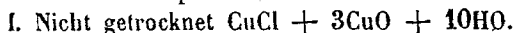
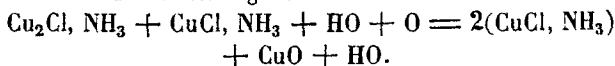


Diese Resultate entsprechen den Formeln:



Auf die Formeln der nicht getrockneten Verbindung ist nach meinem Dafürhalten kein Werth zu legen, da man nach kürzerem oder längerem Trocknen verschiedene Mengen Wasser finden wird; doch ist das Verhältniss von $\text{CuCl} : \text{CuO} = 1 : 3$ constant. Nach den Analysen von Proust hat man dem Körper allgemein die Formel $\text{CuCl}, 3\text{CuO} + 4\text{HO}$ gegeben.

Die Bildung des hellblauen Pulvers, aus welchem das Grün durch Auswaschen entsteht, aus den blauen Krystallen lässt sich einfach durch die Gleichung ausdrücken:



Die Zersetzung dieses Pulvers durch Waschen mit Wasser in Braunschweiger Grün lässt sich schwerlich durch eine einfache Gleichung bezeichnen.

XLIV.

Ueber das Didym und seine wichtigsten Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de chim. et de phys.* 3. Ser. XXXVIII, 148.)

Seit der 1841 von Mosander gemachten Entdeckung des Didyms im Cerit ist keine wichtige Arbeit über die Verbindungen dieses Metalls erschienen, und unsre Kenntnisse von demselben beschränken sich fast nur auf die sehr kurzen Angaben, welche der Entdecker selbst gegeben hat. H. Watts*) veröffentlichte

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London*, II. 140.

1849 eine Notiz über die Trennung des Cers, Didyms und Lanthans; aber er giebt nur beiläufig die Eigenschaften einiger Didymverbindungen und insbesondere des Oxyds an. In einer zu derselben Zeit veröffentlichten Abhandlung*) über die Atomgewichte dieser Metalle beschäftigte ich mich auch mit ihrer Trennung und ich beschrieb die Krystallform des schwefelsauren Didyms. Die meisten der übrigen Verbindungen wurden jedoch nicht beschrieben.

Ich glaubte, dass es von Interesse sei, auch diese zu untersuchen und besonders vergleichungsweise die entsprechenden Verbindungen des Lanthans, welche wohl besser, aber bei weitem noch nicht hinreichend bekannt sind. Vielleicht ist es möglich, eine Methode aufzufinden, mittelst welcher sich diese beiden Metalloxyde besser trennen lassen, als nach der bis jetzt bekannten, die keine quantitative Scheidung gestattet. Ich habe immer zuerst die Didymverbindungen untersucht, über welche positive Kenntnisse vollständig fehlen und ich hoffe später auch auf die entsprechenden Verbindungen des Lanthans, über welche noch Ungewissheit herrscht, zurückzukommen.

Dieser erste Theil meiner Arbeit umfasst nur einige der wichtigsten Verbindungen. Obwohl ich für diese Untersuchungen neue Mengen der im Cerit enthaltenen Oxyde darstellen musste, so habe ich doch dem, was ich in meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand gesagt habe, nichts Wichtiges hinzuzufügen. Ich habe es nur für vortheilhafter gefunden, vor der Trennung des schwefelsauren Lanthans und Didyms durch Krystallisation, eine erste, allerdings sehr unvollkommene Scheidung ihrer Oxyde vorzunehmen, indem man sie in einem ziemlich grossen Ueberschuss von Salpetersäure auflöst und in dieser sauren Lösung durch Oxalsäure mehrere successive Niederschläge erzeugt. Die ersten Fällungen sind viel mehr ins Rosenrothe gefärbt und reicher an Didym, als die letztern, und die Trennung der schwefelsauren Salze erfolgt viel rascher, wenn eins der Oxyde im Verhältniss zum andern schon in grossem Ueberschuss vorhanden ist.

*) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Ser. XXVIII, 209. *Dies. Journ.* XLVIII, 406.

Zunächst muss ich die Bestimmung des Atomgewichts des Didyms zurückkommen und an das Verfahren erinnern, durch welches ich es feststellen zu können glaubte, nämlich durch Analyse des schwefelsauren Didyms. Ein bestimmtes Gewicht des gut getrockneten Salzes wurde mit der Lösung eines bekannten Gewichts Chlorbaryum versetzt, das sehr wenig mehr betrug, als das zur genauen Zersetzung erforderliche. Der gefällte schwefelsaure Baryt wurde gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Lösung und die Waschwässer wurden concentrirt und dann durch Schwefelsäure die geringe Menge überschüssigen Baryts gefällt. Aus diesem zweiten sehr kleinen und leicht auszuwaschenden Niederschlage liess sich das Gewicht des überschüssigen Chlorbaryums und demzufolge auch des zur genauen Zersetzung des schwefelsauren Didyms angewendeten berechnen. Ich glaubte auf diese Weise den Fehler zu vermeiden oder zu vermindern, welcher dadurch entsteht, dass der erste Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, selbst nach langem Auswaschen, immer Didymoxyd zurückhält.

Seit dieser Zeit angestellte Versuche, dieselbe Methode zur Aequivalentbestimmung anderer Oxyde anzuwenden, führten mich zu so unannehmbaren Resultaten, dass ich mich von der Ungenauigkeit dieser Methode überzeugen musste; die Ursache liegt darin, dass der schwefelsaure Baryt, welcher durch die Fällung eines schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum erhalten wird, *selbst bei Ueberschuss des letztern*, eine sehr merkliche Menge des löslichen Sulfats mit fortreisst und trotz des Auswaschens zurückhält.

Ich habe früher die Gegenwart des Didymoxyds in diesem Niederschlage nachgewiesen und erwähnt, dass das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts immer höher war, als das aus dem angewendeten Chlorbaryum berechnete; aber ich dachte nicht, dass es schwefelsaures Didym sein könnte, welches dieses Salz nach dem Kochen der mit überschüssigem Chlorbaryum gemengten Lösung enthielt. Ich konnte dies nachweisen, indem ich den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen lange mit Salpetersäure kochte.

Durch die von mir befolgte Methode erhielt ich wohl genau das Gewicht des angewendeten Chlorbaryums, aber nicht des schwefelsauren Didyms, denn von dem Gewicht des letztern

Salzes hätte die Menge abgerechnet werden müssen, welche vom schwefelsauren Baryt zurückgehalten wurde. Man könnte streng genommen in die Berechnung der Resultate eine Correction einführen, welche den Fehler eliminirt, wenn man annimmt, dass der Ueberschuss des schwefelsauren Baryts, verglichen mit dem Gewicht des angewendeten Chlorbaryums, genau das Gewicht des zurückgehaltenen schwefelsauren Didyms repräsentirt. Obwohl nun auch diese Correction nicht absolut genau ist, so versuchte ich doch, sie auf die in meiner ersten Abhandlung mitgetheilten vier Versuche anzuwenden, und es ist zu bemerken, dass die Resultate dieser Versuche viel besser mit einander stimmen, als es anfangs schien. Ich finde für das Aequivalent des schwefelsauren Didyms*):

Frühere Resultate.	Verbesserte Resultate.
1210,4	1197,4
1206,9	1201,5
1218,7	1201,5
1219,9	1197,0
Mittel 1214,0	1199,4

Ich musste diese Bestimmungen durch andere Methoden zu controliren suchen.

Das schwefelsaure Didymoxyd konnte auch dazu dienen, indem man nicht die Schwefelsäure, sondern das Didymoxyd bestimmt. Die Bestimmung kann mit ziemlich grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man das Oxyd mit oxalsaurem Ammoniak fällt. Das oxalsaure Didymoxyd ist in einer neutralen Flüssigkeit vollkommen unlöslich, lässt sich leicht auswaschen und hält keine Schwefelsäure zurück. Um es in Didymoxyd zu verwandeln, genügt es, dasselbe nach dem Rösten hinreichend stark zu glühen, um das Superoxyd zu zersetzen, welches sich in höherer Temperatur immer bildet. Man kann dies mittelst einer sehr starken Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erreichen; sicherer ist es aber, noch in einem Glühofen zu erhitzen. Uebrigens erkennt man, dass hinreichend hohe Tem-

*) Der nämliche Fehler trifft auch meine Aequivalentbestimmungen des Cers und Lanthans, welche aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch sind. Einige Versuche haben mir bewiesen, dass sie reducirt werden müssen und dass sie sich wahrscheinlich der Zahl 575 nähern, welche vor der Entdeckung Mosander's als Aequivalent des Cers galt.

peratur angewandt wurde, wenn das Didymoxyd vollkommen weiss ist.

Diese Methode lieferte folgende Resultate:

Sulfat.	Oxyd.	p. C.	Aequivalent des Oxyds.
2,207	1,285 =	58,22	696,8
3,094	1,802 =	58,24	697,4
3,071	1,790 =	58,29	698,7
3,418	1,993 =	58,31	699,3
2,402	1,400 =	58,29	698,6
Mittel =			58,27
			698,2

Das Aequivalent suchte ich ferner durch Analyse des Chlor-didyms zu bestimmen; dieses für einige Metalle so bequeme Verfahren bietet hier eine Schwierigkeit dar, welche seine Genauigkeit ein wenig vermindert. Ich habe kein wasserfreies Chlorür darstellen können, das sich ohne Rückstand in Wasser gelöst hätte. Eine neutrale Lösung verliert durch Verdampfen bis zur Trockne einen sehr grossen Theil Salzsäure; das trockne Chlorür lässt beim Auflösen in Wasser einen reichlichen, krystallinischen, weissen Rückstand, welcher ein Oxychlorür zu sein scheint. Man kann diesen Rückstand allerdings auf einem Filter sammeln, um das Gewicht des analysirten Chlorürs daraus abzuleiten; aber es ist zweifelhaft, ob man so ein vollkommen genaues Resultat erhält. Nach dem Austrocknen bei 100° enthält dieser Rückstand noch Wasser, welches in dieser Verbindung während der Schmelzung des Chlorürs nicht existirte und es ist möglich, dass sie beim Erhitzen eine theilweise Zersetzung erleidet. Man kann allerdings die Menge des Oxychlorürs sehr vermindern, indem man das Chlorür entweder in einem Strom Chlorwasserstoffgas trocknet und schmilzt, oder es mit reinem Salmiak gemengt im Platintiegel schmilzt. Trotz dieser Vorichtsmaassregeln erhielt ich beim Lösen in Wasser immer einen sehr merklichen Rückstand von Oxychlorür.

Zufolge dieses Umstandes habe ich das Gewicht des analysirten Chlorürs nicht in die Berechnung des Aequivalents aufgenommen. Indem ich das Chlor mit salpetersaurem Silber, das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann das Didymoxyd mit oxalsaurem Ammoniak fällte, ergab mir die Vergleichung der Gewichte des Chlorsilbers und Didymoxyds das Aequivalent des letztern. Ich erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Gewicht des geschmolz. Chlordidym	6,023	2,946	3,538
Unlöslicher Rückstand geglüht	0,139	0,030	0,151
	I.	II.	III.
Analysirtes Chlorür	5,884	2,916	3,387
Chlorsilber	10,058	5,029	5,844
Didymoxyd	3,946	1,960	2,276
Aequivalent des Didymoxyds	703,5	698,9	698,3

Das Mittel dieser Zahlen würde 700,2 sein; es stimmt ziemlich gut mit der, welche die Analysen des schwefelsauren Salzes ergaben. Daher nahm ich die Zahl 700, welche sehr nahe das Aequivalent des Didymoxyds ausdrückt; die Zahl 600 wäre demnach das Aequivalent des Didym.

Berechnet man nach dieser Zahl das Gewicht des Didym, so findet man für die Resultate der im Vorstehenden angegebenen Analysen in 100 Chlorür:

	Ber.		Gef.		
Chlor	443,2	42,48	42,25	42,62	42,63
Didym	600,0	57,52	57,48	57,61	57,59
	1043,2	100,00	99,73	100,23	100,22

Ich gehe jetzt auf die Eigenschaften des Didym und einige seiner Verbindungen über.

Didym.

Ich stellte dieses Metall dar durch Erhitzen von Kalium mit überschüssigem Didymchlorür in einer an dem einen Ende verschlossenen Porzellanröhre; das Didymchlorür wurde vorher mit Salmiak geschmolzen.

Die Substanz war mehr schlackenartig als geschmolzen, ob- schon hinreichend starke Hitze angewendet worden war; durch kaltes Wasser wurden daraus Chlorkalium und Chlordidym auf- gelöst; es blieb eine pulvrige, grauliche Substanz zurück, von welcher aus sich fortwährend Wasserstoffblasen entwickelten. Es war leicht, darin ein Gemenge eines grauen metallischen und eines krystallinischen graulich-weissen Pulvers, wahrscheinlich Oxychlorür, zu erkennen. Letzteres liess sich durch Schlämmen nicht beseitigen, so dass eine Reinigung und eine Bestimmung des spec. Gew. des Metallpulvers nicht möglich war. Wurde es in die Flamme einer Spirituslampe geworfen, so erzeugte jedes

Metalltheilchen einen lebhaften Funken, denen ähnlich, welche die Verbrennung des Eisens in Sauerstoff begleiten.

In einem dieser Versuche fand ich mitten in dieser pulvrigen Masse zwei kleine Metallkörner, welche wahrscheinlich im Augenblicke der Reaction des Kaliums auf Chlordidym geschmolzen waren; sie zeigten eisengraue Farbe, mit ziemlich lebhaftem Glanz auf den Bruchflächen, den sie aber bald verloren; unter dem Hammer platteten sie sich etwas ab, zerfielen hierauf aber in Stücke. Eins dieser Stücke, auf Kohle vor dem Löthrobre erhitzt, zeigte keine Schmelzung; nach einiger Zeit war es in eine zerreibliche Oxydmasse verwandelt, ohne dass es ein besonderes Phänomen der Verbrennung zeigte. An der Luft schienen sich diese Stücke in der Kälte nicht merklich zu verändern; dennoch waren sie am folgenden Tage in eine flockige Oxydmasse verwandelt, vielleicht durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs.

Aus diesem scheint hervorzugehen, dass das Didym im pulverförmigen Zustande kaltes Wasser zersetzen kann, nicht aber im geschmolzenen. In jedem Falle bewirkt der Zusatz einer Säure eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff.

Didymoxyd.

Es scheint nur ein einziges Oxyd zu geben, welches die Rolle einer Basis spielt, denn das Hyperoxyd, von dem später die Rede sein wird, löst sich in den Säuren nur unter Sauerstoffverlust.

Man erhält dieses Oxyd leicht durch Glühen des salpetersauren, oxalsauren, kohlensauren Salzes oder des durch kausische Alkalien gefällten Hydrats. Es ist nur dann braun, wenn es noch Hyperoxyd enthält. Durch starkes Glühen wird es ganz weiss. Der Wasserstoff ist in der Rothglühhitze ohne Einwirkung auf dasselbe und verändert seine weisse Farbe gar nicht. Sobald es einmal in Oxyd verwandelt worden ist, oxydirt es sich nicht höher und bräunt sich nicht bei gelindem Glühen an der Luft oder beim Schmelzen mit Salpeter; setzt man aber Salpetersäure hinzu und glüht es dann gelind, so nimmt es eine dunkelbraune Farbe an, welche bei stärkerem Glühen wieder verschwindet.

Es ist eine sehr starke Base, obwohl es in dieser Beziehung noch unter dem Lanthanoxyd steht; selbst nach sehr starkem Glühen löst es sich mit bedeutender Temperaturerhöhung und ohne Gasentwicklung in den verdünntesten Säuren leicht auf. Es löst sich eben so in den Salmiaksalzen beim Sieden unter Entwicklung von Ammoniak. Es zieht an der Luft sehr begierig Kohlensäure an. Wasser verwandelt es bei Anwendung von Wärme allmählich in Hydrat; die vollständige Umwandlung erfolgt indessen nur nach zwei bis drei Tagen.

Das Didymoxydhydrat, aus der Lösung des Chlorürs durch Ammoniak oder Kali gefällt, ist gelatinös und der Thonerde ähnlich, aber mit sehr blass-rosenrother Färbung. Es ist fast unmöglich, dasselbe durch Auswaschen von anhängendem Chlorür gänzlich zu befreien. Beim Austrocknen zieht es sich sehr zusammen und wird röthlich-grau. Nach dem Trocknen zuerst in der Leere, dann bei 100° verlor es durch Glühen 15 p. C. an Gewicht. Dasselbe ist somit ein Hydrat mit 1 Aeq. Wasser.

DiO	700,0	86,15
HO	112,5	13,85
	<hr/> 812,5	<hr/> 100,00

Während des Trocknens hatte es wahrscheinlich etwas Kohlensäure absorbiert.

Die Didymoxydsalze sind im Allgemeinen rein rosenroth gefärbt, wie das schwefelsaure Salz, oder etwas violett, wie das salpetersaure in concentrirter Lösung. Kaustische Alkalien fällen daraus gelatinöses Hydrat; die kohlensauren und doppelkohlensauren Alkalien fällen kohlensaures Didymoxyd, welches im Ueberschuss dieser Reagentien vollständig unlöslich ist. Schwefelammonium schlägt gleichfalls ein wasserhaltiges Produkt nieder. Kohlensaurer Baryt fällt das Didymoxyd aus seinen Salzen in der Kälte langsam, aber vollständig; eben so oxalsaures Ammoniak in neutraler Lösung; Oxalsäure allein fällt es fast vollständig, wenn die Lösung keinen grossen Ueberschuss an starker Säure enthält. Schwefelsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden in concentrirten Lösungen sofort und in verdünnten nach einiger Zeit Niederschläge von schwefelsauren Doppelsalzen, die röthlich-weiss gefärbt sind, wenig löslich in Wasser, noch weniger in einem Ueberschuss dieser Reagentien, ohne jedoch darin vollkommen unlöslich zu sein; das schwefelsaure Didymoxyd-Natron

ist unter diesen dreien am wenigsten löslich. Phosphorsäure und Arsensäure bilden beim Sieden in Säuren wenig lösliche Niederschläge.

Das Didymoxyd färbt vor dem Löthrohre Borax und Phosphorsalz sehr blass rosenroth, ähnlich wie eine sehr kleine Menge Manganoxyd. Kohlensaures Natron wird nicht gefärbt.

Didymhyperoxyd.

Wenn Didymoxyd nicht sehr stark geglüht worden ist, so zeigt es eine röthlich-braune, mehr oder weniger dunkle Farbe. Es ist dann im Zustande des Hyperoxyds, löst sich in Sauerstoffsäuren nur unter Verlust von Sauerstoff, in Salzsäure unter Chlorentwicklung. Uebrigens löst es sich auch in diesem Zustande in den verdünntesten Säuren, absorbirt an der Luft Kohlensäure und treibt, wie das Oxyd, das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Durch langes Sieden mit Wasser verwandelt es sich in Hydrat, doch ist die Umwandlung nach einigen Stunden kaum wahrnehmbar.

Man kann es erhalten durch Rösten des oxalsauren oder kohlensauren Didymoxyds, es hält aber dann stets Kohlensäure zurück, indem das kohlensaure Salz eine ziemlich starke Hitze zur vollständigen Zersetzung verlangt. Bequemer ist es durch Glühen des salpetersauren Salzes darzustellen.

Die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffs durch Glühen ist kein genaues analytisches Verfahren; es giebt immer eine zu grosse Menge Sauerstoff, entweder weil das Hyperoxyd Kohlensäure absorbirt hatte, oder weil es einige Spuren Salpetersäure zurückhielt, denn das salpetersaure Salz verlangt eine ziemlich starke Hitze zur vollständigen Zersetzung. Ich bestimmte diesen überschüssigen Sauerstoff durch Auflösen des Hyperoxyds in einem Gemenge von schwefliger Säure, Salzsäure und Chlorbaryum und Wägung des schwefelsauren Baryts. Die aus diesem Hyperoxyd von verschiedenen Bereitungen erhaltene Sauerstoffmenge betrug 0,32, 0,49, 0,53, 0,51 p. C.; ein Mal stieg sie bis zu 0,88 p. C., aber in einem nur bei Rothglühhitze geglühten aus salpetersaurem Salz dargestellten Hyperoxyd, das sicher noch Spuren Salpetersäure enthielt, welche die schweflige Säure oxydiren konnten. Es würde unnütz sein, für ein Hyperoxyd eine Formel aufzustellen, in welchem der überschüssige Sauer-

stoff so gering ist, und nur 1 Aeq. auf 28 Aeq. Oxyd repräsentirt. Vielleicht ist es ein Gemenge von Oxyd mit einem Hyperoxyd von bestimmter Zusammensetzung. Ich fand kein Mittel, diesen Gegenstand aufzuklären. Das Hyperoxyd wird von verdünnten Säuren so leicht angegriffen, dass es, wenn es mit kohlensauren Salzen gemengt ist, diese sich zuletzt auflösen.

Schwefel-Didym.

Wenn man Didymoxyd mit kohlensaurem Natron und überschüssigem Schwefel glüht, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt ein graulich-weißer unlöslicher Rückstand, welcher nach dem Trocknen in der Leere durch Glühen im Wasserstoffstrome nichts an Gewicht verliert. Er löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand auf mit schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff, aber langsamer, wie es scheint, als Didymoxyd und scheint durch diese Behandlung keineswegs in zwei Theile getrennt zu werden, welche sich nur successiv lösen würden.

Die Analyse ergab, dass er kein Sulfür, sondern ein Oxy-sulfür war, aus 1 Aeq. Sulfür und 2 Oxyd.

		Ber.	Gef.	
3DiO	1800	81,62	80,58	—
2O	200	9,09	—	—
S	200	9,09	9,39	8,50
	<hr/> 2200			

Da das reine Schwefeldidym sich unter diesen Bedingungen nicht bildete, so versuchte ich die Methode, welche Mosander zur Darstellung des Schwefellanthans anwendete und nach welcher Fremy die Sulfüre der Erdmetalle erhalten hat. Ich leitete Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Wasserstoffstromes über Didymoxyd, das in einer Porzellanröhre bis zum Rothglühen erhitzt war. Diese Methode gelang vollständig.

Das so dargestellte Schwefeldidym war nicht geschmolzen; es war pulverförmig, hell bräunlich-grün. Mit Wasser angefeuchtet entwickelt es einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, ohne dass sich jedoch Blasen von diesem Gase bilden, wenn man es mit Wasser bedeckt. Die Säuren, selbst sehr verdünnte, zersetzen es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Auf Platinblech

erhitzt kommt es zum Glühen wie Zinnoxidul und verwandelt sich in Oxyd, gemengt mit basischem Sulfat.

Die Zusammensetzung dieses Sulfürs geht aus folgenden Versuchen hervor: 2,742 Didymoxyd, mit 0,392 Sauerstoff, bildeten 3,124 Sulfür. Die 0,392 Sauerstoff wurden somit durch 0,774 Schwefel ersetzt. Die Formel



verlangt 0,784.

Chlor-Didym.

Die Lösung des Didymoxyds in Salzsäure ist rein rosa gefärbt. Nach hinreichender Concentration durch Erhitzen scheiden sich aus derselben rosafarbene, bisweilen ziemlich grosse Krystalle von wasserhaltigem Chlorür aus. Diese Krystalle sind zerfliesslich, weshalb die genaue Bestimmung ihrer Form schwierig ist. Sie sind rhombische Prismen von 78° , mit einer um 92° gegen die Prismenflächen geneigten schiefen Basis, und Zuschärfung der stumpfen Winkel der Basis, deren Flächen unter einander einen Winkel von 67° bilden und demnach um $123\frac{1}{2}^\circ$ gegen die Ebene der Basis geneigt sind.

Dieses Chlorür ist in Wasser und Alkohol sehr auflöslich. Seine Lösung kann ohne Entwicklung von Salzsäure nicht bis zur Trockne abgedampft werden; beim Wiederauflösen in Wasser löst sich nur ein Theil des Chlorürs, während ein weisser unlöslicher Rückstand von Oxychlorür bleibt.

Die Analyse des krystallisirten Chlorürs lässt sich approximativ ausführen, indem man das Wasser durch Erhitzen mit Salmiak bestimmt; es bildet sich dann nur eine geringe Menge Oxychlorür.

Die Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silber ist genauer.

4,299 verloren 1,353 = 31,47 p. C.

6,540 „ 2,073 = 31,70 „

5,215 „ 1,677 = 32,16 „

Mittel 31,78.

1,495 Substanz gaben 1,796 Chlorsilber = 0,444 Chlor und 0,702 Didymoxyd, entsprechend 0,602 Didym.

Diese Resultate führen zu der Formel:



		Ber.	Gef.
Di	600,0	40,18	40,25
Cl	443,3	29,68	29,70
4HO	450,0	30,14	31,78
	<u>1493,3</u>	<u>100,00</u>	

Die Analysen des wasserfreien Chlorürs stehen zu Anfange dieser Abhandlung.

Ich versuchte, das unlösliche Oxychlorür zu analysiren, welches sich durch Verdampfung des Chlorürs bis zur Trockne bildet; doch habe ich keine constanten Resultate erhalten. Nach dem Trocknen in der Leere verliert es kein Wasser bei 100°. Beim Glühen verliert es aber 10 bis 11 p. C. an Gewicht. Bei lange anhaltendem Glühen an der Luft scheint kein Chlor zu entweichen; es färbt sich nicht braun. Es wurde in kalter verdünnter Salpetersäure aufgelöst und Chlor und Didymoxyd wurden direct bestimmt. Das Wasser ergab sich aus dem Verlust.

Die Formel



stimmt ziemlich nahe mit den gefundenen Resultaten:

		Ber.	Gef.		
DiCl	1043,3	37,52	35,60	31,48	36,62
2DiO	1400,0	50,35	53,36	55,64	52,09
3HO	337,5	12,13	11,04	12,88	11,29
	<u>2780,8</u>	<u>100,00</u>			

Man sieht, dass die Produkte von verschiedenen Darstellungen nicht genau dieselbe Zusammensetzung zeigen; vielleicht enthalten sie einen Theil des Oxyds als Gemengtheil. Wenn dieses Oxychlorür übrigens lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, so löste es sich in Säuren unter Aufbrausen, woraus hervorgeht, dass es Kohlensäure absorhirt hatte.

Salpetersaures Didymoxyd.

Dies Salz ist ausserordentlich löslich in Wasser. Eine verdünnte Lösung desselben ist rein rosa, durch Concentration nimmt sie einen violetten Reflex an. Eine syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aber zu sehr mit Mutterlauge imprägnirt und zu zerfliesslich ist, als dass sich die Menge des Krystallwassers bestimmen liesse.

Es verliert sein Wasser schwer und wird nur wasserfrei, wenn es über 300° in glühenden Fluss kommt. Erhitzt man

es so mit grosser Vorsicht, so erleidet es noch keine Zersetzung und löst sich vollständig in Wasser auf. Es zeigt dann die Zusammensetzung eines wasserfreien neutralen salpetersauren Salzes.

		Ber.	Gef.
DiO	700	50,91	50,48
NO ₃	675	49,09	—
	<u>1375</u>	<u>100,00</u>	

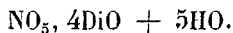
Das wasserfreie Salz löst sich in Alkohol von 96 p. C. eben so gut als in Wasser; man kann selbst viel Aether zu dieser Lösung hinzusetzen, ohne dass sie sich trübt. Dennoch löst es sich in Aether allein nicht.

Stärker, als bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Untersalpetersäure; es wird bald teigartig, bläht sich auf und hinterlässt einen weissen porösen und leichten Rückstand, welcher sich später in braunes Hyperoxyd verwandelt.

Wenn man die Substanz mit Wasser behandelt, sobald es sich zu zersetzen angefangen hat, löst sich neutrales salpetersaures Salz und es bleibt ein röthlich-weisser Rückstand. Dieser enthält Salpetersäure ohne salpetrige Säure, wie man sich durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure leicht überzeugen kann.

Um es zu analysiren, kann man das Didymoxyd durch Glühen bestimmen, und die Salpetersäure, indem man es kalt in verdünnter Schwefelsäure löst und mit kohlenisaurem Baryt zum Kochen erhitzt, bis kein Didymoxyd mehr in Lösung bleibt. Aus dem Baryt in der filtrirten Flüssigkeit lässt sich die Salpetersäure berechnen.

Die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich gut mit der Formel:



		Ber.	Gef.	
4DiO	2800	69,65	68,75	71,20
NO ₅	675,0	16,72	17,69	15,91
5HO	562,5	13,93	—	—
	<u>4037,5</u>	<u>100,00</u>		

Es ist sehr möglich, dass dieses Produkt ein Gemenge eines basischen Salzes mit Didymoxyd oder Didymoxydhydrat ist. Die zwei angeführten Analysen beziehen sich auf zwei Produkte von verschiedener Darstellung, bei 100° getrocknet.

Phosphorsaures Didymoxyd.

Eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure erzeugt in concentrirter Lösung von salpetersaurem Didymoxyd sofort keinen Niederschlag; nach ein bis zwei Stunden entsteht aber ein weisses pulvriges Präcipitat. Zusatz einer grossen Menge Wasser bewirkt diese Fällung sofort; beim Sieden der Lösung bildet er sich schneller. Der grössere Theil des Didymoxyds wird in diese Fällung mit hineingezogen. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren, löst sich aber gut in starken und concentrirten Säuren.

Nach dem Trocknen in der Leere verliert das Salz durch Glühen 7,02 p. C. Wasser. Um die Menge des Didymoxyds und der Phosphorsäure zu bestimmen, schmolz ich das geglühte und sorgfältig gepulverte Phosphat mit kohlsaurem Natron. Die Zersetzung war nicht vollständig. Nach Behandlung des geschmolzenen Produkts mit Wasser wurde das Didymoxyd geglüht und gewogen, dann in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung bei 100° bis zur Trockne verdampft. Durch mehrmaligen Zusatz von Wasser und dann Eintrocknen blieb endlich mit Wasser unlösliches Phosphat zurück, dessen Gewicht entweder von dem analysirten phosphorsauren Salz, oder vom Didymoxyd abgezogen wurde.

1,327 Grm. geglühtes Salz hinterliessen 0,994 Oxyd, wovon ich 0,210 phosphorsaures Salz abzog; 1,117 Grm. Phosphat enthielten somit 0,784 Didymoxyd oder 70,19 p. C.

Daraus geht hervor, dass dies Phosphat ein basisches Salz ist, obschon es aus sehr sauren Flüssigkeiten erhalten worden war.

		Ber.	Gef.
PO ₃	887,5	29,71	—
3DiO	2100,0	70,29	70,19
	<hr/> 2987,5	<hr/> 100,00	

Das in der Leere getrocknete Phosphat enthielt übrigens 2 Aeq. Wasser:

PO ₃ , 3DiO	2987,5	93,90	—
2H ₂ O	225,0	7,00	7,02
	<hr/> 3212,5	<hr/> 100,00	

Dieses Wasser verliert es bei 100° nicht.

Arsensaures Didymoxyd.

Arsensäure fällt die Lösungen der Didymsalze in der Kälte nicht, selbst nach ziemlich langer Zeit. Bringt man die Lösung aber zum Sieden, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag und es bleibt sehr wenig Didymoxyd in Lösung. Das neutrale arsensaure Kali bewirkt in Didymsalzen in der Kälte sofort einen Niederschlag. Das arsensaure Salz hat nach diesen beiden Verfahren dargestellt dieselbe Zusammensetzung. Nur, wenn es im Sieden gefällt wird, ist es pulvrig und verändert sich nicht beim Austrocknen. Kalt gefällt ist es etwas gelatinös und nach dem Trocknen etwas durchscheinend und von rosenrother Farbe. In verdünnten Säuren ist es wenig auflöslich.

Nach dem Trocknen in der Leere verliert es bei 100° kein Wasser; sondern nur beim Glühen; man kann aber die Menge desselben auf diese Weise nicht genau bestimmen. Nachdem das Wasser verjagt ist, zersetzt sich das Salz nach und nach durch Rösten und verliert fortwährend an Gewicht. Zur genauen Bestimmung des Wassers genügt es, das Salz mit einem bekannten Gewicht Bleioxyd zu glühen. Uebrigens hat die Analyse keine Schwierigkeit. Das trockne arsensaure Salz wird in Salzsäure gelöst; hierauf kocht man es mit schwefligsaurem Ammoniak zur Umwandlung der Arsensäure in arsenige Säure und fällt das Arsen durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Ich habe nur das Didymoxyd und das Wasser bestimmt. Um sicher zu sein, dass das Oxyd kein Arsenik zurückhielt, löste ich es nach der Wägung wieder in Salzsäure auf und leitete von Neuem Schwefelwasserstoff hinein.

Die Resultate dieser Analysen führen zu der etwas anormalen Formel: $2\text{AsO}_5, 5\text{DiO}, 2\text{HO}$.

Ich habe sie mit Produkten wiederholt, die auf sehr verschiedene Art dargestellt waren, mit neutralen, mit sehr sauren Lösungen, und immer erhielt ich dieselben Zahlen.

	Ber.		Gef.				
2AsO_5	2875	43,56	—	—	—	—	—
5DiO	3500	53,03	52,94	53,34	54,04	53,98	53,50
2HO	225	3,41	4,32	3,86	3,88	—	—
	6600	100,00					

Kohlensaures Didymoxyd.

Die kohlensauen und doppelkohlensauen Alkalien erzeugen in den Didymsalzen sehr voluminöse Niederschläge von röthlich-weisser Farbe, vollständig unlöslich im Ueberschuss dieser Reagentien. Sie scheinen niemals, selbst nach längerer Berührung mit der Flüssigkeit, worin sie sich bildeten, das perlmutterglänzende und blättrige Ansehen der kohlensauen Salze des Cers und Lanthans anzunehmen.

Ich habe ein Salz analysirt, das mittelst doppelkohlensaurem Ammoniak und salpetersaurem Didym in der Kälte bereitet und in der Leere getrocknet war. Das Didymoxyd wurde durch Glühen bestimmt, die Kohlensäure durch Gewichtsverlust, indem man sie in einem gewogenen Apparate durch Schwefelsäure austrieb, das Wasser durch Differenz. Es war ein neutrales kohlensaures Salz, mit 2 Aeq. Wasser, DiO , $\text{CO}_2 + 2\text{HO}$:

		Ber.	Gef.
DiO	700	58,33	58,39
CO_2	275	22,92	22,95
2HO	225	18,75	—
	<u>1200</u>	<u>100,00</u>	

Das Salz verliert bei 100° 14,36 p. C. Wasser, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Aeq. Die Analyse des getrockneten Salzes beweist aber, dass sich zugleich etwas Kohlensäure entwickelt.

		Ber.	Gef.
DiO	700,00	67,88	68,46
CO_2	275,00	26,66	25,63
$\frac{1}{2}\text{HO}$	56,25	5,46	—
	<u>1000</u>	<u>100,00</u>	

Nach diesem scheint das neutrale wasserfreie kohlensaure Salz durch vollständige Austrocknung nicht darstellbar zu sein.

Schwefligsaures Didymoxyd.

Geglühtes Didymoxyd wird, wenn es in Wasser suspendirt ist, durch einen Strom schwefliger Säure leicht gelöst. Die Lösung ist rein rosenroth. Erhitzt man sie, so trübt sie sich stark, indem sich ein sehr leichter und voluminöser Niederschlag bildet welcher sich durch Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Wenn man aber die überschüssige schweflige Säure in der Hitze ver-

jagt, so wird der Niederschlag pulvrig, röthlich-weiss und löst sich nicht mehr durch Erkaltung. Die Lösung hält nur Spuren von Didymoxyd zurück in Folge der Bildung von etwas Schwefelsäure, denn das schwefligsaure Salz scheint vollständig unlöslich.

Wird es in Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt, so löst es sich leicht und verwandelt sich in schwefelsaures Salz; man kann sich leicht überzeugen, indem man die Lösung zur Trockne verdampft, dass reines neutrales Sulfat zurückbleibt. Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure und verwandelt sich in Oxyd, gemengt mit etwas basischem Sulfat. Nach dem Trocknen in der Leere enthält es 2 Aeq. Wasser, wie das kohlensaure Salz.

1,130 Grm. gaben nach Oxydation durch Chlor in Wasser 1,307 schwefelsauren Baryt und 0,603 Didymoxyd.

		Ber.	Gef.
DiO	700	52,83	53,36
SO ₂	400	30,19	30,42
2H ₂ O	225	16,98	—
	<u>1325</u>	<u>100,00</u>	

Schwefelsaures Didymoxyd.

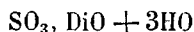
Die Analyse des wasserfreien schwefelsauren Salzes übergehe ich, weil ich sie zu Anfang dieser Abhandlung gegeben habe.

In meiner frühern Abhandlung beschrieb ich speciell die Krystallform des wasserhaltigen Sulfats, welche dem schiefen rhombischen Prisma angehört. Ich erwähnte dann, als Anomalie, dass diese Form von der des schwefelsauren Lanthans gänzlich verschieden ist. Dies letztere Salz enthält genau 3 Aeq. Krystallwasser, und ich nahm nach einer approximativen Bestimmung an (deren Abweichung ich irgend einem zufälligen Umstande zuschrieb), dass das nämliche Verhältniss Wasser im schwefelsauren Didym enthalten sei. Seitdem hat mich die Beständigkeit der früher beobachteten Abweichung überzeugt, dass keine vollständige Analogie zwischen diesen beiden Salzen stattfindet und dass die Menge des Wassers im schwefelsauren Didym keiner einfachen Formel entspricht; es enthält $\frac{1}{3}$ Aeq. Wasser weniger als das schwefelsaure Lanthan. Dies schien mir ziemlich aussergewöhnlich, so dass ich mich auf alle mögliche Art davon zu

überzeugen suchte, aber es bleibt mir kein Zweifel. Die Bestimmung des Wassers ist sehr leicht, weil das Salz es unter 200° vollständig verliert und dann ohne die geringste Veränderung bis zur Rothglühhitze geglüht werden kann. Uebrigens verwitern die Krystalle nicht; sie verlieren in der Leere bei gewöhnlicher Temperatur nichts an Gewicht. Mehrere Male liess ich das Salz in einer Temperatur krystallisiren, die 11 bis 12° nicht überstieg, um jede Vermengung mit dem Sulfat mit 2 Aeq. Wasser, welches sich in höherer Temperatur bildet, zu vermeiden; ich wählte die Krystalle zur Wasserbestimmung aufs sorgfältigste aus. Immer erhielt ich dasselbe Resultat.

2,025	verloren	0,410	Wasser =	20,25	p. C.
2,1164	„	0,425	„ =	20,08	„
0,3038	„	0,0611	„ =	20,11	„
6,249	„	1,266	„ =	20,26	„
3,893	„	0,799	„ =	20,53	„
3,847	„	0,776	„ =	20,17	„
4,280	„	0,862	„ =	20,14	„
4,256	„	0,853	„ =	20,04	„
Mittel = 20,20 p. C.					
Ber.					
3(SO ₃ , DiO)	3600	80			
8HO	900	20			
	4500	100			

Die Formel



würde 21,95 p. C. verlangen.

Eine Lösung dieses Sulfats scheidet in der Wärme und insbesondere beim Sieden einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher nur 2 Aeq. Wasser enthält.

2,568 Grm. verloren 0,379 Wasser = 14,76 p. C.

SO ₃ , DiO	1200	84,21
2HO	225	15,79
		100,00

Da die Trennung des Lanthans und Didyms auf den Verschiedenheiten in der Löslichkeit ihrer schwefelsauren Salze beruht, so versuchte ich diese Löslichkeit für das schwefelsaure Didym mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Man erhält ziemlich abweichende Resultate, je nachdem man das wasserfreie

Salz oder eins seiner Hydrate löst, wie man aus folgender Tabelle urtheilen kann, obwohl die Versuche nicht genau bei denselben Temperaturen ausgeführt worden waren. Ich begann immer damit, das Salz bis zur Sättigung in kaltem Wasser zu lösen, dann die Temperatur bei immer höhern Graden stationär zu erhalten und jedes Mal wenigstens 6 bis 8 Stunden lang; dann wog ich eine Portion der Lösung, verdampfte zur Trockne und glühte den Rückstand bei Dunkelrothglühhitze. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten immer die Menge des wasserfreien schwefelsauren Salzes auf 100 Th. Wasser, welches frei oder gebunden in der Lösung sich befindet:

Temperatur.	Wasserfr. Sulfat.	Wasserhalt. Sulfat mit 2 Aeq. Wasser.	In der Kälte krystallisirtes Sulfat.
12°	43,1	—	—
14	39,3*)	—	—
18	25,8	16,4	—
19	—	—	11,7
25	20,6	—	—
38	13,0	—	—
40	—	—	8,8
50	11,0	—	6,5
100	—	—	1,7

Ich fand überdies, dass das Sulfat mit 2 Aeq. Wasser sein Maximum der Löslichkeit erst nach sehr langer Zeit erreicht. So war die Menge des bei 18° gelösten Salzes 13 nach 24 Stunden, und 16,4 nach dem zweiten Tage. Wurde diese Lösung durch Verdampfen in der Leere concentrirt, bis sich der grösste Theil des Salzes in Krystallen ausgeschieden hatte, so enthielt die Mutterlauge 34 Th. Th. Salz auf 100 Wasser. Dieses Salz scheint also in der Löslichkeit dem wasserfreien gleich zu sein. Uebrigens enthielten die gebildeten Krystalle $\frac{8}{3}$ Aeq. Wasser.

Das schwefelsaure Didym ist in Dunkelrothglühhitze beständig, in Weissglühhitze aber zersetzt es sich. Ich konnte seine Zersetzung über der Alkohollampe nicht bewirken. Eine Stunde lang in lebhaftem Kohlenfeuer geglüht, hatte es 28,03 p. C. seines Gewichts, d. i. 67,28 p. C. oder fast genau $\frac{2}{3}$ der ge-

*) Diese Zahl muss zu hoch sein, da die Lösung nur $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten wurde.

sammten Menge Schwefelsäure verloren. Man erhält somit das basische Salz $\text{SO}_3, 3\text{DiO}$. Es ist ein matt weisses Pulver, vollständig unlöslich in kaltem und heissen Wasser. In verdünnter Salzsäure löst es sich nur schwierig, selbst beim Sieden; von concentrirten Säuren wird es leicht aufgelöst.

In einem andern Versuche, wobei weniger stark geglüht wurde, betrug der Verlust nur 17,5 p. C. Das Produkt theilte sich, mit Wasser behandelt, in lösliches neutrales Sulfat und unlösliches basisches Sulfat, genau in dem durch diesen Verlust angezeigten Verhältnisse, was die eigenthümliche Existenz dieses dreibasischen Sulfats beweist.

Schwefelsaures Didymoxyd-Ammoniak.

Mengt man Lösungen von schwefelsaurem Didym und schwefelsaurem Ammoniak, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach dem Grade der Concentration, ein blassrother krystallinischer Niederschlag. Dieses Doppelsulfat löst sich in dem 18fachen seines Gewichts Wasser; in einer gesättigten Lösung schwefelsauren Ammoniaks ist es etwas weniger löslich. In Dunkelrothglühhitze verwandelt es sich in schwefelsaures Didymoxyd. Die Bestimmung dieses Sulfats und der ganzen Menge Schwefelsäure lassen folgende Zusammensetzung berechnen:

7,564 Grm. verloren bei 100° 0,946 Wasser = 12,51 p. C.

1,314 „ liessen nach dem Glühen 0,886 = 67,43 p. C. schwefelsaures Didym mit 28,09 p. C. Schwefelsäure.

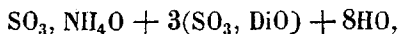
1,414 Substanz gaben 1,554 schwefelsauren Baryt = 37,71 p. C. Schwefelsäure.

37,71 — 28,09 = 9,62 Schwefelsäure sind im Zustande des schwefelsauren Ammoniaks; daraus berechnen sich 6,25 Ammoniak.

Man erhält also für die Zusammensetzung dieses Salzes:

				Sauerst.	Verhältn.
Schwefels. Didym	67,43 =	{DiO	39,34	5,62	3
		{SO ₃	28,09	16,86	9
Schwefels. Ammoniak	15,87 =	{NH ₄ O	6,25	1,92	1
		{SO ₃	9,62	5,77	3
Wasser	16,70 =	{H ₂ O	12,51	11,12	6
		{HO	4,19	3,73	2

Diese Resultate führen zur Formel:



welche erfordert:

3(SO ₃ , DiO)	3600	67,61	{3DiO 39,44 3SO ₃ 28,17
SO ₃ , NH ₄ O	825	15,49	{NH ₄ O 6,10 SO ₃ 9,39
8HO	900	16,90	
		<u>100,90</u>	

Das Salz verliert also von den 8 Aeq. Wasser bei 100° 6 Aeq. —

Ein Produkt anderer Darstellung, für welche ich die beiden Salze in sehr verschiedenen Verhältnissen gemischt hatte, gab mir ähnliche Resultate.

1,356 Grm. gaben bei 100° 0,164 = 12,09 Wasser.

1,650 „ „ 1,111 schwefels. Didym = 67,33 p. C.

Um mich endlich über die Beständigkeit dieses Doppelsalzes zu versichern, wurde eine gewisse Menge davon ausgewaschen, bis sich mehr als die Hälfte gelöst hatte. Der Rest wurde analysirt:

1,994 Grm. gaben 1,344 schwefels. Didym oder 67,40 p. C.

1,906 „ ; „ 2,103 „ „ Baryt, welchem entspricht:

37,86 p. C. Schwefelsäure.

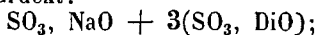
Die Zusammensetzung war dieselbe geblieben.

Schwefelsaures Didymoxyd-Natron.

Mengt man schwefelsaures Didym und schwefelsaures Natron, so bildet sich augenblicklich ein pulvriger hellrother Niederschlag, welcher zu seiner Lösung ungefähr das 200fache seines Gewichts Wasser fordert; in schwefelsaures Natron enthaltendem Wasser ist er noch weniger löslich; vermöge seiner sehr geringen Löslichkeit lässt sich seine Zusammensetzung durch Synthese feststellen. Die beiden Salze wurden in dem Verhältniss von 100 schwefelsaurem Didym auf 37 schwefelsaures Natron, d. i. 2 Aeq. des erstern auf 1 des zweiten gemengt; die geklärte und decantirte Lösung erzeugte noch einen starken Niederschlag durch Zusatz einer neuen Menge schwefelsauren Didyms. Bei 25 schwefelsaurem Natron auf 100 schwefels. Didym (1 Aeq.: 3 Aeq.)

gab die geklärte Flüssigkeit keinen merklichen Niederschlag mit einem dieser beiden Salze.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wird daher durch die Formel ausgedrückt:



sie wurde durch folgende Analysen bestätigt:

0,961 Substanz gaben 0,440 Didymoxyd.

1,811 „ „ 2,416 schwefelsauren Baryt.

1,895 „ „ 2,492 „ „ und 0,867

Didymoxyd.

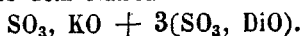
		Berechn.	Gefunden.	
3DiO	2100	46,78	45,78	45,75
NaO	389	8,67		
4SO ₃	2000	44,55	45,78	45,13
		100,00		

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten rührt ohne Zweifel zum Theil daher, dass der schwefelsaure Baryt schwefelsaures Didym mit niederreißt, was die Bestimmung der Schwefelsäure zu hoch, die des Didymoxyds zu niedrig macht.

Das Salz zu diesen Analysen war gegläht worden; es enthält wirklich Wasser; ich erhielt aber bei der Bestimmung desselben veränderliche Resultate, von 5 bis 10 p. C. gewiss deswegen, weil es nicht immer in der nämlichen Temperatur krystallirt war.

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali.

Schwefelsaures Didymoxyd und schwefelsaures Kali geben mit einander gemengt, sofort einen pulvrigen Niederschlag, wenn die Lösungen etwas concentrirt sind und vorzüglich das letztere Salz im Ueberschuss ist; er bildet sich dann langsam fort, wobei er eine mehr körnige und krystallinische Beschaffenheit und röthere Farbe annimmt. Dieses Doppelsalz ist viel löslicher als die entsprechende Natronverbindung; es löst sich in dem 63fachen seines Gewichts Wasser. Indem ich seine Zusammensetzung synthetisch zu bestimmen suchte, fand ich, dass bei 1 Aeq. schwefelsaurem Kali auf 2 Aeq. schwefelsaures Didym ein Ueberschuss des letzteren in Lösung bleibt. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Doppelsalz, welches am meisten geneigt ist sich zu bilden, eine dem Natronsalze ähnliche Formel hat,



Die mit Produkten verschiedener Bereitungen ausgeführten Analysen gaben keine constanten Resultate. Die zwei Sulfate scheinen sich daher in verschiedenen Verhältnissen verbinden zu können.

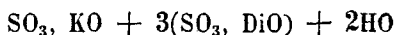
Ein Doppelsalz, das mit überschüssigem schwefesauren Kali dargestellt war, gab 39 p. C. Didymoxyd. Nachdem es mehrmals mit siedendem Wasser behandelt worden war, gab es 44,96 p. C.

Ein anderes Salz, welches anfangs 42 p. C. Didymoxyd enthielt, gab 44,9 nach dem Sieden mit Wasser.

Die oben angegebene Formel verlangt 44,79 p. C. Didymoxyd. Diese Verbindung scheint also die beständigste zu sein, die einzige wahrscheinlich, welche dem Auswaschen widersteht und besonders einem lang anhaltenden Sieden mit Wasser.

Das nicht geglühte Salz enthält auch Wasser, dessen Menge in den Produkten verschiedener Bereitungen veränderlich war; in den beiden Salzen aber, welche längeres Sieden erlitten hatten, betrug es 4,93 und 4,66 p. C., was 2 Aeq. entspricht.

Die Formel



verlangt 4,57 p. C.

Oxalsaures Didymoxyd.

Aus neutralen Lösungen gefällt ist es pulverig und weiss, etwas rosa; wird es unter Erwärmung in überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure gelöst, so scheidet es sich nach dem Erkalten der Lösung körnig und krystallinisch ab, bisweilen selbst in kleinen rosenrothen Krystallen, von der Form rectangularer Prismen mit einer vierflächigen auf die Kanten des Prismas gestellten Pyramide. Das Salz ist in Wasser vollständig unlöslich, fast unlöslich in Oxalsäure und in sehr verdünnten Mineralsäuren.

An der Luft getrocknet hinterlässt es nach dem Glühen 44 bis 45 Didymoxyd und verliert ungefähr 20 p. C. Wasser bei 100°; aber die Gewichtsverminderung hört nur nach einigen Tagen auf. Das oxalsaurer Salz, bei 100° getrocknet liess 55,53 p. C. Didymoxyd.

Daraus kann man schliessen, dass es 4 Aeq. Wasser enthält, wovon 3 bei 100° ausgetrieben werden:

DiO	700	43,75	DiO	700,0	55,45
C ₂ O ₃	450	28,12	C ₂ O ₃	450,0	35,64
4HO	450	28,13	HO	112,5	8,91
	<u>1600</u>	<u>100,00</u>		<u>1262,5</u>	<u>100,00</u>

Während der ganzen Dauer dieser Untersuchungen beschäftigte mich der Gedanke, dass die untersuchten Verbindungen nicht einfach seien, sondern ein Gemenge von zwei Oxyden, wovon das eine vielleicht Lanthan wäre; ich habe daher meine ganze Aufmerksamkeit auf alle die Umstände gerichtet, welche diese Meinung hätten bestätigen können. Ich begegnete jedoch nur zwei Thatsachen, welche bis zu einem gewissen Punkte diese Zweifel unterstützen können. Die eine besteht in der Ueberoxydation des Didymoxyds, welche nur eine kaum merkliche Gewichtszunahme veranlasst; diese Anomalie liesse sich besser durch die Annahme erklären, dass nur eine kleine Menge der Masse beigemengtes Oxyd die Oxydation erleidet.

Die andere Thatsache ist, die ziemlich abweichende Wassermenge, des schwefelsauren Didymoxyds, woraus man auf ein Gemenge von zwei Salzen von verschiedenen Graden der Hydratation schliessen könnte; diese Meinung ist aber für ausgesuchte sehr deutliche und ausgebildete Krystalle schwer anzunehmen. Andererseits habe ich eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt, durch welche ich die Existenz von zwei verschiedenen Oxyden bestimmt nachzuweisen hoffte, wenn sie wirklich in meinem Oxyd enthalten wären, und sie sind alle ohne Resultat geblieben. So habe ich die Reihe der in der Lösung eines Didymsalzes durch Ammoniak nacheinander bewirkten Niederschläge aufmerksam verglichen, ferner der durch partielle Zersetzung in der Wärme erhaltenen unlöslichen Rückstände des salpetersauren Salzes und des Chlorurs, beim Wiederaufnehmen in Wasser, viele Male nach einander, ferner durch aufeinanderfolgende Behandlung der erhaltenen Lösungen mit verdünnten Säuren, jedes Mal in solcher Quantität, dass sie nicht vollständig lösten, sowohl das Oxyd oder Hyperoxyd, oder das Sulfür oder Oxy-sulfür, und niemals habe ich eine Verschiedenheit in den Eigenschaften der zu Anfang oder zu Ende einer jeden dieser Versuchsreihen erhaltenen Produkte beobachtet. Die Einwirkung des Chlors auf in Wasser suspendirtes Didymoxyd gab ebenfalls kein Resultat. Das Hydrat löst sich leicht, ohne bis zuletzt sein Ansehen zu verändern, das Hyperoxyd löst sich auch, aber

langsamer. Der Theil welcher sich zuletzt löst, unterscheidet sich in Nichts von dem, welcher zuerst angegriffen wurde.

Trotz der weiter oben angestellten Betrachtungen glaube ich annehmen zu können, dass mein Didymoxyd wohl einige Spuren Lanthanoxyd enthalten könnte, das die Krystallisation des Sulfats nicht vollständig elimirt hatte, dass es wesentlich aber aus einem einzigen Oxyd bestand, dessen Eigenschaften durch jene Beimengung nicht wesentlich verändert wurden.

XLV.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf einige arsenigsaure Metalloxyde.

Von

Aimé Girard.

(*Compt. rend.* XXXVI, 793.)

Die in Ammoniak löslichen Oxyde sind ebenso in diesem Alkali auflöslich, wenn sie mit arseniger Säure verbunden sind; die Lösungen aber verhalten sich nicht in gleicher Weise.

Das arsenigsaure Kobalt, Nickel, Eisenoxyd lösen sich in Ammoniak, besonders wenn sie frisch gefällt sind, vollständig auf; aber es entsteht dadurch keine Verbindung zwischen dem arsenigsauren Salze und Ammoniak; es ist eine einfache Lösung, welche nach Verlauf einer gewissen Zeit sich zersetzt und vollkommen unverändertes arsenigsaures Salz fallen lässt. Nur das arsenigsaure Silber und Kupfer gaben eine gut bestimmte Reaction.

Das arsenigsaure Silber löst sich, noch bevor es schwer und körnig geworden ist, in Ammoniak auf, und man erhält eine farblose Lösung, welche bei Zusatz von etwas Alkohol nach einigen Tagen weisse, durchsichtige Krystalle absetzen lässt. Diese sind vierseitige, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirte Tafeln. Dies Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Ammoniak und Salpetersäure, welche es in arsensaures Salz umwandelt. Salzsäure zersetzt es in Chlorsilber und arse-