

534. Eug. Lellmann: Nachtrag zu den krystallographischen Mittheilungen über α -Nitro- β -acetnaphtalid und Orthonitrobenzylanilin.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Wunsch des Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen theile ich mit, dass die von demselben mir zur Verfügung gestellten krystallographischen Notizen über

1. α -Nitro- β -acetnaphtalid¹⁾ den Untersuchungen des Hrn. Dr. Rischbieth entnommen sind, und dass die Angaben über
2. Orthonitrobenzylanilin²⁾ von Hrn. Dr. Rinne herrühren.

535. Th. Rosenblatt: Ueber salpetrige saure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Versuchen, die ich anstellte, um für die Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums eine sichere Reaction auf analytischem Wege zu erzielen, gelang es mir, die höchst interessanten Verbindungen des salpetrigen sauren Cobaltoxyds mit salpetrigen saurem Cäsiumoxyd und salpetrigen saurem Rubidiumoxyd darzustellen.

Diese Salze lassen sich aus jeder Cäsium- oder Rubidiumverbindung durch folgendes Verfahren herstellen: Gleiche Theile salpetersauren Cobalts und essigsäuren Natrons werden in 15 Theilen Wasser gelöst, gekocht, filtrirt, nach dem Abkühlen wird (20 pCt.) Essigsäure zugesetzt und dann eine concentrirte Lösung von salpetrigen saurem Natron zugefügt, bis die Flüssigkeit eine orange Färbung angenommen hat, worauf dieselbe nach einiger Zeit wieder filtrirt wird. Zu der einen Hälfte dieser Flüssigkeit wird eine Lösung eines Cäsiumsalzes und zu der anderen Hälfte eine Rubidiumsalzlösung zugesetzt, worauf die so entstandenen Lösungen durchgeschüttelt werden müssen. Die Gemische trüben sich, und nach einiger Zeit erhält man Niederschläge der Doppelsalze des Cäsiums und des Rubidiums; diese werden gesammelt, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und entsprechen dann der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 805.

Diese Berichte XIX, 1607.

Selbstverständlich muss bei dieser Reaction obenerwähnte Cobaltlösung stets im Ueberschuss vorhanden sein; nur dann wird ein Niederschlag von gleicher Zusammensetzung erhalten.

Die Doppelsalze haben eine citronengelbe Farbe, sind krystallinisch und verhalten sich zu gewissen Reagentien wie die Fischer'sche Kaliverbindung, nur zeichnen sie sich ganz besonders durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Das Cäsiumsalz löst sich in 20100 Theilen Wasser von 17°C., das Rubidiumsalz in 19800 Theilen Wasser, folglich sind diese Doppelsalze etwa 10 mal schwerer löslich als die Platindoppelsalze des Cäsiums und Rubidiums; auch im Vergleiche zu den anderen bekannten Doppelsalzen dieser seltenen Alkalien können die von mir dargestellten salpetrigsauren Doppelsalze als die schwerlöslichsten bezeichnet werden.

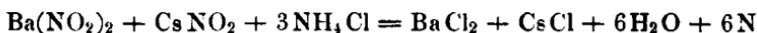
Diese salpetrigsauren Doppelsalze habe ich folgendermassen analysirt: Ich schüttete, um das chemisch gebundene Wasser zu bestimmen, eine gewogene Quantität eines dieser Doppelsalze in ein Porcellanschiffchen und brachte dieses in eine trockene Verbrennungsröhre, in welcher eine vorher durch Wasserstoff reducirte Kupferspirale sich befand, unter. Das eine Ende dieser Röhre war mit einem Trockenapparat in Verbindung, während das andere Ende mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr und einem Aspirator verbunden war. Das Glasrohr befand sich auf einem Verbrennungsofen. Nachdem ich den Apparat in solcher Weise hergerichtet und auf luftdichten Schluss geprüft hatte, wurde die Kupferspirale bis zum Glühen erhitzt, worauf dann eine allmähliche Erhitzung des Porcellanschiffchens ebenfalls vorgenommen wurde, nun wurde längere Zeit hindurch trockene Luft durch den ganzen Apparat mittels des Aspirators gesaugt. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres ist gleich dem Wassergehalt der zu untersuchenden Substanz.

Der Rückstand des Porcellanschiffchens wurde in Wasser aufgenommen, etwas Barytwasser zugesetzt, aufgeköcht, das ausgeschiedene Cobaltoxydhydrat auf einem Filtrum gesammelt und hinreichend ausgewaschen. Zum Filtrat wird unter Erwärmen in kleinen Quantitäten verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sämmtliche salpetrige Säure verdrängt ist und die Flüssigkeit eine schwachsaure Reaction angenommen. Diese Flüssigkeit wird wiederum filtrirt und dann in einem vorher gewogenen Platintiegel vorsichtig auf einem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, geglüht, mit kohlenaurer Ammonlösung befeuchtet und wiederum geglüht. Die Gewichtszunahme des Platintiegels repräsentirt das schwefelsaure Alkali des Doppelsalzes. Schwefelsaures Cäsium mit 0.7348 und schwefelsaures Rubidium mit 0.64008 multiplicirt ergibt die betreffenden Metalle.

Das erhaltene Cobaltoxyd wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, etwas schwefelsaures Ammon und Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, dann diese Lösung der Elektrolyse unterworfen. Die Gewichtszunahme der vorher gewogenen Elektrode ist gleich dem Gewichte des metallischen Cobalts der zu untersuchenden Substanz.

Die salpetrige Säure habe ich in diesen Doppelsalzen nach einer neuen Methode bestimmt, welche mir erlaubt, gleichzeitig in einer und derselben Portion sowohl die salpetrige als auch die Salpetersäure nachzuweisen. Diese Methode habe ich ausgearbeitet und angewendet, um mich zu überzeugen, ob nicht etwa ein aliquoter Theil der Basis dieser Doppelsalze an Salpetersäure gebunden ist, wie es einige Chemiker für die Fischer'sche Kaliverbindung glauben annehmen zu dürfen.

Es wurden 0.5 g der Cäsiumverbindung mit etwas Wasser und Barythydrat versetzt, aufgeköcht und der überschüssige Baryt darauf bei Erwärmung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in ein Maasskölbchen von 50 ccm filtrirt und bis zur Marke nachgefüllt; jede 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0.1 g des Doppelsalzes. Ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit breiter Oeffnung wird nun mit 10 ccm obiger salpetrige Säure enthaltender Lösung beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Gummikork geschlossen. Durch die eine der Oeffnungen des Gummikorks geht ein knieförmig gebogenes, bis zum Boden des Kölbchens reichendes Glasröhrchen, welches mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht; in der zweiten Oeffnung ist ein mit einem Krahn versehenes Trichterrohr angebracht, während sich in der dritten Oeffnung ein Gasableitungsrohr befindet; letzteres ist mit einem kleinen, mit Kalilauge gefüllten Gasometer, der in einer mit Kalilauge gefüllten Wanne steht, in Verbindung gebracht. Das Kölbchen wird an einem Stativ befestigt und steht auf einem Drahtnetz, um ein gleichmässiges Erwärmen zu ermöglichen. Nachdem der Apparat zusammengesetzt, wird er auf luftdichten Schluss geprüft, durch das Trichterrohr werden 2 ccm concentrirter Chlorammonlösung in das Kölbchen gebracht, die Luft in selbigem durch luftfreie Kohlensäure ersetzt, worauf allmählig bis zum Sieden erhitzt wird, und zwar so lange, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Das salpetrigsaure Salz im Kölbchen ist nunmehr nach der Gleichung:



umgesetzt. Jetzt wird wieder längere Zeit hindurch Kohlensäure durch das Kölbchen geleitet, um den etwa restirenden Stickstoff zu verdrängen. Nachdem aller Stickstoff sich im Gasometer gesammelt hat und des Volumen desselben constant bleibt, wird er, wie bekannt, in ein Endiometer umgefüllt und aus dem Volumen des Stickstoffs

unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes das Gewicht desselben nach folgender bekannten Formel berechnet:

$$G = \frac{V(b-w)}{760(1+0,00367t)} \cdot g$$

Hierbei ist:

- G = das gesuchte Gewicht,
 V = das gemessene Volum in ccm,
 b = der Barometerstand in mm.
 t = Temperatur des Wassers,
 w = die Spannung des Wasserdampfes für t in mm,
 g = das Gewicht eines ccm-Gases in g;
 für Stickstoff ist $g = 0.0012546$.

Wie aus obiger Gleichung zu ersehen, erhält man bei Anwendung dieser Methode doppelt so viel Stickstoff, als die salpetrige Säure der zu untersuchenden Substanz es verlangt: dieser Umstand muss natürlich bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Betracht gezogen werden.

Bevor ich diese Methode zu den Bestimmungen der salpetrigen Säure angewendet, habe ich mehrere Bestimmungen an salpetrigsaurem Silber und Blei vorgenommen und erhielt stets nach dieser Methode Resultate, welche immer fast den theoretischen Gehalt an salpetriger Säure in diesen Verbindungen angaben. Salpetrigsaures Silber 0.1 g gab 30.9 ccm; salpetrigsaures Blei gab 32.0 ccm Stickstoff: 0.1 g des salpetrigsauren Cäsiumdoppelsalzes giebt 17.9 ccm und das Rubidiumdoppelsalz (0.1 g) 22 ccm Stickstoff.

Den Inhalt des Kölbchens habe ich mit Schwefelsäure und Eisenvitriol. Brucein und schwefelsaurem Anilin auf Salpetersäure geprüft, durch das Ausbleiben der charakteristischen Färbung dieser Gemische habe ich mich von der Abwesenheit der Salpetersäure überzeugt. Wenn ich aber in das Kölbchen Chlorammonlösung, salpetersaures Kali und ein salpetrigsaures Salz brachte und die salpetrige Säure nach meiner Methode bestimmte, konnte ich immer Salpetersäure im Rückstande des Kölbchens nachweisen und diese nach der Methode von Schlösing oder Tiemann ebenfalls bestimmen. Durch Combination dieser beiden Methoden ist also die Möglichkeit geboten, sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure, wenn sie zusammen in einer Verbindung oder Substanz vorkommen, zu bestimmen, was mit den bis jetzt bekannten Methoden nicht erreicht werden konnte. Die von mir dargestellten Doppelsalze habe ich, wie oben erwähnt, analysirt und fand dabei in 100 Theilen Cäsiumsalzes: 52.99 pCt. Cäsiummetall, 7.80 pCt. Cobaltmetall, 11.19 pCt. Stickstoff und 2.39 pCt. Wasser: im Rubidiumsalz: 42.0 pCt. Rubidiummetall, 9.60 pCt. Cobalt-

metall, 13.77 pCt. Stickstoff und 2.94 pCt. Wasser. Aus diesen Zahlen habe ich für diese Doppelsalze die früher erwähnten chemischen Formen berechnet.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch hinzufügen, dass auch Thallium ebenso wie Kalium, Cäsium und Rubidium mit salpetrigsaurem Cobaltoxyd ein Doppelsalz bildet. Dieses Salz ist krystallinisch, hat eine zinnoberrothe Farbe und löst sich in 23810 Theilen Wasser von 17°C., während die Fischer'sche Kaliverbindung in 1120 Theilen löslich ist.

Diese Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des St. Petersburger Berg-Instituts ausgeführt worden.

St. Petersburg, den 29. August 1886.

536. Th. Rosenblatt: Ueber die Löslichkeit einiger Goldverbindungen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Dissertation (1872) über einige Goldverbindungen hatte ich unter Anderem auch die Doppelsalze von Chlorcäsium und Chlorrubidium mit Goldchlorid beschrieben. Aus Mangel einer Methode jedoch, welche mit kleinen Quantitäten Materials die Löslichkeit dieser Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ermöglicht, hatte ich die dargestellten Salze nur als in Wasser löslich bezeichnet.

Gegenwärtig bin ich durch die höchst bequeme Methode von W. F. Alexejew in den Stand gesetzt, die Löslichkeit obengenannter Doppelsalze zu untersuchen, und gleichzeitig habe ich diese Bestimmungen auch auf die Doppelsalze des Lithiums, Natriums und Kaliums ausgedehnt, um in dieser Beziehung ein vollständiges Bild der ganzen Gruppe zu erhalten.

Die erhaltenen Resultate habe ich graphisch dargestellt, und zwar habe ich die Abscisse mit der Sättigungstemperatur und die Ordinate mit dem Procentgehalte der Lösungen an Goldsalz in wasserfreiem Zustande vermerkt. Durch die Vereinigung der Ordinaten erhielt ich für die Natrium- und Cäsiumverbindungen Curven, für Lithium-, Kalium- und Rubidiumverbindungen gerade Linien.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden folgendermaassen ausgeführt: Ein dünnwandiges Glasrohr von 0.7 cm Durchmesser und 6 cm Länge wurde an einem Ende zugeschmolzen, in einem Abstände von etwa 5 cm vom zugeschmolzenen Ende ausgezogen, und zwar bis zu einer Verengung von 3 mm. Solcher Röhren verfertigte ich mehrere, ebenso auch kleine langhalsige Trichterchen zum Füllen dieser Röhren.