

von Dittmar im vorigen Jahre publicirten (Report of the voyage of Challenger). Diese sind, wie es scheint, mit der äussersten Sorgfalt nach Fehling's Modification der älteren Methode ausgeführt.

Wie oben angedeutet, werden meine Untersuchungen fortgesetzt.

Göteborg, im October 1885.

556. G. Neumann: Ueber einige Doppelsalze des Eisenchlorids mit anderen Metallchloriden.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Doppelsalze, deren Bestandtheile in Wasser löslich sind, werden gewöhnlich so dargestellt, dass man die Lösung des einen Salzes mit der Lösung des anderen mischt und das Doppelsalz entweder durch freiwillige Verdunstung oder durch Abkühlung der Lösung auskrystallisiren lässt. Im allgemeinen führt diese Methode schnell zu guten Resultaten, bisweilen aber ist diese Darstellungsweise sehr zeitraubend. Diese Erfahrung habe ich besonders bei den schon früher dargestellten Doppelsalzen des Eisenchlorids mit den Chloriden anderer Metalle gemacht. Doch ist es mir gelungen dieselben und analoge Verbindungen mit Hilfe einfacher Operationen bei schnellem Erfolge darzustellen.

Fritsche¹⁾ stellte 1839 Doppelverbindungen genannter Art dar und zwar das Eisenchlorid mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid. Er löste Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid in einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid, liess die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen und erhielt nach langer Zeit Krystalle der Doppelsalze.

Genth²⁾ will die Ammoniumverbindung durch Mischen gleicher Volumina einer concentrirten Ammoniumchloridlösung und ziemlich gesättigter Eisenchloridlösung und Abdampfen des Gemisches auf dem Wasserbade erhalten haben. Trotzdem Genth unter dem Mikroskop »nur« kleine granatrote Oktaëder erkannt haben will, muss ich dennoch bezweifeln, dass er eine einheitliche Verbindung vor sich hatte. Fritsche betont in seiner Vorschrift zur Darstellung des Salzes, dass Ammoniumchlorid in einem »grossen Ueberschusse« einer con-

¹⁾ Erdmann, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 18, 1839, S. 483 u. f.

²⁾ Erdmann, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 71, 1857, S. 164 u. f.

centrirten Eisenchloridlösung aufgelöst werden müsse. Auch ich habe gefunden, dass das Doppelsalz frei von Bemengungen nur dann entsteht, wenn verhältnissmässig wenig Ammoniumchlorid und viel Eisenchlorid angewendet wird.

Hensgen ¹⁾ erhielt 1878 die oben angeführten Salze beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Kalium-eisenalaun resp. von Ammoniumeisenoxydulsulfat. (Diese Umwandlung des Ammoniumoxydulsulfat erscheint mir sehr sonderbar.) Durch die eingeleitete Chlorwasserstoffsäure werden die Sulfate des Eisens mit zunehmender Concentration der sich bildenden Chlorwasserstoffsäurelösung in das Chlorid übergeführt, ebenso Kaliumsulfat resp. Ammoniumsulfat in Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid. Es wirken nun Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid auf Eisenchlorid in rauchender Chlorwasserstoffsäure ein, und dieses ist die Ueberlegung, welche mich zur folgenden Darstellungsmethode oben genannter und ähnlicher Doppelsalze führte.

Ich verfuhr folgendermaassen: In rauchender Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,19) wurde unter Erwärmen sehr viel Eisenchlorid gelöst, in die heisse Lösung das Chlorid des Metalls, welches mit Eisenchlorid ein Doppelsalz bilden soll, eingetragen und darauf die heisse Flüssigkeit durch Glaswolle filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisirt die gewünschte Verbindung sofort schön heraus. Es ist mir auf diesem Wege gelungen Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Magnesiums und Berylliums zu bilden.

Alle diese Verbindungen sind schön, wenn auch zum Theil klein krystallisirt; sie bilden deutlich erkennbare, dem regulären System angehörende Krystalle, meist Oktaëder und Rhombendodekaëder. Sie sind alle mehr oder minder hygroskopisch, besonders das Magnesiumdoppelsalz. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich; diese Bemerkung machte auch Fritsche an den von ihm beschriebenen Kalium- und Ammoniumdoppelsalzen. Nach meinen Analysen und übereinstimmend mit den von Fritsche und Hensgen analysirten, hierher gehörenden Doppelsalzen kommt ihnen die allgemeine Formel zu: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{4RCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. (Genth will für das Ammoniumdoppelsalz in Fritsche's Abhandlung eine Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{4AmCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden haben.)

Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks, Cadmiums, Bleis, Silbers, Mangans vermochte ich nicht herzustellen. Sainte-Claire Deville ²⁾ giebt an durch Zusammenschmelzen von Eisenchlorid mit

¹⁾ Diese Berichte XI, 2, 1878, S. 1780 u. f.

²⁾ Comptes rendus Bd. 43, 1856, pag. 971.

Natriumchlorid ein Doppelsalz erhalten zu haben; wahrscheinlich aber lag ein Gemisch vor.

Die Analyse der Verbindungen bot verschiedene Schwierigkeiten dar. Da sich die Salze nur aus überschüssiges Eisenchlorid haltiger, rauchender Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiren lassen, ist es erklärlich, dass die Resultate für Chlor und Eisen, welche Elemente immer den Salzen anhaften, meist zu hoch ausfallen. Beim wiederholten Umkrystallisiren aus rauchender Chlorwasserstoffsäure allein wird die auskrystallisirende Substanz immer ärmer an Eisen, bis schliesslich nur das betreffende Metallchlorid auskrystallisirt. Auch die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen durch Wasser und ihre hygroskopische Beschaffenheit verursachen meist kleine Fehler bei der Analyse. Von der anhaftenden Chlorwasserstoffsäure und dem angezogenen Wasser suchte ich die Substanzen durch längeres Liegenlassen auf unglasirtem Porzellan im Exsiccator über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd zu befreien. Nur so behandelte Substanzen lieferten einigermaassen erträgliche Resultate.

Kaliumsalz.

Das Salz ist von rothbrauner Farbe, ähnlich dem Kaliumferri-cyanid. Schon mit dem blossen Auge erkennt man die Krystalle als Oktaëder und Rhombendodekaëder.

Analysen:

Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
K	23.67	— pCt.
Cl	53.87	53.91 >
Fe	17.00	17.04 >
H ₂ O	5.46	5.56 >
100.00.		

Ammoniumsalz.

Dieses Salz ist prächtig granatroth, man ist geneigt es eher für ein Chrom- als für ein Eisensalz zu halten. Die Krystalle sind nicht immer als deutliche Oktaëder erkennbar.

Analysen:

Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{AmCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Am	12.52	12.47 pCt.
Cl	61.74	62.16 >
Fe	19.47	19.82 >
H ₂ O	6.26	—
99.99.		

Rubidiumsalz.

Diese Verbindung besteht aus mikroskopisch kleinen gelben Krystallen, welche fast nur Rhombendodekaëder, selten Oktaëder zu sein scheinen.

Analysen:

Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 4 \text{RbCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Rb 40.47	— pCt.
Cl 42.01	42.12 >
Fe 13.25	13.80 >
H_2O 4.26	4.40 >
99.99.	

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumdoppelsalz zeichnet sich besonders durch seine hygroskopische Beschaffenheit und durch seine braungelben, grossen Krystalle aus.

Analysen:

Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 2 \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Mg 16.03	— pCt.
Cl 59.27	59.40 >
Fe 18.70	18.63 >
H_2O 6.01	6.64 >
100.01.	

Berylliumsalz.

Die Verbindung ist klein krystallisirt wie das Rubidiumdoppelsalz, aber von orangegelber Farbe.

Analysen:

Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 2 \text{BeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Be 6.75	6.44 pCt.
Cl 65.81	66.01 >
Fe 20.76	20.83 >
H_2O 6.68	6.84 >
100.00	100.12 pCt.

Zum Schluss bemerke ich, dass das Thalliumchlorür mit dem Eisenchlorid nach obengenannter Methode ein dunkelrothes schönes Doppelsalz bildet, eine Verbindung die Wöhler ¹⁾ zuerst dargestellt hat. Da Wöhler seinen Analysen gemäss dieser Verbindung die Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 3 \text{TlCl}$ giebt, gehört dieses Doppelsalz nicht zu der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 144, S. 250.

Reihe der oben beschriebenen. Das Ergebniss meiner Analyse dieses Salzes deutet auf die von Wöhler angegebene Formel. Ich kann aber nicht umhin zu erwähnen, dass meine Resultate für Thallium und Eisen gleich denen von Wöhler nur annähernd stimmen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

557. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlenoxyd zu Wasser bei hoher Temperatur.

[Dritte¹⁾ Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Beantwortung der dritten a. a. O. S. 1648 aufgeworfenen Frage nach der Temperatur der Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf wurde bei drei ersten Versuchen das Gemenge beider Gase durch eine in einer Glasröhre erhitzte 80 cm lange Schicht von Bimssteinstückchen geleitet. Zur Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses von Wasserdampf strich das Kohlenoxyd durch auf etwa 80° erhitztes Wasser. Da bei dieser Temperatur die Spannung des Wasserdampfes dem halben Atmosphärendruck gleichkommt, so entstand durch diese Anordnung eine Gasmischung von ungefähr gleichviel Molekülen Kohlenoxyd und Wasser. Diese trat nunmehr in das in einem Verbrennungssofen erhitzte Rohr ein. Das Kohlenoxyd war aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure dargestellt worden und enthielt nach der Reinigung vermittels Kali und Phosphor weder Kohlendioxyd noch Sauerstoff. Die Temperaturen wurden in der früher (a. a. O. S. 1648) beschriebenen Weise bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wurde die Temperatur als zwischen dem Schmelzpunkt des Silberjodids (530°) und demjenigen des Silberpyrophosphats (585°) liegend gefunden. Das aufgefangene Gas enthielt kein Kohlendioxyd und gab nach der Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff auch kein Anzeichen der Anwesenheit von Wasserstoff. Ein zweiter Versuch bestätigte dieses Ergebniss, dass bei einer zwischen 530° und 585° liegenden Temperatur Kohlenoxyd und Wasser noch nicht auf einander einwirken.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1648—1657 und 2724—2727.