**Ueber die gepaarten schwefelsauren Doppelsalze der
Magnesiagruppe und ihre Paarungen unter einander ;
von Dr. H. Vohl in Bonn.**

In den Annalen der Pharmacie XIV, 278 hat Bette einige sogenannte doppelte Doppelsalze beschrieben, welche entstehen, wenn man zwei schwefelsaure Doppelsalze der Magnesiagruppe, z. B. schwefelsaure Ammoniak-Magnesia mit schwefelsaurem Ammoniak-Kupferoxyd, zusammen im Wasser auflöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Nach seinen Angaben besteht das angeschossene Salz aus 1 Atom eines jeden Doppelsalzes und 13 Atomen Wasser.

Folgende Salze stellte er dar und haben nach ihm die beigegebene Formel :

Schwefelsaures Zinkoxyd-Kupferoxyd-Kali :

schwefelsaures Nickeloxyd-Kupferoxyd-Kali :

schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniak :

und schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak :

Berzelius sagt in seinem Jahresbericht (übersetzt von Fr. Wöhler), Bd. XVI, S. 149 bis 150 : „Diese Salze unterscheiden sich von einem isomorphen Gemische beider dadurch, daß sie sonst nur 12 Atome Wasser enthalten müßten. Dieses dreizehnte Atom Wasser hätte aber nothwendig eine Aenderung in der Krystallform veranlassen müssen, was Bette jedoch nicht gefunden hat, insofern er angiebt, daß das doppelte Doppelsalz eine gleiche Krystallform habe, wie

die Doppelsalze, aus welchen es besteht, welcher Umstand einen Fehler in der Bestimmung des Wassergehaltes vermuthen läßt.“

Das Unwahrscheinliche eines Wassergehalts von 13 Atomen bei beibehaltener Krystallform der Bildungssalze veranlaßte mich, diese Salzreihe einer Untersuchung zu unterwerfen, bei welcher nachfolgende Resultate erhalten wurden, und welche die Ansicht von Berzelius rechtfertigen, daß diese Salze der Magnesiagruppe nicht 13, sondern 12 Atome Wasser enthalten und demnach isomorphe Gemische sind.

Diese ganze Reihe der Salze wurde dargestellt, indem die betreffenden wässerigen Lösungen der Bildungssalze gemischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Kobaltoxyd - Ammoniak. — Das Salz besitzt eine violettrothe Farbe, ist ziemlich leicht in siedendem Wasser löslich und hat die Form der schwefelsauren Ammoniak-Magnesia.

Die concentrirte wässerige Lösung nimmt beim Erhitzen eine prächtig dunkelblauviolette Farbe an, die beim Erkalten jedoch wieder verschwindet. Beim längeren Kochen der Lösung fällt ein sehr schwerlösliches basisches Salz nieder. Bei 200° C. verliert es sämmtliches Wasser und nimmt dabei eine blaue Färbung an, die beim Zusetzen von Wasser unter starker Erwärmung wieder verschwindet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung :

CuO	9,951
CoO	9,413
NH ₄ O	13,052
SO ₃	40,311
HO	27,166
Verlust	0,107

100,000.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht die Formel :

Schwefelsaures Kupferoxyd - Kobaltoxyd - Kali. — Dieses Salz wurde ganz auf dieselbe Weise wie das vorhergehende erhalten und enthielt in 100 Gewichtstheilen :

CuO	9,017
CoO	8,528
KO	21,445
SO ₃	36,446
HO	24,564
	<hr/> 100,000.

Das Salz hat demnach die Formel : $\text{CuO, SO}_3 + \text{CoO, SO}_3 + 2 (\text{KO, SO}_3) + 12 (\text{HO})$. Das Salz schmilzt noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einem dunkelblauen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer violetten Masse erstarrt, die sich in Wasser unter bedeutender Wärmerückentwicklung löst und beim Erkalten das ursprüngliche Salz wieder liefert.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Nickeloxyd - Ammoniak. — Dieses Salz ist dem vorigen in Gestalt völlig gleich und hat eine blaugrüne Farbe. 100 Theile enthalten :

CuO	9,975
NiO	9,446
NH ₄ O	13,086
SO ₃	40,317
HO	27,176
	<hr/> 100,000.

Demnach hat das Salz folgende Formel : $\text{CuO, SO}_3 + \text{NiO, SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O, SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Nickeloxyd - Kali ist dem vorigen Salze völlig gleich und hat folgende procentische Zusammensetzung :

60 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

CuO	9,015
NiO	8,539
KO	21,443
SO ₃	36,442
HO	24,561
	<hr/> 100,000;

dieses entspricht der Formel : $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{NiO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniak. —

Dieses Salz entsteht, wenn man die entsprechenden Doppelsalze in wässriger Lösung zusammenbringt und bildet schön lichtblaue große rhombische Säulen und Tafeln, die bei 160° bis 170° C. sämtliches Wasser verlieren.

100 Theile enthalten :

CuO	10,026
MnO	8,995
NH ₄ O	13,152
SO ₃	40,518
HO	27,309
	<hr/> 100,000.

Es hat demnach die Formel : $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{MnO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Kali entsteht ganz so wie das vorige Salz, dem es auch an Gestalt und Farbe völlig gleich ist. 100 Theile enthalten :

CuO	9,058
MnO	8,124
KO	21,540
SO ₃	36,605
HO	24,673
	<hr/> 100,000;

dieses entspricht der Formel : $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{MnO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Magnesia - Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd - Magnesia - Kali. — Diese beiden Salze sind dem Aeufsern nach nicht von einander zu unterscheiden, bilden schöne lichtblaue, schiefrhombische Säulen und Tafeln und bestehen in 100 Theilen aus :

CuO	10,426	CuO	9,383
MgO	5,354	MgO	4,818
NH ₄ O	13,677	KO	22,314
SO ₃	42,139	SO ₃	37,923
HO	28,411	HO	25,562
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Die beiden Salze haben also folgende Zusammensetzung :
 CuO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und
 CuO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Kupferoxyd - Eisenoxydul - Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd - Eisenoxydul - Kali. — Man kann diese Salze leicht darstellen, wenn man 1 Atom schwefelsaures Kupferoxyd, 1 Atom schwefelsaures Eisenoxydul und 2 Atome schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Kali zusammen in Wasser löst und diese Lösung in einer sauerstofffreien Atmosphäre der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Die Salze schiefsen in schönen grossen, schiefrhombischen Säulen und Tafeln an, von hellblauer Farbe mit einem Stich ins Grüne. Werden dieselben dem Einfluß der Atmosphäre ausgesetzt, so färben sie sich allmählig grün, zuletzt gelb, in Folge der Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes.

In ausgekochtem luftfreiem Wasser lösen sich diese Salze unverändert auf; beim längeren Stehen der Lösung an der Luft fällt ein gelbes basisches Eisenoxydsalz nieder. Die Salze sind in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

62 *Vahl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

CuO	10,013	CuO	9,047
FeO	9,102	FeO	8,224
NH ₄ O	13,135	KO	21,516
SO ₃	40,474	SO ₃	36,568
HO	27,276	HO	24,645
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000	

und haben demnach folgende Formeln : $\text{CuO, SO}_3 + \text{FeO, SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O, SO}_3) + 12 (\text{HO})$ und $\text{CuO, SO}_3 + \text{FeO, SO}_3 + 2 (\text{KO, SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Zinkoxyd - Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd - Zinkoxyd - Kali. — Diese Salze, durch Zusammenbringen der betreffenden Kupfer- und Zinkdoppelsalze erhalten, bilden prächtig lichtblaue grofse Tafeln und Säulen, sind dem Kupfer-Magnesiumsalz vollkommen gleich und bestehen in 100 Theilen aus :

CuO	9,901	CuO	8,955
ZnO	10,120	ZnO	9,153
NH ₄ O	12,988	KO	21,298
SO ₃	40,017	SO ₃	36,196
HO	26,974	HO	24,398
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Ihren procentischen Zusammensetzungen entsprechen die Formeln : $\text{CuO, SO}_3 + \text{ZnO, SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O, SO}_3) + 12 (\text{HO})$ und $\text{CuO, SO}_3 + \text{ZnO, SO}_3 + 2 (\text{KO, SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Kobaltoxyd - Nickeloxyd - Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd - Nickeloxyd - Kali. — Diese beiden Salze erhält man auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden und sie krystallisiren in grofsen Säulen und Tafeln von schmutzig grünlich-grauer Farbe. Ihre procentische Zusammensetzung ist folgende :

CoO	9,484	CoO	8,568
NiO	9,498	NiO	8,583
NH ₄ O	13,157	KO	21,548
SO ₃	40,537	SO ₃	36,627
HO	27,324	HO	24,674
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Demnach sind ihre Formeln : CoO, SO₃ + NiO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und CoO, SO₃ + NiO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Manganoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd-Manganoxydul-Kali. — Die Darstellungsweise ist ganz wie die der vorhergehenden Salze. Sie bilden schön rosenrothe Säulen und Tafeln und zwar ist das Ammoniaksalz mehr geneigt in Tafeln, dagegen das Kalisalz in Säulen zu krystallisiren.

Die Analyse ergab in 100 Theilen :

CoO	9,529	CoO	8,607
MnO	9,044	MnO	8,166
NH ₄ O	13,224	KO	21,645
SO ₃	40,741	SO ₃	36,786
HO	27,462	HO	24,796
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Demnach haben die Salze die Formeln : CoO, SO₃ + MnO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und CoO, SO₃ + MnO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Kobaltoxyd - Magnesia - Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd - Magnesia - Kali. — Diese Salze werden durch Vermischen der Lösungen der betreffenden Doppelsalze erhalten und krystallisiren sehr leicht und schön in großen schiefrhombischen Säulen von rosarother Farbe. Zwischen 160° und 180° C. verlieren sie sämmtliches Wasser und nehmen dabei eine schön hellblaue Farbe an. Die Analyse ergab in 100 Theilen der Salze :

64 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

CoO	9,916	CoO	8,914
MgO	5,384	MgO	4,843
NH ₄ O	13,755	KO	22,429
SO ₃	42,381	SO ₃	38,118
HO	28,564	HO	25,696
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Die procentischen Zusammensetzungen ergeben demnach folgende Formeln : CoO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und CoO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Eisenoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd-Eisenoxydul-Kali. — Diese beiden Salze sind den vorigen in Gestalt und Farbe beinahe gleich, nur haben sie nicht die schöne reine rosarothte Farbe. Beim Liegen an der Luft oxydiren sie sich höher und zerfallen zuletzt zu einem gelblich-braunen Pulver; wird dieses in Wasser gelöst, so erhält man das einfache Kobaltdoppelsalz wieder.

Die Salze bestehen in 100 Theilen aus :

CoO	9,522	CoO	8,598
FeO	9,153	FeO	8,265
NH ₄ O	13,208	KO	21,621
SO ₃	40,693	SO ₃	36,734
HO	27,424	HO	24,782
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000,	

woraus sich folgende Formeln für die Salze berechnen : CoO, SO₃ + FeO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO), und CoO, SO₃ + FeO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Zinkoxyd-Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd-Zinkoxyd-Kali. — Diese Salze werden durch Vermischen der betreffenden Lösungen erhalten, krystallisiren sehr gut in Säulen und Tafeln von rosarother Farbe. Sie verlieren beim Erhitzen bis zu 180° C.

sämmtliches Wasser, nehmen dabei eine blaue Farbe an, die beim Erkalten theilweise wieder verschwindet. Das Ammoniaksalz hinterläßt nach anhaltendem Glühen eine schön grüne Masse, woraus Wasser nur theilweise das schwefelsaure Kobaltoxyd auszieht.

Die procentische Zusammensetzung ist wie folgt :

CoO	9,413	CoO	8,510
ZnO	10,176	ZnO	9,199
NH ₄ O	13,059	KO	21,402
SO ₃	40,235	SO ₃	36,373
HO	27,117	HO	24,516
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000	

und es haben demnach diese Salze folgende Formeln : CoO, SO₃ + ZnO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und CoO, SO₃ + ZnO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Nickeloxyd-Manganoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Nickeloxyd-Manganoxydul-Kali. — Diese Salze werden wie die vorhergehenden dargestellt und haben dieselbe Krystallform. Sie sind von schön smaragdgrüner Farbe und verlieren bei 180° C. sämmtliches Wasser. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung in 100 Theilen :

NiO	9,544	NiO	8,618
MnO	9,043	MnO	8,166
NH ₄ O	13,222	KO	21,643
SO ₃	40,761	SO ₃	36,782
HO	27,430	HO	24,791
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000,	

und demnach haben diese Salze nebenstehende Formeln : NiO, SO₃ + MnO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und NiO, SO₃ + MnO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Nickeloxyd - Magnesia - Ammoniak und schwefelsaures Nickeloxyd - Magnesia - Kali. — Diese beiden

66 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

Salze sind von den vorhergehenden dem Aeußern nach nicht zu unterscheiden. Ihre Zusammensetzungen in 100 Theilen sind folgende :

NiO	9,928	NiO	8,930
MgO	5,357	MgO	4,842
NH ₄ O	13,753	KO	22,426
SO ₃	42,374	SO ₃	38,113
HO	28,588	HO	25,689
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Demnach sind ihre Formeln : NiO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und NiO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Nickeloxyd - Eisenoxydul - Ammoniak und schwefelsaures Nickeloxyd - Eisenoxydul - Kali. — Im Aeußern sind diese Salze den beiden vorhergehenden völlig gleich. Ihre procentischen Zusammensetzungen sind folgende :

NiO	9,533	NiO	8,609
FeO	9,152	FeO	8,264
NH ₄ O	13,206	KO	21,620
SO ₃	40,687	SO ₃	36,742
HO	27,422	HO	24,765
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Aus den procentischen Zusammensetzungen berechnen sich folgende Formeln für diese Salze : NiO, SO₃ + FeO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und NiO, SO₃ + FeO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Nickeloxyd - Zinkoxyd - Ammoniak und schwefelsaures Nickeloxyd - Zinkoxyd - Kali. — Diese Salze, durch Vermischen der Lösungen der betreffenden Bildungs-salze erhalten, bilden schöne smaragdgrüne, schiefrrhombische Säulen und Tafeln. Bei 180° C. verlieren sie sämmtliches Wasser, und sie bestehen in 100 Theilen aus :

NiO	9,426	NiO	8,521
ZnO	10,174	ZnO	9,198
NH ₄ O	13,058	KO	21,400
SO ₃	40,229	SO ₃	36,368
HO	27,113	HO	24,513
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Demnach haben die Salze die Formeln : NiO, SO₃ + ZnO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und NiO, SO₃ + ZnO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Manganoxydul - Magnesia - Ammoniak und schwefelsaures Manganoxydul - Magnesia - Kali. — Diese Salze erhält man auf ganz gleiche Weise, wie die vorigen. Sie bilden farblose (zuweilen schwachrothe) grofse Tafeln und Säulen und bestehen in 100 Theilen aus :

MnO	9,456	MnO	8,501
MgO	5,412	MgO	4,865
NH ₄ O	13,826	KO	22,532
SO ₃	42,596	SO ₃	38,295
HO	28,710	HO	25,807
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

Diese Salze haben also die Formeln : MnO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (NH₄O, SO₃) + 12 (HO) und MnO, SO₃ + MgO, SO₃ + 2 (KO, SO₃) + 12 (HO).

Schwefelsaures Manganoxydul - Eisenoxydul - Ammoniak und schwefelsaures Manganoxydul - Eisenoxydul - Kali. — Diese beiden Salze bilden grofse, beinahe farblose (einen Stich ins Grüne) Tafeln und Säulen, sind ziemlich leicht löslich in Wasser und oxydiren sich höher an der Luft, indem sie zu einem gelben Pulver zerfallen. Sie bestehen aus :

MnO	9,078	MnO	8,194
FeO	9,197	FeO	8,301
NH ₄ O	13,273	KO	21,718
SO ₃	40,891	SO ₃	36,909
HO	27,561	HO	24,878
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000.	

68 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

Demnach haben die Salze folgende Formeln : MnO , $\text{SO}_3 + \text{FeO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$ und MnO , $\text{SO}_3 + \text{FeO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak und schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Kali. — Diese Salze krystallisiren in großen wasserhellen, schiefrhombischen Tafeln und Säulen und haben folgende procentische Zusammensetzungen :

MnO	8,975	MnO	8,110
ZnO	10,225	ZnO	9,239
NH ₄ O	13,122	KO	21,496
SO ₃	40,428	SO ₃	36,532
HO	27,250	HO	24,623
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,000.

Diese Salze haben demnach folgende Formeln : MnO , $\text{SO}_3 + \text{ZnO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$ und MnO , $\text{SO}_3 + \text{ZnO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Kali. — Diese Salze bilden große schiefrhombische Säulen und Tafeln von grünlicher Farbe, welche sich an der Luft gelb färben. Sie bestehen in 100 Theilen aus :

MgO	5,405	MgO	4,860
FeO	9,569	FeO	8,603
NH ₄ O	13,809	KO	22,507
SO ₃	42,543	SO ₃	38,250
HO	28,674	HO	25,780
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,000.

Sie haben demnach die Formeln : MgO , $\text{SO}_3 + \text{FeO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$ und MgO , $\text{SO}_3 + \text{FeO}$, $\text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO})$.

Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniak und schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Kali. — Diese Salze sind im

Bei diesen Versuchen, mit arsenigsaurem Natron direct Chlornatron, Chlorkalk und Chlorwasser zu titriren, glaubte ich das Penot'sche Verfahren dadurch zu verbessern, daß ich dem in bestimmter Menge abgemessenen arsenigsauren Natron Jodkalium und Kleister zusetzte und nun die chlorhaltige Flüssigkeit aus der Bürette hinzugab. Ich bekam jedoch dicht hintereinander so widersprechende Resultate, daß sie mich in Verzweiflung setzten, weil ich den Grund davon nicht sogleich fand.

Die Reaction war ja in beiden Fällen dieselbe, nur in meinen Versuchen ungleich bequemer angewendet. Auf 10 CC. arsenigsauren Natrons gebrauchte ich dicht hintereinander von demselben Chlorwasser 17,8, dann 21 und 29,5 CC., bis die blaue Farbe eintrat; ebenso gebrauchte ich von einem frisch bereiteten Chlornatron 9,3, dann 9,5 und 10,5 CC.

Der Grund dieser Ungleichheit liegt in der localen Wirkung des Chlors und Chlorkalks auf die Stärke. Je nachdem man mehr oder weniger Stärke zugiebt, oder beim Zugiefen des Chlors einmal mehr verdünnt hat, oder stärker schüttelt, fallen die Zahlen ungleich aus.

Schüttelt man wenig, so wird örtlich Stärke vom Chlor zersetzt, nachdem die an jener Stelle befindliche arsenige Säure bereits oxydirt ist.

Es folgt also einfach aus diesen Thatsachen, daß man eine chlorhaltige Flüssigkeit nicht zu einer stärkehaltigen bringen darf, um die Jodreaction in der Flüssigkeit hervorzubringen. Es ging mir auch dadurch ein Licht auf, warum Penot die mühsame Methode der Betupfung annimmt, während doch die Reaction in der Flüssigkeit so nahe lag. Bei Penot bleibt der Kleister auf dem Papier und kommt nicht mit dem Chlorzusatz in Berührung, bis die Flüssigkeit gemischt und also auch das Chlor gebunden ist. Es giebt

also die Penot'sche Methode richtige Resultate, obgleich sie wegen der Betupfung noch lange nicht bequem ist.

Bringt man das Chlorwasser in Jodkalium, so wird eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden. Diese kann man ganz ruhig zu einer stärkehaltigen Flüssigkeit setzen, weil freies Jod die Stärke nicht zersetzt. Man müßte also die Operation mit einer titrirten Jodlösung zu beendigen suchen, wie dies auch Bunsen thut.

Mit Benutzung aller dieser Thatsachen läßt sich die Chlorometrie auf folgendes sehr genaue und sehr einfache Verfahren zurückführen. Sie unterscheidet sich von den Methoden von Bunsen und Streng wesentlich dadurch, daß sie mit alkalischen Flüssigkeiten arbeitet, während jene Methoden ganz richtig saure Flüssigkeiten anwenden, da die vielen von ihnen hineingezogenen Metalloxyde in alkalischen Flüssigkeiten nicht löslich sind.

Chlor und Jod, die zu sauren Flüssigkeiten keine Affinitäten besitzen, werden aus eben diesem Grunde besser in alkalischen behandelt.

Die dabei in Anwendung kommenden Flüssigkeiten sind:

- 1) $\frac{1}{10}$ normal arsenigsaures Natron (4,95 Grm. arseniger Säure, 20 bis 25 Grm. krystallisirtes kohlenaures Natron zum Liter verdünnt);
- 2) $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung in Jodkalium (12,7 Grm. trockenes reines Jod in Jodkalium gelöst zum Liter verdünnt), und einige Streifen Jodkalium-Stärkepapier.

Die Grundlage dieser Flüssigkeiten ist am besten die Lösung von arsenigsaurem Natron. Arsenige Säure bekommt man im Handel sehr rein und vollkommen flüchtig, worauf man sie allenfalls mit Vorsicht prüft. Man zerreibt sie zu feinem Pulver, trocknet dieses in einer Porcellanschale unter Umrühren und bringt sie in ein wohlverschlossenes Glas. Aus diesem wiegt man sie aus. Sie ist nicht hygroskopisch

Cr_2O_3	8,314
Al_2O_3	5,506
NH_4O	5,571
SO_3	34,392
HO	46,277

100,000 ;

seine Formel ist demnach : $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 (\text{SO}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 (\text{SO}_3) + 2 (\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 48 \text{HO}$. Die Lösungen der beiden gepaarten Chromoxydthonerde-Alaune dürfen nicht gekocht werden, da sie sonst zerfallen und beim Erkalten ein Thonerdealaun anschießt.

Wird zu einem gepaarten Doppelsalze 1 Atom eines einfachen Doppelsalzes derselben Gruppe und mit demselben Alkali gebracht, so erhält man aus der wässrigen Lösung, welche der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, ein complexeres Salz, von gleicher Krystallform der Bildungssalze, aber mit einem Wassergehalt gleich der Summe der Wasseratome der Bildungssalze.

Löst man z. B. 1 Atom schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali und 1 Atom schwefelsaures Magnesia-Kali in siedendem Wasser auf, so erhält man beim Erkalten schöne grofse hellblaue, schiefrhombische Säulen und Tafeln, welche zwischen 24 und 25 pC. Wasser enthalten. Die Krystalle verlieren bei 150° C. sämtliches Wasser und schmelzen noch unter der Rothglühhitze zu einem gelblich-grünen Liquidum, welches beim Erkalten zuerst smaragdgrün wird und zuletzt zu einer weissen Salzmasse erstarrt. Wird letztere in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet, so schießt das ursprüngliche Salz wieder an.

100 Theile des Salzes enthalten :

72 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

CuO	6,153
ZnO	6,445
MgO	3,175
KO	21,950
SO ₃	37,304
HO	24,973

100,000 ;

demnach kommt dem Salze folgende Formel zu : CuO, SO₃ + ZnO, SO₃ + MgO, SO₃ + 3 (KO, SO₃) + 18 (HO).

Ein Salz derselben Gruppe erhält man, wenn 1 Atom schwefelsaures Kupferoxyd, 1 Atom schwefelsaures Manganoxydul, 1 Atom schwefelsaure Magnesia und 3 Atome schwefelsaures Kali in Wasser gelöst werden und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, in schönen hellblauen Tafeln und Säulen, die dem Aeufsern nach nicht vom vorhergehenden Salze zu unterscheiden sind, bei 150° C. sämmtliches Wasser verlieren und folgende procentische Zusammensetzung haben.

CuO	6,044
MnO	5,562
MgO	3,184
KO	22,123
SO ₃	37,591
HO	25,496

100,000 ;

das Salz hat demnach die Formel : CuO, SO₃ + MnO, SO₃ + MgO, SO₃ + 3 (KO, SO₃) + 18 (HO).

Werden statt der Kalisalze Ammoniaksalze angewandt, so erhält man die entsprechenden Ammoniakverbindungen mit 18 Atomen Wasser. Um die Salze, die aus drei Doppelsalzen bestehen, von den gepaarten Doppelsalzen zu unterscheiden,

nenne ich dieselben *Tripel-Doppelsalze*. Die Alaunreihe bildet auch ähnliche Verbindungen mit 72 Atomen Wasser.

Werden zwei gepaarte Doppelsalze im Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammen in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man ein Salz, welches die Gestalt der Bildungssalze hat, aber 24 Atome Wasser enthält. Ich bezeichne diese Salze mit dem Namen *doppelt gepaarte Doppelsalze*.

So erhält man z. B. durch Zusammenbringen von 1 Atom schwefelsaurem Kupferoxyd - Kobaltoxyd - Kali und 1 Atom schwefelsaurem Zinkoxyd - Magnesia - Kali, ein Salz von rosenrother Farbe in grossen Tafeln und Säulen, welches die Form des schwefelsauren Magnesia-Kali hat und dessen Zusammensetzung in 100 Theilen folgende ist.

CuO	4,716
CoO	4,494
ZnO	4,702
MgO	2,305
KO	21,354
SO ₃	36,291
HO	26,138
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,000 ;

aus dieser Zusammensetzung berechnet sich die Formel :
 $\text{CuO, SO}_3 + \text{CoO, SO}_3 + \text{ZnO, SO}_3 + \text{MgO, SO}_3 + 4 (\text{KO, SO}_3) + 24 (\text{HO}).$

Auch die einfachen schwefelsauren Salze der Magnesiagruppe gehen Paarungen unter einander ein, und zwar enthält alsdann das gepaarte Salz 14 Atome Wasser.

74 *Vohl, über die gepaarten schwefels. Doppelsalze der*

Aus einer wässerigen Lösung von 1 Atom schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Atom schwefelsaurer Magnesia erhält man bei freiwilliger Verdunstung schöne grofse meergrüne Krystalle, welche 14 Atome Wasser enthalten und deren procentische Zusammensetzung folgende ist :

FeO	13,725
MgO	7,755
SO ₃	30,519
HO	48,001
<hr/>	
	100,000.

Demnach ist die Formel des Salzes : $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 14 (\text{HO})$.

Ein Salz von gleicher Krystallform und gleichem Wassergehalte erhält man, wenn man 1 Atom Kupfervitriol und 1 Atom Bittersalz in Wasser löst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst, in schönen himmelblauen Tafeln und Säulen. Dieses Kupfersalz hat eine grofse Neigung zu verwittern. Die Formel des Salzes ist : $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 14 \text{HO}$, welche aus nachstehender procentischer Zusammensetzung berechnet wurde.

CuO	14,898
MgO	7,650
SO ₃	30,105
HO	47,347
<hr/>	
	100,000.

Werden diese einfachen gepaarten Salze der Magnesiagruppe mit 14 Atomen Wasser mit schwefelsaurem Ammoniak oder Kali zusammengebracht, so werden 2 Atome Wasser durch 2 Atome des schwefelsauren Alkalis vertreten und man erhält gepaarte Doppelsalze mit 12 Atomen Wasser. Ganz gleiche Verbindungen mit 14 Atomen Wasser erhält

man mit den andern schwefelsauren Metalloxyden der Magnesiagruppe.

Zur besseren Uebersicht will ich schliesslich ein Beispiel einer jeden Salzgruppe hier vorführen.

- I. Einfaches schwefelsaures Salz der Magnesiagruppe :
 $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 (\text{HO}).$
- II. Einfaches Doppelsalz der Magnesiagruppe : MgO, SO_3
 $+ \text{KO}, \text{SO}_3 + 6 (\text{HO}).$
- III. Einfaches gepaartes Salz der Magnesiagruppe : $\text{MgO},$
 $\text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + 14 (\text{HO}).$
- IV. Gepaartes Doppelsalz der Magnesiagruppe : MgO, SO_3
 $+ \text{FeO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 12 (\text{HO}).$
- V. Tripeldoppelsalz der Magnesiagruppe : MgO, SO_3
 $+ \text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3 + 3 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 18 (\text{HO}).$
- VI. Doppelt-gepaartes Doppelsalz der Magnesiagruppe :
 $\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3 + \text{CuO}, \text{SO}_3$
 $+ 4 (\text{KO}, \text{SO}_3) + 24 (\text{HO}).$

Tabellarische Uebersicht der procentischen Zusammensetzungen der gepaarten schwefelsauren Doppelsalze der Magnesiumgruppe mit Ammoniak und Kali.

Formel des Salzes	CuO	CoO	NiO	MnO	MgO	FeO	ZnO	NH ₄ O	KO	SO ₃	H ₂ O
CuO, CoO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	9,951	9,413	—	—	—	—	—	13,152	—	40,311	27,173
CuO, NiO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	9,975	—	9,446	—	—	—	—	13,086	—	40,317	27,176
CuO, MnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	10,026	—	—	8,995	—	—	—	13,152	—	40,318	27,307
CuO, MgO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	10,426	—	—	—	5,354	—	—	13,677	—	42,139	28,411
CuO, FeO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	10,013	—	—	—	—	9,102	—	13,135	—	40,474	27,276
CuO, ZnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	9,901	—	—	—	—	—	10,120	12,988	—	40,017	26,974
CoO, NiO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	9,484	9,498	—	—	—	—	13,157	—	40,537	27,324
CoO, MnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	9,529	—	9,044	—	—	—	13,224	—	40,741	27,462
CoO, MgO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	9,916	—	—	5,384	—	—	13,755	—	42,381	28,564
CoO, FeO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	9,522	—	—	—	9,153	—	13,208	—	40,693	27,424
CoO, ZnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	9,413	—	—	—	—	10,176	13,059	—	40,235	27,117
NiO, MnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	9,544	9,043	—	—	—	13,222	—	40,761	27,430
NiO, MgO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	9,928	—	5,357	—	—	13,753	—	42,374	28,588
NiO, FeO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	9,533	—	—	9,152	—	13,206	—	40,687	27,422
NiO, ZnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	9,426	—	—	—	10,174	13,058	—	40,229	27,113
MnO, MgO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	—	9,456	5,412	—	—	13,826	—	42,596	28,710
MnO, FeO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	—	9,078	—	—	—	13,273	—	40,891	27,561
MnO, ZnO, 2 (NH ₄ O) 4 (SO ₃)	—	—	—	8,975	—	—	10,225	13,122	—	40,428	27,250