angestellten Probe-Analysen zeigten, wie nicht anders zu erwarten war, die Anwendbarkeit der Methode zur genauen Analyse der meisten Rubidionsalze.

II.

Ueber das krystallisirte Kieselfluorkupfer.

Von

Franz Stolba in Prag.

Das Kieselfluorkupfer gehört zu den interessantesten Kieselfluorverbindungen. Seine Eigenthümlichkeiten und der Umstand, dass ich (bei gewöhnlicher) Temperatur nur Krystalle dieses Salzes erhalten konnte, deren Wassergehalt den vorliegenden Angaben widerspricht, gaben Veranlassung, diess zuerst von Berzelius, später krystallographisch von Marignac*) untersuchte Salz in Bezug auf seine wichtigsten Verhältnisse zu studiren.

Darstellung des reinen Salzes. Man kann das reine Salz auf doppelte Art bereiten. Entweder durch Auflösen von reinem Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd in reiner Kieselflusssäure, oder aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kieselfluorbaryum durch Umsetzung.

Die erste Methode verlangt die Anwendung völlig reiner Materialien, und ist es daher erforderlich, dieselben einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, insbesondere muss auch

*) Die schönen Untersuchungen Marignac's über Kieselfluorverbindungen sind selbst in den neuesten und vollständigsten Lehrbüchern kaum berücksichtigt. — In Kopp's Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie finden sich die betreffenden Verbindungen im Sachregister nicht namentlich angeführt, weder bei dem betreffenden Metall noch unter dem Namen Kieselfluor.

So geschah es, dass ich die betreffenden Angaben erst bei Abschluss dieser Arbeit daselbst zufällig auffand. An diesem Orte sei auch bemerkt, dass auch das *Kieselfluorlithium* schon im Jahre 1859 von Marignac dargestellt und krystallographisch untersucht wurde, wie ich eben erst jetzt finde. Seine Angaben stimmen mit denen in meiner Abhandlung: „Ueber das Kieselfluorlithium,“ überein.

die Kieselflusssäure auf Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Arsen etc. geprüft werden. Sind die Materialien rein, so verfährt man am Besten der Art, die Kieselflusssäure in einem Kessel von reinem Kupfer zum Kochen zu erhitzen und die erforderliche Menge von kohlensaurem Kupferoxyd in kleinen Antheilen zuzufügen.

Hierbei scheidet sich stets etwas Kieselerde ab, zu deren Abscheidung die durch Verdampfen concentrirte Lösung durch sorgfältig extrahirte Filter filtrirt wird. Die concentrirte Flüssigkeit wird in demselben Kupferkessel fast zur Trockne verdampft, wobei sich oft eine kleine Menge grüner Flocken ausscheidet, die man durch Zusatz von wenig Kieselflusssäure in Lösung bringen kann. Die erhaltene Krystallmasse lässt man abtropfen, wäscht mit wenig Wasser nach, löst in Wasser und bringt das Filtrat in Platinschalen unter den Exsiccator zur freiwilligen Verdunstung. Man kann auch zweckmässig kleine Bechergläser oder Porcellanschalen anwenden, welche innen mit Paraffin sorgfältig ausgegossen wurden. Steht keine reine Kieselflusssäure zur Verfügung, so ist es besser, dieselbe auf reines Kieselfluorbaryum zu verarbeiten. Man kocht diess Salz im Kupferkessel mit der Auflösung einer äquivalenten Menge reinen Kupfervitriols wobei die Umsetzung rasch verläuft. Da jedoch der entstehende schwefelsaure Baryt stets einige Procente Kieselfluorbaryum einhüllt und vor der Zersetzung schützt, so fügt man nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen so lange Kieselfluorbaryum in kleinen Mengen hinzu, bis das Filtrat keine Spur Schwefelsäure mehr enthält. Man filtrirt hierauf die erkaltete concentrirte Flüssigkeit ab und verfährt genau so, wie oben beschrieben wurde.

Den verwendeten Kessel findet man mit einer dünnen rothen festhaftenden Rinde (wohl Kieselkupferfluorür) überzogen.

Zusammensetzung, Krystallisation und Dichte des Salzes. Die Formel des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salzes ist für SiO_2 nach Berzelius $\text{CuFl}_2\text{SiFl}_2 + 7\text{HO}$; nach Marignac $\text{CuFl}_2\text{SiFl}_2 + 6\text{HO}$.

Verschiedene Krystallisationen, die sich bei Temperaturen

zwischen 10—22° C. unter dem Exsiccator gebildet hatten, ergaben mir stets nur die Zusammensetzung $\text{CuFl, SiFl}_2 + 6\frac{1}{2}\text{HO}$ oder richtiger $2(\text{CuFl, SiFl}_2) + 13\text{HO}$.

Krystalle von anderer Zusammensetzung konnte ich bei diesen Temperaturgränzen nicht erhalten. Nach Berzelius sind die erhaltenen Krystalle Rhomboëder und sechseckige Prismen; nach Marignac ebenfalls hexagonale Krystalle $\infty P_2.R$ ($R:R$ in den Endkanten 125° 30').

Meine Beobachtungen stimmen ganz zu diesen Angaben, ich bemerkte auch an den Krystallen eine ungleichmässige Entwicklung der Flächen.

Bei den sehr in die Länge gezogenen Krystallen beobachtete ich meist, dass von den Seiten des Prismas die abwechselnden übermässig entwickelt waren, so dass der Durchschnitt des Krystalls ein gleichseitiges Dreieck mit schwach abgestumpften Ecken darstellt. Bei anderen Krystallen waren wieder zwei Gegenseiten des Prismas übermässig entwickelt, so dass dieselben tafelartig erscheinen. Nur einzelne wenige zeigten eine gleichmässige Entwicklung nach allen Dimensionen.

Die Krystalle erlangen bei Anwendung grösserer Flüssigkeitsmengen eine sehr ansehnliche Grösse, besitzen in grösseren Exemplaren eine schöne tiefblaue Farbe und schliessen keine Mutterlauge ein. An trockener Luft, namentlich unter dem Exsiccator verwittern sie sehr rasch, aber eben so rasch werden sie an feuchter Luft nass und zerfliessen endlich vollständig.

Die Dichte des feinzerriebenen Salzes mittelst Steinöl an 9 Grm. des Salzes bestimmt, wurde zu 2,1576 befunden (19° C., Wasser von 19° C. = 1).

Löslichkeit in Wasser und Weingeist. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, bei 17° C. löst sich 1 Theil Salz in 0,428 Th. Wasser auf. Die Lösung enthält 70,04 p.C. krystallisirtes Salz. Die Dichte derselben beträgt

$$\text{gesättigt bei } \begin{cases} 17^\circ \text{ C.} = 1,6241 \\ 20^\circ \text{ C.} = 1,62704 \\ 21^\circ \text{ C.} = 1,6274. \end{cases}$$

Die Löslichkeit in Weingeist hängt von dem Wasser-

gehalte desselben ab, er löst desto mehr, je mehr Wasser zugegen ist.

Bringt man die Krystalle in schwachen Weingeist, so zergehen sie darin rasch, und man findet, dass wenn die Lösung bereits gesättigt worden, der Rest des Salzes zu einer blauen Flüssigkeit zerfließt, über welcher die lichter gefärbte geistige schwimmt.

Diese untere Flüssigkeit entsteht auch, wenn man zu einer gesättigten Lösung des Salzes in schwachem Weingeist vorsichtig und nach und nach hochgrädigen Weingeist zuffügt und schüttelt. Es scheidet sich endlich unten mehr oder weniger derselben ab. Sie enthält *Weingeist in ansehnlicher Menge*. Fügt man noch mehr hochgrädigen Weingeist hinzu und schüttelt, so scheidet sich schliesslich starres Salz aus, welches lichtblau gefärbt ist.

Es wurde eine Probe desselben gesammelt und zwischen trockenem Filtrirpapier wiederholt gepresst, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgab, dass gepresste Salz stellte hierauf eine lichtblaue harte Masse dar.

Es enthielt zu Folge der Analyse

$$\begin{array}{r} 67,77 \text{ (CuFl, SiFl}_2\text{)} \\ 32,23 \text{ Wasser} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Diese Zusammensetzung würde am besten zu der Formel $2(\text{CuFl, SiFl}_2) + 11\text{HO}$ stimmen, denn diese verlangt

$$\begin{array}{r} 67,47 \text{ (CuFl, SiFl}_2\text{)} \\ 32,53 \text{ Wasser} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Wie sich hieraus ergibt, hat der hochgrädige Weingeist dem Salze Wasser entzogen. Es würde eine eingehende Untersuchung erfordern, um entscheiden zu können, ob unter diesen Umständen stets dieses Salz entsteht oder auch noch Salze mit anderem Wassergehalt gebildet werden können.

Zum Behufe einiger Löslichkeitsbestimmungen wurden gewogene Antheile der vollkommen gesättigten weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser gemischt und der Destillationsprobe unterworfen. Das gewogene Destillat wurde auf seine Reaction geprüft, und wenn sauer reagirend, unter Zusatz von

etwas Kreide nochmals destillirt. *Nach 24stündigem Stehen* *) wurde die Dichte des Destillats bestimmt und hieraus und den anderen Daten der Alkoholgehalt berechnet. In einem besonderen Antheile wurde die Menge des Kieselfluorkupfers ermittelt. Des Vergleichs wegen beziehen sich die folgenden Angaben auf das Salz $2(\text{CuFl}, \text{SiFl}_2) + 13\text{HO}$.

Es erfordert hiervon

1 Th. Weingeist von 92 p.C. (Gewichtsprocent)	617 Th.	} bei 20° C.
1 " " " 85 " " "	150 "	
1 " " " 62 " " "	17,5—17,9 Th.	

In ganz gleicher Art wurden auch 2 Proben der oben erwähnten blauen Flüssigkeit, die durch vorsichtigen Zusatz von hochgrädigem Weingeist aus einer Lösung in 62 p.C. Weingeist abgeschieden worden war, untersucht.

Es ergab solche von der Dichte 1,3082 (20° C.), ferner Dichte = 1,3493 (20° C.).

Alkohol	18,40	23,60
Krystallisirtes Kieselfluorkupfer	46,96	50,86
Wasser	34,64	25,54
	100,00	100,00

Ich betrachte diese Flüssigkeit vorläufig als eine Lösung des krystallisirten Salzes in schwachem Weingeist. Ich hatte auch noch nicht Gelegenheit ihr Verhalten in starker Kälte beobachten zu können.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass sich beim Erhitzen der gesättigten Lösung in 62 p.C. Weingeist ebenfalls eine blaue Flüssigkeit ausscheidet, welche eine analoge Zusammensetzung haben dürfte.

Verhalten in der Wärme. Im Luftbade einer Temperatur von 100° C. anhaltend ausgesetzt, verliert das Salz ohne zu schmelzen allmählich Wasser. Der Verlust betrug nach 5 Stunden, wobei 3 Wägungen übereinstimmten, 14,16 p.C., sehr nahe entsprechend $2\frac{1}{2}\text{HO}$, denn der Rechnung zu Folge sollte diess 13,96 p.C. betragen. Der Rückstand hatte dem-

*) Es ist nothwendig, das Destillat so lange stehen zu lassen, weil erst nach längerem Stehen die nothwendige Mischung und Verdichtung eintritt. Dieser höchst wesentliche Umstand, dessen Nichtbeachtung bedeutende Fehler bedingt, wird in den betreffenden Lehrbüchern kaum hervorgehoben!

nach die Zusammensetzung $\text{CuFl}_2\text{SiFl}_2 + 4\text{HO}$, gleich jenen monoklinischen Krystallen, welche Marignac durch Verdampfen einer Lösung bei 50°C . erhalten hatte. Als jedoch der Rückstand noch durch 24 Stunden bei derselben Temperatur erhitzt wurde, verlor er allmählich mehr Wasser, schliesslich bis 14,49 p.C., worauf ein Unfall die Fortsetzung dieses Versuchs verhinderte. Auf 125°C . erhitzt, verlor das Salz in 4 Stunden 56,3 p.C. seines Gewichts, und löste sich nunmehr in Wasser nicht mehr vollständig auf, da es Fluorkiesel verloren hatte. Eine gesättigte Lösung des Salzes im Wasserbade verdampft, stäubt während des Verdampfens fortwährend Salz aus, von dem ich in dieser Art einige Decigramm sammeln konnte. Ein merkwürdiges Verhalten.

Analyse des Salzes. Der Uebersicht wegen seien hier die den verschiedenen Formeln entsprechenden Gehalte an Kupfer, Siliciumfluor und Wasser zusammengestellt.

	$\text{CuFl}_2\text{SiFl}_2$		
	6HO	$6\frac{1}{2}\text{HO}$	7HO
Cu	20,22	19,655	19,12
SiFl_2	45,32	44,050	42,86
HO	34,46	36,294	38,02
	100,00	100,00	100,00

Bestimmung des Kupfers. Man kann den Kupfergehalt des Salzes sowohl gewichts- als maassanalytisch bestimmen. Gewichtsanalytisch am einfachsten und genauesten nach der Methode von Fresenius, wobei das Kupfer durch Zink metallisch abgeschieden und als solches gewogen wird. Es sei hier ein für allemal bemerkt, dass sich sämtliche Analysen auf Krystalle beziehen, die sich an dem Boden oder den Seiten des Krystallisationsgefässes gebildet hatten, nachdem ich mich wiederholt überzeugt hatte, dass sie keine Mutterlauge einschliessen und auch mit dem zerriebenen und gepressten Salze dieselben Resultate erhalten hatte.

So lieferten z. B.

0,4305 Grm. des Salzes 0,0845 Kupfer = 19,63 p.C.; Theorie 19,655 p.C.

0,3555 Grm. des Salzes 0,0700 Kupfer = 19,69 p.C.

Versuche das Kupfer als *Kupferoxyd* abzuscheiden und zu

wägen, gaben im Ganzen kein befriedigendes Resultat, da das Oxyd stets Kieselerde mitreisst.

Selbst durch wiederholtes Auskochen mit frischer Kalilauge oder nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen und wiederholtes Auskochen mit Kalilauge, gelang die Abscheidung der Kieselerde nicht vollkommen, obwohl nunmehr einzelne Resultate der Wahrheit nahe kamen. Auch hier hinterliess das Oxyd beim Auflösen in Salzsäure etwas Kieselerde in Flocken.

Maassanalytisch bestimmt man den Kupfergehalt am besten nach der Methode von van de Haen. Ich stellte das unterschwefligsaure Natron auf chemisch reinen Kupfervitriol bei Zusatz von Jodkalium. Es wurde darauf hingewirkt, bei der Stellung der Flüssigkeiten ähnliche Verhältnisse beizubehalten wie bei der Analyse und wurde selbst zu diesem Behufe eine entsprechende Menge Kieselfluornatrium-Lösung zugefügt.

In dieser Art ergaben z. B.

0,274 Grm. Salz	0,053882 Grm. Kupfer	} Theorie 19,655 p.C.
=	19,665 p.C.	
0,300 Grm. Salz	0,0592 Grm. Kupfer	
=	19,73 p.C.	

Bestimmung des Fluorkiesels. Wird eine Auflösung von Kieselfluorkupfer mit einer hinreichenden Menge von essigsalpetersaurem Kali oder Chlorkaliumlösung versetzt, so entsteht Kieselfluorkalium und das entsprechende Kupfersalz. Setzt man hierauf das gleiche bis doppelte Volum starken Weingeist hinzu, so scheidet sich das Kieselfluorkalium vollständig ab und kann nach dem Ausstüssen mit Weingeist mittelst Normallauge (bei kleinen Mengen am besten mittelst titrirten Kalkwassers) bestimmt werden, während das neu-entstandene Kupfersalz in Weingeist gelöst bleibt. Aus der Anzahl der verbrauchten C.C. Normallauge kann man zunächst die Menge des Fluorkiesels (SiFl_2) als des wirkamen Bestandtheils berechnen, mittelst des Factors 0,026, wie sich aus der Betrachtung der stattfindenden chemischen Processe ergibt.

Da $\text{SiFl}_2 = 52$, so folgt nämlich hieraus 1 C.C. Normalalkali $= \frac{52}{2000} = 0,026$.

So forderten z. B.

Krystallisirtes Kieselfluorkupfer		C.C. Normalnatron	Entsprechend Fluor- kiesel (SiFl_2)	Oder in Procenten	Theorie
0,3	Grm.	3,734	0,097024	32,34	} 32,26 p.C.
0,286	"	3,553	0,092478	32,34	
0,5285	"	6,553	0,170352	32,23	

Da nun zu Folge dieser und anderer Versuche das wirk-
same Kieselfluorid und das Kupfer ($\text{Cu} = 31,68$) zu einander
in dem Verhältnisse stehen, wie die Formel und die ange-
nommenen Atomgewichte verlangen, so kann man (der Ein-
fachheit wegen die Formel $(\text{CuFl}, \text{SiFl}_2) + 6\frac{1}{2}\text{HO}$ angenom-
men) den Kupfergehalt finden mittelst des Factors 0,01584;
das wasserfreie Kieselfluorkupfer mittelst der Zahl 0,05134;
endlich mittelst des Factors 0,08059 die ganze Verbindung
berechnen.

Diese Methode ist nicht allein rasch ausführbar und be-
quem, sondern sie liefert sehr genaue Resultate. Von der-
selben machte ich Gebrauch, um die Löslichkeit des Kiesel-
fluorkupfers in Wasser und Weingeist zu bestimmen.

Es wurden auch Versuche angestellt die Verbindung
nach der Restmethode zu analysiren. Zu dem Zwecke wur-
den gewogene Mengen gelöst, mit titrirter überschüssiger
Normallauge anhaltend gekocht, das ausgeschiedene Oxyd
gut ausgesüsst und das Filtrat mit Normalsäure zurückge-
messen. Wäre die Zersetzung vollständig, so sollten die ver-
brauchten C.C. mit der Zahl 0,053727 multiplicirt, die Menge
des analysirten Salzes ergeben, nach der Gleichung:

Weil $\text{CuFl}, \text{SiFl}_2 + 6\frac{1}{2}\text{HO} = 116,18$, so folgt $\frac{116,18}{3000} =$
0,053727 per C.C.

Allein angestellte Versuche gaben bedeutend höhere Re-
sultate, z. B.

Genommen	0,255 Grm.	Erhalten	0,2871
	0,234 "		0,2541
	0,200 "		0,2204

Man muss hieraus schliessen, dass das Oxyd Kali (daneben auch Kieselerde, ob Fluor ward nicht untersucht) in merklicher Menge zurückhielt.

Diess Verfahren ist demnach nicht anwendbar, so einfach es auch wäre.

Bestimmung des Wassers. Obgleich sich schon aus dem Vorhergehenden ergibt, dass der Wassergehalt mit der Theorie übereinstimmen müsse, so war es doch wünschenswerth, denselben auf eine einfache Art, die unabhängig ist von den vorhergehenden Bestimmungen, bestimmen zu können.

Zu dem Behufe machte ich von dem Verfahren Gebrauch, welches auf der Anwendung von Magnesia beruht und sich dies. Journ. 101, 157 unter dem Titel: „Bestimmung des Wassergehalts krystallisirter Kieselfluorverbindungen,“ beschrieben findet.

Auf diese Art ergaben:

0,247 Grm. krystallisirtes Salz	36,0 p.C. Wasser.	Theorie 36,29 p.C.
0,479 Grm. krystallisirtes Salz	35,80 p.C. Wasser.	
0,460 Grm. krystallisirtes Salz	35,87 p.C. Wasser.	
0,6405 Grm. krystallisirtes Salz	35,91 p.C. Wasser.	

Wie man sieht, stimmt der in dieser Art ermittelte Wassergehalt mit der Theorie befriedigend überein.

Anwendungen des Kieselfluorkupfers.

Die Leichtigkeit, mit welcher eine selbst sehr schwache Kieselflusssäure dem oxydirten Kupfer eine blanke Oberfläche ertheilt, würde die Kieselflusssäure zum Putzen dieses Metalls sehr empfehlenswerth machen, wenn sie nur billiger wäre.

Eine Auflösung von Kieselfluorkupfer ist in den meisten Fällen zur Ausfällung der Alkalien als Kieselfluormetalle eben so gut geeignet, wie die Kieselflusssäure. Die Lösung des Kieselfluorkupfers greift, auch wenn sie sehr concentrirt ist, Glas nicht an, nur beim Eintrocknen derselben wird das Glas angegriffen. Diese Bequemlichkeit, eine concentrirte Lösung unverändert aufbewahren zu können, macht sie in vielen Fällen sehr verwendbar, und wurde sie bereits vor Jahren von Arendt und Knop zu demselben Zwecke empfohlen.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist sie jedoch minder anwendbar, weil sich bei Weingeistzusatz, namentlich bei grösserem Gehalte an Alkohol, Kupfervitriol ausscheidet.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkupfers in schwächerem Weingeiste macht es möglich, die Alkalien, Kali, Natron, Rubidion (Caesion?) und Baryt von dem Kupferoxyde mittelst Kieselflusssäure genau zu scheiden.

Hierbei ist nur Folgendes zu beachten. Um bei Gegenwart von Schwefelsäure die lästige Abscheidung von Kupfervitriol zu verhindern, füge man eine entsprechende Menge von Salzsäure zu, wodurch in Weingeist lösliches Chlorkupfer entsteht. Bei diesem Zusatze muss man jedoch nachher das 2—3fache Volum Weingeist zufügen, namentlich wenn Natronsalze zugegen sind, und den Niederschlag sich gut absetzen lassen.

Sollte ferner der Umstand eintreten, dass das Filter durch Kupfersalz blau gefärbt bleibt, so benetze man das Filter mit starkem Weingeist, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden und süsser hernach gut aus.

Soll auch das Kupfer gleichzeitig bestimmt werden, so ist es am besten, man theilt die Probe in 2 Theile, bestimmt in einer gesondert das Kupfer, in der anderen das Alkali.

Probe-Analysen mit Kali- und Natron-Salzen lieferten mir recht befriedigende Resultate.

Prag, den 4. August 1867.

III.

Ueber Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caëncin und Chinovin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 55. 1867.)

Die Bildung des Argyraescin findet nicht in jedem Jahre in den Samen der Rosskastanie statt. Bisweilen wird statt dessen eine damit homologe Substanz erzeugt, die um C_2H_2