keine unter funfzehn, manche auch dreissig Minuten und länger dauerte. Das Gewicht wurde jedesmal gleich nach dem Erkalten genommen, und folgende allmälige Abnahme gefunden:

2,390 Grm.	2,353 Grm.	2,343 Grm.
2,377 -	2,349 -	2,343 -
2,366 -	2,348 -	2,343 -
2,360 -	2,346 -	2,343 -
2,357 -	2,343.	

Die gesammte Gewichtsverminderung, d. h. die Menge der entwichenen Kohlensäure, beträgt also 0,130 Grm.

Bei einem zweiten Versuche wurde ganz dasselbe Verfahren beobachtet, als beim vorigen. Das kohlen-saure Natron wog 2,012 Grm., das Gemenge 2,515 Grm., mithin das Eisenoxyd 0,503 Grm. Die einzelnen Wägungen ergaben:

2,412 Grm.	2,377 Grm.	2,3705 Grm.	2,368 Grm.
2,387 -	2,373 -	2,3705 -	2,368 -
2,382 -	2,373 -	2,369 -	2,368 -
2,379 -	2,372 -	2,369 -	2,368 -
2,3775 -	2,371 -	2,368.	

Der constante Gewichtsverlust ist mithin hier 0,147 Grm.

Bei dem dritten Versuche wurde das kohlen-saure Natron nicht gepulvert und mit dem Eisenoxyd gemengt, sondern letzteres im frisch geglühten Zustande auf die eben erstarrte Oberfläche des Salzes gestreut, der Gesamtinhalt des Tiegels stark erwärmt und nach dem Erkalten rasch gewogen. Das kohlen-saure Natron wog 1,790 Grm., die Summe beider Substanzen 2,135 Grm., folglich das Oxyd 0,345 Grm. Die successiven Resultate der Schmelzungen, die auf die erwähnte Weise geschahen, waren:

2,065 Grm.	2,044 Grm.	2,039 Grm.
2,050 -	2,043 -	2,039 -
2,048 -	2,041 -	2,039 -
2,046 -	2,039 -	2,039 -

Die ganze Abnahme des Gewichts ist hier 0,096 Grm.

Die Ergebnisse der drei Versuche stimmen mit einander auf eine annehmbare Weise überein. Im ersten derselben enthält das Eisenoxyd 0,1318 Grm. Sauerstoff, während die Hälfte des Sauerstoffs in der Kohlensäure, d. h. der ganze Sauerstoff des mit Eisenoxyd verbundenen Natrons, 0,047 Grm. beträgt, und hieraus folgt ein Sauerstoffverhältniß 2,80 : 1. Der zweite Versuch giebt ein Verhältniß des Sauerstoffs zwischen Eisenoxyd und Natron, wie 0,1542 : 0,0532 oder 2,90 : 1, der dritte, wie 0,1058 : 0,0347 oder 3,05 : 1.

Die ungefähre Menge des bei der Behandlung des Eisenoxydnatrons mit Salzsäure ungelöst bleibenden Oxydoxyduls suchte ich durch einen quantitativen Versuch zu bestimmen. Ich nahm dazu mehrere Stückchen von nicht gleichzeitig bereiteten Quantitäten der Natronverbindung und löste sie in zuvor mit 2 Theilen Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Das Ungelöste wurde auf einem höchst kleinen Filtrum gesammelt, und wog nach dem Auswaschen und Glühen genau 0,003 Grm. Die abfiltrirte goldgelbe Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag von der charakteristischen hell braunrothen Farbe des Eisenoxydhydrats ohne alle schwärzliche Nüance. Ausgewaschen und geglüht wog er 0,1415 Grm., wonach die Menge des zu Oxydoxydul reducirten Eisenoxydes 2,08 Procent beträgt. Diesem entspricht als Gewichtsverlust an Sauerstoff 0,07 Procent, eine Menge, die ihrer Geringfügigkeit wegen gar nicht in Betracht kommt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Thonerde zum kohlensauren Natron wurde eben so verfahren, als im dritten beim Eisenoxyd angeführten Versuche.

Ich schmolz zwischen 3 bis 4 Grm. kohlensaures Na-

tron im Platintiegel, und fand das Gewicht gleich nach dem Erkalten 3,523 Grm. Darauf schüttete ich fein gepulverte reine Thonerde, die eben zu glühen aufgehört, auf das Salz, und erwärmte den Tiegel eine Zeit lang stark. Der erkaltete Inhalt wog 3,8345 folglich die Thonerde 0,3115 Grm. Nach einem etwa halbstündigen Schmelzen bei der stärksten Hitze, welche die Lampe zu geben vermochte, war das Gewicht auf 3,6975 Grm. gesunken. Eine zweite lange dauernde Schmelzung liefs das Gewicht unverändert, eine dritte desgleichen, so dafs die entwichene Kohlensäure 0,137 Grm. beträgt. Das Sauerstoffverhältnifs zwischen Thonerde und Natron ist hienach: 0,14549 : 0,04956 oder 2,94 : 1.

Bei einem zweiten Versuche wog das geschmolzene kohlen-saure Natron 3,863 Grm., und die hinzugefügte Thonerde 0,371 Grm., indem das Gesamtgewicht 4,234 Grm. betrug. Letzteres sank durch einstündige Schmelzung auf 4,070 Grm. herab, und blieb nach zwei Glühungen, deren jede 25 Minuten dauerte, ungeändert, so dafs die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure 0,164 Grm. beträgt, und das hieraus gefolgerte Sauerstoffverhältnifs gleich ist: 0,17327 : 0,05933 oder 2,92 : 1.

Im dritten Versuche wog das kohlen-saure Natron für sich 2,7835 Grm., mit der Thonerde zusammen 3,047 Grm., und das fünf Viertelstunden lang geschmolzene Gemenge von kohlen-saurem Natron und Natronaluminat 2,9315 Grm. Eine zweite, 25 Minuten währende Schmelzung änderte hieran nichts, eine dritte gleich lange eben so wenig. Es waren also 0,1155 Grm. Kohlensäure entwichen. Hier verhält sich der Sauerstoff der Thonerde zur Hälfte des Sauerstoffs im Natron, wie 0,123066 0,041782 oder 2,95 : 1.

Diese mit Eisenoxyd und Thonerde angestellten sechs quantitativen Versuche scheinen auf eine unzweideutige Weise zu der Folgerung zu leiten, dafs die beiden in Rede stehenden Oxyde, bei ihrer Verbindung mit Na-

tron, eine gleiche, und zwar ein Drittheil des Sauerstoffs betragende Sättigungscapacität besitzen; denn sämtliche für das Sauerstoffverhältniß gefundene Werthe nähern sich hinlänglich dem Verhältnisse von 3 : 1, welches den Formeln $\text{Na}\ddot{\text{Fe}}$ und $\text{Na}\ddot{\text{Al}}$ entspräche. Die folgenden Schemata enthalten eine Zusammenstellung der nach den beiden Formeln berechneten und der aus den Versuchen abgeleiteten Zusammensetzung der Natronverbindungen in Procenten:

Eisenoxydnatron.

	Berechnet.	Gefund. I.	Gefund. II.	Gefund. III.
Natron	28,55	29,95	29,24	28,24
Eisenoxyd	71,45	70,05	70,76	71,76.

Thonerdenatron.

	Berechnet.	Gefund. I.	Gefund. II.	Gefund. III.
Natron	37,83	38,34	38,46	38,26
Thonerde	62,17	61,66	61,54	61,74.

Es verdient wohl Beachtung, daß Eisenoxyd und Thonerde auch in den natürlich vorkommenden Verbindungen, deren elektro-negativen Bestandtheil sie ausmachen, eine gleiche Sättigungscapacität beobachten, und daß eben diese Sättigungscapacität mit der für die künstlichen Natronverbindungen gefundenen übereinstimmt. Außer den durch ihre Isomorphie ausgezeichneten Ferraten (*sit venia verbo*) und Aluminaten, dem Magneteisenstein, Franklinit, Ceylanit, Gahnit, Spinell, verdient der Diaspor erwähnt zu werden, welcher die Zusammensetzung $\text{H}\ddot{\text{Al}}$ besitzt.

Das Verhalten von Eisenoxyd und Thonerde gegen schmelzendes kohlen-saures Kali habe ich nicht geprüft, indem dieses Salz, vermöge seiner Zerfließlichkeit, zu genauen Gewichtsbestimmungen ganz untauglich ist; es verhält sich aber höchst wahrscheinlich dem kohlen-sauren Natron gleich. Hiebei verdient berücksichtigt zu wer-

den, dafs, nach Versuchen von Prof. E. Mitscherlich, das klee-saure Doppelsalz von Eisenoxyd und Kali durch Glühhitze dergestalt zersetzt wird, dafs die beiden Basen in Verbindung mit einander, frei von Kohlensäure, zurückbleiben, und zwar in einem der obgedachten Natron-Verbindung entsprechenden Verhältnisse, welches auch unmittelbar aus der Zusammensetzung des Doppelsalzes hervorgeht, weil nämlich darin das Eisenoxyd, wie im analogen schwefelsauren Doppelsalze, dem Eisenaune, drei Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali.

Schliesslich möge daran erinnert werden, dafs ganz ähnliche Versuche, als ich mit Eisenoxyd und Thonerde anstellte, schon vor langer Zeit Professor H. Rose mit Zinnoxid, Titansäure und Kieselsäure gemacht hat, indem er diese Substanzen mit kohlen-saurem Natron zusammenschmolz, und aus dem Gewichtsverluste die Sättigungscapacität ableitete. Letztere wurde hiebei für alle drei Oxyde gleich der Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes gefunden, woraus folgt, dafs das auf trockenem Wege gewonnene zinn-saure und titans-aure Natron aus gleichen Atomen beider Bestandtheile zusammengesetzt ist, in völliger Uebereinstimmung mit der Constitution des Eisenoxydnatrons und Thonerdenatrons; dagegen weicht hiervon die Zusammensetzung des Natronsilicates ab, indem dasselbe drei Atome Natron auf zwei Atome Kieselsäure enthalten mufs, um der gefundenen, $\frac{1}{2}$ betragenden Sättigungscapacität zu genügen.

Gern hätte ich das Verhalten des Manganoxydes und Chromoxydes mit dem der erwähnten Oxyde verglichen, aber es ist offenbar, dafs die Leichtigkeit, womit diese Körper sich zu Säuren oxydiren, wenn sie in Berührung mit starken Basen an der Luft erhitzt werden, jede Untersuchung dieser Art vereiteln würde. Doch wird sich, wie ich hoffe, einiges Neue aus gleichartigen, mit Ceroxyd, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde anzustellenden Experimenten schöpfen lassen.