nicht Sättigung anzeigen; denn als er die Luft auspumpte, wodurch Dunstkörperchen entstanden, bewegte sich das Instrument stets zum Trocknen.

Das Thermometer müßte im ersten Falle steigen, im letztern fallen.

IX. *Ueber die Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger und mit chlorsalpetriger Säure; von Rudolph Weber.*

Die braunen Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von sorgfältig getrockneten salpetersauren Bleioxyd entwickeln, werden von den Chloriden des Zinns, Titans, Eisens und Aluminiums absorbirt. Das zweifach Chlorzinn und das Titanchlorid nehmen diese Dämpfe sehr leicht auf; es bildet sich unter Entwicklung von Wärme ein fester gelber Körper, welcher die Wände des Gefäßes, in dem die Einwirkung erfolgt, beschlägt. Um den hierdurch gebildeten Körper möglichst rein zu erhalten, muß man das Gefäß abkühlen und die an den Glaswänden adhärende Substanz schnell ablösen, im Glase zerstoßen, dann wieder Dämpfe zuleiten, bis die Masse nicht mehr weißer Nebel ausstößt. Die Operation ist vollendet, sobald braune Dämpfe über dem erzeugten gelben Producte sich erhalten.

Die entstandene Verbindung bildet gelbe, harte Krusten, welche, wenn das freie Chlorid beseitigt ist, an der Luft nur wenig rauchen, sich in Wasser leicht und vollständig unter Entbindung von Stickoxyd auflösen, an der Luft zerfließen. Beim Erhitzen werden diese Körper partiell verflüchtigt; es bildet sich unter Abscheidung von Oxyd ein gelbes Sublimat, welches ein Gemenge der ursprünglichen Substanz mit der folgenden Verbindung zu seyn scheint, aber jedenfalls keine constante Zusammensetzung hat.

Die Verbindung des Titanchlorids mit salpetrige Säure ist noch leichter zersetzbar als die analoge Zinnverbindung; dieselbe scheint schon durch die bei der Einwirkung der salpetrigsauren Dämpfe auf das Chlorid entbundenen Wärme partiell zersetzt zu werden. Chloraluminium absorbirt die durch Erhitzen des Bleisalzes entbundenen Dämpfe beim gelinden Erwärmen; das Product schmilzt, hinterläßt aber beim Destilliren Thonerde, wird also wie die vorhergenannten Verbindungen durch Erhitzen theilweise zersetzt.

Eine andere Gruppe von Verbindungen, in welchem Chlormetall mit chlorsalpetriger Säure verbunden ist, entsteht am einfachsten und im reinsten Zustande, wenn man auf die betreffenden Chlormetalle die sehr sorgfältig getrockneten Dämpfe, welche sich aus concentrirtem Königswasser beim Erwärmen entbinden, einwirken läßt. Sowohl das Zinnchlorid als auch das Titanchlorid absorbiren die Dämpfe unter lebhafter Wärmeentwicklung; das Eisenchlorid und das Chloraluminium schmelzen, wenn sie in dem Strom dieser Dämpfe gelinde erhitzt werden, wobei leicht schmelzbare Verbindungen dieser Chlormetalle mit chlorsalpetriger Säure entstehen.

Letztere Klasse von Verbindungen ist von der ersteren wesentlich verschieden. Dieselben sind unzersetzt flüchtig, sie krystallisiren beim Sublimiren sehr leicht, sie sind weniger veränderlich und haben eine constante Zusammensetzung, welche sich durch eine einfache chemische Formel ausdrücken läßt. Vom Wasser werden diese Körper unter Entbindung von Stickoxyd aufgelöst; sie rauchen nicht an der Luft, zerfließen aber schnell in unvollständig verschlossenen Gefäßen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wenden wir uns zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit salpetriger Säure, durch Einwirkung der beim Erhitzen von getrockneten salpetersauren Bleioxyd erzeugten, durch Chlorcalcium geleiteten, braunen Dämpfe, auf Zinnchlorid bereitet, bildet eine citronengelbe, nicht krystallisirte Masse, welche beim

Erhitzen einen Rückstand von Zinnoxid hinterläßt, also nicht unzersetzt flüchtig ist. Die beim Sublimiren derselben entstehenden Krystalle bestehen wahrscheinlich nicht aus Zinnchlorid und salpetriger Säure, sondern aus der Verbindung der chlorsalpetrigen Säure mit dem Chloride.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde der Gehalt an Zinn und an Chlor ermittelt; es wurde ferner durch Titriren die Quantität von Sauerstoff, welche in derselben außer dem im Stickstoffoxydgase gebundenen, enthalten war, bestimmt.

Zur Bestimmung des Gehalts an Chlor und an Zinn wurde die in einer Glasröhre (mit Stöpsel) abgewogene Substanz mit dem Röhrchen in Wasser gebracht und aus der Lösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoff, indem die Flüssigkeit zuletzt gelinder erwärmt wurde, das Zinn abgeschieden, der Ueberschuß des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxid beseitigt und das Chlor mittelst Silberlösung gefällt. Die genaue Ermittlung des Sauerstoffs ist schwierig; sie erfordert Aufmerksamkeit und Uebung. Es wurde auf diese Operation besondere Sorgfalt verwendet, da nur aus der directen Sauerstoffbestimmung die Oxydationsstufe des Stickstoffs, welche in den Verbindungen sich befindet, mit Sicherheit ermittelt werden kann. Das Verfahren war folgendes: In einem Kolben (Kochfläschchen) wurde eine gewogene Menge mit Alkohol gefällter Eisenvitriol in Salzsäure unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Luft über der Lösung mit Kohlensäure verdrängt. In die Lösung wurde dann die abgewogene Substanz mit dem Röhrchen gebracht, der Kolben schnell wieder verkorkt. In Folge der Zersetzung färbt sich der Inhalt alsbald tief dunkelbraun. Der Kolben wurde hierauf eine Zeit lang gelinde erhitzt, bis Stickoxid zu entweichen beginnt, dann ein Strom von Kohlensäure durch denselben geleitet und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis das vom unveränderten Eisenvitriol absorbirte Stickoxydgas vollständig entwichen war. Aus der dann sehr verdünnten Flüssigkeit

wurde mittelst übermangansäuren Kalis der nicht oxydirte Eisenvitriol durch Titriren bestimmt.

Diese Methode sorgfältig ausgeführt giebt genaue Resultate.

Auf diesem Wege wurden folgende Zahlenwerthe ermittelt. Es ergaben:

1,607 Substanz	2,522 Ag Cl	= 38,7 Proc. Chlor
" "	0,682 Sn O ²	= 33,3 Proc. Zinn
2,024 Substanz	3,195 Ag Cl	= 39,0 Proc. Chlor
" "	0,890 Sn O ²	= 34,5 Proc. Zinn
1,911 Substanz	0,074 O	= 3,9 Proc. Sauerstoff
1,745 "	0,065 O	= 3,7 Proc. "

Geht man von der Formel:

aus, so würde die Menge dieser Bestandtheile seyn müssen:

Chlor	= 42,4 Proc.
Zinn	= 34,7 "
Sauerstoff	= 4,8 "

Obgleich die gefundenen Zahlenwerthe von den unter dieser Voraussetzung berechneten abweichen, so ist doch einleuchtend, dafs nahezu auf ein Aequivalent Sn Cl_2 ein Aequivalent NO_3 in dem Körper gebunden ist und dafs die Verbindung salpetrige Säure, nicht Untersalpetersäure, wie man vermuthen sollte, enthält. Der Körper ist, wie bemerkt, leicht zersetzbar, die Sauerstoffbestimmungen, welche mit andern Proben der Substanz ausgeführt wurden, gaben ein von diesen Werthen etwas abweichendes Resultat; in allen Fällen war die Menge des auf diesem Wege ermittelten Sauerstoffs geringer, als sie bei der Annahme, dafs die Verbindung Untersalpetersäure enthält, zulässig ist.

Das Titanchlorid absorbirt unter starker Erwärmung die durch Erhitzen von trocknen salpetersaurem Bleioxyd entwickelten Dämpfe. Das erhaltene Product ist gleichfalls fest, es ist gelb gefärbt und ist so leicht zersetzbar, dafs Analysen zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten. Beim Erhitzen scheidet sich Titansäure aus, es bildet sich

ein krystallinisches Sublimat, welches wahrscheinlich als Hauptgemengtheil die Verbindung von Titanchlorid mit chlorsalpetriger Säure enthält.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit chlorsalpetriger Säure entsteht, wie bemerkt, durch Einwirkung des aus gelinde erwärmten, sehr concentrirten Königswasser entwickelten, durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneten gelbbraunem Dampfe auf das flüchtige Chlorid. Bei der Reaction findet eine Erwärmung statt; die Absorption ist vollendet, wenn die Wärmeentwicklung aufhört und wenn die Masse nicht mehr Dämpfe von Zinnchlorid verbreitet.

Das so bereitete Product ist gelb gefärbt, ist aber heller als die zuerst beschriebene Zinnverbindung. Es ist ohne Rückstand flüchtig und krystallisirt sehr leicht beim Sublimiren in hellgelben diamantglänzenden Krystallen (Octaëdern); es zersetzt sich mit Wasser und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Die Analyse desselben erfolgte genau nach der für die erste Verbindung beschriebenen Methode. Die Ermittlung des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors giebt einen sichern Anhalt für die Zusammensetzung des mit dem Zinnchloride verbundenen Körpers; dieselbe wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt. Statt des Werthes für das Chlor ist in die Rechnung die dieser Menge aequivalente Quantität von Sauerstoff eingeführt worden.

Es wurden gefunden in:

1,940 Substanz	4,190 Ag Cl = 53,3 Proc. Chlor
" "	0,727 Sn O ² = 29,4 Proc. Zinn
2,005 Substanz	4,353 Ag Cl = 53,6 Proc. Chlor
" "	0,776 Sn O ² = 30,4 Proc. Zinn
1,732 Substanz	0,075 O (für Cl) = 4,3 Proc. Sauerst.
1,960 "	0,077 O = 3,9 Proc. "

Hiernach ist die Zusammensetzung des Körpers durch die Formel:

ausgedrückt, nach welcher die Zusammensetzung desselben sich berechnet:

Chlor = 54,6 Proc.

Zinn = 29,8 Proc.

Sauerst. (für Chlor) = 4,1 Proc.

Die analoge Titanverbindung wird durch Einwirkung der Dämpfe aus Königswasser auf das Chlorid bereitet. Sie ist der Zinnverbindung sehr ähnlich, ist tief citronengelb, vollkommen flüchtig, bildet ein prächtig irisirendes Krystallaggregat, zersetzt sich mit Wasser unter Entbindung von Stickoxyd.

Der Gang der Analyse dieser Substanz weicht von dem für die Zinnverbindung eingeschlagenen nur darin ab, daß aus der Lösung des Körpers zuerst mit wenig Ammoniak die Titansäure gefällt wurde, worauf die Bestimmung des Chlors in bekannter Weise erfolgte. Das an Eisenvitriol übertragbare Chlor wurde als Sauerstoff berechnet. Es ergaben:

1,405 Substanz 3,713 Ag Cl = 65,3 Proc. Chlor

" " 0,355 Ti O₂ = 15,4 Proc. Titan

1,393 Substanz 3,724 Ag Cl = 66,1 Proc. Chlor

" " 0,352 Ti O₂ = 15,4 Proc. Titan

1,286 Substanz 0,065 O (für Cl) = 5,0 Proc. Sauerst.

Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Formel:

ausgedrückt, welche erfordert:

Chlor = 65,8 Proc.

Titan = 15,5 Proc.

Sauerst. (für Chlor) = 4,9 Proc.

Einige Sesquichloride absorbiren gleichfalls die Dämpfe, welche beim Erhitzen von salpetersauren Bleioxyd sich erzeugen; die entstandenen Verbindungen sind schmelzbar, aber sie sind nicht unzersetzt flüchtig, sie sind gleichfalls, wie die erste Klasse der beschriebenen Körper, leicht veränderlich und nicht frei von Zersetzungsproducten zu erhalten. Dieselben wurden nicht genauer untersucht.

Dagegen sind die aus Sesquichloriden und chlorsalpetriger Säure bestehenden Verbindungen sehr leicht im rei-

nen Zustände zu erhalten, sie sind unzersetzt flüchtig, sie schmelzen leicht, krystallisiren beim Erstarren, sowie bei vorsichtiger Sublimation.

Erwärmt man reines Chloraluminium in einem Strome der durch Erwärmen von Königswasser erzeugten, getrockneten Dämpfe, so schmilzt es, indem es dieselben aufnimmt. Die entstandene Verbindung ist wenig gefärbt, leicht schmelzbar und flüchtig, durch Wasser zersetzbar. Die Analyse erfolgte nach der Methode, welche für die Titanverbindung zur Anwendung gebracht wurde, und führte zu folgenden Resultaten:

1,532 Substanz	= 4,346 Ag Cl	= 70,0 Proc. Chlor
" "	= 0,410 Al ₂ O ₃	= 14,2 Proc. Aluminium.
1,202 Substanz	= 3,442 Ag Cl	= 70,7 Proc. Chlor
" "	= 0,316 Al ₂ O ₃	= 14,0 Proc. Aluminium.

Diese Werthe führen zu der Formel:

nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Chlor	71,2 Proc.
Aluminium	13,7 Proc.

Eine Bestimmung des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors wurde nicht ausgeführt, sie erfolgte aber bei der analogen Eisenverbindung.

Letztere entsteht durch Erwärmen von wasserfreien, sublimirten Eisenchlorid in der Atmosphäre der erwähnten Dämpfe. Die Verbindung ist sehr leicht schmelzbar, unzersetzt bei Ausschluss der Luft flüchtig und im höchsten Grade zerfließlich. Geschmolzen erstarrt sie krystallinisch.

Die Zusammensetzung des Körpers, welche in der beschriebenen Weise gleichfalls ermittelt wurde, wird durch die Formel:

ausgedrückt; es ergaben:

1,083 Substanz	= 2,681 AgCl	= 61,1 Proc. Chlor
0,912 Substanz	= 0,328 Fe ₂ O ₃	= 25,1 Proc. Eisen
0,954 Substanz	= 0,342 "	= 25,0 Proc. "

1,233 Substanz = 0,040 O (für Cl) = 3,2 Proc. Sauerst.

0,955 Substanz = 0,034 " " = 3,5 Proc. Sauerst.

Die Zusammensetzung nach der Formel berechnet, ergibt:

Chlor = 62,3 Proc.

Eisen = 24,5 Proc.

Sauerstoff (für Chlor) = 3,5 Proc.

Auch hier ist statt des an Eisenvitriol übertragbaren Chlors die äquivalente Menge von Sauerstoff berechnet worden.

Das Chlorsilicium, welches in vieler Beziehung dem Chlortitan ähnlich ist, geht weder mit salpetriger Säure noch mit chlorsalpetriger Säure Verbindungen ein, es verhält sich vielmehr wie Chlorarsen, absorbirt eine geringe Menge dieser Dämpfe, färbt sich in Folge dessen gelb roth, wird indessen beim Erwärmen unter Entbindung derselben wieder farblos. Diese Indifferenz gegen die erwähnten Körper, welche zu den genannten Bichloriden so große Verwandtschaft haben, ist sehr auffallend.

Verbindungen dieser Säuren mit Monochloriden sind bis jetzt noch nicht erhalten worden; die Untersuchung hierüber ist indess nicht abgeschlossen, desgleichen bedarf die Reihe der Verbindungen mit dem Bi- und Sesquichloriden der Vervollständigung.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, daß gewisse Chlormetalle direct mit salpetriger Säure sich verbinden können, daß aber diese Verbindungen nur wenig constant sind und leicht in die zweite Klasse von Körpern, welche chlorsalpetrige Säure enthalten, übergehen. Letztere Klasse von Verbindungen ist ausgezeichnet durch die Tendenz zu krystallisiren, durch ihre Beständigkeit und ihre eigenthümliche Zusammensetzung. Die Verwandtschaft der erwähnten Chloride zur chlorsalpetrigen Säure ist, wie aus der lebhaften, bei der Entstehung der Verbindungen entwickelten Wärme zu schliessen ist, eine sehr energische.

Die Angabe von Kuhlmann conf. Gmelin Handb. III, S. 88, daß Zinnchlorid Stickoxyd absorbire und damit einen

gelben Körper bilde, habe ich nicht bestätigt gefunden. Es wurde reines Stickoxyd über Quecksilber aufgefangen und Zinnchlorid in den abgesperrten Raum gebracht. Eine Absorption des Gases liefs sich selbst nach mehreren Tagen nicht beobachten. Wahrscheinlich ist bei Kuhlmann's Versuchen die atmosphärische Luft nicht vollständig abgehalten gewesen, so dafs höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs sich bilden konnten, welche von den Chlormetallen aufgenommen wurden.

X. *Ueber Selenigsäurehydrat;*
von Rudolph Weber.

Berzelius theilt in seinem Lehrbuche Bd. II S. 206 mit, dafs aus einer heissen concentrirten wäfsrigen Lösung von seleniger Säure sich beim Erkalten streifige Prismen von einem Hydrat dieser Säure aussondern. Ich habe diese Krystalle dargestellt und untersucht.

Zur Bereitung des Hydrats wird selenige Säure mit weniger Wasser als zur Lösung derselben in der Kälte erforderlich ist, übergossen und das Gemenge erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich wasserklare Prismen aus, welche, um sie von Feuchtigkeit möglichst zu befreien, auf Fließpapier und dann kurze Zeit, bis sie abgetrocknet sind, unter einer Glocke neben Schwefelsäure angebracht werden. Die Krystalle ziehen aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, sie verwittern beim längeren Aufbewahren in einem oben durch Schwefelsäure getrockneten Luftraum, schmelzen beim Erhitzen und verlieren ihr Krystallwasser. Sie sind nach der Formel

zusammengesetzt, zu welchem Resultate directe Bestimmungen ihres Gehalts an Selen führten. Es enthielt: