I.

Ueber die Niederschläge, welche die kaustischen und die kohlen-sauren Alkalien in der Lösung des Alauns und der schwefelsauren Thonerde erzeugen.

Von

Dr. **H. Bley**, Gymnasiallehrer in Bernburg.

Fällt man die kalte Lösung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde mit einer ungenügenden Menge von kaustischem oder kohlen-saurem Alkali oder mit einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak, so erhält man eine basisch-schwefelsaure Thonerde.

Von diesen Verbindungen ist bis jetzt nur die untersucht worden, welche kaustisches Ammoniak aus neutraler schwefelsaurer Thonerde fällt. Berzelius hat dafür die Formel $\text{Al S} + 9\text{H}$ aufgestellt *); er giebt nicht an, ob das Ammoniak in ungenügender Menge oder im Ueberschuss angewandt wurde.

Ich habe die Verbindung, welche Ammoniak in ungenügender Menge erzeugt, dargestellt, weil es der Gang meiner Untersuchungen mit sich brachte, und ein anderes Resultat erhalten. Die Verbindung, welche überschüssiges Ammoniak aus kalter schwefelsaurer Thonerdelösung fällt, habe ich nicht untersucht, wohl aber den entsprechenden Niederschlag aus kalter Alaunlösung. Er ist, wie die Niederschläge, welche die kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, in ungenügender Menge zu kalter Alaun- oder schwefelsaurer Thonerdelösung gesetzt, fallen, nur ein Gemenge, und ich kann deshalb die Uebereinstimmung der Berzelius'schen Analyse mit einer einfachen Formel nur für zufällig halten.

Auch die Beschaffenheit der von den Niederschlägen durch kaustische und kohlen-saure Alkalien in ungenügender Menge ab-

---

*) Berzelius's Lehrbuch.

2 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

filtrirten Flüssigkeiten, welche Thonerde, mit den verschiedensten Mengen von Schwefelsäure verbunden, enthalten, bestätigt die Ansicht, dass die Niederschläge selbst nur Gemenge sind.

Ehe ich zu den einzelnen Analysen übergehe, will ich einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung und die Eigenschaften der hier behandelten Niederschläge und der davon abfiltrirten Flüssigkeiten voranschicken.

Bekanntlich entsteht erst ein bleibender Niederschlag, wenn man eine gewisse Menge des Alkali's zu der Lösung gesetzt hat. Sichere Merkmale für die noch ungenügende oder überschüssige Menge des Alkali's bieten der Zusatz von Alkali zu der abfiltrirten Flüssigkeit und die Anwendung des Reagenzpapiers dar. Bei der ungenügenden Menge des kaustischen oder kohlen sauren Alkali's giebt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem betreffenden Alkali einen Niederschlag und röthet das Lakmuspapier. Letztere Eigenschaft ist namentlich deshalb bemerkenswerth, weil man bisher behauptet hat, dass diese Flüssigkeit, „neutraler Alaun“ genannt, neutral reagire. Die folgenden Analysen werden zeigen, dass diese Flüssigkeit von sehr variabler Zusammensetzung ist. Die am stärksten basische, welche mir vorgekommen ist, entsprach fast der Zusammensetzung $\text{Al } \ddot{\text{S}}$; sie war nämlich, mit Vernachlässigung des schwefelsauren Kali's, $\text{Al } \ddot{\text{S}}_{1,041}$. Die am meisten saure, welche ich kennen gelernt habe, hatte die Zusammensetzung $\text{Al } \ddot{\text{S}}_{12,75}$. Lässt man die abfiltrirte Flüssigkeit ruhig stehen, so scheidet sich immer mehr Niederschlag aus, und die Flüssigkeit wird verhältnissmässig immer reicher an Schwefelsäure. Auf die Zusammensetzung der Niederschläge scheint die Zeit des Absatzes ohne Einfluss zu sein, wie ich später beweisen werde.

Versetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser, so zersetzt sie sich und scheidet einen stark basischen Niederschlag ab; deshalb muss man bei der Darstellung der Niederschläge ein trocknes Filter anwenden und beim Aussüssen die Vorsicht gebrauchen, die oberste Schicht des Niederschlags, welche sich beim ersten und zweiten Auswaschen abgesetzt hat, durch Schütteln mit etwas Wasser und Neigen des Filters zu entfernen. Eine kleine Verunreinigung des Niederschlags ist unvermeidlich; doch kann sie unmöglich das Resultat der Analysen zweifelhaft machen.

Die Niederschläge selbst sind Gemenge, man mag die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt haben, wenn man will. Von welchen Umständen das Verhältniss der Schwefelsäure zur Thonerde abhängt, lässt sich durchaus nicht angeben. Auch der Niederschlag durch überschüssiges kaustisches Ammoniak aus kalter Alaunlösung ist nur ein Gemenge; er ist sehr stark basisch, weil das überschüssige Ammoniak sehr viel Schwefelsäure auszieht.

Diese Niederschläge sind bekanntlich äusserst schwierig auszuwaschen; besonders lange wird das schwefelsaure Kali festgehalten. Frisch gefällt, sind sie flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend. Im lufttrockenen Zustande erscheinen sie weiss und undurchsichtig. Sie lösen sich leicht in kalter verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, mit Ausnahme des stärker basischen Niederschlags, welchen überschüssiges kaustisches Ammoniak aus kalter Alaunlösung fällt; dieser löst sich nur in erwärmter Säure leicht.

Werden die völlig ausgewaschenen Niederschläge durch ungenügende Mengen der Alkalien auf einem Filter mit Lakmustinctur übergossen, so färben sie diese, bei vollkommener Unauflöslichkeit in Wasser, augenblicklich roth und ziehen den rothen Farbstoff an. Ein Theil des rothen Farbstoffes bleibt anfangs aufgelöst; bei öfterem Filtriren wird jedoch die Flüssigkeit immer blässer und zuletzt ganz farblos, indem der Niederschlag sich mit dem Farbstoff verbindet und sich daher auf der Oberfläche mit einer rothen Schicht überzieht. Dass diese eine wirkliche chemische Verbindung ist, geht daraus hervor, dass sie, bei noch so lange fortgesetztem Auswaschen mit destillirtem Wasser, nicht im mindesten entfärbt wird. — Diese Eigenschaft der weniger basischen schwefelsauren Thonerden zeigt wiederum recht auffallend, welche schwache Basis die Thonerde ist, da sie den Charakter der stärkeren Säure, selbst bei überwiegender Atomzahl, nicht aufzuheben vermag.

Uebergiesst man dagegen den vollständig ausgewaschenen Niederschlag aus Alaun durch überschüssiges kaustisches Ammoniak auf einem Filter mit Lakmustinctur, so wird diese augenblicklich vollständig entfärbt; der Niederschlag wird blau, indem seine oberste Schicht eine chemische Verbindung mit dem blauen Farbstoffe eingeht, die durch destillirtes Wasser nicht im minde-

4 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

sten angegriffen wird. Bei dieser höchst basischen Verbindung tritt also die Wirkung der Säure nicht mehr hervor.

1) Der Niederschlag, welchen *kaustisches Ammoniak*, in einer zur vollständigen Fällung *nicht hinreichenden* Menge zu einer kalten Lösung von *schwefelsaurer Thonerde* gesetzt, hervorbringt*), ist im lufttrockenen Zustande eine compacte, harte Masse, auf dem Bruche eben und schwach glänzend. Beim Zusammenreiben mit kaustischem Kali entwickelt er durchaus keinen Ammoniakgeruch.

Aus der salzsauren Lösung wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, und nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak.

I. 1,218 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,593 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,392 Grm. Thonerde.

II. 0,824 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,4679 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3001 Grm. Thonerde.

In 100 Theilen enthält also die Verbindung:

	I.	II.
Thonerde	32,18	36,42
Schwefelsäure	16,75	19,51
Wasser	51,07	44,07
	100,00	100,00.

2) Der Niederschlag aus *kalter Alaunlösung* durch eine *ungenügende* Menge von *kaustischem Ammoniak* ist lufttrocken eine zusammenhängende, aber leicht zu pulvernde Masse. Kali konnte weder durch Platinchlorid, noch durch Eindampfen der durch kaustisches und kohlensaures Ammoniak von der Thonerde befreiten salzsauren Lösung und Glühen der erhaltenen Salzmasse aufgefunden werden; eben so wenig Ammoniak.

I. 0,956 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,5045 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,360 Grm. Thonerde.

II. 1,296 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,6569 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5947 Grm. Thonerde.

---

*) Im Allgemeinen liess ich die Niederschläge 2 bis 3 Tage stehen, ehe ich die überstehende Flüssigkeit abfiltrirte. In den Fällen, wo ich anders verfahren bin, habe ich diess jedesmal besonders angegeben.

Eine zweite, von Neuem dargestellte Portion des Niederschlags lieferte folgende Resultate:

III. 0,312 Grm. des Niederschlags gaben 0,174 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,113 Grm. Thonerde.

IV. 0,370 Grm. des Niederschlags gaben 0,182 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,143 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.	IV.
Thonerde	37,66	45,89	36,22	38,65
Schwefelsäure	18,14	17,42	19,17	16,92
Wasser	44,21	36,69	44,62	44,43
	100,01	100,00	100,01	100,00.

Die von III und IV abfiltrirte Flüssigkeit *) wurde in zwei Portionen getheilt. Die eine wurde in einem Kolben mit kautischem Kali versetzt und das Ammoniak durch Erhitzung in einen Cylinder mit verdünnter Salzsäure getrieben; die Menge des Salmiaks betrug nach vollständigem Eindampfen und Trocknen 0,390 Grm., welche 0,1251 Grm. Ammoniak entsprechen. Die im Kolben rückständige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure sauer gemacht und dann durch kautisches und kohlen-saures Ammoniak die Thonerde gefällt = 0,0836 Grm. Die andere Portion der Flüssigkeit wurde mit Salzsäure etwas angesäuert, dann mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt und nach Ausscheidung des überschüssigen Chlorbaryums durch Schwefelsäure noch ein Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt. Dann ward durch kautisches und kohlen-saures Ammoniak die Thonerde gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ward eingedampft und die erhaltene Salzmasse im Platintiegel so lange schwach geglüht, bis alle flüchtigen Bestandtheile entwichen waren. Zuletzt wurde das saure schwefelsaure Kali bei starker Glühhitze durch kohlen-saures Ammoniak zersetzt. Ich erhielt 1,2704 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0242 Grm. Thonerde und 0,243 Grm. schwefelsaures Kali.

Auf 1 Atom Schwefelsäure kommen also nach obigen Analysen 0,0432 Atome Thonerde, 0,2556 Atome Kali und 0,1936 Atome Ammoniak. Zieht man von der ganzen Menge der Schwe-

---

*) Eben so wurden die zur Analyse bestimmten Flüssigkeiten im Allgemeinen 2 bis 3 Tage nach der Erzeugung des Niederschlags abfiltrirt.

6 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

felsäure die mit Kali und Ammoniak zu einfach-schwefelsauren Salzen verbundenen Mengen ab, so bleiben auf 0,0432 Atome Thonerde 0,5508 Atome Schwefelsäure, oder auf 1 Atom Thonerde 12,75 Atome Schwefelsäure. Die Flüssigkeit enthält also viel mehr Säure als irgend ein bekanntes schwefelsaures Salz. Sie ist übrigens, wie alle diese Flüssigkeiten, offenbar nur als ein Gemenge zu betrachten.

Ferner wurde *kalte Alaunflüssigkeit* nochmals mit *kaustischem Ammoniak* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde analysirt, der Niederschlag dagegen nicht weiter untersucht. Die eine Portion der abfiltrirten Flüssigkeit lieferte 0,657 Grm. Salmiak, 4,0314 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0568 Grm. Thonerde. Die andere gab 2,7197 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0337 Grm. Thonerde und 0,548 Grm. schwefelsaures Kali. Die Bestandtheile der Flüssigkeit stehen also in folgenden Gewichtsverhältnissen:

0,9348 Grm. Schwefelsäure,	
0,0383 „ Thonerde (nach a)	} 0,036 Grm. im Mittel,
0,0337 „ „ (nach b)	
0,2963 „ Kali,	
0,1420 „ Ammoniak.	

Auf ein Atom Schwefelsäure enthält daher die Flüssigkeit 0,03 Atome Thonerde (im Mittel), 0,269 Atome Kali und 0,355 Atome Ammoniak. Zieht man von der ganzen Menge der Schwefelsäure die an Kali und Ammoniak gebundenen Quantitäten ab, so bleiben auf 0,93 Atome Thonerde 0,376 Atome Schwefelsäure, oder auf 1 Atom Thonerde 12,533 Atome Schwefelsäure.

3) *Alaunlösung* wurde *kalt* mit einer *ungenügenden* Menge von sorgfältig bereitetem (*anderthalb-*) *kohlensaurem Ammoniak* niedergeschlagen. Lufttrocken ist der Niederschlag ziemlich hart, auf dem Bruche eben und schwach glänzend. Platinchlorid wies in der mit Alkohol versetzten salzsauren Lösung eine geringe Verunreinigung durch Kali nach.

I. 0,840 Grm. des Niederschlags lieferten 0,343 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,244 Grm. Thonerde und 0,007 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,780 Grm. des Niederschlags gaben 0,4515 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,290 Grm. Thonerde und 0,015 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 1,843 Grm. des Niederschlags lieferten 1,0072 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,8103 Grm. Thonerde; das schwefelsaure Kali ward nicht bestimmt.

	I.	II.	III.
Thonerde	29,05	37,18	43,97
Schwefelsäure	14,04	19,87	18,78
Kali	0,48	1,03	
Wasser	56,44	41,92	
	100,01	100,00	

Ferner ward *kalte Alaunlösung* von Neuem mit (*anderthalb-*) *kohlensaurem Ammoniak* in *ungenügender* Menge gefällt und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und analysirt. Die eine Portion davon lieferte 0,433 Grm. Salmiak, 3,3747 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0993 Grm. Thonerde; die andere gab 4,4943 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1285 Grm. Thonerde und 0,884 Grm. schwefelsaures Kali. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist also folgende :

1,5448 Grm. Schwefelsäure,	
0,1323 - Thonerde (nach a)	} 0,1304 Grm. im Mittel,
0,1285 - (nach b)	
0,4780 - Kali,	
0,1847 - Ammoniak.	

Auf 1 Atom Schwefelsäure kommen also 0,0658 Atome Thonerde (im Mittel), 0,2629 Atome Kali und 0,2793 Atome Ammoniak. Wenn man von der ganzen Menge der Schwefelsäure die mit Kali und Ammoniak verbundenen Mengen abzieht, so bleiben 0,4578 Atome. Auf 1 Atom Thonerde kommen daher 6,957 Atome Schwefelsäure.

4) *Kalte Alaunlösung* wurde mit einer *ungenügenden* Menge

8 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

von *kohlensaurem Kali* gefällt; der lufttrockene Niederschlag ist leicht zerreiblich.

I. 1,404 Grm. des Niederschlags gaben 0,642 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,510 Grm. Thonerde.

II. 0,802 Grm. des Niederschlags gaben 0,4161 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3105 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	36,32	38,72
Schwefelsäure	15,74	17,83
Wasser	47,93	43,45
	99,99	100,00.

Ferner wurde eine *vollständig gesättigte kalte Alaunlösung* mit einer *ungenügenden* Menge von *kohlensaurem Kali* gefällt und der entstandene Niederschlag *sogleich* abfiltrirt und mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Stehen noch einen reichlichen Niederschlag ab; dieser ward *nach 2 Tagen* auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte selbst nachher noch einen geringen Niederschlag ab; sie wurde *einen Tag später* wieder filtrirt, dann mit Salzsäure versetzt und analysirt.

III. 0,580 Grm. des *sogleich* abfiltrirten Niederschlags gaben 0,281 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,242 Grm. Thonerde.

IV. 0,480 Grm. des *nach 2 Tagen* abfiltrirten Niederschlags gaben 0,2246 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1924 Grm. Thonerde.

	III.	IV.
Thonerde	41,72	40,08
Schwefelsäure	16,66	16,08
Wasser	41,62	43,83
	100,00	99,99.

Wiewohl nun beide Niederschläge (III und IV) der Formel $\text{Al}_2 \text{S} + 12 \text{H}$ ziemlich entsprechen, indem diese

2 Al	= 128,466	40,97
S	= 50,117	15,98
12 H	= 135,000	43,05
	313,583	100,00

erfordert, so halte ich beide Verbindungen wegen der Analogie mit den übrigen Niederschlägen doch nur für Gemenge. Sehr wichtig aber ist der Umstand, dass der später abgesetzte Niederschlag in seiner Zusammensetzung mit dem ersten fast übereinstimmt, indem daraus hervorgeht, dass die Zeit des Absatzes auf die Zusammensetzung des Niederschlags keinen entscheidenden Einfluss äussert.

Die nach 3 Tagen abfiltrirte Flüssigkeit gab 2,1378 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1958 Thonerde und 0,938 Grm. schwefelsaures Kali. Sie enthält also ausser 2,8342 Atomen schwefelsauren Kali's 2 Atome Schwefelsäure auf 1,005 Atome Thonerde, was die einfache Zusammensetzung Al_2S_2 anzudeuten scheint. Gleichwohl ist diese Uebereinstimmung mit einer rationellen Formel nur zufällig, wie sich namentlich aus der folgenden Analyse ergibt.

Eine *verdünnte kalte Alaunlösung* wurde mit *kohlensaurem Kali* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und nach 2 Tagen abfiltrirt. Sie gab bei der Analyse 5,0464 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1041 Grm. Thonerde und 3,183 Grm. schwefelsaures Kali. Sie enthält also auf 1 Atom Schwefelsäure 0,0468 Atome Thonerde und 0,843 Atome Kali; zieht man die an Kali gebundene Menge der Schwefelsäure von der ganzen Menge der Schwefelsäure ab, so bleiben 0,157 Atome derselben auf 0,0468 Atome Thonerde, oder 3,355 Atome Schwefelsäure auf 1 Atom Thonerde.

5) Zu *kalter Alaunlösung* wurde *kaustisches Kali* in *ungenügender* Menge gesetzt und der entstandene Niederschlag ausgewaschen. Er bildet im lufttrockenen Zustande eine leicht zerreibliche Masse.

I. 0,584 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,284 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,223 Grm. Thonerde.

II. 0,795 Grm. des Niederschlags lieferten 0,3701 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3214 Grm. Thonerde.

10 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

III) 0,309 Grm. des Niederschlags gaben 0,1558 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1307 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.
Thonerde	38,18	40,43	42,30
Schwefelsäure	16,71	16,00	17,35
Wasser	45,10	43,57	40,36
	99,99	100,00	100,01.

Dieser Niederschlag, namentlich die zweite Portion desselben, nähert sich zwar in seiner Zusammensetzung der Formel $\text{Al}_2\text{S}_3 + 12\text{H}$, gleich den Niederschlägen (III) und (IV) durch kohlen-saures Kali, ist aber dennoch nur für ein Gemenge zu halten. Für letztere Ansicht sprechen, ausser der Analogie mit den übrigen Niederschlägen, auch die nicht unbedeutenden Differenzen, welche die Analyse ergibt.

Eine *verdünnte kalte Alaunlösung* wurde mit *kaustischem Kali* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit *sogleich* abfiltrirt und analysirt. Ich erhielt 3,6485 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0138 Grm. Thonerde und 2,706 Grm. schwefelsaures Kali. Also kommen nach Abzug der an Kali gebundenen Menge von Schwefelsäure 1,041 Atome derselben auf 1 Atom Thonerde. Der verhältnissmässig starke Thonerdegehalt dieser Flüssigkeit erklärt sich daraus, dass sie *sogleich* vom Niederschlage abfiltrirt worden ist, ehe sie sich weiter zersetzen konnte.

Eine nähere Untersuchung verdienen die Producte, welche aus den von den Niederschlägen durch ungenügende Mengen der kaustischen und kohlen-sauren Alkalien abfiltrirten Flüssigkeiten durch Verdunstung, Erhitzung, Versetzen mit Wasser u. s. w. entstehen; ich behalte mir hierüber eine besondere Arbeit vor.

6) Was den Niederschlag betrifft, welchen ein *Ueberschuss* von *kaustischem Ammoniak* aus *kalter Alaunlösung* fällt, so ist er im lufttrockenen Zustande eine weisse, durchscheinende, harte Masse, von muscheligem, fettglänzendem Bruche. Er enthält durchaus kein Ammoniak.

I. 1,070 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,2025 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5063 Grm. Thonerde.

II. Von einer neu dargestellten Portion des lufttrockenen Nie-

derschlags wurden 0,658 Grm. analysirt. Es blieb beim Auflösen in Salzsäure ein unlöslicher Rückstand, der lufttrocken 0,105 Grm. wog. Dieser war farblos, durchsichtig, glänzend, klebte am Filter und liess sich leicht zerreiben. Er enthielt Schwefelsäure, Thonerde und Wasser, dagegen weder Kali noch Ammoniak. Die von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirte Auflösung lieferte 0,042 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3023 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	47,32	54,67
Schwefelsäure	6,50	2,60
Wasser	46,18	42,73
	100,00	100,00.

Versetzt man die kalte Lösung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde mit einem Ueberschusse eines kohlen-sauren Alkali's, so erhält man entweder eine basisch-kohlensaure Thonerde, oder ein Doppelsalz von basisch-kohlensaurer Thonerde mit dem betreffenden kohlen-sauren Alkali. Aber auch diese Niederschläge sind blos Gemenge.

Man hat behauptet, dass diese Niederschläge stets kohlen-saures Alkali enthielten. Ich habe mich aber durch die sorgfältigsten Untersuchungen überzeugt, dass sie in vielen Fällen ganz frei von kohlen-saurem Alkali sind, theils mit Platinchlorid, theils indem ich die von Thonerde befreite salzsaure Lösung eindampfte und die erhaltene Salzmasse glühte, theils endlich, indem ich die kohlen-saure Verbindung mit Schwefelsäure zersetzte, die Lösung zur Sirupsdicke eindampfte und krystallisiren liess. Ich habe durch das letztere Verfahren mir namentlich aus der durch kohlen-saures Ammoniak gefällten basisch-kohlensauren Thonerde mehrmals krystallisirte schwefelsaure Thonerde dargestellt, die weder bei mikroskopischer Untersuchung, noch beim Auflösen in sehr wenig Wasser, noch durch Reagentien eine Spur von Ammoniak-alun erkennen liess. Man muss übrigens, um die schwefelsaure Thonerde aus der basisch-kohlensauren Verbindung darzustellen, einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwenden und nachher die krystallisirte Verbindung durch Fliesspapier abtrocknen und mit

12 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

sehr wenig Wasser abwaschen; denn wendet man einen Ueberschuss von basisch-kohlensaurer Thonerde an, so erhält man $\frac{2}{3}$ schwefelsaure Thonerde, die beim Verdünnen mit Wasser $\frac{1}{3}$ schwefelsaure Thonerde niederfallen lässt.

Diese basisch-kohlensauen Thonerdeniederschläge sind alle im frisch gefällten Zustande flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend; beim Trocknen backen sie schwach zusammen und werden undurchsichtig. Sie sind viel leichter auszuwaschen als die basisch-schwefelsauren Thonerden. Ihr spezifisches Gewicht ist viel geringer als das der letzteren. In Wasser sind sie ganz unlöslich und daher geschmacklos; eben so sind sie auch in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich. Ich liess, um ihr Verhalten in dieser Beziehung zu studiren, eine gewogene Menge einer jeden von diesen Verbindungen einen halben Tag lang in einer wohl verkorkten und verkehrt aufgestellten Flasche mit frisch dargestellter Kohlensäurelösung von 11° R. an einem kühlen Orte stehen. Darauf wurde die Flüssigkeit schnell abfiltrirt und dann aufgeköcht, wobei sie keine Spur eines Niederschlags absetzte. Dass die eben abfiltrirte Flüssigkeit noch stark kohlensäurehaltig war, gab die Röthung des Lakmuspapiers zu erkennen. Zur Controlirung dieses Resultates wurde auch jedesmal der Niederschlag auf dem lufttrockenen Filter gewogen; sein Gewicht ward stets unverändert gefunden. Dagegen hat Th. de Saussure*) gefunden, dass Thonerdehydrat in geringer Menge in kohlensaurem Wasser sich auflöse. Die basisch-kohlensauen Thonerden und die entsprechenden Doppelsalze sind dagegen leicht löslich unter Aufbrausen in kalter concentrirter, so wie in erwärmter verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, und in erwärmter verdünnter Schwefelsäure.

Uebergiesst man diese Niederschläge auf einem Filter mit Lakmustinctur, so entfärben sie diese augenblicklich und werden selbst an der Oberfläche blau, indem sie sich mit dem Farbstoff chemisch verbinden; denn Wasser zieht auch hier nichts aus.

Durch anhaltendes gelindes Glühen lässt sich Wasser und Kohlensäure aus den basisch-kohlensauen Thonerden austreiben.

---

*) Gmelin's Handbuch Bd. II, S. 295.

Eine Trennung des Wassers von der Kohlensäure durch sehr schwaches Glühen ist nicht ausführbar. Man glüht am besten scharf, um reine Thonerde aus diesen Verbindungen darzustellen. Letztere erscheint, je nachdem die kohlensaure Thonerde gepulvert oder als zusammenhängende Masse geglüht wurde, mehr körnig oder in harten, eckigen Stücken.

Uebergießt man eine basisch-kohlensaure Thonerde mit kaustischem Ammoniak und lässt sie damit einige Zeit in einer luftdicht verschlossenen Flasche stehen und filtrirt dann die Lösung schnell, so findet man sie in geringem Grade thonerdehaltig, indem sie beim Aufkochen wenige Flocken abscheidet, die mit Kobaltsolution die bekannte Reaction geben. Die Auflösung enthält etwas kohlensaures Ammoniak, indem sie aus neutralen Barytsalzen einen weissen, in Säuren unter Brausen löslichen Niederschlag fällt. Offenbar ist also die kohlensaure Thonerde durch das Ammoniak zersetzt worden; es hat sich kohlensaures Ammoniak und Thonerdehydrat gebildet, und letzteres hat sich in geringer Menge im Ammoniak gelöst. Der ungelöste Rückstand enthält hauptsächlich unveränderte basisch-kohlensaure Thonerde; er löst sich daher in concentrirter Salzsäure unter starkem Aufbrausen.

Erwärmt man basisch-kohlensaure Thonerde anhaltend mit einer Auflösung von Alaun und von schwefelsaurem Kali, so löst sich die Verbindung allmählig, unter Entwicklung von Kohlensäure, indem sich offenbar sogenannter neutraler Alaun bildet.

1) Zu einer *kalten Alaunlösung* wurde sorgfältig bereitetes (*anderthalb-*) *kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss* gesetzt und einige Stunden damit hingestellt. Lufttrocken ist der Niederschlag zusammenhängend, aber leicht zerreiblich.

I. 0,975 Grm. des lufttrockenen Niederschlags wurden in die von H. Rose angegebene Gasentbindungsflasche hineingeschüttet, welche mit verdünnter Salzsäure angefüllt und mit einem Gasentbindungsrohr versehen ist, das in eine Chlorcalciumröhre mündet. Da die Verbindung langsam zersetzt wird, so konnte ich sie aus einem kleinen trocknen Reagentienglas in die geöffnete Flasche mit Salzsäure hineinschütten, ohne einen Verlust besorgen zu dürfen. Die Menge des angewandten Niederschlags wurde dadurch bestimmt, dass das damit angefüllte, wohl verkorkte

14 Bley: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf

Reagentienglas tarirt, daraus der Niederschlag in die Flasche geschüttet und der dadurch hervorgebrachte Gewichtsverlust bestimmt wurde. Kohlensäure 0,066 Grm., Thonerde 0,4553 Grm.

II. 0,800 Grm. des Niederschlags gaben 0,044 Grm. Kohlensäure und 0,3824 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	46,70	47,80
Kohlensäure	6,77	5,50
Wasser	46,53	46,70
	100,00	100,00.

Eine neu dargestellte Portion des Niederschlags wurde schon *nach einer Viertelstunde* auf das Filter gebracht. Der lufttrockene Niederschlag unterschied sich äusserlich nicht von dem obigen, gab aber beim Zusammenreiben mit kaustischem Kali einen Ammoniakgeruch und hinterliess beim Auflösen in Säuren einen nicht unbedeutenden Rückstand, der lufttrocken eine farblose, durchsichtige, glänzende, spröde, am Filter anklebende, leicht zerreibliche Masse bildete. Dieser Rückstand enthielt kein Ammoniak, wohl aber gab Chlorbaryum in der mit kohlensaurem Natron geschmolzenen und dann in Salzsäure gelösten Masse Schwefelsäure zu erkennen. Kali fehlte. Dieser Rückstand ist also unzersetzt gebliebene basisch-schwefelsaure Thonerde. Die Untersuchung ergab, dass die in Salzsäure lösliche Portion des Niederschlags durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse völlig frei von Schwefelsäure war.

III. 1,066 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen beim Auflösen in Salzsäure 0,219 Grm. unlöslichen Rückstand, Kohlensäure 0,103 Grm., Thonerde 0,4275 Grm.

IV. 0,735 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,138 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,081 Grm. Kohlensäure und 0,3179 Grm. Thonerde.

	III.	IV.
Thonerde	50,47	53,25
Kohlensäure	12,16	13,57
Wasser und Ammoniak	37,37	33,18
	100,00	100,00.

2) Der Niederschlag, welchen *überschüssiges kohlen-saures Kali* in einer *kalten Alaunlösung* hervorbringt, wurde nach einigen Stunden auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Luft-trocken bildet er eine zusammenhängende Masse von mässiger Härte. Er enthält keine Spur von Kali und Schwefelsäure.

I. 0,800 Grm. des Niederschlags lieferten 0,051 Grm. Kohlen-säure und 0,396 Grm. Thonerde.

II. 1,138 Grm. des Niederschlags gaben 0,060 Grm. Kohlen-säure und 0,5235 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	49,50	46,00
Kohlensäure	6,37	5,27
Wasser	44,12	48,73
	99,99	100,00.

3) Eine *kalte Auflösung* von *neutraler schwefelsaurer Thon-erde* wurde durch *überschüssiges kohlen-saures Kali* gefällt und einige Stunden damit in Berührung gelassen. Der lufttrockene Niederschlag war eine zusammenhängende, aber leicht zerreibliche Masse. Er enthielt weder Kali noch Schwefelsäure.

I. 1,314 Grm. des Niederschlags gaben 0,086 Grm. Kohlen-säure und 0,597 Grm. Thonerde.

II. 0,606 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,069 Grm. Kohlensäure und 0,2921 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	45,43	48,20
Kohlensäure	6,54	11,39
Wasser	48,02	40,41
	99,99	100,00.

Die sehr veränderliche Zusammensetzung aller dieser Niederschläge giebt die sicherste Bestätigung der Ansicht, dass die basisch-schwefelsauren Thonerden, welche in dem Augenblicke niederfallen, wo ungenügende Mengen der kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien zu kalter Alaunlösung gesetzt werden, nur Gemenge sind; denn wären diese von einfacher Zusammensetzung,

so würden sie auch durch überschüssiges kohlen-saures Alkali in einfache kohlen-saure Verbindungen umgewandelt werden.

Bringt man die sehr basische schwefelsaure Thonerde, welche aus kalter Alaunlösung durch überschüssiges Ammoniak gefällt wird, nach vollständigem Auswaschen mit überschüssigem kohlen-saurem Alkali längere Zeit in Berührung, so ändert sie sich in ein Doppelsalz von basisch - kohlen-saurer Thonerde mit dem betreffenden kohlen-sauren Alkali um. Ich habe diese Zersetzung mit anderthalb - kohlen-saurem Ammoniak und mit kohlen-saurem Kali ausgeführt; letztere Verbindung habe ich analysirt. Sie ist, wie vorauszusehen war, ebenfalls nur ein Gemenge. Lufttrocken bildete sie eine leicht zerreibliche, schon in kalter verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure unter Aufbrausen leicht lösliche Masse. Doch blieb selbst beim anhaltenden Kochen mit Säure ein unlöslicher Rückstand, der getrocknet farblos, durchsichtig, glänzend war und stark am Filter anklebte. Er ward durch kohlen-saures Natron aufgeschlossen und ergab sich als wasserhaltige basisch - schwefelsaure Thonerde, ohne Ammoniak- und Kaligehalt. Offenbar ist dieser Rückstand aus der zur Zersetzung durch überschüssiges kohlen-saures Kali angewandten basisch-schwefelsauren Thonerde in die neue Verbindung unverändert übergegangen.

I. 1,265 Grm. der lufttrockenen Verbindung lieferten 0,090 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,128 Grm. Kohlensäure, 0,444 Grm. Thonerde und 0,211 Grm. Chlorkalium.

II. 1,747 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,544 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,259 Grm. Kohlensäure und 0,396 Grm. Thonerde; das Kali wurde nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	11,36	
Thonerde	37,79	32,92
Kohlensäure	10,89	21,53
Wasser	39,96	
	100,00.	

Beide hier angeführten Doppelsalze sind in kohlen-saurem Wasser vollkommen unlöslich; auch gegen Lakmustinctur zeigen

sie dasselbe Verhalten wie die basisch - kohlensauen Thonerden.

Versetzt man kochende Alaunlösung mit ungenügenden Mengen kaustischer oder kohlensaurer Alkalien, oder mit einem Ueberschuss von (anderthalb-) kohlensaurem Ammoniak, so fällt ein basischer Alaun nieder, der aber ebenfalls nur ein Gemenge ist.

Diese Niederschläge sind im frisch gefällten Zustande körnig, dicht, weiss und undurchsichtig; getrocknet erscheinen sie pulverig, weiss, undurchsichtig, unlöslich in Wasser und daher geschmacklos, äusserst langsam auflöslich in kalter Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, allmählig löslich beim Erwärmen derselben. Sie sind äusserst schwierig auszuwaschen. Das specifische Gewicht dieser Niederschläge ist grösser als das der basisch - schwefelsauren Thonerden. Gegen die Lakmus-tinctur zeigen sie dasselbe Verhalten wie die aus der kalten Lösung der schwefelsauren Thonerde und des Alauns durch ungenügende Mengen kaustischer und kohlensaurer Alkalien gefällten Niederschläge.

Was die von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten betrifft, so haben sie die Eigenschaft, das Lakmuspapier zu röthen, und erkaltet, mit einer geringen Menge von kaustischem oder kohlensaurem Alkali nur vorübergehend einen Niederschlag zu erzeugen. Ich habe nur eine einzige von diesen Flüssigkeiten analysirt; doch verdienen sie namentlich wegen der Producte, die sie beim Erkalten, beim Eindampfen u. s. w. liefern, eine genauere Untersuchung, die ich später auszuführen gedenke.

1) Den basischen Alaun, welcher durch eine *ungenügende* Menge von *kaustischem Kali* aus *kochender Alaunlösung* gefällt wird, hat schon Riffault*) analysirt, und L. Gmelin**) hat nach der Analyse die Formel $\text{K}\ddot{\text{S}} + 3\text{Al}\ddot{\text{S}} + 9\text{H}$ berechnet. Ich muss aber, auf das Ergebniss meiner Analysen mich berufend, diesen Niederschlag für ein Gemenge erklären.

I. 1,320 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 1,4189 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,4803 Grm. Thonerde und 0,219 Grm. schwefelsaures Kali.

*) *Annales de Chimie et de Physique*, XVI, p. 355.

**) Gmelin's Handbuch der Chemie, Aufl. 4. Bd. II. S. 310.

II. 0,963 Grm. des Niederschlags lieferten 1,0706 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3859 Grm. Thonerde und 0,175 Grm. schwefelsaures Kali.

Eine neu bereitete Portion dieser Verbindung gab folgende Resultate:

III. 0,942 Grm. des Niederschlags lieferten 0,9092 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,272 Grm. Thonerde und 0,109 Grm. schwefelsaures Kali.

IV. 0,297 Grm. des Niederschlags gaben 0,291 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0969 Grm. Thonerde; das Kali ward nicht bestimmt.

	I.	II.	III.	IV.
Kali	8,97	9,83	6,25	
Thonerde	36,43	40,07	28,87	32,63
Schwefelsäure	36,95	38,22	33,17	33,64
Wasser	17,66	11,88	31,70	
	100,01	100,00	99,99	

Die von der zweiten Portion des Niederschlags *sogleich* abfiltrirte Flüssigkeit ward mit Salzsäure versetzt und analysirt; sie lieferte 3,503 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3539 Grm. Thonerde und 1,248 Grm. schwefelsaures Kali. Diess sind auf 1 Atom Thonerde 2,284 Atome Schwefelsäure und 2,076 Atome schwefelsaures Kali.

2) *Alaunlösung* wurde *kochend* durch eine *unzureichende* Menge von *kohlensaurem Kali* gefällt und eine Zeit lang damit im Kochen erhalten. Der mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschene Niederschlag lieferte folgende Resultate:

I. 1,432 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 1,463 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,537 Grm. Thonerde und 0,542 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,501 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,5248 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1514 Grm. Thonerde; das Kali ward nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	20,46	
Thonerde	37,50	30,22
Schwefelsäure	35,10	36,01
Wasser	6,91	
	100,00.	

3) Der Niederschlag aus *kochender Alaunlösung* durch eine *ungenügende* Menge von sorgfältig dargestelltem (*anderthalb-*) *kohlensaurem Ammoniak* gab folgende Resultate:

I. 0,871 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,9147 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3014 Grm. Thonerde und 0,145 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,049 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 1,092 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3268 Grm. Thonerde; das Kali wurde nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	9,00	
Thonerde	34,60	31,15
Schwefelsäure	36,10	35,75
Wasser	20,30	
	100,00.	

4) Zu *kochender Alaunlösung* wurde (*anderthalb-*) *kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss* gesetzt und längere Zeit damit kochend erhalten. Um ganz sicher zu sein, dass wirklich ein Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt worden, wurde eine kleine Menge der trüben Flüssigkeit abgegossen und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch nicht das mindeste Aufbrausen mehr entstand und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten wurde. Nun wurde die Hauptmasse der Flüssigkeit wieder in's Kochen gebracht und nochmals mit einer bedeutenden Menge von kohlensaurem Ammoniak nach und nach versetzt, was natürlich jedesmal ein heftiges Aufschäumen zur Folge hatte. Obwohl nun die Flüssigkeit nach kürzerem Kochen alkalisch, nach längerem neutral reagirte, so ist dennoch der gefällte Niederschlag nicht eine kohlensaure Verbindung, sondern

ein basischer Alaun, der noch dazu wenig basisch ist. Es kann also selbst durch einen Ueberschuss von kohlen saurem Ammoniak keine kohlen saure Verbindung aus kochendem Alaun erhalten werden, wovon die Ursache offenbar in der ausserordentlichen Flüchtigkeit des kohlen sauren Ammoniaks bei so hoher Temperatur liegt.

I. 1,513 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben 1,405 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,517 Grm. Thonerde und 0,347 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,144 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 1,0776 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3557 Grm. Thonerde und 0,162 Grm. schwefelsaures Kali.

	I.	II.
Kali	12,43	7,66
Thonerde	34,17	31,09
Schwefelsäure	31,92	32,38
Wasser	21,48	28,87
	100,00	100,00.

Fällt man *kochende Alaunlösung* durch *überschüssiges kaustisches Ammoniak*, so erhält man eine sehr stark basische schwefelsaure Thonerde. Der frisch gefällte Niederschlag ist voluminös, flockig, weiss, am Rande schwach durchscheinend. Er entfärbt die Lakmustinctur augenblicklich und bedeckt sich mit einer blauen Schicht. Getrocknet bildet er eine weisse, kanten durchscheinende, harte Masse, auf dem Bruche eben bis flachmuscheligen und schwach glänzend. Er löst sich nur äusserst langsam in kalter Salzsäure, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen beim Erwärmen. Doch bleibt ein unlöslicher Rückstand, der eine weniger basische schwefelsaure Thonerde mit einer Spur von Kali ist.

I. 1,213 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 0,455 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,1176 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3366 Grm. Thonerde.

II. 1,825 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,610 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,1729 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5281 Grm. Thonerde.

	I	II.
Thonerde	44,41	43,46
Schwefelsäure	5,33	4,89
Wasser	50,26	51,65
	100,00	100,00.

Der lufttrockene unlösliche Rückstand war eine farblose, durchsichtige, schwach fettglänzende Masse von geringer Härte. 0,200 Grm. des feingeriebenen Niederschlags wurden mit kohlensaurem Natron gegläht. Die zusammengesinterte Masse ward mit Wasser übergossen, darauf einige Tropfen Salzsäure zugegossen und das Gefäss bedeckt; nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben war, wurde noch etwas Salzsäure zugesetzt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis sich Alles gelöst hatte. Die Schwefelsäure ward durch Chlorbaryum gefällt; schwefelsaurer Baryt 0,058 Grm. Dann wurde durch Schwefelsäure das überschüssige Chlorbaryum abgeschieden und durch kohlensaures Natron die Thonerde gefällt. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Thonerde 0,0872 Grm. Die von dem früheren Thonerdeniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, dann durch kohlensaures Natron der überschüssige Baryt; endlich wurde die Kohlensäure durch einige Tropfen Salzsäure ausgetrieben und die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockniss eingedampft. Zuletzt wurde die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, um den Verlust durch Verknistern zu vermeiden. Die Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt und beinahe zur Trockniss eingedampft. Dann wurde Alkohol von 60 $\frac{0}{0}$ zugesetzt und das Kaliumplatinchlorid auf einem Filter gesammelt und vorsichtig getrocknet. Seine Menge war jedoch unwägbare.

Thonerde	43,60
Schwefelsäure	9,95
Kali	Spur
Wasser	46,45
	100,00.

Man erhält ein *Doppelsalz von kohlensaurem Natron mit basisch-kohlensaurer Thonerde*, wenn man *kochende Alaunlösung* mit *anderthalb-kohlensaurem Natron im Ueberschuss* fällt und eine Zeit lang damit im Kochen erhält. Der frisch gefällte Niederschlag ist weiss, flockig, auf dem Filter am Rande schwach durchscheinend; lufttrocken ist er pulverig, weiss und undurchsichtig. Er ist leicht löslich unter Aufbrausen in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Das Natron lässt sich in der Verbindung durch die Löthrohrreaction und durch Kieselflussssäure sehr gut nachweisen. Kali, so wie Schwefelsäure, sind abwesend. Uebrigens ist auch diese Verbindung nur ein Gemenge.

I. 1,222 Grm. der lufttrockenen Masse gaben 0,165 Grm. Kohlensäure, 0,377 Grm. Thonerde und 0,283 Grm. Chlornatrium.

II. 0,928 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,210 Grm. Kohlensäure und 0,3363 Grm. Thonerde; das Natron ward nicht bestimmt.

	I.	II.
Natron	12,36	
Thonerde	30,85	36,24
Kohlensäure	13,50	22,63
Wasser	43,29	
	100,00.	

Auf die Lakmustinctur wirkt dieses basisch-kohlensaure Doppelsalz eben so wie die einfach-kohlensaurer Thonerden. Eben so ist es auch in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich.

Als ich *kochende Alaunlösung* mit *überschüssigem kohlensaurem Kali* fällte, erhielt ich einmal eine Verbindung, welche basisch-kohlensaure Thonerde ohne Kaligehalt war, und das zweite Mal ein Thonerdehydrat. Erstere Verbindung war weiss, undurchsichtig, hart, leichtlöslich in concentrirter kalter Salzsäure und Salpetersäure. Letztere war frisch gefällt fast farblos und stark durchscheinend, gelatinös; lufttrocken eine feste, harte Masse, farblos, durchscheinend, von fettglänzendem, muscheligem Bruche. Säuren griffen diese Verbindung durchaus nicht an, nicht

einmal in der Siedehitze. Nur die zweite Verbindung habe ich quantitativ untersucht.

I. 0,645 Grm. der lufttrockenen Substanz wurden, um einen etwaigen Kohlensäuregehalt zu bestimmen, in ein Glaskölbchen geschüttet, dessen Pfropfen mit einer Chlorcalciumröhre in luftdichter Verbindung stand, und scharf geglüht. Es blieben im Kölbchen 0,371 Grm. Thonerde; die Chlorcalciumröhre hatte um 0,274 Grm. an Gewicht zugenommen, und es war also bloß Wasser mit der Thonerde verbunden.

II. 0,780 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen beim Glühen im Platintiegel 0,380 Grm. Thonerde.

III. 0,393 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen 0,215 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.
Thonerde	57,52	48,72	54,71
Wasser	42,48	51,28	45,29
	100,00	100,00	100,00.

Auch diese Verbindung ist also nur ein Gemenge.

II.

Stickstoffbleioxyd, eine neue Verbindung.

Von

Dr. **H. Bley.**

Glüht man reines salpetersaures Bleioxyd anhaltend in einem nicht zu kleinen, bedeckten Porcellantiegel über der Spirituslampe, so bildet sich an der Oberfläche und im Innern der Masse eine schmutzig gelbrothe, amorphe Verbindung, während am Rande des Tiegels, wo die Hitze stärker ist, gelbes Bleioxyd entsteht. Glüht man die schmutzig gelbrothe Verbindung heftig in einem kleineren Tiegel, so wird sie ebenfalls zu gelbem Bleioxyd. Uebergiesst man sie mit Salpetersäure oder Essigsäure, so löst sie sich unter fortdauernder starker Entwicklung von Gasblasen. Ich