5) Kann man bei chemischen Analysen Quecksilber und Kupfer leicht von einander trennen, wenn man von diesen Metallen als Chloriden eine Auflösung macht, dieselbe siedend mit ätzendem Kali fällt, und nachher mit Ameisensäure versetzt. In einer mäßigen Wärme, von höchstens 70° bis 80° C. hat sich dann in etlichen Stunden alles Quecksilber als Chlorür niedergeschlagen und das Kupfer in der Ameisensäure gelöst, die Theorie hievon ist: der Sauerstoff des Quecksilberoxyds theilt sich; die eine Hälfte oxydirt das Kalium zu Kali, die andere das Kohlenoxyd der Ameisensäure zu Kohlensäure; das Chlor des Kaliums verbindet sich mit dem Quecksilber, und das gebildete Kali mit der Ameisensäure.

Es ist übrigens denkbar, daß auch andere Metalle, deren Oxyde oder Oxydhydrate sich leicht in Ameisensäure lösen, Behufs von Analysen auf eine ganz analoge Weise vom Quecksilber getrennt werden können. Namentlich wird dieß ohne Zweifel der Fall seyn mit Kobalt, Nickel, Kadmium und Zink. Bis jetzt habe ich indess keine Gelegenheit gehabt, Versuche darüber anzustellen.

VIII. *Analyse eines neuen aus drei Chloriden zusammengesetzten Doppelsalzes;*

von P. A. v. Bonsdorff.

(Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1834).

Ausgehend von der Theorie, welche ich früher in besonderen Aufsätzen aufzustellen suchte ¹⁾, und deren

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1827, T. XXXIV p. 142. — *Kongl. Vet. Acad. Handl. f.* 1827, p. 174 und f. 1830, p. 117. (*Ann. Bd. XVII S. 115 und 247. Bd. XIX S. 336.*)

hauptsächlichster Zweck der war, zu zeigen, daß Chlor, Brom und mehre Metalloide, gleich wie der Sauerstoff, in ihren Verbindungen mit anderen Körpern die Rolle von säuren- und basenbildenden Elementen spielen, schien es mir sich auch vermuthen zu lassen, daß die einfachen Salze, welche aus den binären Verbindungen der genannten Metalloide mit elektro-negativen Metallen (und vermuthlich auch mit anderen Metalloiden) durch deren Vereinigung mit den Verbindungen derselben Metalloide mit elektro-positiven Metallen entstehen, sich auch, wie die Sauerstoffsalze, unter einander zu doppelsalzartigen Verbindungen vereinigen lassen würden.

Da indess die theoretische Ansicht von den bisher bekannten doppelten Sauerstoffsalzen oder von den Salzen, welche aus Sauerstoffsalzen und anderen binären Verbindungen zusammengesetzt sind, noch nicht für so klar und evident in allen Theilen gehalten werden möchte als es der Fall ist mit den einfachen Sauerstoffsalzen, und da diese Doppel-Verbindungen sich nicht immer auf den Grund von theoretischen Schlüssen bilden oder zusammensetzen lassen, sondern entweder Erzeugnisse von zufälligen und oft unter besonders zusammengesetzt wirkenden Umständen hervorgebrachten Processen sind, oder auch nur unter den, durch unendlich langsam wirkende Naturkräfte gebildeten Producten des Mineralreichs vorkommen, so muß es noch viel schwerer seyn und werden, aus den Salzen, in welchen Chlor, Brom, Jod u. s. w. die Rolle des Sauerstoffs spielt (da diese bis jetzt noch in so geringer Anzahl dargestellt und so wenig studirt worden sind) Doppelsalze durch directe Versuche hervorzubringen. Da es mir jedoch auf solche Weise geglückt ist, eine hieher gehörige Verbindung, ein aus drei Chloriden und Wasser zusammengesetztes Salz, hervorzubringen, und dieses Salz sich überdies durch mehre eigenthümliche äußere Kennzeichen auszeichnet, so glaube ich, daß eine Analyse und Beschreibung dessel-

ben nicht ganz ohne Interesse für die Chemiker seyn werde, und ich nehme mir daher die Freiheit dem Urtheile der K. Academie eine kurze Abhandlung darüber vorzulegen.

Das in Rede stehende Salz wird erhalten, wenn man krystallisirtes wasserhaltiges Kupferchlorid zu einer verdünnten Auflösung der Verbindung des Quecksilberchlorids mit Kaliumchlorid (*Chloro-Hydrargyras Kalicus*), sey es der intermediären oder der mit dem größten Gehalt von Kaliumchlorid ¹⁾, hinzusetzt. Das Kupferchlorid wird mit vieler Begierde von der Lösung aufgenommen, und man überläßt darauf das Gemenge einem freiwilligen Abdunsten. Das Doppelsalz fängt bald an anzuschiefen, in meistens zusammengruppirten Krystallen von ausgezeichnet schön grüner Farbe, und der Ueberschuß vom Chloro-Hydrargyrat oder vom Kupferchlorid krystallisirt hernach. Es ist hierbei ganz gleichgültig, welcher der Stoffe in Ueberschuß hinzugekommen ist, aber ein Ueberschuß von einem derselben ist zum Anschiefen des Salzes nothwendig, oder von besonders vortheilhaftem Einfluß; auch unterscheiden sich diese Körper durch ihre Krystallisation und Farbe leicht von dem Salze. Man kann daher auch Quecksilberchlorid und Kupferchlorid auf Gerathewohl zu einer Auflösung von Kaliumchlorid hinzusetzen, und erhält doch das Salz vollkommen ausgeschossen. Das Salz hat auch eine große Neigung zum Effloresciren; es bilden sich sehr schöne Dendriten in dünnen Blättern von olivengrüner Farbe, und wenn daneben auch das Chlorohydrargyrat oder das Kupferchlorid efflorescirt, so bilden sich an den Seiten des Glases Vegetationen, mit besonderen Nüancen von Grün, den herrlichsten, welche man unter Salz-Efflorescenzen nur sehen kann.

Die Krystallform besteht aus geraden rhombischen Prismen, welche durch Abstumpfung auch sechs- und zehn-

1) Annalen, Bd. XVII S. 123.

seitige Prismen bilden. Fig. 1 und 2 stellen die beson-

Eig. 1.

Fig. 2.

deren Abänderungen der Krystallform dar, an welcher, wenn sie am einfachsten ist, nur die Flächen P , M vorkommen und die Grundform bilden. Nach Hrn. Nordenskiöld's Messungen ist P zu $M = 90^\circ$, M zu $M = 109^\circ 23'$; n zu $n = 70^\circ 5'$ und p zu p ungefähr $= 112^\circ$; M zu $l = l$ zu M , und n zu $M = M$ zu n . Die Neigungen sind alle, mit Ausnahme der von p zu p , durch Spiegung gemessen. Zwischen n und p kam auch ein Mal eine Pyramidenfläche vor, die aber so undeutlich war, daß sie ihrer Lage nach nicht bestimmt werden konnte. Zuweilen bilden sich Zwillingskrystalle durch eine Drehung, in rechtwinkliger Richtung auf l , wodurch, wenn zugleich die dazwischen liegende Fläche vorkommt, ein einspringender Winkel auf der Fläche p erscheint.

Die Charaktere des Salzes sind im Uebrigen folgende. Die Farbe ist schön grün, zwischen smaragdgrün und grasgrün, das Pulver hell grünlichgelb. Der äußere Glanz stark, glasartig. In gewöhnlicher Luft behält das Salz seine Farbe und seinen Glanz, in feuchter Luft aber erleidet es mit der Zeit eine Zersetzung auf der Oberfläche und es bildet sich auf dieser ein gelblicher Filz. In einer vollkommen mit Wasser gesättigten Luft zerfließt es, und haarfeine oder strahlige weiße Krystalle von,

wie es scheint, Chloro-Hydrargyras Kalicus schiefsen an. Mit kaltem Wasser übergossen, wird es gleichfalls zersetzt; die Krystalle bekommen eine weiße schimmernde Oberfläche, von einem entstandenen strahligen Beschlag, ohne Zweifel von (dem intermediären) Chloro-Hydrargyras Kalicus; und der flüssige Theil bekommt eine hellblaue Farbe. Von siedendem Wasser wird es ohne Zersetzung mit schön grasgrüner Farbe aufgelöst, und giebt bei Abdunstung in der Wärme oder bei augenblicklicher Abdunstung auf einer weiten Fläche wieder das grüne Salz. Kühlt man aber die warme Lösung schleunig ab, so schiefst das weiße strahlige Salz an und die übrige Flüssigkeit wird blau. Läßt man z. B. von derselben grünen Lösung einen Tropfen auf einen warmen Glasscherben fallen, und einen andern auf einen durch Schnee abgekühlten, so schießt auf dem ersten das unzersetzte Salz mit grüner Farbe an, während sich auf dem letzteren augenblicks eine krystallisirte weiße Masse absetzt und eine bläuliche Flüssigkeit zurückbleibt. In absolutem Alkohol ist das Salz vollkommen unlöslich, aber in gewöhnlichem Weingeist löst es sich mit grasgrüner Farbe; aus letzterem schießt beim Erkalten auch das weiße strahlige Salz an und die Flüssigkeit wird blau. Das Salz schmilzt in der Wärme und erhält eine gelbbraune Farbe, giebt Wasser ab, und bei stärkerer Wärme geht Quecksilberchlorid fort.

Die Analyse des Salzes wurde auf mehrer Weise angestellt, und zuerst mit einer Portion derjenigen Krystalle, die aus einer mit Kalium-Chlorohydrargyrat in Ueberschuß versetzten Lösung angeschossen waren. Das Salz, 0,949 Grm. wiegend, wurde in einen ähnlichen Apparat eingelegt, wie er früher von mir bei Untersuchung der Chloro-Hydrargyrate angewandt wurde, bestehend in einem aus einer $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haltenden Glasröhre ausgeblasenen Kolben von etwa 6 Zoll Länge, dessen Boden mit einer Kugel und $2\frac{1}{4}$ Zoll davon mit ei-

ner kugelförmigen Erweiterung versehen, und dessen Hals zu einer Mündung von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser ausgezogen war ¹⁾). Die Mündung wurde lose mit einem Kork bedeckt und das Salz vorsichtig erhitzt; das Wasser sammelte sich dann in der oberen Erweiterung und wurde von da zu der Mündung hinausgetrieben; das Quecksilberchlorid wurde darauf in den oberen Theil des Apparats sublimirt. Der Kolben wurde zwischen beiden Kugeln durchschnitten, darauf das sublimirte Quecksilberchlorid seinem Gewichte nach bestimmt, und der Rückstand in der unteren Kugel, bestehend aus Kalium- und Kupferchlorid, in Wasser gelöst, das mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt war. Das Kupfer wurde durch einen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt, und der abfiltrirte Niederschlag in Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst, die Lösung filtrirt, und darauf unter Kochen mit ätzendem Kali gefällt, dabei das Gemenge zur Trockne verdunstet und erhitzt, und darauf die Masse in Wasser gelöst, wobei das Kupferoxyd ungelöst blieb, welches nun gewaschen und geglüht wurde. Die nach Abscheidung des Schwefelkupfers zurückgebliebene, das Chlorkalium enthaltende Lösung wurde zur Trockne abgeraucht und der Rückstand ebenfalls geglüht. Das weiterhin unter No. 1 angeführte Resultat zeigt die Menge der auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Bestandtheile.

Von dem bei Ueberschufs von Kupferchlorid in der Lösung angeschossenen Doppelsalz wurden zwei besonders abgewogene Portionen genommen und zu folgender Probe angewandt.

1,245 Grm. des Salzes wurden in heißem Wasser gelöst, die Lösung verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, darauf der Niederschlag abfiltrirt, die durchgegangene, das Kaliumchlorid enthaltende Lösung zur Trockne

1) Siehe die citirte Abhandlung in der *K. Vetensk. Acad. Handl.* f. 1828, p. 181, und Fig. 2 der Tafel (S. diese Ann. Bd. XVII S. 120 und Fig. 10 Taf. 1).

abgedunstet und der Rückstand geglüht. Er wog 0,392 Grm., entsprechend 31,48 Procent.

Die andere Portion wurde zu einer controlirenden Bestimmung des Quecksilber- und des Kupferchlorids angewandt, sowohl weil das Wasser und das erste dieser Chloride in der oben beschriebenen, durch Wärme bewerkstelligten Analyse könnten nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschieden und ihrer Menge nach bestimmt worden seyn, als auch weil der Wassergehalt beim Anschiefen in Gegenwart eines anderen in Ueberschuß vorhandenen Salzes (des Kupferchlorids) möglicherweise verschieden seyn könnte.

Die genannten Chloride wurden ihrer Menge nach durch eine neue analytische Methode bestimmt, welche ich durch besondere vergleichende Versuche als ganz zweckmäßig zur Trennung der genannten Metalle gefunden hatte, und die kürzlich in Folgendem bestand ¹⁾.

Das abgewogene Salz, 1,015 Grm. wurde in kochendem Wasser gelöst, und unter Kochen durch ganz wenig in Ueberschuß hinzugesetztes ätzendes Kali gefällt. Die heiße Lösung wurde nun in kleinen Portionen nach und nach mit Ameisensäure versetzt, bis der gelbbraune Niederschlag (Kupferoxyd und Quecksilberoxydhydrat) nach Umschütteln sich unter Aufbrausen in ein weißes Pulver verwandelt hatte, bestehend aus Quecksilberchlorür. Die Auflösung wurde nun auf kurze Zeit bis zum anfangenden Sieden erhitzt, wo sich noch etwas Chlorür ausschied. Auf's Neue durch dasselbe Filtrum filtrirt, enthielt die Lösung alles Kupferoxyd verbunden mit Ameisensäure, während der ganze Quecksilbergehalt, in Chlorür verwandelt, auf dem Filtrum zurückblieb, auf welchem das-

1) Siehe den vorhergehenden Aufsatz. Die kleinen Unterschiede in dem Verfahren, wie es dort und hier angegeben ist, rühren davon her, daß, als diese Analyse angestellt wurde, einzelne Umstände des Verhaltens der in Rede stehenden Körper noch nicht ganz vollständig ausgemittelt waren.

selbe leicht mit heißem Wasser ausgewaschen und in einer Temperatur von 60° C. (ohne daß eine Temperatur von über 100° C. eine weitere Veränderung hervorbrachte) getrocknet wurde; es wog nun 0,500 Grm., entsprechend 0,578 Grm. Quecksilberchlorid oder 56,95 Procent des Salzes. Die Kupferlösung wurde in der Wärme mit ätzendem Kali gefällt, aber da das gefällte Kupferoxyd eine Neigung zum Durchgehen durch das Filtrum zeigte, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand gegläht, darauf warm mit Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und mit Kali gefällt. Abgedunstet zur Trockne, wieder aufgelöst und bis zum Schmelzen des Salpeters erbitzt, gab dieselbe Kupferoxyd, welches sich leicht auswaschen liefs und 0,056 Grm. betrug, entsprechend 0,0946 Grm. Chlorid, was 9,32 auf 100 Theile macht ¹⁾).

Das Resultat der beiden analytischen Versuche wird also:

	I.	Chlor.	II.	Chlor.	Berechn.
Quecksilberchlorid	57,56	14,91	56,95	14,75	57,03
Kaliumchlorid	31,47	14,94	31,48	14,94	31,14
Kupferchlorid	8,00	4,22	9,32	4,92	9,33
Wasser	3,07		2,25		2,50
					<hr/> 100,00.

Bei Betrachtung des Chlorgehalts der einzelnen Chloride, auch der Menge des Wassers, besonders bei letzterem Resultat, findet man, daß das Salz besteht aus 3 Atomen Quecksilberchlorid, 3 Atomen Kaliumchlorid, 1 Atome Kupferchlorid und 2 Atomen Wasser. Da der Chlorgehalt der beiden ersten Chloride gleich ist, kann man es als ausgemacht ansehen, daß diese näher verbunden sind, und folglich einen integrierenden Theil des Dop-

1) Richtiger wäre es wohl gewesen, die Ameisensäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure auszutreiben, und das Sulphat mit Kali zu bestimmen.

pelsalzes ausmachen. Was dagegen das Kupferchlorid und das Wasser betrifft, so kann man annehmen, daß entweder jedes von ihnen für sich in das Salz eingeht, oder auch, was wahrscheinlicher ist, beide vereint zu einem Kupferchlorid-Hydrat, welches dann den andern Bestandtheil ausmachte. Im letzteren Fall würde die Zusammensetzung ausgedrückt durch:

Wiewohl die angeführte Formel begreiflichermafsen die Zusammensetzung des Salzes darstellt, so dürfte es doch nothwendig seyn, besonders für ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, eine einfachere Bezeichnungsweise für die Chloride anzuwenden. Aus diesem Grunde mag es mir erlaubt seyn, in Gemäfsheit der von Berzelius für die Sauerstoffsalze und Schwefelsalze eingeführten Bezeichnungsweise vorzuschlagen, die Chloratome durch den Buchstaben *c* über dem chemischen Zeichen für den elektro-positiven Körper auszudrücken, so z. B. Kaliumchlorid durch $\overset{c}{\text{K}}$, Quecksilberchlorid durch $\overset{c}{\text{Hg}}$. Hienach würde die Formel für das beschriebene Salz:

Vielleicht wird die Zusammensetzung dieses Salzes, nach dieser Formel dargestellt, etwas eigen in ihrer Art erscheinen. Indefs mangelt es nicht an Beispielen ganz analoger Verbindungen unter den bis jetzt bekannten Körpern von der Klasse der Sauerstoffsalze. So z. B. findet man unter den künstlich dargestellten Verbindungen, daß das von Wöhler beschriebene Salz von salpetersaurem Silberoxyd mit Cyanquecksilber und Wasser eine ganz analoge Zusammensetzung hat; und unter den Producten des Mineralreichs scheinen mir der Topas und das sogenannte vanadinsaure Bleioxyd von Zimapan in Mexico in jeder Hinsicht ähnliche Zusammensetzungen zu seyn. Beide bestehen nämlich aus einem Sauerstoffsalz, verbunden mit einer Verbindung eines davon verschiedenen bi-

nären Körper (Chlorid oder Fluorid) und einem Oxyd; das oben beschriebene Salz dagegen ist gebildet aus einem Chlorsalz, vereinigt mit einer Verbindung von einem davon abgeschiedenen binären Körper (Wasser) und einem Chlorid. Bemerkenswerth ist es auch, daß das genannte Salz und der Topas in ihrer Krystallform sehr viele Aehnlichkeit und Analogie zeigen, außerdem, daß sie beide zum prismatischen Krystallsystem gehören.

IX. *Ueber das Verhalten des Kohlenoxyds zu Kalium; von Justus Liebig.*

In meiner Abhandlung über die Constitution des Aethers (diese Annalen, Bd. XXXI S. 329) habe ich bei Gelegenheit der Zersetzung des Oxaläthers mit Ammoniak die Meinung ausgesprochen, daß man das Kohlenoxyd als ein Radikal betrachten könne, von welchem Kohlensäure und Oxalsäure die Oxydationsstufen, das Phosgen die Chlorverbindung sey.

Der Verfolg dieser Idee hat mich zu den sonderbarsten und merkwürdigsten Resultaten geführt, die zu beweisen scheinen, daß diese Aehnlichkeit sich nicht allein auf diese Verbindungen beschränkt.

Wenn man trocknes und kohlenäurefreies Kohlenoxyd über Kalium leitet, welches in einer weiten Glasröhre im Fluß erhalten wird, so verbinden sich beide mit einander, ohne Feuererscheinung; das Kalium wird im Anfange der Verbindung auf seiner Oberfläche grün, es breitet sich auf der ganzen Oberfläche der Röhre nach allen Richtungen hin aus, verliert seinen Metallglanz vollständig und wird zu einer schwarzen Masse, die sich leicht ablösen läßt. Wenn man diese Verbindung noch etwas warm an die Luft bringt, so entzündet sie sich mit einem Knall; mit Wasser zusammengebracht, löst sie sich darin