

er ist $= \ddot{R}^4 \ddot{P}$, eine Verbindung, welche im Triphylin (und im Childrenit) enthalten ist.

Die mit dem Namen *Heterosit* bezeichnete Substanz von Limoges scheint im frischen Zustande äußerlich dem Triphylin sehr zu gleichen. Dufrénoy hat sie untersucht, und ich habe ein bräunlich violettes Mineral von demselben Fundort, welches vielleicht mit jenem identisch, nur noch mehr verwittert ist, und ein spec. Gew. $= 3,41$ besitzt, analysirt.

| | D. | R. |
|---------------|---------------|-------------|
| Phosphorsäure | 41,77 | 32,18 |
| Eisenoxydul | 34,89 | Oxyd 31,46 |
| Manganoxydul | 17,57 | Oxyd 30,01 |
| Wasser | 4,40 | 6,35 |
| Kieselsäure | 0,22 | — |
| | <u>98,85.</u> | <u>100.</u> |

Dufrénoy's Heterosit entspricht der Formel $3\ddot{R}^5 \ddot{P}^2 + 5\ddot{H}$, der meinige hingegen $\ddot{R}^7 \ddot{P}^4 + 6\ddot{H} = (2\ddot{R}^2 \ddot{P} + \ddot{R}^3 \ddot{P}^2) + 6\ddot{H}$. Diese letztere Mischung ist dadurch bemerkenswerth, daß die Oxydulverbindung, durch deren Oxydation sie wahrscheinlich entstanden ist, $\ddot{R}^7 \ddot{P}^2 = \ddot{R}^3 \ddot{P} + \ddot{R}^4 \ddot{P}$ seyn würde, was aber die oben von mir vorgeschlagene Formel des Triphylins ist.

XVI. Ueber die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle; von H. Rose.

Man erhält bei den meisten quantitativen Analysen die beiden Alkalien Kali und Natron als schwefelsaure Salze. Wenn man sie dann mittelst Platinchlorids von einander trennen will, so gehört bei der Trennung derselben im schwefelsauren Zustande mehr Vorsicht und Sorgfalt, als wenn die Alkalien als Chlormetalle angewandt werden können,

und dessen ungeachtet giebt die Trennung nicht so genaue Resultate, wie die Trennung der Chlormetalle. Man verwandelt daher in den meisten Fällen die schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle, und bewirkt dann die Trennung mittelst Platinchlorids genau und ohne Schwierigkeiten.

Diese Umwandlung kann auf verschiedene Weise geschehen, aber immer ist sie zeitraubend und mit Unannehmlichkeiten verknüpft. Gewöhnlich zersetzt man die schwefelsauren Alkalien mittelst essigsaurer Baryterde in essigsaurer Salze, dann in kohlensaure, und diese endlich in Chlormetalle. Jeder analytische Chemiker, der diese Methode ausgeführt hat, weiß aber, daß die Abscheidung der schwefelsauren Baryterde in diesem Falle schwierig ist; sie hat, wenn sie durch essigsaurer Baryterde gefällt worden, eine große Neigung milchicht durchs Filtrum zu gehen, weshalb die Abscheidung derselben sehr zeitraubend ist.

Eine leichtere Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle gelingt bei Anwendung von Salmiak. Ich habe vor einiger Zeit gezeigt, daß das schwefelsaure Kali sich durch Glühen mit Salmiak in Chlorkalium verwandeln lasse, und daß die Umwandlung auch ein genaues Resultat giebt, wenn das Glühen des Gemenges in einem Porcellantiegel, aber nicht in einem Platintiegel vorgenommen wird ¹⁾).

Das schwefelsaure Natron läßt sich auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Kali in Chlormetall verwandeln. Beim Glühen des Gemenges von schwefelsaurem Natron mit Salmiak in einem Platintiegel bemerkt man ganz dieselben Erscheinungen, wie sie das Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Salmiak zeigt. Da beim ersten Glühen des Gemenges nur ein Theil des schwefelsauren Alkalis zersetzt wird, so ist der Rückstand leicht schmelzbar, da eine Mischung von schwefelsaurem Alkali und von alkalischem Chlormetall weit leichter schmilzt, als jedes der Ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 568.

mengtheile allein. Es ist deshalb rathsam, um die Einwirkung des Salmiaks beim zweiten Glühen zu befördern, die geschmolzene Masse mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten, und darauf eine Decke von trockenem Salmiakpulver zu bringen. Man muß zuerst bis zur Verflüchtigung des Wassers sehr gelinde erhitzen, und dann erst glühen. Durch das Befeuchten mit Wasser steigt zwar beim Erhitzen die Masse im Tiegel etwas, doch so wenig, daß die Operation mit Genauigkeit und ohne Verlust in einem kleinen Porcellantiegel von gewöhnlicher Gröfse ausgeführt werden kann. Nach zweimaligen Glühen mit Salmiak hat der Rückstand so viel Schwefelsäure verloren, daß er im Porcellantiegel nicht mehr gut schmilzt. Dann ist das Befeuchten der Masse mit Wasser nicht mehr nöthig, da sie sich nun sehr gut mit Salmiak mengen läßt. Man fährt mit dem Glühen mit Salmiak so lange fort, bis keine Gewichtsabnahme des geglühten Rückstands mehr wahrzunehmen ist.

Hr. Weber erhielt aus 1,321 Grm. schwefelsaurem Natron nach 7 maligem Glühen mit Salmiak im Porcellantiegel 1,083 Grm. Chlornatrium, das in Wasser gelöst durch ein Baryterdesalz keine Reaction auf Schwefelsäure gab. — Jene Menge des schwefelsauren Natrons entspricht 1,087 Grm. Chlornatrium.

Die Resultate, welche durchs Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit Salmiak erhalten wurden, sind schon früher angegeben worden.

Ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Natron kann also sehr gut mittelst Salmiaks in Chlormetalle verwandelt werden. Man muß nur dann etwas vorsichtiger seyn, als wenn man jedes der beiden schwefelsauren Alkalien allein der Behandlung mit Salmiak unterwirft, da das Gemenge beider schmelzbarer ist, als jedes der Salze allein. Das Gemenge der entstandenen Chlormetalle ist indessen nicht flüchtiger, als jedes derselben allein, wie ich dies früher gezeigt habe ¹⁾.

1) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 133.

Gewifs aber ist diese Methode der weit vorzuziehen, diese Umwandlung vermittelt essigsaurer Baryterde zu bewirken, welche bei weitem zeitraubender ist, und einige Tage Zeit erfordert, während jene in einigen Stunden vollendet ist.

Man kann indessen vermittelt Salmiak nur die schwefelsauren Salze des Kalis und Natrons in Chlormetalle verwandeln, nicht aber das schwefelsaure Lithion. Denn dieses widersteht mit grofser Hartnäckigkeit der Einwirkung des Salmiaks.

0,878 Grm. schwefelsaures Lithion in einem Porcellantiegel einer Hitze ausgesetzt, bei welcher die anderen schwefelsauren Alkalien durch Salmiak zersetzt wurden, konnte dadurch noch nicht zum Schmelzen gebracht werden. Auch mit Salmiak gemengt und geglüht, wurde das schwefelsaure Salz bei den ersten beiden Behandlungen noch nicht zum Schmelzen gebracht, aber es sinterte bei dieser Hitze stark zusammen. Mit Wasser befeuchtet, und dann mit Salmiak geglüht, wurde nach dieser dritten Behandlung endlich das schwefelsaure Salz so weit zersetzt, dafs das erzeugte Chlorlithium mit dem schwefelsauren Salze eine schmelzbare Mengung hervorbrachte, aber bei jedem erneuten Glühen mit Salmiak nahm das Salz anfangs nur um 0,006 bis 0,008 Grm., bei den späteren Behandlungen nur um 0,003 Grm. ab. Nach fünfmaliger Behandlung wog der Rückstand 0,856 Grm.; er hätte nur 0,675 Grm. wiegen müssen, wenn das schwefelsaure Lithion vollständig in Chlorlithium verwandelt worden wäre. — Nach diesen ungünstigen Resultaten wurde der Versuch nicht weiter fortgesetzt.

Da aber bei Analysen einiger in der Natur vorkommenden Silicate, welche alle 3 Alkalien enthalten, wie z. B. einige Arten von Glimmer und die sogenannten Lepidolithe, es von Wichtigkeit ist, die schwefelsauren Verbindungen leicht in alkalische Chlormetalle verwandeln zu können, zumal da gerade bei Anwesenheit von Lithion die Schwierigkeiten bei der Methode vermittelt essigsau-

rer Baryterde noch bedeutend vermehrt werden, indem bei Verwandlung der essigsauren Salze in kohlensaure das Auswaschen des sehr schwer löslichen kohlensauren Lithions von der kohlensauren Baryterde unangenehm und schwer auszuführen ist, so wurde versucht, ob in einer Mischung der drei Alkalien das schwefelsaure Lithion sich vielleicht leichter und vollständiger durch Salmiak zersetzen liesse, als im reinen Zustande, zumal wenn es nur in geringer Menge mit den andern beiden schwefelsauren Alkalien angewandt wird.

Es wurden zu dem Ende gewogene Mengen der drei schwefelsauren Alkalien, mit einander gemengt, der Behandlung mit Salmiak unterworfen. In dem Gemenge machte das schwefelsaure Lithion den geringsten Gemengtheil aus. Da die schwefelsauren Alkalien in der Mischung weit leichter schmelzen, als jedes derselben allein, so war schon nach dem ersten Glühen mit Salmiak eine geschmolzene Masse erhalten worden. Sie mußte daher bei den ferneren Behandlungen mit Salmiak jedesmal mit etwas Wasser befeuchtet werden. Nach fünfmaliger Behandlung mit Wasser war schon fast die Menge von Chlormetallen erhalten worden, die der Berechnung nach den angewandten schwefelsauren Salzen entsprach. Als aber die erhaltene Masse der Chlormetalle in Wasser gelöst wurde, gab die Auflösung einen starken Niederschlag mit Chlorbaryumlösung.

Die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in alkalische Chlormetalle vermittelt Salmiak ist daher nicht anwendbar, wenn in denselben eine, auch nur geringe Menge von schwefelsaurem Lithion enthalten ist.

Dafs auch die schwefelsaure Magnesia der Zersetzung durch Salmiak widersteht, habe ich schon früher gezeigt ¹⁾.

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 569.