

	Gefunden	verlangt $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Fe	20.48	21.536
SO_4	36.49	36.921
H_2O	41.56	41.53
	<u>98.51</u>	<u>99.989.</u>

Kane giebt an,¹⁾ dass er bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisenvitriol keine Chlorverbindung erhalten habe, es erklärt sich dies wohl leicht aus der von ihm befolgten Methode, da der Ausgang des Processes wesentlich von dem Gehalt der Lösung an Salzsäure abhängig ist. Kane löste einfach den Vitriol in Salzsäure und concentrirte diese Lösung, arbeitete also mit einer, durch das Krystallwasser des Vitriols nicht unwesentlich verdünnten Säure. Benutzt man statt einer concentrirten Lösung die Krystalle des Eisenvitriols selbst, so schmelzen dieselben theilweise in ihrem Krystallwasser, scheiden jedoch gleichzeitig ein fast weisses Pulver ab, das der Einwirkung der Salzsäure vollkommen widersteht, dasselbe lässt sich schwer von der stark sauren, anhaftenden Mutterlauge trennen, doch genügte die Resultate angestellter Analysen, um constatiren zu können, dass hier nur wasserfreies Sulfat ausgeschieden war. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass von der Salzsäure das Krystallwasser herausgenommen wird und dieses nicht ausreicht um die ganze Krystallmasse lösen zu können, so dass ein Theil davon wasserfrei ausfällt. Die Schwefelsäurebestimmung ergab in 0.6214 g 0.9490 $\text{BaSO}_4 = 0.391 \text{SO}_4 = 63.88$ pCt. Eisenoxyd = 0.282 g = 0.219 Fe = 35.24 pCt. im Salze FeSO_4 ist das Procentverhältniss $\text{Fe} : 3\text{O}_4 = 36.84 : 63.15$.

Ueber das Verhalten der Salzsäure zu dem Nickel und Cobaltsulfat werde ich nächstens berichten.

468. C. Hensgen: Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsalze der Schwefelsäure.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Die Doppelsalze der Schwefelsäure lassen sich in Bezug auf ihr Verhalten zur gasförmigen Chlorwasserstoffsäure eintheilen in:

- 1) solche Salze, in denen jedes der sie enthaltenen Sulfate an und für sich schon eine Zersetzung durch Salzsäure erleidet;
- 2) in Salze, von denen nur das eine oder das andere Sulfat angegriffen wird und
- 3) solche Doppelverbindungen, bei denen keines der sie zusammensetzenden Sulfate durch Chlorwasserstoff zersetzt wird.

¹⁾ Ann. d. Pharm. 19,1.

Je nachdem ein Doppelsalz einer dieser drei Abtheilungen zugehört, wird auch voraussichtlich das Verhalten der Salzsäure sich bestimmen lassen.

Alle wasserhaltigen (also die meisten) Doppelsulfate werden schon darum eine Zersetzung erleiden müssen, weil das Krystallwasser durch die hinzutretende, trockene Salzsäure zum Theil in Anspruch genommen wird.

Einige derartige Untersuchungen lasse ich hier folgen.

I. Einwirkung auf Kaliumkupfersulfat $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Bei Zutritt von Salzsäure zu den schön blauen Krystallen dieses Salzes geht die Farbe derselben zuerst in eine grünliche über und nach einiger Zeit entstehen an verschiedenen Stellen, von einzelnen Punkten ausgehend, strahlenförmig sich vergrößernde Flecken eines lebhaft roth gefärbten Körpers, auf den ich später noch zurückkommen werde. Durch das Schmelzen der Krystalle verschwindet in Berührung mit der entstandenen Flüssigkeit die rothe Farbe wieder und bleibt zuletzt eine breiförmige, krystallinische, grüne Masse übrig. Vollständige Umsetzung des Salzes ist auf diese Weise auch nach mehrtägigem Einleiten von Salzsäure nicht zu erhalten. Man hilft sich am besten mit dem schon bei der Behandlung des Eisensulfates (cf. vorstehende Abhandlung) erwähnten Kunstgriffe, dass man eine concentrirte Lösung des Salzes anwendet. Das unter diesen Verhältnissen aus der Lösung abgeschiedene, grüne Krystallpulver lässt sich schwer ohne Veränderung isoliren. Ueber Aetzkalk und Schwefelsäure geht es nach einigen Tagen in eine braunrothe, ebenfalls krystallinische Masse über, die sich so rein erhalten und analysiren lässt.

0.5438 g gaben, 1.1032 AgCl entspr., 0.2729 Cl = 50.18 pCt. Cl, die gleiche Quantität ergab 0.1513 CuO = 0.1206 Cu = 22.17 pCt. Cu, 0.8244 g gaben 1.4108 g K_2PtCl_6 = 0.2254 Kalium, entsprechend 27.32 pCt.

Diese Zahlen stimmen annähernd gut auf das Salz K_2CuCl_4 , Kaliumkupferchlorid und auch die sonstigen Eigenschaften erweisen sich denselben entsprechend. Hiernach scheinen die vor dem Trocknen im Exsiccator grünen Krystalle die wasserhaltige Verbindung dieses Salzes ($K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$) zu repräsentiren.

Concentrirt man die von den grünen Krystallen getrennte Mutterlauge wieder durch Stehenlassen über Schwefelsäure, so scheidet sich dieses Salz in grösseren, ausgebildeten Nadeln ab und bei einem gewissen Concentrationsgrade der Lösung erscheinen, wenn auch vereinzelt, sternförmig gruppirte, braunrothe Krystalle; dieselben liessen nur eine quantitative Prüfung zu, sie erwiesen sich als frei von Schwefelsäure und mögen eine wohl wasserärmere, bis jetzt nicht bekannte Verbindung des oben erwähnten Doppelchlorids sein. Ich

werde versuchen, diese Krystalle in grösserer Menge darzustellen, was jedoch der Concentrationsverhältnisse wegen sehr schwer gelingt. Das zu Anfang beim Zusammentritt der Salzsäure mit den Krystallen des Doppelsalzes erwähnte Auftreten von rothen Flecken kann ich hiernach auch nur auf die Bildung derartiger wasserarmer Verbindungen der Chlormetalle vorläufig zurückführen.

II. Einwirkung auf Kaliumeisenaalaun $K_2Fe_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$.

Die concentrirte Lösung scheidet mit zunehmender Sättigung durch Salzsäure ein gelbrothes Krystallpulver von der Farbe des Kaliumbichromates aus. Bei der Concentration der darüber stehenden Flüssigkeit erhält man über Schwefelsäure die Krystalle in grösseren, gut ausgebildeten Tafeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

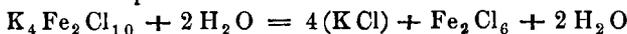
1.2370 g gaben 1.7784 $K_2PtCl_6 = 0.2842 K$ oder 22.978 pCt.

1.0840 g gaben 0.2567 $Fe_2O_3 = 0.1797 Fe$ oder 16.577 pCt.

1.0840 g gaben 2.3642 $AgCl = 0.5856 Cl = 54.02$ pCt.

Zwei Wasserbestimmungen durch Gewichtsverlust ergaben 5.47 und 5.33 pCt.

Hiernach entspricht dies Salz der Formel



	Gefunden	Berechnet
K	22.978 pCt.	23.672 pCt.
Fe	16.577 -	16.995 -
Cl	54.02 -	53.869 -
H ₂ O	5.40 -	5.462 -
	<u>98.975 pCt.</u>	<u>99.998 pCt.¹⁾</u>

III. Ammoniumeisenoxydulsulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Dieses Salz, welches wegen der beständigen Form, in welcher sich das Eisenoxydul darin befindet, vielfache Anwendung erfährt, oxydirt sich beim Einleiten von Salzsäure und Gegenwart schon geringer Luftmengen ungemein rasch und zeigt dann im Allgemeinen das Verhalten des vorher beschriebenen Eisenkaliumalauns. Es scheidet gleichfalls ein anfänglich gelbes, später jedoch sich immer mehr roth färbendes Pulver aus, und beim Concentriren der Lösung entstehen Krystalle von gleicher Form und demselben Ansehen wie das Kaliumeisenchlorid. Eine Chlorbestimmung ergab in 0.7418 g 1.8429 $AgCl$

¹⁾ Auch die von Fritzsche (Journ. f. pract. Chem. 18.488) beobachtete Erscheinung stimmt mit der Eigenschaft dieses Salzes überein, dass dasselbe mit wenig Wasser in Berührung zerfällt, indem sich ein weisses, aus Chlorkalium bestehendes Pulver abscheidet, während bei grösseren Mengen Wasserzusatz das Salz sich vollkommen löst und aus dieser Lösung wieder krystallisirt erhalten werden kann.

= 0.4559 Cl oder auf Procente berechnet erhält man 61.46 pCt. Cl. Das Salz, bei der Umwandlung in die Chlorverbindung gleichzeitig sich oxydierend, entspricht daher der Zusammensetzung

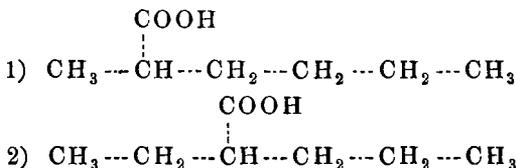


wonach auf 100 Theile gerechnet 61.73 Cl kommen. Bis jétzt ist es mir in keiner Weise gelungen, diese Oxydation verhindern zu können und Verbindungen des zweiwerthigen Eisenatoms zu erhalten.

469. Otto Hecht und Joseph Munier: Ueber Isoheptylsäure aus β -Hexyljodür.

(Eingegangen am 12. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Stellung des Jodatomes im Mannit-Hexyljodür zu gewinnen, haben wir das letztere durch Kochen mit Cyankalium und Verseifung des erhaltenen Nitrites in eine Isoheptylsäure übergeführt. Unter der Voraussetzung, dass die COOH-Gruppe an die Stelle des Jodes tritt, muss der erhaltenen Säure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Beide Säuren werden sich aber durch ihre Oxydationsprodukte unterscheiden, indem nach vorhandenen Analogien die Säure 1) in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, die Säure 2) in Kohlensäure und Propionsäure übergehen wird.

Die sorgfältig gereinigte und durch Destillation über Phosphor-pentoxyd getrocknete Isoheptylsäure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwach ranzigem Geruch, in Wasser nur wenig löslich und siedet unter 745 mm Druck bei 211—213°. Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden	
C	64.62 pCt.	64.27	64.27 pCt.
H	10.77 -	10.75	10.73 -

Oxydation. 5 g Isoheptylsäure wurden mit einer auf 300 ccm gebrachten wässerigen Lösung von 28.3 g Kaliumbichromat und 47.2 g Schwefelsäure in einem Kolben am Rückflusskühler gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlensäure. Nach 72 Stunden wurde die Reaction unterbrochen, obgleich noch unoxydirte Oeltropfen vorhanden waren. Nun wurden die flüchtigen Säuren unter Wiederersatz des verdampften Wassers abdestillirt und in 6 Fractionen aufgefangen. Die anfangs