

der fetten Oele herleiten könne. Ist nämlich eine Oelkugel in einem alkoholischen Gemisch zur Schwebelage gebracht, so bedarf es nur der geringsten Veränderung in der Dichtigkeit des Oels oder des umgebenden Gemisches, um die Kugel steigen oder sinken zu lassen. Legt man z. B. die Hände von außen an die Flasche, welche das ganze System enthält, so sieht man, nach wenigen Secunden, die Kugel anfangen zu sinken, was herrührt von der fast unmerklichen Dichtigkeitsverringernng, welche das umgebende Gemisch durch diese schwache Temperatur-Erhöhung erfahren hat. Hienach steht zu glauben, daß der Zusatz einer sehr geringen Menge eines fremden Oels von anderer Dichtigkeit wird hinreichen müssen, das zu prüfende Oel in derselben Flüssigkeit, in welcher es im Zustande der Reinheit und bei einer bestimmten Temperatur schweben blieb, aus dem Gleichgewicht zu bringen. Der Gegenstand erfordert übrigens eine directe Prüfung, die vorzunehmen der Verf. Willens ist.

XVII. *Untersuchung über die Metallsäuren;*
von E. Frémy.

(*Compt. rend. T. XIV p. 442.*)

Bei einer allgemeinen Untersuchung der Metallsäuren habe ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff aufgefunden, und neue, durch ihre schönen Krystallformen merkwürdige Salze erhalten. Man kann die Metallsäuren in zwei Klassen theilen. In die erste gehören die, welche aus unmittelbarer Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entspringen, und sich in der Kälte in Alkalien lösen; in die zweite aber diejenigen, welche sich bilden, wenn ein Metalloxyd dem gleichzeitigen Einfluß eines Alkalis und eines oxydirbaren Körpers ausgesetzt wird.

Die durch diese beiden Verfahren hervorgebrachten Metallsäuren zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind im Allgemeinen stabil, und bilden mit Basen wohl bestimmte und kry- stallisirbare Salze; die anderen dagegen sind leicht zer- setzbar und verlieren ihren Sauerstoff unter schwachen Einflüssen.

Um ein Beispiel von Säuren der ersten Klasse zu geben, wähle ich die höchste Oxydationsstufe des Zinns, welche den Namen *Zinnsäure* bekommen hat. Und, um die Säure zweiter Klasse zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung des Eisens mit Sauerstoff, welche ich *Eisensäure* nenne, studirt. Indem ich hier die Säuren zweier wichtigen Metalle als Beispiel nehme, wollte ich das Daseyn ähnlicher Verbindungen bei weniger be- kannten Metallen andeuten.

Ich beginne mit der Eisensäure. Die von mir zur Darstellung der eisensauren Salze angewandten Metho- den habe ich in meiner Abhandlung auseinandergesetzt. Ich zeige, dafs man die Verbindungen der Eisensäure mit Basen sowohl auf nassem als auf trockenem Wege erhalten kann. Die Methoden des trocknen Weges kom- men sämmtlich darauf zurück, dafs man Kaliumhyper- oxyd mit Eisenoxyd glüht, in einem Gefäfs, das keine Einwirkung auf das eisensaure Salz ausübt. Das leichteste Verfahren zur Darstellung des eisensauren Kalis auf trockenem Wege besteht darin, dafs man auf Eisen- feilicht, das zuvor geglüht worden, gepulverten und ge- trockneten Salpeter schüttet, auf 5 Grm. des ersten 10 Grm. des letzteren. Man erhält eine röthliche Masse, die grofse Mengen von eisensaurem Kali enthält. Auf nassem Wege bereitete ich eisensaures Kali durch Be- nutzung der schönen Versuche des Hrn. Berthier über die Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde; ich liefs nämlich in eine sehr concentrirte Lösung von Kali, die Eisenoxydhydrat schwebend enthielt, Chlorgas streichen. Bei dieser Gelegenheit verbreite ich mich detaillirt über

die Wirkung, die das Chlor auf sehr concentrirte Kalilösung ausübt. Ich zeige, daß sich in diesem Falle kein Chlorat und Chlorid von Kalium bildet, wie man gemeiniglich glaubt, sondern eine eigenthümliche Verbindung welche ich *Chlorkali* (*potasse chlorée*) nenne, und welche die Eigenschaft besitzt, bei geringer Temperatur zu zerfallen, in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali. Es ist dieser Körper, welcher, bei Einwirkung auf Eisenoxydhydrat, dasselbe in eisensaures Kali umwandelt. Ich verweise in meiner Abhandlung auf den Vortheil, den man, zur Darstellung neuer Verbindungen von Metallsäuren mit Basen, aus dem Chlorkali ziehen kann. Ich nenne einige Anwendungen und zeige z. B. daß das Kupferoxyd sich unter Einfluß des Chlorkalis in eine Verbindung von Kali mit einer neuen Metallsäure, *Kupfersäure*, umwandelt.

Uebrigens war es nicht mein Zweck, die Einwirkung des Chlors auf die Alkalien speciell zu untersuchen; das kommt mit Recht den Chemikern zu, die in neuerer Zeit Abhandlungen über diesen so interessanten Gegenstand veröffentlicht haben.

Hierauf gehe ich zu den Eigenschaften der eisensauren Salze über; ich zeige, daß Wärme, Gegenwart von organischen Substanzen, fein zertheilten Körpern, diese Salze zersetzen kann, und daß diese Reactionen analog sind denen, die das oxydirte Wasser unter gleichen Umständen darbietet. Ich weise nach, daß die Eisensäure die Zusammensetzung FeO_3 besitzt, sie also neben die Chrom-, Mangan- Schwefelsäure u. s. w. zu stellen ist. Ich zeige durch Analysen, daß die auf nassem und auf trockenem Wege dargestellten eisensauren Salze genau gleiche Zusammensetzung haben, daß aber die letzteren häufig gemengt sind mit salpetrigsauren Salzen, die im Moment der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Menge Sauerstoff aufnehmen und in salpetersäure übergehen.

Endlich führe ich alle Versuche an, die ich gemacht,

um eine sauerstoffreichere Säure als die Eisensäure, oder ein dem Manganhypoxyd und Doppelschwefeleisen entsprechendes Oxyd darzustellen. Ich spreche dann von der Einwirkung des Bariumbioxyds auf das Eisensesquioxyd, und zeige, daß sich in diesem Falle eine Verbindung von Eisen und Sauerstoff zu bilden scheint, die zwischen dem Eisensesquioxyd und der Eisensäure zu liegen scheint.

Das sind die verschiedenen Aufgaben, die ich im ersten Theil meiner Abhandlung behandelt habe. Der zweite Theil ist der Untersuchung der *Zinnsäure gewidmet*.

Ich beginne damit, an die verschiedenen über diese Säure veröffentlichten Arbeiten zu erinnern, und verweile vor allem bei den so merkwürdigen Versuchen von Berzelius, so wie bei den so richtigen Bemerkungen von Gay-Lussac. Ich spreche auch von einer Notiz, die Graham in das Liebig'sche Journal eingerückt hat, um die von Berzelius beschriebenen Abänderungen der Zinnsäure zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über die Zinnsäure machte, bezweckten, die wahre Rolle auszumitteln, welche diese Säure in den Verbindungen spielt. Die Meinung der Chemiker ist in dieser Beziehung noch getheilt. Muß man nämlich die Zinnsäure als eine Säure oder als eine Base betrachten, oder kann sie abwechselnd die Rolle der einen oder andern spielen? Diese Fragen waren es, welche ich zu beantworten suchte.

Alle Proben, denen ich die Zinnsäure unterwarf, haben mir bewiesen, daß sie in keinem Fall als eine Base betrachtet werden kann. Zieht man sie z. B. aus dem Zinnchlorid, indem man dieses durch ein unlösliches Carbonat zersetzt, so fällt eine Säure nieder, die alle Eigenschaften einer Säure wohl ausgeprägt enthält, und in diesem Zustand selbst Lackmuspapier röthet. Zinnchlorid, mit kohlenisaurem Kali behandelt, läßt keine Zinn-

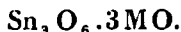
säure fallen, sondern zinnsaures Kali, welches unter diesem Umstande unlöslich wird. Als ich hierauf die Verbindungen der Zinnsäure mit Säuren untersuchte, fand ich, daß diese Verbindungen nicht als Zinnhyperoxydsalze betrachtet werden dürfen, sondern als Verbindungen von Zinnsäure mit Säuren. Bekanntlich hat die Chemie viele Verbindungen von Säuren zu Doppelsäuren aufzuweisen. Endlich erinnere ich an die so schlagenden Versuche von Chevreul. Derselbe hat gezeigt, daß Zinnsäure, mit dem Farbstoff des Campechesalz zusammengebracht, sich wie eine Säure verhält, während die eigentlichen Metalloxyde, und selbst das Zinnoxydul, als Basen reagiren. Die höchste Oxydationsstufe des Zinns muß also immer als Säure betrachtet werden.

Nach Untersuchung dieses ersten Punktes in der Geschichte der Zinnsäure, schreite ich zum Studium der Eigenschaften dieser Säure. Die ersten Versuche, welche ich beschreibe, dienen zur Einsicht in die Ursache der Abänderungen, welche diese Säure darbietet. Diese auf andere Metallsäuren anwendbare Aufgabe zu lösen, war wichtig, wegen ihrer Allgemeinheit und der Arbeiten von Berzelius, zu denen sie Anlaß gegeben hat.

Da meine Versuche beweisen, daß die beiden Abänderungen der Zinnsäure besondere Säuren darstellen, so habe ich denselben besondere Namen gegeben. Ich lasse der Säure, die sich durch Salpetersäure bildet, den Namen *Zinnsäure*, und nenne die, welche man aus dem Zinnchlorid erhält, *Metazinnsäure*.

Durch Bestimmung des Wassergehalts dieser beiden Säuren im isolirten Zustande, fand ich, daß die Metazinnsäure wasserhaltiger ist als die Zinnsäure. Da diese beiden Säuren nur durch gewisse Proportionen Wasser verschieden sind, so begreift man, daß eine gelinde Austrocknung die Metazinnsäure in Zinnsäure umwandeln könne. Indem ich auf diese Säuren die sinnreichen Ideen von Graham über die Phosphorsäure anwandte, mußte

ich glauben, daß die Stannate nur durch ihr Verhältniß an Base von den Metastannaten abweichen. Und dieß hat auch die Analyse bewiesen; denn wenn man die neutralen Stannate durch die Formel $\text{Sn}_3\text{O}_6 \cdot \text{MO}$ bezeichnet, haben die Metastannate die Zusammensetzung



Mithin muß nach dieser Hypothese, die ich ausführlich in meiner Abhandlung erörtere, die Zinnsäure als eine monobasische und die Metazinnsäure als eine tribasische Säure angesehen werden. Die Beziehung, die zwischen der Zusammensetzung der zinnsauren Salze und der der metazinnsauren stattfindet, erklärt eine sonderbare, von mir beobachtete Thatsache, nämlich daß die zinnsauren Salze, durch Erhitzung mit einem Ueberschuß von Alkali, sogleich in metazinnsäure verwandelt werden. Man erhält die zinnsauren, indem man Zinnsäure, bereitet durch Glühen (*rougir*) von Salpetersäure mit Zinn, kalt in Alkalien löst. Die metazinnsauren Salze lassen sich auf zwei verschiedene Weisen bilden: 1) durch Auflösung der Metazinnsäure, die aus Zinnchlorid mittelst eines unlöslichen Carbonats gewonnen ist, in Alkalien und 2) durch Glühen der Zinnsäure mit einem Ueberschuß an Alkali in einem Silbertiegel. Metazinnsaures Kali und Natron krystallisiren leicht. Diese Verbindungen geben den best ausgeprägten Salzen in nichts nach, und stellen vielleicht die schönst krystallisirten unter den Zinnsalzen dar.

Das Studium der Zinnsäure hat mich eine Oxydationsstufe des Zinns entdecken lassen, die zwischen dem Oxydul und der Säure liegt, und nicht mit dem neuerlich von Fuchs entdeckten Sesquioxyd zu verwechseln ist. Diese Verbindung erhält man, wenn Zinnsäure kalt mit Zinnchlorür behandelt wird. Die Säure nimmt sogleich eine schön orangengelbe Farbe an, und es bleibt reine Chlorwasserstoffsäure gelöst. Dieser Körper, dessen Eigenschaften ich in meiner Abhandlung angebe, muß als ein zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden; es ent-

spricht dem molybdänsauren Molybdänoxyd (dem blauen Molybdänoxyd), wolframsauren Wolframoxyd, chromsauren Chromoxyd, u. s. w. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Zinnsäure durch Zinnchlorid gelb färbt, kann in manchen Fällen als ein Kennzeichen dieser Säure betrachtet werden.

Endlich habe ich die Zersetzung der zinnsauren Salze bei Erwärmung untersucht, und bin, bei Ausdehnung dieser Versuche auf andere Metallsalze, zu dem allgemeinen Schlufs gekommen, dafs gewisse Oxydationsstufen der Metalle nur als Hydrate Säuren sind, und dafs dann das Wasser nicht, wie bei andern Säuren, durch Basen ausgetrieben wird, sondern als Bestandtheil in die Salze eingeht. Entwässert man die Säure, während sie in der Verbindung ist, durch Erwärmung, so verliert sie die Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, und fällt im wasserfreien Zustande nieder.

XVIII. *Ueber die Form und optischen Constanten des Anhydrits;*
von Prof. W. H. Miller in Cambridge.

Die folgenden Werthe der Winkel zwischen den Normalen der Flächen des Anhydrits ergaben sich durch Messungen an blofs einem Krystall, dem einzigen, den ich mir verschaffen konnte, der alle Formen, mit Ausnahme derer der Spaltung, zeigte. Die Flächen waren ausnehmend matt, und daher konnte als Signal, beim Messen mit dem Reflexionsgoniometer, nur das von einem Planspiegel durch eine kleine Oeffnung geworfene Sonnenlicht benutzt werden. Die solchergestalt erhaltenen Resultate können nicht sehr genau seyn; doch kommen sie der Wahrheit sicher weit näher als die von Häuy gegebene.