

Referate.

Anorganische Chemie.

O. Ruff. Ueber die Existenz des Ammoniums.

(Berichte 34, 2604.)

Füllt man in einem, in 2 Schenkel auslaufenden Gefäss die beiden am unteren Theil befindlichen Schenkel theilweise mit Jodkalium, condensirt dann mit Hülfe eines aus Alkohol und flüssiger Luft bestehenden Kältegemisches in dem Gefäss trockenes Ammoniakgas, so dass das flüssige Ammoniak die beiden Schenkel leitend verbindet, und sendet nun einen Strom von 110 Volt und 0,4—0,7 Amp. durch den Apparat, so scheiden sich am negativen Pol in der Jodkalium-Ammoniaklösung kupferfarbene, metallisch glänzende Tröpfchen ab, welche in der Flüssigkeit aufsteigen und sich in den weniger Jodkalium enthaltenden oberen Theilen des flüssigen Ammoniaks mit der für Metallammonium charakteristischen blauen Farbe lösen. Das hier entstandene Kaliumammonium, welches übrigens auch in Substanz erhalten werden konnte, setzt sich aber rasch mit dem am positiven Pol gebildeten Ammoniumjodid um, wobei die blaue Lösung unter Wasserstoffentwicklung entfärbt wird.

Freies Ammonium sollte nun, wenn es wirklich ein Analogon der Alkalimetalle und bei dem Erstarrungspunkt einer gesättigten Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak, — 95°, beständig wäre, sich entweder, wenn es in dieser Lösung unlöslich ist, in Substanz isoliren lassen oder wenigstens seine Anwesenheit durch die Blaufärbung der Flüssigkeit verrathen. Führt man aber den Versuch so aus, dass man an Stelle der oben angegebenen Lösung von Jodkalium in flüssigem Ammoniak eine solche von Jodammonium-Ammoniak elektrolysirt, so tritt am negativen Pol weder eine Abscheidung noch eine Blaufärbung auf, dagegen entwickelt sich ständig Wasserstoff, ein Zeichen, dass das vielleicht primär gebildete Ammonium sofort in den letzteren und Ammoniak zerfällt. Auch als bei gleicher Temperatur der Versuch im zugeschmolzenen Rohr bei einem ungefähren Druck von schliesslich ca. 60 Atmosphären vorgenommen wurde, entwickelte sich stets Wasserstoff, ohne dass eine Blaufärbung der Flüssigkeit zu bemerken war.

Daraus geht hervor, dass Ammonium auch bei — 95° und 60 Atmosphären Druck nicht existenzfähig ist. Verf. ist deshalb der Ansicht, dass das Ammonium, wenn man es überhaupt als existenzfähig ansieht, nicht als Analogon der Alkalimetalle zu betrachten ist, sondern den Alkali-ammoniumverbindungen NH_3K , NH_3Na etc. an die Seite zu stellen und als NH_3H anzusehen ist.

Kl.

P. Köthner. Das reine Tellur und sein Atomgewicht. (Liebig's Annalen 319, 1.)

Den bisherigen Atomgewichtsbestimmungen nach findet das Tellur im Mendelejeff'schen System einen Platz, der seinen Eigenschaften nicht entspricht; wenn man es als Analogon des Schwefels und Selen's auffasst, sollte es vor dem Jod rangiren; statt dessen ist aber sein Atom-

gewicht bisher meist höher gefunden worden als das von Stas für das Halogen bestimmte. Da immerhin die Möglichkeit vorlag, dass das bisher zur Untersuchung benutzte Tellur nicht genügend gereinigt war, so hat Verf. die Atomgewichtsbestimmung desselben von Neuem durchgeführt, hat aber, wie gleich bemerkt sei, durch seine mit grosser Sorgfalt ausgeführten Arbeiten lediglich die früheren Resultate bestätigen können, welche für das Tellur ein niedrigeres Atomgewicht ermittelten wie für Jod.

Das Hauptgewicht legte Verf. natürlich auf die Reinigung des Ausgangsmaterials. Die wesentlichen Verunreinigungen des Rohtellurs sind Kupfer, Silber, Gold, Wismuth, Antimon, Arsen und Selen. Es gelingt relativ leicht, den grössten Theil dieser Beimengungen durch Fällen einer salzsauren Lösung des Tellurtetrachlorids mit Schwefeldioxyd zu entfernen, man kann auch unter Bedingungen, die im Original eingesehen werden mögen, diese Reinigungsmethode so weit treiben, dass das Metall auf chemischem Wege nachweisbare Verunreinigungen nicht mehr enthält, nicht aber soweit, dass auch die optische Untersuchung ein gleichmässiges, durch weitere Reinigung unveränderliches Spectrum liefert. Auf diesem Wege lässt sich in dem durch Schwefeldioxyd wie überhaupt durch reducirende Fällung gewonnenen Tellur etwas Kupfer und Silber nachweisen; ebenso liess sich spectroscopisch in sorgfältig gereinigter Tellursäure und in dem schön krystallisirenden basischen Tellurnitrat die Anwesenheit geringer Mengen fremder Metalle nachweisen. Ganz reines Tellur wurde durch Vermittelung des eben erwähnten basischen Nitrats gewonnen, indem das letztere durch Glühen zersetzt, das rückständige Dioxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure reducirt und das abgeschiedene Metall in Verbrennungsröhren im Vacuum destillirt wurde. Das Metall destillirt unter 9—12 mm Druck bei starkem Erhitzen als rothgelber Dampf und schlägt sich an den kälteren Theilen des Rohrs zunächst als schwarzer Spiegel, später in stahlgänzenden Kügelchen nieder. Ein- bis zweimalige Destillation genügt meist zur völligen Reinigung des Metalls. Das Spectrum des Products zeigt die vorher sichtbaren Hauptlinien des Wismuths, Antimons, Goldes, Silbers und Kupfers nicht mehr, wohl aber weist es eine ganze Reihe Linien auf, welche auch als Nebenlinien in den Spectren des Kupfers, Antimons, Thalliums und Indiums vorkommen. Verf. hält das Auftreten dieser Linien nicht für ein Anzeichen der Anwesenheit von Beimengungen, sondern nimmt an, dass sie durch gemeinsame Eigenschaften der Metalle veranlasst werden (?).

Das erhaltene reine Metall diente übrigens zum Vergleich mit einem Tellur, welches aus dem von Steiner zur Atomgewichtsbestimmung benutzten Diphenyltellurid (die Bestimmung hatte bekanntlich die Zahl 125,4, geringer als Jod (125,9) ergeben) durch Glühen erhalten und ebenfalls durch Vacuumdestillation gereinigt war. Es erwies sich mit demselben völlig identisch. Zur Erklärung des von dem seinigen abweichenden

Resultats Steiners nimmt Verf. an, dass sich bei der Zersetzung des Diphenyltellurids im Sauerstoffstrom mit der entstandenen Kohlensäure etwas Tellurdioxyd verflüchtigt.

Zur Atomgewichtsbestimmung hat Verf. das basische Nitrat des Tellurs verwendet. Das Tellurammoniumchlorid, Tellurrubidiumchlorid, das basische Sulfat und die Tellursäure erweisen sich als weniger geeignet. Auch das Nitrat ist nur dann zu gebrauchen, wenn es vor dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit sorgsam bewahrt wird, da die letztere das Freiwerden von Salpetersäure und die Bildung von telluriger Säure veranlasst. Ein constant zusammengesetztes Präparat wurde erhalten, als das frisch krystallisierte Nitrat zunächst mit kalter Salpetersäure, welche mit etwas absolutem Alkohol versetzt war, dann mit ganz reinem, wasserfreiem Alkohol gewaschen und über Phosphorperoxyd getrocknet wurde.

Zur Analyse wurde das Nitrat durch directes Erhitzen zersetzt und bei der einen Reihe von Versuchen der Stickstoff, bei einer zweiten Serie das zurückbleibende Tellurdioxyd bestimmt; die letztere Methode ergab sehr gut übereinstimmende Resultate, die der Stickstoffbestimmung sind nicht ganz so gut.

Als Mittel der Stickstoffbestimmung ergab sich das Atomgewicht 126,8, die Bestimmung als Tellurdioxyd lieferte die Zahl 126,7 ($H = 1$). Für $O = 16$ berechnet sich im letzteren Fall 127,63. — Wurde an Stelle des durch Destillation im Vacuum gereinigten ein Tellur verwendet, welches noch spectroscopisch, aber nicht chemisch nachweisbare Spuren anderer Elemente enthielt, so ergab sich ein etwas geringeres Atomgewicht, im Mittel 126,4. *Kl.*

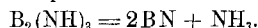
A. Stock und M. Blix. Ueber das Borimid $B_2(NH)_3$. (Berichte 34, 3039.)

Das früher (vgl. diese Zeitschr. 1901, 394) beschriebene Borsulfidsulfhydrat $B_2S_3 \cdot H_2S$ wurde zur Darstellung des Borimids mit trockenem, flüssigem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden geschüttelt. Hierbei löst sich das Sulfid vollständig auf. Die erhaltene gelbe Lösung hinterlässt einen schlecht krystallisirenden, gelben Körper von der Zusammensetzung $B_2S_3 \cdot 6NH_3$. In dieser Verbindung ist der Schwefel locker gebunden und lässt sich relativ leicht abspalten, wobei nach der Gleichung:



Borimid entsteht. Die Umwandlung vollzieht sich am leichtesten beim Erhitzen der erwähnten gelben Verbindung im trockenen Wasserstoff- oder Ammoniakstrom, liefert aber meist durch Schwefel verunreinigte Producte. Ein reineres Imid erhält man, wenn man direct vom Borsulfidsulfhydrat ausgeht und letzteres im trockenen Ammoniakstrom bei 75° so lange erhitzt, bis unabsorbirtes Ammoniak entweicht; dann wird die Temperatur auf $115-120^\circ$ erhöht und die Behandlung mit trockenem Ammoniak noch mehrere Tage fortgesetzt. Das Borimid wird so als weisses leichtes Pulver erhalten. Es zersetzt sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Borsäure und Ammoniak. Beim directen Erhitzen auf $125-130^\circ$

beginnt das Imid sich zu zersetzen und zerfällt bei höherer Temperatur nach der Gleichung:



Der so entstandene Borstickstoff ist aber mit dem bisher bekannten nicht identisch, da er bereits durch kaltes Wasser langsam, leicht von kochendem Wasser, heisser verdünnter Natronlauge und Ammoniaklösung unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird. Durch Glühen im Platintiegel geht aber diese Modification in den gewöhnlichen, gegen die genannten Reagentien beständigen Borstickstoff über.

Mit Salzsäure bildet das Borimid ein krystallinisches Chlorhydrat $B_2(NH)_3 \cdot 3HCl$.

In reinem flüssigen Ammoniak löst sich das Imid nicht, dagegen wird es von Ammoniak, welches etwas Schwefel gelöst enthält, mit dunkelblauer Farbe aufgenommen. Beim Verdunsten hinterlässt diese Lösung einen tiefblauen amorphen Körper, dessen Untersuchung noch aussteht. *Kl.*

W. McLauchlan. Ueber die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate. (Berichte 34, 2166.)

Wenn 4,92 g Arsentrisulfid und 1,28 g Schwefel, dem Molecularverhältniss $As_2S_3 : S_2$ entsprechend, mit Alkohol angefeuchtet und fein verrieben, mit einer Lösung von 7 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser ca. 20 Minuten gekocht werden, so bildet sich neben Sulfosalz ein Gemenge von Mono- und Disulfoxyarseniat, vielleicht auch etwas Trisulfoxyarseniat (vgl. diese Zeitschr. 1901, 394). Zur Isolirung der beiden ersteren wird die erkaltete und filtrirte Lösung mit Strontiumchlorid gefällt, das ausgefällte Natriumstrontiummonosulfoxyarseniat $NaSrAsO_3S + 8,5H_2O$ abfiltrirt und durch Kochen mit Natriumcarbonat zersetzt. Die vom Strontiumcarbonat abfiltrirte Lösung scheidet auf Alkoholzusatz reines Natriummonosulfoxyarseniat $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ ab. Aus dem Filtrat vom Natriumstrontiumsulfat fällt die Disulfoxyarsensäure auf Zusatz von Baryumchlorid in Form des Baryumsalzes $Ba_3(AsO_3S)_2 + 7H_2O$, welches durch Kochen mit Natriumcarbonat in Baryumcarbonat und Disulfoxyarsensaures Natrium $Na_3AsO_3S_2 + 12H_2O$ zerfällt, das sich auf Alkoholzusatz aus der Lösung in perlenartigen Krystallen abscheidet.

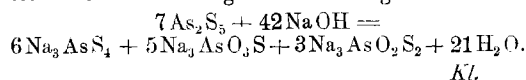
Das in Gestalt dieser Salze erhaltene Arsen beträgt weniger als 50 Proc. der ursprünglich angewendeten Menge; der Rest dürfte als sulfo- bez. trisulfoxyarsensaures Salz in der Lösung bleiben.

Wendet man bei der obigen Darstellung an Stelle des Natriumhydroxyds Barythydrat an, so entstehen die gleichen Säuren, aber in geringerer Ausbeute.

Die loc. cit. angegebene Umsetzungsgleichung

$$4As_2S_3 + 24KHO = 3K_3AsS_4 + 3K_3AsO_3S_2 + 2K_3AsO_3S + 12H_2O$$

lässt die Bildung einer grösseren Menge von disulfoxyarsensaurem Salz neben einer geringeren Menge der monosulfoxyarsen Verbindung erwarten. Verf. hat im Gegensatz zu Weinland und Lehmann das umgekehrte Verhältniss gefunden und stellt deshalb die folgende Gleichung auf:



A. Rosenheim und O. Schütte. Ueber Doppelverbindungen des vierwerthigen Titans. (Z. f. anorgan. Chem. 26, 239.)

Eine Lösung von Titanchlorid oder Titansäurehydrat in rauchender Salzsäure enthält sehr wahrscheinlich Titanchloridchlorwasserstoffsäure, doch gelingt es nicht, die Säure oder ihre Salze aus dieser Lösung zu isoliren. Lässt man absolut alkoholische oder ätherische Salzsäure auf Titansäurehydrat einwirken, so erhält man tiefgrün gelbe Lösungen, welche beim Eindampfen im Vacuum tiefgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeiten hinterlassen. Letztere enthalten die gesuchte Säure, doch gelingt die Reindarstellung derselben auch auf diesem Wege nicht. Nebenher entsteht bei der Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Titansäurehydrat ein weisser unlöslicher Körper, welcher nur feucht beständig ist und sich, sobald die letzten Spuren Äther verdampft sind, unter Abgabe grosser Salzsäuremengen zersetzt. Die Verbindung enthält die Bestandtheile des Titansäuretrichlorids und des Äthers und scheint einer der Formeln $\text{TiCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bez. $\text{TiCl}_3\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu entsprechen.

Ammoniumtitanchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn die Lösung des Titanchlorids in rauchender Salzsäure mit festem Salmiak versetzt wird. Die gelbe Krystalle bildende Substanz zersetzt sich an feuchter Luft ausserordentlich schnell, wobei sie sich unter Salzsäureabgabe weiss färbt. Etwas beständiger ist das analog zusammengesetzte Chinolin- und das Anilinsalz.

Ein Additionsproduct von Titanchlorid und Ammoniak wird als gelbes bis rothes Pulver beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Chloridlösung erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, giebt an trockner Luft Ammoniak ab, färbt sich dabei allmählich weiss und geht in die Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ über. Analoge Körper sind aus Titanchlorid und Pyridin erhalten worden.

Titanbromidbromwasserstoffsäure bildet sich in analoger Weise. Ätherische Bromwasserstoffsäure giebt mit Titansäurehydrat neben der nicht isolirbaren Säure schwer lösliche Krystalle, welche sich als Titansäuremonobromid $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Br}$ erwiesen. Das Ammoniumsalz der Titanbromidbromwasserstoffsäure $(\text{NH}_4)_2\text{TiBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Versetzen der Lösung von Titanetetrabromid in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Bromammonium in schwarzrothen Krystallen; ein analoges Salz ist mit Pyridin erhalten worden. *Kl.*

S. Tanatar. Cadmiumquadrantoxyd. (Z. f. anorgan. Chem. 27, 432.)

Beim Erhitzen von Cadmiumoxalat hat Marchand ein grünes Pulver erhalten, welches er für Cadmiumsuboxyd Cd_2O hielt. Vogel hat dieses Product später für ein Gemenge von Cadmiumoxyd und Metall erklärt. Nach Verf. entsteht beim Erhitzen von Cadmiumoxalat, das zweckmässig im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, thatsächlich ein Suboxyd in Form eines grünen Pulvers, welches aber der Formel Cd_4O entspricht. Steigt die Temperatur bei der Zersetzung des Oxalats zu hoch, so bildet sich statt des grünen Suboxyds ein gelbbraunes Pulver, das jedenfalls

ein Gemenge des normalen Oxyds mit metallischem Cadmium darstellt. Auch bei der Behandlung mit Säuren und Ammoniak tritt die gleiche Zersetzung in Metall und sich lösendes Cadmiumoxyd ein. Eine Gramm-Molekel (464 g) des Suboxyds entwickelt bei der Behandlung mit überschüssiger Schwefelsäure 16,924—16,624 Calorien, während die moleculare Menge Cadmiumoxyd unter gleichen Bedingungen 23,8 Calorien ergiebt. Das trockene Suboxyd ist ziemlich beständig, es verwandelt sich erst beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in Oxyd. Salpetersäure oxydirt es momentan unter Entwicklung von Stickoxyden. Fehling'sche Lösung wird durch das Suboxyd beim Kochen reducirt. Das spec. Gew. wurde bei 19° zu 8,207—8,177 gefunden. *Kl.*

O. Brunck. Ueber einige krystallisirte metallische Verbindungen des Aluminiums. (Berichte 34, 2733.)

Aluminium bildet beim Zusammenschmelzen mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Platin krystallisirte Legirungen von constanter Zusammensetzung, welche sich zum Theil mechanisch, zum Theil durch Behandeln mit verdünnter Säure isoliren lassen. So entsteht aus Kupfer und Aluminium die Verbindung Cu_4Al_9 . Man gewinnt dieselbe, indem man gleiche Theile der Metalle zusammenschmilzt und in dem Augenblick, wo die Schmelze zu erstarren beginnt, den noch flüssigen Antheil abgiesst. Die Verbindung bildet schöne, lange, spießige Krystalle.

Eisen-Aluminium FeAl_3 , Nickel-Aluminium NiAl_3 , Kobalt-Aluminium $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$, Mangan-Aluminium Mn_2Al_7 und Platin-Aluminium $\text{Pt}_3\text{Al}_{10}$ erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Nickel, Kobalt, Mangan und Platin mit 6 Theilen und 1 Theil Eisen mit 3 Theilen Aluminium und Behandeln der Schmelze mit 2-proc. Salzsäure, welche die entstandenen Verbindungen nicht löst. Die Eisenverbindung bildet derbe Spiesse, die Nickel- und Kobaltverbindung federförmige Krystalle, die Manganlegirung zinnweisse Krystallblätter, die Platinverbindung bronceglänzende Krystalle. *Kl.*

M. Gröger. Ueber Kupferchlorür. (Z. f. anorgan. Chem. 28, 154.)

Wird Kupferchlorür bei Ausschluss von Luft mit heissem Wasser behandelt, so nimmt das letztere Salzsäure und Kupferchlorür auf, während der Rückstand sich roth färbt. Setzt man die Behandlung mit neuen Quantitäten heissen Wassers so lange fort, bis das letztere keine Salzsäure mehr aufnimmt, so besteht der nunmehr dunkelrothe Rückstand aus einem Gemenge von Kupferoxydul, metallischem Kupfer und wenig Kupferchlorür; letzteres liess sich auch durch weiteres Behandeln mit heissem Wasser nicht entfernen. Die Entstehung des metallischen Kupfers ist auf die Wirkung des Sonnenlichtes zurückzuführen, was daraus hervorging, dass seine Menge beträchtlich sank, als die Versuche an trüben Tagen ausgeführt wurden. Kaltes Wasser zersetzt Kupferchlorür in gleicher Weise, aber erheblich langsamer.

Lässt man Wasser bei Luftzutritt auf Kupferchlorür einwirken, so erhält man grüne Lösungen, welche Kupferchlorür und -chlorid enthalten; der

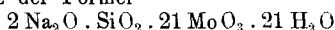
je nach der Dauer der Einwirkung und der Luftmenge orangeroth bis grünlichgelb gefärbte Rückstand enthält Kupferoxydul neben basischem Kupferchlorid $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; bei vollständiger Oxydation entsteht schliesslich das letztere als alleiniges Product.

Übergiesst man Kupferchlorür mit ausgekochter, stark verdünnter Salzsäure und lässt unter Luftabschluss Sonnenlicht auf das Gemenge wirken, so färbt sich das Chlorür schwärzlichgrün, dann schwarz, zuletzt dunkelrothbraun. Der schliesslich erhaltene Rückstand besteht im Wesentlichen aus metallischem Kupfer. Die Lösung enthält Kupferchlorür und -chlorid. Wendet man dagegen an Stelle der Salzsäure eine concentrirte Kupferchloridlösung an, so bleibt das Kupferchlorür bei der Einwirkung des Lichts ganz unverändert.

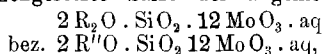
Kl.

W. Asch. Beitrag zur Chemie der Silicomolybdate. (Z. f. anorgan. Chem. 28, 273.)

Trägt man Molybdänsäure allmählich in eine siedende Lösung von Natriumsilicat ein, so löst sie sich auf. Die mit Molybdänsäure gesättigte Lösung ist intensiv gelb gefärbt und scheidet nach genügender Concentration ein krystallinisches Natriumsalz der Formel

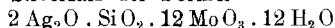


ab. Durch doppelte Umsetzung mit Chloriden oder Sulfaten anderer Metalle bilden sich analog zusammengesetzte Salze der allgemeinen Formel



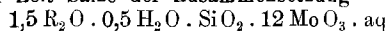
von denen die des Ammoniums, Rubidiums, Calciums und Thalliums amorph, die des Kaliums, Baryums, Strontiums, Calciums, Nickels, Kobalts und Cadmiums schön krystallisirt sind. Mit organischen Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin etc. bildet die den Verbindungen zu Grunde liegende Silicomolybdänsäure gelbe schwer lösliche Pulver.

Ein Silbersalz der Formel

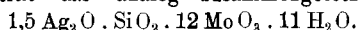


erhält man beim Versetzen der Lösung von 1 Mol. Natriumsilicomolybdat (s. oben) mit 4 Mol. Silbernitrat, Eindampfen und Abfiltriren des zunächst abgeschiedenen amorphen Niederschlags. Aus dem Filtrat scheidet sich das Silbersalz in gelben glasglänzenden Krystallen ab.

Behandelt man Lösungen des Natrium- bez. Kaliumsilicomolybdats obiger Zusammensetzung mit mehr als 2 Mol. Salzsäure, so krystallisiren nach kurzer Zeit Salze der Zusammensetzung



aus. Geringere Salzsäuremengen sind ohne Einwirkung, mehr als 8 Mol. Salzsäure sind zu vermeiden, weil sie bei längerem Stehen zersetzend einwirken. Die erhaltenen Salze können auch aus der schon früher dargestellten Silicomolybdänsäure durch Behandeln mit der berechneten Menge Alkalinitrat oder -chlorid oder aus den oben beschriebenen normalen Salzen durch Eindampfen mit der berechneten Menge der freien Silicomolybdänsäure erhalten werden und erweisen sich somit als saure Salze. Auch diese Verbindungen liefern durch doppelte Umsetzung mit 3 Mol. Silbernitrat das analog zusammengesetzte Salz



Werden die normalen Silicomolybdate mit Alkalien behandelt, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Kieselsäure auf.

Die freie Silicomolybdänsäure lässt sich leicht erhalten, wenn die Lösung des normalen Natriumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Äther geschüttelt wird. Man erhält eine ätherische Lösung der Säure, aus der die letztere in schönen Krystallen gewonnen wird.

Die physikalische Untersuchung der Salze erwies die complexe Natur der Silicomolybdänsäure. Das Moleculargewicht wurde in geschmolzenem Glaubersalz bestimmt und den obigen Formeln entsprechend gefunden. Die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen waren nicht einwandfrei, weil die Säure bei sehr starker Verdünnung theilweis zersetzt wird.

Zur analytischen Bestimmung der Kieselsäure in den beschriebenen Verbindungen muss die Molybdänsäure entfernt werden. In den meisten Fällen gelingt das durch Erhitzen der Substanz in einem Strom gasförmiger Salzsäure auf 150 bis 200°, wobei das Molybdän verflüchtigt wird. Zuweilen entzieht sich hierbei eine geringe Menge des Molybdäns der Destillation, was daran erkannt wird, dass der Rückstand sich beim Befeuchten mit Wasser schwach blau färbt. In diesem Fall dampft man noch mehrere Mal mit Salzsäure zur Trockne, filtrirt und glüht den Rückstand kräftig.

Kl.

K. A. Hofmann und E. Strauss. Ueber das radioactive Blei. (Berichte 34, 3033.)

Die in den früheren Mittheilungen des Verf. (vergl. diese Zeitschr. 1901, 86, 228, 393, 832) beschriebene, dem Blei anhaftende radioactive Substanz findet sich im Bröggerit, Cleveit, Uranpecherz, Alvit, Samarskit, Uranglimmer und dem Euxenit von Hitterö, nicht aber in dem dem letzteren nahe verwandten Äschynit vom Ural. Die Substanz wird wie Blei aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, giebt ein unlösliches Sulfat und Chromat; das Chlorid und Nitrat sind in Wasser, das Hydroxyd ist in Kalilauge löslich, und die sauren Lösungen werden durch Ammoniumcarbonat gefällt. Sie unterscheidet sich vom Blei durch die Löslichkeit ihres Chlorids in reiner Kochsalzlösung, die grössere Zersetzlichkeit ihres Sulfids durch Salzsäure und dadurch, dass ihr Chromat durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Zur Trennung vom Blei bedient man sich zweckmässig der Löslichkeit des Chlorids in Kochsalzlösung und behandelt das durch Abrauchen mit Schwefelsäure von den leichtlöslichen Sulfate bildenden Elementen und durch weiteres Behandeln mit Schwefelammonium und Zersetzen des entstandenen Sulfids mit Salzsäure vom Baryum getrennte Chloridgemisch wiederholt mit schwach salzsaurer Kochsalzlösung, welches das Radiobleichlorid auflöst, während fast alles Chlorblei ungelöst bleibt. Zur weiteren Reinigung wird die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid wieder in das Chlorid verwandelt, letzteres von Neuem mit Kochsalz extrahirt, wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und in das Sulfat verwandelt.

Dieses Sulfat wirkt sehr kräftig auf die

photographische Platte durch Glas, Aluminium, Kautschuk, Luft und Papier hindurch, und zwar stärker als Polonium, während andererseits die Wirkung des letzteren auf das Elektroskop erheblich stärker ist als beim Radiobleisulfat. Die photochemische Wirksamkeit wird auch durch zwei Monate lang fortgesetztes Exponieren durch Tageslicht nicht beeinträchtigt.

Dass das Radiobleisulfat weder mit Radium- noch mit Poloniumsulfat identisch ist, geht daraus hervor, dass aus einer Mischung von Bleichlorid mit Radium- bez. Poloniumchlorid durch Umkrystallisieren und durch Umwandlung in das Sulfid etc. vollständig inactives Chlorblei erhalten wird, unter Umständen, unter denen die Activität des Radiobleisulfats eher verstärkt wird. — Vom Radium, Polonium und Actinium unterscheidet sich das Radioblei auch dadurch, dass es nur als Sulfat auf die photographische Platte wirkt; alle anderen Verbindungen, Sulfid, Chlorid, Chromat etc., sind vollständig wirkungslos, auch wenn sie aus stark wirkendem Sulfat bereitet sind; andererseits tritt die Activität beim Rückverwandeln dieser Derivate in das Sulfat und Erhitzen auf 450° wieder hervor. Dagegen ist die elektrische Activität nicht an das Sulfat gebunden, sondern kommt auch den anderen Verbindungen des Radiobleies zu. — Die photochemische Wirkung des Sulfats wird durch anhaltendes Erhitzen auf 450° verstärkt. *Kl.*

A. Piccini und L. Marino. Ueber die Alaune des Rhodiums. (Z. f. anorgan. Chem. 27, 62.)

Rhodium bildet, was bisher nicht bekannt war, Alaune, die den Alaunen des Aluminiums, Eisens, Chroms etc. ganz analog constituirt sind. Ihre allgemeine Formel ist demnach $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{X}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindungen werden erhalten, wenn Natriumrhodiumsesquichlorid mit soviel 10proc. reiner Kalilauge versetzt wird, dass die Lösung eben noch neutral reagirt, das ausgefällte Rhodiumsesquioxhydrat ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die rein hellgelbe Flüssigkeit mit der Lösung des betreffenden Metall-

sulfits versetzt wird. Das zweite Sulfat wird, um die gleichzeitige Abscheidung anders zusammengesetzter Salze zu vermeiden, in geringerer als der berechneten Menge angewendet und die Lösung ausserdem mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt, welche die Bildung basischer Salze verhindert. Stärkeres Erhitzen ist, wie häufig bei der Bereitung von Alaunen, zu vermeiden. Dargestellt wurden die Alaune mit Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Ammonium- und Thalliumsulfat als zweite Componenten. Besonders leicht kann der Rhodiumcäsiumalaun erhalten werden, welcher in der Kälte schwer löslich ist. Sehr leicht löslich dagegen und deshalb sehr schwierig zu erhalten ist der Rhodiumkaliumalaun; die Löslichkeit des Ammoniumalauns ist geringer als die der Kaliumverbindung und die Neigung der Verbindung, grosse Krystalle zu bilden, eine hervorragende. — Die Krystallform ist, wie bei allen Alaunen, oktaëdrisch, die Verbindungen sind in reinem Zustand gelb.

Die Schwerlöslichkeit des Rhodiumcäsiumalauns giebt eine gute Methode zur Trennung des Rhodiums vom Iridium an die Hand. Man fällt zu diesem Zweck die beiden Metalle enthaltenden Lösungen mit Kalilauge, wobei Rhodium als Sesqui-, Iridium als Bioxydhydrat ausfällt. Löst man nun den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit Cäsiumsulfat, so scheidet sich die Hauptmenge des Rhodiums als Alaun aus, welcher durch Umkrystallisieren leicht vollständig frei von Iridium erhalten werden kann. Zur Gewinnung des Metalls kann man nicht einfach glühen und den Glührückstand mit Wasser extrahieren, da Rhodiumsulfat selbst auf dem Gebläse und bei wiederholter Behandlung mit Ammoniumcarbonat nicht vollständig zersetzt wird. Dagegen erhält man leicht reines Metall, wenn man die Lösung des Alauns der Elektrolyse unterwirft und als Kathode ein Platinblech verwendet, auf dem sich bei passender Stromstärke das Rhodium als dünnes Metallblatt absetzt, welches sich von der Platinelektrode leicht abtrennen lässt.

Kl.

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Aetzen von Färbungen mit Benzidin- und Diamin-Farbstoffen. (No. 125 132. Vom 20. September 1900 ab. Alfred Herzberg in Magdeburg.)

Ätzung mit Schwefelalkalien, welche bisher als Ätzmittel noch nicht benutzt wurden, ist wesentlich billiger als die bisherige Ätzung mit Zink- und Zinnsalzen (D.R.P. 76 234 und 78 618). Ferner ist die neue Ätze klar und kann daher im Gegensatz zu den Zinkstaubätzen für Walzendruck gut verwendet werden.

Patentspruch: Verfahren zum Ätzen von Färbungen mit Benzidin- und Diamin-Farbstoffen, gekennzeichnet durch Behandlung mit Alkalisulfiden unter eventuellem Zusatz von Cyankalium und durch nachfolgendes Dämpfen.

Herstellung vertieft gemusterter Gewebe. (No. 125 663. Vom 20. März 1900 ab. Martin Böhler in Frankfurt a. M.)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung vertieft gemusterter Gewebe, darin bestehend, dass die Gewebe mit Kupferoxydammoniak allein oder nachträglich noch mit einer Lösung von Seide oder von Baumwolle in Kupferoxydammoniak behandelt und darauf mit gravirten Walzen oder Formen gepresst werden.

Färben von Leder mit Titansalzen vor dem Fertigerben. (No. 126 598. Vom 23. October 1900 ab. Dr. Carl Dreher in Freiburg in Baden.)

In dem D.R.P. 106 490 wurde gezeigt, dass durch Behandeln von lohgaaren Ledern mit Lösungen von Titansalzen unter eventueller Combination mit Chromaten und Kupfersalzen echtere gelbe bis gelb-