

Graham war einer von den eigenartigen Geistern, deren Schaffen auf dem Gebiete der Wissenschaft neue Bahnen bricht. Die junge Deutsche Chemische Gesellschaft ist glücklich, diesen edlen Namen, an den sich so grosse Erinnerungen knüpfen, in ihren Registern zu besitzen. Ich fordere die Anwesenden auf, das Andenken unseres heimgegangenen Ehrenmitgliedes durch Erhebung von ihren Sitzen zu ehren.“

Die Versammlung erhebt sich.

Der Präsident legt der Gesellschaft schliesslich eine in Palladium-Wasserstoff geprägte Medaille vor, welche Graham nur wenige Tage vor seinem Tode Hrn. Magnus, der sich gerade in London befand, für ihn eingehändigt hatte. Die Medaille hat die Grösse eines Zweigroschenstücks; sie trägt auf der einen Seite das Bildniss der Königin von England, auf der andern den Namen Graham mit der Handschrift Palladium-Hydrogenium 1869. Eine die Medaille begleitende Notiz besagt, dass dieselbe 147 Cubikcent. oder 900 Mal ihr eigenes Volum Wasserstoff enthält. Da die Medaille etwas mehr als 1 Millimeter Dicke hat, so ist demnach eine Wasserstoffsäule von nahezu Meterhöhe in derselben condensirt.

Vorträge.

164. C. Freese: Ueber chromsaure Salze.

Die Resultate einer auf Anregung des Herrn Prof. Rammelsberg von mir unternommenen Arbeit über chromsaure Salze erlaube ich mir der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzulegen.

Von Chromaten des Silbers scheinen nur zwei zu existiren. Lösungen von K^2CrO^4 und $AgNO^3$ geben mit einander braunrothe Fällungen, die trotz ihres verschiedenen Aussehens, das durch Anwendung grosser Mengen der einen Lösung gegen sehr geringe der anderen bedingt ist, doch dieselbe Zusammensetzung, die des normalen Silberchromats haben. Ebenso erhält man aus Lösungen von $K^2Cr^2O^7$ und $AgNO^3$ stets das reine Bichromat des Silbers, mag man von der Chromlösung einen bedeutenden Ueberschuss oder nur Spuren anwenden.

Um die Existenz basischer Silberchromate auszumitteln, habe ich Ag^2O mit einer Lösung von K^2CrO^4 längere Zeit erhitzt; in dem dann mit heissem Wasser erschöpften grauschwarzen Niederschlag fand ich das Verhältniss von Ag:Cr annähernd = 7:3. Seine Zusammensetzung nähert sich der des normalen Chromats so sehr, dass hier wohl keine besondere Sättigungsstufe, sondern nur normales

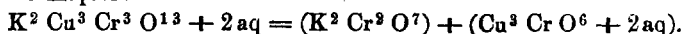
Silberchromat mit etwas beigemengtem Ag^2O anzunehmen ist. Die gleiche Behandlung von Ag^2O mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ liefert das reine normale Silberchromat. Nach diesen Versuchen dürfte die Existenz basischer Silberchromate nicht wahrscheinlich sein.

Das normale Quecksilberoxydulchromat erhält man am sichersten durch Fällen von überschüssigem HgN^2O^6 mit $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$; der so erhaltene Niederschlag erleidet beim Auswaschen mit Wasser keine Zersetzung. Die Fällung aus HgN^2O^6 durch K^2CrO^4 dagegen behält nur beim Waschen mit verdünnter Salpetersäure die Zusammensetzung des normalen Chromats; beim Waschen mit Wasser verringert sich der Chromgehalt in dem Niederschlag, durch welchen Umstand wohl L. Gmelin, der zuerst die Zusammensetzung desselben ermittelte, verleitet wurde, die fragliche Fällung für dreiviertel-chromsaures Salz zu halten.

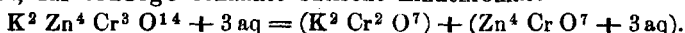
Von basischen Chromaten des Quecksilberoxyds scheint nur eins, das drittel-chromsaure Salz zu existiren, indem die verschiedensten Methoden, die ein basisches Chromat erwarten lassen, auf diese Sättigungsstufe führen; nach meinen Versuchen sind auch die Fällungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch K^2CrO^4 und durch $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ das fragliche Salz. Auch das von Geuther (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 244) beschriebene zweisiebentel-chromsaure Quecksilberoxyd ist wohl nur ein durch freies HgO oder durch basisches Nitrat resp. Sulfat verunreinigtes drittel-chromsaures Salz.

In älteren Werken findet man basische Kupferchromate von grüner Farbe beschrieben. Diese Niederschläge verdanken aber ihre grüne Farbe nur einem Gehalt an basischem Sulfat oder H^2CuO^2 . Das einzige bekannte basische Kupferchromat hat eine braune Farbe und ist ein drittel-chromsaures Salz = $\text{Cu}^3\text{CrO}^6 + 2\text{aq}$. Diese Zusammensetzung zeigen nicht allein die Niederschläge, welche man durch Mischen kochender Lösungen von CuSO^4 und K^2CrO^4 erhält (abgesehen davon, dass bei nicht starkem Vorwalten der Chromlösung ein Theil des Chroms in ihnen durch Schwefel ersetzt ist) und die von Malaguti und Sarzeau als viertel-chromsaures Kupfer = $\text{Cu}^4\text{CrO}^7 + 5\text{aq}$ beschrieben wurden, sondern man erhält auch das drittel-chromsaure Salz beim Versetzen von basischem Kupfercarbonat mit einer Chromsäurelösung, bis der Niederschlag frei von Carbonat ist, sowie durch Behandeln von H^2CuO^2 mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und nachheriges wiederholtes Auskochen mit Wasser. (Schon früher hat Viehhaus diese Sättigungsstufe durch Digeriren von chromsaurem Baryt mit einer Kupfervitriollösung erhalten.) Das basische Kupferchromat verliert seine 2 Mol. aq im Luftbade bei etwa 260° und nimmt solche beim Stehen an feuchter Luft langsam wieder auf.

Chromsaures Kupfer-Kali bildet sich nicht allein auf die früher von Knop angegebene Weise (Behandeln von H^2CuO^2 mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$), sondern auch bei Einwirkung kalter Lösungen von CuSO^4 und K^2CrO^4 auf einander. Kochendes Wasser spaltet dieses Doppelsalz in $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und drittel-chromsaures Kupfer:



Letztere Erscheinung finden wir auch bei dem entsprechenden Zinksalze; das bei Einwirkung kalter Lösungen von ZnSO^4 und K^2CrO^4 auf einander entstehende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung $\text{K}^2\text{Zn}^4\text{Cr}^3\text{O}^{14} + 3\text{aq}$ ist, spaltet sich unter längerer Einwirkung kochenden Wassers in $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und viertel-chromsaures Zink, das einzige bekannte basische Zinkchromat:



Beim Behandeln von Zinkoxyd mit einer kochenden Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ resultirt ein gelber Niederschlag, der ebenso wie obiges Doppelsalz als eine Zusammenlagerung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ mit viertel-chromsaurem Zink aufzufassen ist.

Das basische Zinkchromat verliert seine 3 Mol. aq im Luftbade bei etwa 270^0 . Die sich auch bei diesem entwässerten Salz zeigende Wiederaufnahme des Wassers bei langem Stehen an feuchter Luft findet sich überhaupt bei sämmtlichen von mir untersuchten ursprünglich wasserhaltigen, in höherer Temperatur wasserfrei gewordenen Chromaten.

Das basisch-chromsaure Cadmium, welches beim Mischen kochender Lösungen von CdSO^4 und K^2CrO^4 fällt, ist nicht, wie Malaguti und Sarzeau angegeben haben, zweifünftel-basisches Salz $= \text{Cd}^5\text{Cr}^2\text{O}^{11} + 8\text{aq}$, sondern halb-chromsaures Cadmium $= \text{Cd}^2\text{CrO}^5 + \text{aq}$, und zwar zeigt sich wie bei den basischen Chromaten des Kupfers und Zinks auch hier eine theilweise Vertretung des Chroms durch Schwefel, wenn nicht die Chromlösung in bedeutendem Ueberschuss angewandt worden ist, während die Sättigungsstufe dieselbe ist. Das Cadmiumsalz verliert sein Wasser bei etwa 260^0 .

Auch die früher von Malaguti und Sarzeau angegebene Zusammensetzung der basischen Chromate von Nickel und Kobalt, die durch Fällen kochender Lösungen des betreffenden Sulfats mit K^2CrO^4 erhalten werden, kann ich nicht bestätigen. Das Nickelsalz ist nach meinen Analysen drittel-chromsaures Salz $= \text{Ni}^3\text{CrO}^6 + 3\text{aq}$ (M. und S. beschrieben es als viertel-chromsaures Nickel $= \text{Ni}^4\text{CrO}^7 + 6\text{aq}$) und die analog dargestellte Kobaltverbindung ist halb-chromsaures Salz $= \text{Co}^3\text{CrO}^5 + 2\text{aq}$ (nach M. und S. soll sie drittel-chromsaures Kobalt $= \text{Co}^3\text{CrO}^6 + 4\text{aq}$ sein). Das Nickelsalz verliert von seinen 3 Mol. aq. eins schon bei 190^0 , den Rest erst bei etwa 300^0 ; aus dem Kobaltsalz geht die

Hälfte des Wassers beim Erhitzen auf wenig über 200° und das zweite Mol. bei 300° fort.

Das basisch-chromsaure Manganoxydul, welches beim Mischen kochender Lösungen von $MnSO^4$ und K^2CrO^4 niederfällt und bekanntlich halb-chromsaures Salz = $Mn^2CrO^5 + 2aq$ ist, verliert bei etwa 180° die Hälfte, aber erst über 300° hinaus erhitzt den Rest seines Wassers.

In Betreff der Details erlaube ich mir auf die demnächst in Poggendorff's Annalen erscheinende Abhandlung zu verweisen.

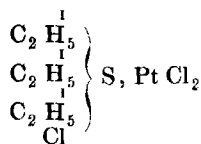
165. Fr. Dehn: Zur Kenntniss der Sulfinverbindungen.

Nachdem Oefele *) nachgewiesen hatte, dass bei Einwirkung von Aethylsulfür auf Jodäthyl durch directe Anlagerung die Jodverbindung eines in seinen Eigenschaften dem Ammoniak ähnlichen einatomigen Radicals entstehe, in dem Stickstoff durch Schwefel vertreten, und das er Triäthylsulfin nannte, versuchte ich Verbindungen dieser Art mit zweiatomigen Alkoholradicalen darzustellen**), und diente mir als Ausgangspunkt hierzu das Aethylsulfür und Aethylenbromür.

Werden diese in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 124°—130° C. erhitzt, so tritt gegenseitige Einwirkung ein, die in erster Linie in einer theilweisen Umsetzung in Aethylensulfür und Bromäthyl beruht, welche beide in ziemlichen Mengen isolirt wurden. In zweiter Linie entstehen aber Verbindungen, die Additionsproducte sowohl der ursprünglich angewandten Körper unter sich, als auch mit den bei der ersten Einwirkung entstandenen neuen Verbindungen sind. Eine zweite Umsetzung lässt gleichzeitig aus Aethylenbromür und Wasser Aldehyd und Bromwasserstoff entstehen.

Von den Producten der Addition wurden zwei in der Form der Platinchlorid-Doppelsalze isolirt und untersucht:

1) Das Triäthylsulfin-Platinchlorid



*) Annal. Chem. Pharm., CXXXII, 82.

**) Ebendasselbst, Suppl. IV, 83.