

sich dazu eignet, eine Sammelstelle für seltene chemisch wissenschaftliche Werke und solche von historischem Interesse zu werden und fordert die Mitglieder auf, nach Kräften zu der Bereicherung der Bibliothek in diesem Sinne beizutragen.

Hr. Scheibler begrüsst das von Hrn. Dr. Müller gegebene Beispiel als ein sehr nachahmungswerthes und nimmt Veranlassung, ein in seinem Besitz befindliches werthvolles Werk, Stahl's *Nova elementa chemiae*, der Bibliothek zu überweisen.

Für die Bibliothek sind ausserdem eingegangen bis zum 24. Juli:
Als Geschenk:

Sur le developpement de l'électricité statique; par M. Walthère Spring. Bruxelles 1876.

Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure. Inauguraldiss. von Gerhardt Schreiber. Leipzig 1876.

Im Austausch:

American Chemist Vol. VI, No. 10 und 11.

Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 41, No. 5.

Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXVI, No. 2.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen No. 3. Mai.

Chemisches Centralblatt. No. 28, 29,

Deutsche Industriezeitung. No. 28 u. 29.

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 6.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 9.

Proceedings of the philosophical Society of Glasgow, Vol. X, No. 1.

Revue scientifique. No. 3 u. 4.

Durch Kauf:

Comptes rendus. T. LXXXIII, No. 1 u. 2.

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 221, Heft 1.

Mittheilungen.

304. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Dritte Mittheilung.)

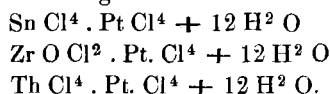
(Eingegangen am 12. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zur Ergänzung meiner letzten Mittheilung will ich, betreffend die Chloroplatinate der vierwerthigen Elemente, zuerst erwähnen, dass es mir nachher gelungen ist, zwei Verbindungen von Zinn und Zirkonium darzustellen. Sie krystallisirten aus einer Mischung von 1 Mol. der freien Chlorosäure und 1 Mol. Zinntetrachlorid oder Zirkoniumoxychlorid, nachdem die Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen im Wasserbade ausgetrieben war. Die neuen Verbindungen sind:

Stannichloroplatinat: $\text{Sn Cl}^4 \cdot \text{Pt Cl}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$, in kleinen, glänzenden, hellgelben, dünnen, vierseitigen, vielleicht etwas schiefen Tafeln krystallisirend [gef. 13.94 — 14.98 Sn, 24.75 — 24.79 Pt. statt resp. 14.46 und 24.27].

Zirkonoxychloroplatinat: $\text{Zr O Cl}^2 \cdot \text{Pt Cl}^4 + 12 \text{ H}^2 \text{ O}$, in kleinen, honiggelben, schiefeckigen Tafeln anschiessend [gef. 12.04 — 12.44 Zr, 27.33 — 27.75 Pt, 29.06 — 29.30 $\text{H}^2 \text{ O}$ statt resp. 12.28, 27.01 und 29.47].

Stellen wir diese Chloroplatinate mit Cleve's Thoriumsals zusammen, so erhalten wir folgende Salzreihe:



Die verschiedenen Glieder derselben, bis auf den Wasserhalt vollkommen analog zusammengesetzt, zeigen untereinander eine Uebereinstimmung, welche theils als eine gute Stütze für die Quadrivalenz des Thoriums dienen kann, theils meine vorher ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass die vierwerthigen Elemente nur basische Chloroplatinate von der allgemeinen Formel



geben.

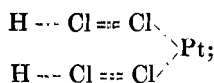
Ferner werde ich über eine soeben beendigte Untersuchung der Chloroplatinite berichten, welche auch in Hinsicht auf die Valenz der seltenen Erdmetalle von einigem Interesse ist. Da diese Verbindungen bisher beinahe unbekannt waren, musste ich, eben um nöthiges Vergleichsmaterial zu erhalten, die ganze Salzreihe untersuchen; ich erlaube mir daher hier über die Darstellung derselben etwas anzuführen.

Das erforderliche Platindichlorid stellte ich in grösseren Mengen durch anhaltendes Erhitzen der freien Chlorosäure $2 \text{ H Cl} \cdot \text{Pt Cl}^4 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ bis auf 300° in einer flachen Porzellanschale auf dem Sandbad dar, befreite das Produkt durch Waschen mit kochendem Wasser von noch unzerlegtem Platintetrachlorid, und bereitete dann die freie Chlorosäure $2 \text{ H Cl} \cdot \text{Pt Cl}^2$ durch Lösung des Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure, wobei das ungeachtet der angewandten hohen Temperatur in sehr geringer Menge vorhandene, reducirte Platin zurückblieb. In der so gewonnenen Lösung waren noch immer einige Procent $2 \text{ H Cl} \cdot \text{Pt Cl}^4$ nachweisbar, wahrscheinlich durch den oxydierenden Einfluss der Luft gebildet. Für die Darstellung der Chloroplatinite ist dies jedoch von keiner Bedeutung, falls die entsprechenden Chloroplatinate entweder schwerer oder leichter löslich als die darzustellenden Chloroplatinite sind, in welchem Falle man die freie unreine Chlorosäure nur mit Oxyden, Hydraten, Carbonaten oder Chloriden gerade zu sättigen und dann die überschüssige Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen auszutreiben hat. Andernfalls kann man aus der Mischung von Chloroplatinat und Chloroplatininit das erstere durch Chlorammonium gerade ausfällen, oder man stellt noch besser das

gut krystallisirende und leicht zu erhaltende Bariumchloroplatinat dar, und erhält daraus entweder die freie reine Chlorosäure durch Zerlegung mit einer hinlänglichen Quantität Schwefelsäure oder die Chloroplatinite durch doppelten Austausch mit den betreffenden Metallsulfaten.

Auf diese Weise sind die unten zu erwähnenden Chloroplatinite dargestellt. Sie sind meistens sehr leicht in Wasser löslich, zerfließen — einige nur ausgenommen — an der Luft, krystallisiren daher erst bei grosser Concentration der Lösung, in den meisten Fällen aber in schönen, dunkelrothen, wohl ausgebildeten, oft recht grossen messbaren Krystallen. Nur wenige sind wasserfrei; die meisten enthalten Krystallwasser, oft in bedeutenden Quantitäten, und verlieren gewöhnlich nur einen Theil davon bei 100°, wobei mehrere Salze in freies Platin und Chloroplatinate übergehen; nur Berylliumchloroplatinat gab bei dieser Temperatur auch Chlorwasserstoffsäure ab. Dampft man deren Lösungen bei Gegenwart freier Salzsäure ab, so geht das Platin oft durch den oxydirenden Einfluss der Luft zum Theil in vierwerthiges Element über; ich habe auch eine Bildung von Chloroplatinat durch Reduction von Platin beobachtet, nicht nur beim Abdampfen im Wasserbade, sondern auch unter den Recipienten der Luftpumpe. Aus diesen Gründen ist es am besten, bei der Darstellung der fraglichen Verbindungen immer von dem Bariumsalz auszugehen.

Wie die Chloroplatinate, lassen sich auch die Chloroplatinite als Salze einer freien Chlorosäure betrachten:



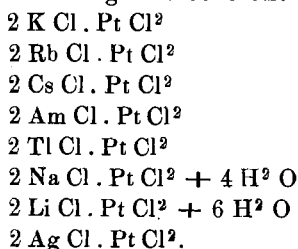
ersetzt man darin den Wasserstoff durch Metalle, so entstehen folgende normale Salze der verschiedenwerthigen Elemente:

- a. $2 \overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Cl} \cdot \text{Pt Cl}^2.$
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Cl}^2 \cdot \text{Pt Cl}^2.$
- c. $2 \overset{\text{III}}{\text{R}} \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{Pt Cl}^2.$
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{Cl}^4 \cdot 2 \text{Pt Cl}^2.$
- e. $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^2 \text{Cl}^6 \cdot 3 \text{Pt Cl}^2.$

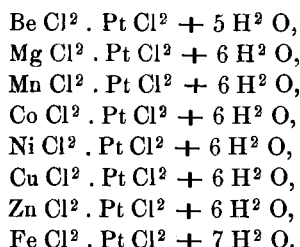
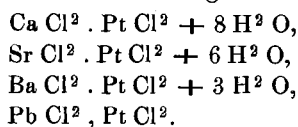
Um auf die Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle auf Grund der Zusammensetzung der Chloroplatinite, im Vergleich mit analogen Salzen anderer Metalle von genau gekannter Valenz, unten näher eingehen zu können, führe ich jetzt die bisher untersuchten Chloroplatinite an, der Kürze wegen nur die Formeln derselben an-

gebend. Ausser Kalium-, Silber-, Ammonium-, Barium- und Bleisalz, welche von Magnus, Peyrone und Lang dargestellt sind, sind alle neu:

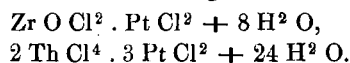
I. von einwerthigen Metallen:



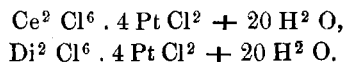
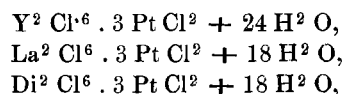
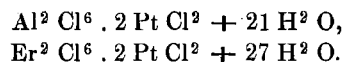
II. von zweiwerthigen Metallen:



III. von vierwerthigen Metallen:



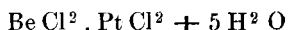
IV. von sechswerthigen Metallen:



Wie man aus dieser Uebersicht ersieht, geben die Chloride der ein- und zweiwerthigen Metalle mit der in Rede stehenden Chloro-

säure nur normale Salze; sie sind augenscheinlich mit stark positiven Eigenschaften begabt. Quecksilberchlorid scheint sich nicht mit derselben vereinigen zu können; es löst sich zwar in reichlicher Menge darin, krystallisirt aber beim Abdampfen der Lösung, auch bei gewöhnlicher Temperatur, wieder frei aus. Ebenso verhält sich Cadmiumchlorid gegen die Säure; trotz vieler Versuche ist es mir bisher nicht gelungen, ein Chlorosalz von diesem Metalle darzustellen. Hydrargyronitrat fällt aus einer Lösung von Kaliumchloroplatinat ein amorphes, schwarzbraunes Präcipitat, das nicht näher untersucht wurde.

Unter den ein- zweiwerthigen Metallen ist es nur Beryllium, über dessen Atomwerth die Chemiker nicht vollkommen einverstanden sind. Indessen dürfte man als Stütze für die Zweiwerthigkeit desselben zu den anderen Gründen, die immer mehr sich anhäufen, auch die vollkommen normale Zusammensetzung des Chloroplatinates



legen können.

Unter den Metallen von höherer Valenz als die schon erwähnten haben mir nur wenige normale Salze gegeben; sie scheinen vorzugsweise basische, einige auch saure Chloroplatinite zu bilden. Um zuerst die vierwerthigen zu besprechen, so krystallisirte ein $\frac{3}{4}$ normales Thoriumsalz in äusserst zerfliesslichen, rhomboedrischen Krystallen aus einer Lösung, die gleiche Moleküle beider Bestandtheile enthielt. In der Vermuthung, dass auch Zirkonium eine analoge Verbindung geben würde, versetzte ich 3 Mol. freier Chlorosäure mit 2 Mol. Zirkonoxychlorid, erhielt aber aus dieser Lösung ein $\frac{1}{2}$ -normales Salz in kleinen, wahrscheinlich quadratischen Prismen.

Die Chloroplatinite der vierwerthigen Metalle — das Zinnsalz ist nicht untersucht — zeigen also bei weitem nicht die Uebereinstimmung, welche man, zufolge der oben erwähnten analogen Zusammensetzungsart der Chloroplatinate derselben, hätte erwarten können.

Dasselbe gilt auch, wenigstens zum Theil, für die sechswertigen Elemente R^{VI} , welche wir nun näher in's Auge fassen wollen. Leider habe ich von solchen Metallen, über deren Sexivalenz keine Ungleichheit der Meinungen herrscht, nur ein einziges Salz anzuführen, nämlich das Aluminiumsalz, wie das entsprechende Chloroplatinat $\frac{2}{3}$ -normal, aus einer Mischung von 1 Mol. $\text{Al}^2 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. der Säure in sehr schönen Prismen krystallisirend. Die Versuche, Chlorosalze von Fe^2 , Cr^2 und In^2 zu erhalten, sind bisher vergeblich gewesen. Ferrichloroplatinat scheint überhaupt gar nicht zu existiren; mischt man nämlich $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ mit der Säure

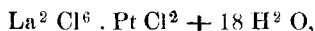


so wird das Platin vierwerthig; es entsteht Fe Cl^2 , welches in grü-

nen, wasserhaltigen Krystallen nebst Ferro- und Ferrichloroplatinaten anschießt. Die grüne Chromchloroplatinlösung giebt beim Abdampfen über Schwefelsäure einen Syrup, aus welchem, wenigstens bisher und nach Verlauf längerer Zeit, kein Salz krystallisirt ist. Indiumchloroplatinlösung endlich schied immer Platin ab, nicht nur wenn man dieselbe bei 100°, sondern auch unter den Recipienten der Luftpumpe abdampfte.

Es bietet sich also nur ein einziges Salz, das obige Aluminiumchloroplatin, dar, womit man die gewonnenen Chloroplatinite der Gadolinit- und Ceritmetalle, über deren Valenz noch verschiedene Ansichten herrschen, vergleichen kann. Unter denen hat nur Erbium eine damit analoge Verbindung, $\frac{2}{3}$ -normal, geliefert, welche auch in analoger Weise dargestellt wurde, und in langen, rothen Prismen anschoss.

Aus Lösungen, welche 2 Mol. Chlorosäure und 1 Mol. der Chloride $Y^2 Cl^6$, $La^2 Cl^6$ oder $Di^2 Cl^6$ enthielten, schieden sich diese Chloride in farblosen oder didymfarbigen Krystallen nebst rothen, in reinem Zustande daher schwer zu erhaltenden Chloroplatinitten ab. — Nur von Lanthan wurde es möglich, durch Umkrystallisiren ein reines Produkt zu gewinnen, aber dasselbe war das normale Salz

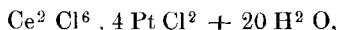


welches schiefe, vierseitige, dünne Prismen bildet.

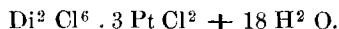
Da die übrigen Metalle also durch die Abscheidung freier Chloride in den erwähnten Mischungen sicher Neigung, noch mehr Chlorosäure zu binden, deutlich zu erkennen geben, so stellte ich die Salze von Yttrium, Cerium und Didym aus 3 Mol. Bariumchloroplatin und 1 Mol. die resp. Sulfate dar, erhielt aber aus den gewonnenen normalen Lösungen nur von Yttrium normales Salz



in langen, prismatischen Krystallen, von Cerium und Didym dagegen saure Salze:

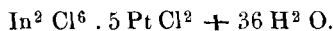


in schiefen, vierseitigen, ziemlich grossen Prismen. Aus der Mutterlauge dieses Didymsalzes schied sich nachher ein normales, mit dem oben erwähnten Lanthansalz analog zusammengesetztes Chloroplatin ab, nämlich



Das hier erörterte Verhalten der Cerit- und Gadolinitmetalle aus Lösungen von basischer Zusammensetzungsart normale Chloroplatinite und aus normalen Salzlösungen sogar saure Salze abzuschneiden, ist sehr bemerkenswerth. Besonders verdienen die genannten sauren Chloroplatinite Aufmerksamkeit; sie sind nämlich wahre Gegenstücke

der $\frac{4}{3}$ -Selenite, welche, wie ich schon längst¹⁾ gezeigt habe, für die ganze Klasse der sechswerthigen Metalle zu bezeichnen sind. Sie sind auch Gegenstücke des in meiner letzten²⁾ Mittheilung erwähnten sauren Indiumchloroplatinats.



Wie oben erwähnt, hat Indium kein Chloroplatinat gegeben; der Zusammensetzung des letztgenannten Salzes zufolge könnte man vielleicht die Annahme wagen, dass Indium nur mit überschüssiger Chlorsäure sehr saure Chloroplatinite zu bilden vermag.

Ueberhaupt spricht sich in den Chloroplatiniten die Valenz der mehrwerthigen Elemente nicht so evident aus, wie man per analogiam, auf Grund der genau übereinstimmenden Zusammensetzung innerhalb der verschiedenen Gruppen von entsprechenden Chloroplatinaten, hätte erwarten können. Nur ein Erbiumsalz zeigt sich nämlich mit dem Aluminiumchloroplatinat vollkommen analog. Dies hat doch zweifelsohne darin seinen Grund, dass Chloroplatinite von Fe^2 , Cr^2 und In^2 bisher unbekannt sind; vielleicht geben sowohl diese wie die seltenen Erdmetalle saure Salze, worin man die gesuchte Analogie finden könnte. In wie fern diese Muthmaassung richtig sei, darüber werden Versuche entscheiden, die ich binnen Kurzem unternehmen werde.

Jedenfalls glaube ich, dass das hier Angeführte für die Frage über die wahre Valenz der fraglichen Elemente immer von Interesse ist.

Eben im Begriff dies abzusenden, empfangen ich mit dem 5. Hefte dieses Jahrgangs von Poggendorff's Annalen die Nachricht, dass Hr. Hillebrand in Bunsen's Laboratorium die spec. Wärme der Ceritmetalle bestimmt und solche Werthe dabei erhalten habe, welche die Folgerungen vollständig bestätigen, die man aus ausführlichen, hier in Schweden während der letzten Jahre ausgeführten Salzuntersuchungen dieser und der übrigen seltenen Erdmetalle gezogen hat.

Upsala, Universitätslaboratorium, 7. Juli 1876.

305. J. Annaheim: Ueber Krystallgestalt, specifisches Gewicht und Molekularvolumen des Oxysulfobenzids.

(Eingegangen am 15. Juli, verlesen in der Sitzung von Herrn Sell.)

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in wahrscheinlich nicht allzuferner Zeit die Kenntniss der krystallographischen Verhältnisse einen wichtigen Factor bilden wird zur genauen Beurtheilung einer chemischen Verbindung. Krystallgestalt und spec. Gewicht sind zwei

1) Diese Ber. VIII. 658. 3.

2) Diese Ber. IX. 1059.