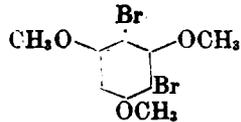


Der

Dibrom-phloroglucintrimethyläther,



entsteht durch Bromieren des Phloroglucintrimethyläthers in Eisessig-  
lösung. Er krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten Prismen,  
welche bei 132—133° schmelzen.

$C_9H_{10}Br_2O_3$ . Ber. C 33.13, H 3.07, Br 49.08.

Gef. » 33.21, » 3.83, » 49.24.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 711. J. D'Ans und W. Zeh: Über Rubidium-calcium-sulfate.

[Mitteilung aus dem Chem. Inst. der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1907.)

Nachdem beim Ammoniumsulfat<sup>1)</sup> die Darstellung eines dem Kaliumsalz analogen Pentacalciumdoppelsulfats und ferner die eines wasserfreien Dicalciumsalzes gelungen war, wurde versucht, auch dieselben Doppelsulfate zunächst vom Rubidium zu erhalten.

Ein »Syngenit« des Rubidiums ist übrigens bis jetzt auch noch nicht beschrieben. Ditte<sup>2)</sup> hat nur eine Verbindung der Formel  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  dargestellt. Bis jetzt ist die Darstellung dieses Salzes uns nicht geglückt, ebenso wie auch andere Experimentatoren vergeblich das  $K_2Ca_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  darzustellen versuchten. Wir haben vorläufig den Rubidiumsngenit und das Dicalciumsalz darstellen können. Beide krystallisieren, wie alle Calciumalkalisulfate, ganz vorzüglich und besitzen einen hohen Glanz. Sie mögen hier kurz beschrieben werden. Zur Darstellung des Rubidiumsngenits bringt man in eine 30-prozentige  $Rb_2SO_4$ -Lösung fein verteilten Gips und läßt in der Kälte stehen. Impfen mit etwas des analogen K- oder  $NH_4$ -Salzes befördert die Bildung. Man saugt ab, wenn die mikroskopische Prüfung das Salz als rein erkennen läßt, und wäscht mit etwa 50-prozentigem Alkohol<sup>3)</sup>, dann noch mit Alkohol und Äther aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 192—194 [1907].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 84, 86 [1877].

<sup>3)</sup> Die Konzentration muß derart gewählt werden, daß durch den verdünnten Alkohol aus der Mutterlauge kein Salz ausgefällt wird.

$\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ca 9.53,  $\text{H}_2\text{O}$  4.28.  
Gef. » 10.01, 10.03, » 4.64.

Wenn die Analysen auch nicht mit der Theorie sehr gut übereinstimmende Zahlen ergeben, so kann man doch über die Zusammensetzung des Salzes nicht im Zweifel sein.

Der Rubidiumsingenit kristallisiert in langen Nadeln mit geraden Endigungen, ebenso wie der K- und  $\text{NH}_4$ -Syngenit, und dürfte auch mit diesem isomorph sein.

Beim Kochen der 30-prozentigen, oder auch etwas verdünnteren  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mit Gips, entsteht sehr leicht das Rubidiumdicalciumsulfat  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Es wird rasch abgesaugt und ebenso wie der Syngenit ausgewaschen.

$\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Ber. Ca 14.88. Gef. Ca 15.14, 15.1.

Das Salz erwies sich als wasserfrei. Die Krystallform ist ganz ähnlich der des  $\text{NH}_4$ -Dicalciumsalzes (Pentagondodekaeder?). Wie vorläufige Versuche gelehrt haben, kommt diesem Rubidiumdicalciumsulfat im Temperatur-Konzentrations-Diagramm ein außerordentlich ausgedehntes Existenzfeld zu, da der Syngenit in einer gesättigten  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ -Lösung schon bei etwa  $40^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  in Dicalciumsalz übergeht.

Ein Rubidiumpentacalciumsulfat,  $\text{Rb}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Ist es existenzfähig, so müsste es bei niederen Temperaturen und kleineren  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen auftreten und hier zu suchen sein.

Zur Feststellung der Existenzgebiete der Rubidiumcalciumsulfate sowie der Ammoniumcalciumsulfate sind Versuche teils schon ausgeführt, teils noch im Gange. Über diese soll später zusammenhängend mitgeteilt werden.

Da nun ein eventl. Rubidiumpentasalz wahrscheinlich nur ein kleines Existenzfeld bei niederen Temperaturen einnehmen wird, so daß man vorläufig dessen Darstellung dem blinden Zufalle überlassen müßte, so wollen wir zu weiteren Darstellungsversuchen erst dann schreiten, wenn die Existenzgrenzen des Syngenits und Dicalciumsalzes bestimmt sein werden, denn es läßt sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß das Existenzgebiet des Pentasalzes im Temperatur-Konzentrations-Diagramm um den Punkt herum sich ausdehnen wird, in dem sich die Grenzlinien Syngenit—Dicalciumsalz und Dicalciumsalz—Calciumsulfat schneiden.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß in der Reihe K,  $\text{NH}_4$ , Rb das Dicalciumsalz ein immer größeres Existenzgebiet einnimmt, während umgekehrt das des Pentasalzes immer kleiner

wird. Vom K konnte das Dicalciumsalz, vom Rb das Pentasalz noch nicht dargestellt werden.

Das  $\text{NH}_4$  nimmt bei dieser Doppelsalzbildung scheinbar eine Mittelstellung zwischen K und Rb ein, während es nach den krystallographischen Eigenschaften seiner Salze und Doppelsalze zwischen Rb und Cs zu stehen kommt<sup>1)</sup>.

## 712. Herm. Thiele: Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte.

[Aus dem Anorg.-chem. Lab. d. K. S. Techn. Hochschule zu Dresden.]  
(Eingegangen am 3. Dezember 1907.)

Im nachstehenden sind die Resultate einer größeren Untersuchung über die Wirkung ultraviolettreichen Lichtes gegeben, die in Verfolgung einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> unternommen worden ist, bei der die Bildung von Nitrit bei der Belichtung wäßriger Lösungen, die Spuren von Nitraten oder anderer stickstoffhaltiger Substanzen enthielten, nachgewiesen werden konnte. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberbogenlampe. Die Reaktionsgefäße waren ebenfalls aus Quarzglas geblasen.

### 1. Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Belichtung von Wasser.

Zweck des Versuches: Es sollte festgestellt werden, ob unter dem Einfluß intensiver ultravioletter Bestrahlung besonders große Mengen Superoxyd gebildet würden. Ergebnis: Belichtetes Wasser: Mit Jodkalium und Stärke keine Reaktion, nach Ferrosulfatzusatz: starke Reaktion. Unbelichtetes Wasser in beiden Fällen: keine Reaktion.

### 2. Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd.

Ergebnis: Unbelichtetes Superoxyd titr. 0.307 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; belichtetes Superoxyd titr. weniger als 0.002 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reaktion nach Schönbein etwa ebenso stark wie bei Versuch 1.

### 3. Bildung von Ameisensäure aus CO und $\text{H}_2\text{O}$ .

Versuchsordnung: Durchleiten von CO und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf durch den belichteten Quarzkolben. Ergebnis: Geringe oder keine Bildung von Ameisensäure.

<sup>1)</sup> s. z. B. A. E. H. Tutton, Ztschr. f. Krystallogr., Bd. 40 u. 42.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg. 57, 47; Chem. Zentralbl. 1906, II, 446.