

haltige Mittelfraction löste sich grösstentheils leicht und unter Erwärmung in Kalilauge, während Nitrobutan darin sich nur langsam löst. Auf die Reindarstellung des offenbar darin enthaltenen Monobromnitrobutans, welche nur durch oftmalige Fractionirung möglich gewesen wäre, musste ich, da mir nur noch eine bescheidene Menge zur Disposition stand, verzichten. Mit grosser Leichtigkeit aber gelingt die Isolirung des Dibromprodukts. Nach den früheren Untersuchungen von V. Meyer durfte ich voraussetzen, dass das Dibromid in Kali unlöslich sei. In der That, als ich die obere Fraction (170 bis 190) mit concentrirter Kalilauge schüttelte, gab sie nur wenig an das Alkali ab und das zurübleibende Oel erwies sich als Dibromnitrobutan. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4 H_7 Br_2 NO_2$ .	Gefunden.
Br 61.30	61.26.

Das Dibromnitrobutan siedet bei 180 bis 185°; wie alle bisher bekannten gebromten Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe bildet es ein schweres, in Wasser unlösliches Oel, welches einen stechenden Geruch besitzt und dessen Dämpfe die Augen angreifen.

Durch die angeführten Versuche glaube ich das Nitrobutan als primären Nitrokörper charakterisirt zu haben. Die Bildung der Isobuttersäure zeigt ferner, dass das darin enthaltene Alkoholradical das des Gährungsbutylalkohols ist. Die oben aufgestellte Constitutionsformel desselben dürfte hiernach wohl als bewiesen anzusehen sein<sup>1)</sup>.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1874.

## 236. H. Hübner: II. Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 11. Juni.)

### 1) Ueber Thihydrobenzoësäure, Dithiobenzoësäure und Bromthihydrobenzoësäure von Fr. Frerichs.

Von Hübner und Upmann<sup>2)</sup> ist früher die Thihydro- und Dithiobenzoësäure untersucht worden.

Diese Untersuchung bedurfte aber nach zwei Richtungen hin einer Wiederholung, da erstens der Ausgangspunkt zu jener Untersuchung nicht unzweifelhaft genug aus nur einer Sulfibenzoësäure bestand, und zweitens das Verhalten der untersuchten Thihydrobenzoësäure darauf hinwies, dass sie mit Dithiobenzoësäure verunreinigt sei.

<sup>1)</sup> In Folge eines Druckfehlers in meiner vorigen Abhandlung gewinnt es den Anschein, als habe ich den Siedepunkt des Jodbutyls zu 106—110 angegeben. Dies ist der des Jodbutylalkohols; das von mir verwandte Jodbutyl kochte bei 118—122°.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1870, 291.

Upmann hat daher die Untersuchung wieder aufgenommen, indem er von dem ausgezeichnet, und deutlich einheitlich krystallisirenden sauren sulfibenzoësauren Natrium ausging, und genau nach dem früher angegebenen Verfahren die Thihydrobenzoëssäure darstellte. Upmann erhielt erst auf diesem Wege die Thihydrobenzoëssäure ganz rein in farblosen, der aus Wasser krystallisirten Benzoëssäure sehr ähnlichen Blättchen.

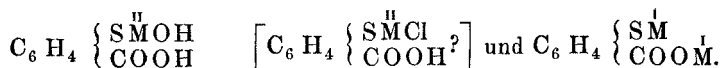
Da es Upmann nicht mehr möglich war, diese Säuren zu analysiren und genau zu untersuchen, so habe ich diese Untersuchung übernommen.

(Meta?)-Thihydrobenzoëssäure  $C_6H_4 \cdot SH \cdot COOH$ .

Die in einem trockenen Strome von Kohlensäureanhydrid verflüchtigte Säure bildet farblose zarte Blättchen, die bei  $146-147^\circ$  schmelzen. Die trockene Säure ist an der Luft unzersetzt flüchtig. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die Verbrennung dieser Säure machte grosse Schwierigkeiten, auf die ich in einer ausführlichen Mittheilung zurückkommen will.

Die Salze der Säure wurden meist aus der Ammonsalzlösung durch doppelten Austausch gewonnen. Die Schwerlöslichkeit und die Farbe einiger Salze dieser Säure, und ferner der Umstand, dass der Schwefel in seinen Verbindungen sehr häufig das Metall stärker anzieht, als der Sauerstoff, machen es sehr wahrscheinlich, dass in den Salzen der Thihydrobenzoëssäure das Metall sich zunächst stets mit dem Schwefel verbindet, daher diese Verbindungen das Ansehen von Benzolsulfohydratsalzen haben und demnach die allgemeine Formel

besitzen müssen:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} \overset{I}{SM} \\ COOH \end{array} \right.$ , daneben kommt vor



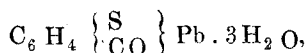
1) Bariumsalz  $(C_6H_4 \cdot COOHS)_2 Ba \cdot 2\frac{1}{2} H_2 O$ .<sup>1)</sup> Dieses Salz bildet einen fast weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Krystallen besteht.

2) Das Kupfersalz  $C_6H_4 S Cu \cdot OH \cdot COOH$  bildet einen grünen Niederschlag der aus wohlausgebildeten mikroskopischen Krystallen besteht.

3) Das Silbersalz  $(C_6H_4 \cdot COOHS)_2 \overset{II}{Ag}$  bildet einen citronengelben Niederschlag von gut ausgebildeten mikroskopischen Krystallen.

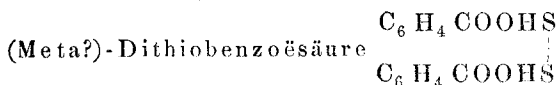
4) Das Bleisalz  $C_6H_4 COOH \cdot S(PbOH) \cdot 2H_2 O$  oder

<sup>1)</sup> Da der Schwefel wenig Anziehung zum Barium zu haben scheint, so kommt diesem Salz vielleicht die Formel  $(C_6H_4 \cdot SH \cdot CO_2)_2 Ba \cdot 2\frac{1}{2} H_2 O$  zu.



kann unmittelbar aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung der Thihydrobenzoësäure durch essigsäures Blei als citrongelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden. Diese Bildungsweise entspricht vollständig derjenigen der Bleisalze der Sulfhydratkohlenwasserstoffe.

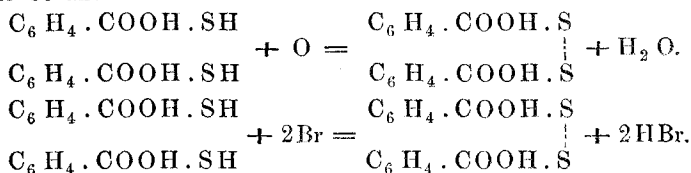
5) Das Quecksilbersalz  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{S})_2 \text{Hg}$  aus der freien Säure mit Quecksilberoxyd gebildet, scheidet sich aus der Lösung in haarfeinen, farblosen Nadeln ab.



Diese Säure ist bereits von Hübner und Upmann ganz rein dargestellt worden, es konnten daher fast alle schon bekannten Angaben über diese Säure bestätigt werden.

Ich will hier die Haupteigenschaften der Dithiobenzoësäure kurz anführen, um ihre Verschiedenheit von der Thihydrobenzoësäure zu zeigen.

Die Dithiobenzoësäure entsteht sehr leicht aus der Thihydrobenzoësäure, wenn diese in feuchtem Zustande an der Luft liegt, oder noch schneller, wenn die wässrige Lösung der letzten Säure mit Bromwasser behandelt wird.



Ferner, wie Griess<sup>1)</sup> fand, durch Zersetzung der Goldchloridverbindung der Diazobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff.

Diese Säure bildet einen in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 242—244°.

Die Salze der Dithiobenzoësäure, durch Doppelumsetzung aus der Ammonsalzlösung gewonnen, erinnern durchaus nicht mehr an die Metallverbindungen, die aus den Benzolsulphydraten herzustellen sind.

1) Das Bariumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_4 \text{ SCOO})_2 \text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nach langem Verweilen über Schwefelsäure  $(\text{C}_6\text{H}_4 \text{ SCOO})_2 \text{Ba} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

2) Das Kupfersalz  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{COO} [\text{CuOH}])_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bildet einen nicht krystallisirten, hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 109, 102.

3) Das Bleisalz  $(C_6H_4 \cdot S \cdot COO)_2Pb \cdot H_2O$  bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

4) Das Silbersalz  $(C_6H_4 \cdot S \cdot COO)_2\overset{II}{Ag} \cdot 3H_2O$  bildet einen in Wasser unlöslichen, gelblichweissen Niederschlag. Das Salz entsteht nicht aus der freien Säure und salpetersaurem Silber.

5) Das Quecksilbersalz konnte aus der freien Säure und Quecksilberoxyd nicht dargestellt werden. Die Ammonsalzlösung der Dithiobenzoësäure, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, giebt einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher aus dem Quecksilbersalz, gemengt mit Quecksilberchlorür, zu bestehen scheint.

**Metabrom-(ortho?)-thihydrobenzoësäure**  
 $C_6H_3Br \cdot SH \cdot COOH.$

Diese Säure wurde aus dem flüssigen Bromsulfibenzoësäurechlorid durch die Einwirkung von Wasserstoff dargestellt.

Diese Verbindung bildet wie die Thihydrobenzoësäure zarte, farblose Krystallblätter, die ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser sind und sich durchaus nicht so leicht wie die Thihydrobenzoësäure in feuchtem Zustande durch den Sauerstoff der Luft umwandeln. Die Säure ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei  $192-194^{\circ}$ .

Das Bleisalz  $C_6H_3Br \cdot COOH \cdot SPbOH \cdot 2H_2O$   
 [od.  $C_6H_3Br \cdot COO \cdot S \cdot Pb \cdot 3H_2O$ ]

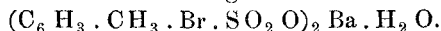
wurde aus dem Ammonsalze mit essigsaurem Blei dargestellt. Das Salz bildet einen citrongelben, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

**2) Ueber Metabromtoluol von E. A. Grete.**

Es wurde früher von mir gezeigt, dass das Metabromtoluol nur ein Metabromtoluol bildet <sup>1)</sup>.

Ich habe damals angegeben, dass das Bariumsalz dieser Verbindung kein Krystallwasser enthalte, wiederholte Versuche mit grossen Mengen des Salzes zeigten aber, dass bei sehr starker Erhitzung ein Molekül Krystallwasser aus dem Salz entweicht.

Es kommt dem Salz daher folgende Zusammensetzung zu:



Eine Anzahl anderer Salze muss noch dargestellt werden. Die Hauptsache der früheren Mittheilung kann aber vollständig bestätigt werden; nämlich der Umstand, dass aus dem Metabromtoluol unter den erhaltenen Verhältnissen nur ein Metabromsulfitoluol entsteht <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 801.

<sup>2)</sup> Hiernach müssen die Angaben von Wroblevsky berichtigt werden, der auf bekannten Wegen augenscheinlich kein reines Meta- und Orthobromtoluol dargestellt hat, wie sich aus der Vergleichung seiner Abhandlung Ann. Chem. 168,

Zur weiteren Kennzeichnung des Metabromtoluols wurde durch einen vorläufigen und noch zu wiederholenden Versuch ein Metabromtoluidin dargestellt.

Da nur ein Metabromsulfitoluol aus Metabromtoluol und Schwefelsäure entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass sich auch nur ein Metabromnitrotoluol (und daraus ein Metabromamidotoluol), durch Einwirkung von Metabromtoluol auf Salpetersäure bildet.

Reines Metabromtoluol vom Siedepunkt  $183.5^{\circ}$  mit rauchender Salpetersäure behandelt, gab eine gegen  $-7^{\circ}$  theilweise erstarrende Verbindung.

Die Krystalle abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei  $103-104^{\circ}$ , scheinen aber keine Mononitroverbindung zu sein und scheinen auch keine mit Wasserdampf flüchtige Amidoverbindung zu geben. Das Gemisch der Nitroverbindungen gab ein mit Wasserdampf flüchtiges und flüssiges Metabromtoluidin.

Dies Metabromtoluidin bildet ein in Blättchen oder sechsseitigen Säulen krystallisirendes schwefelsaures Salz. Sein salpetersaures Salz krystallisirt in sechsseitigen Säulen und Tafeln. Das oxalsaure Salz in Nadeln. Das salzsaure Salz in sehr löslichen, salmiakähnlich verzweigten Nadeln.

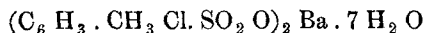
Auch ein Metabromacettoluidin wurde dargestellt, das aus Wasser in farblosen, asbestartigen Nadeln krystallisirt, die bei  $156^{\circ}$  schmelzen.

### 3) Ueber $\alpha$ -Parachlorsulfitoluol und Nitro- und Amidoparachlortoluole von A. Engelbrecht.

In einer früheren Mittheilung haben Hübner und Majert die  $\beta$ -Parachlorsulfitoluol-Verbindungen beschrieben, die Untersuchung konnte aber damals nicht mit der nöthigen Sicherheit auf die  $\alpha$ -Parachlorsulfitoluolverbindungen ausgedehnt werden.

Um die merkwürdige Uebereinstimmung dieser Verbindungen mit den entsprechenden Bromverbindungen, besonders im Krystallwassergehalt, auch in der genannten zweiten Reihe zu prüfen, wurden folgende Verbindungen dargestellt.

#### 1) $\alpha$ -Parachlorsulfitoluol-Barium

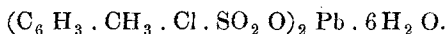


Dies sehr lösliche Salz scheidet sich aus den Mutterlaugen des  $\beta$ -Parachlorsulfitoluol-Barium's zunächst in feinen Nadeln aus, die sich nach und nach in derbe gut ausgebildete Krystalle umwandeln. Diese derben Krystalle umkrystallisirt, gaben anscheinend vierseitige, derbe Säulen, die die angeführte Zusammensetzung zeigten.

147 und der Abhandlung Ann. Chem. 169, 1 schon jetzt ergibt und noch weiter, durch die ausführliche Mittheilung der hier aufgeführten Versuche, ergeben wird.

2)  $\alpha$ -Parachlorsulfitoluol-Kupfer

Dies Salz bildet grosse hellblaue zusammengewachsene Prismen.

3)  $\alpha$ -Parachlorsulfitoluol-Blei

Das Salz krystallisirt in derben oder langen dünnen durchsichtigen Nadeln.

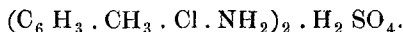
## Nitroparachlortoluole.

Wird das krystallisirte Parachlortoluol nitriert, so entstehen zwei Nitroparachlortoluole. Die eine Nitroverbindung scheint bei  $+ 8$  bis  $+ 9^\circ$ , die zweite bei  $+ 34$  bis  $35^\circ$  zu schmelzen. Diese beiden Verbindungen sind aber in kleinen Mengen so schwer zu trennen, dass man nicht leicht die ganz reinen Nitroverbindungen darstellen kann und daher besonders nicht für den Schmelzpunkt der niedrig schmelzenden Verbindung einzustehen vermag.

## Amidoparachlortoluole.

Merkwürdigerweise entsteht auch hier aus der niedriger schmelzenden Nitroverbindung eine höher schmelzende Base, als aus der höher schmelzenden Nitroverbindung, genau wie bei den entsprechenden Bromverbindungen.

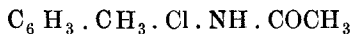
$\alpha$ -Parachloramidotoluol vom Schmelzpunkt:  $28^\circ$ .

1) Schwefelsaures  $\alpha$ -Parachloramidotoluol

Aus der Mutterlauge des nachfolgend beschriebenen  $\beta$ -Salzes scheidet sich diese Verbindung in kleinen zarten Nadeln ab.

2) Salzsaurer Salz  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Das Salz bildet derbe, platte Krystalle, die an der Luft beständig sind und sich sehr leicht in Wasser lösen.

3) Die Base  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ , aus dem salzsauren Salz abgeschieden, bildet zarte, farblose Krystallflocken, die in Wasser löslich sind, mit den ersten Wasserdämpfen bei  $100^\circ$  übergehen und bei  $28-29^\circ$  schmelzen.

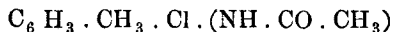
4)  $\alpha$  Parachloracetamidotoluol

bildet gut ausgebildete Blättchen, die bei  $139-140^\circ$  schmelzen.

1)  $\beta$ -Parachloramidotoluol  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2$  bildet kleine farblose Blättchen, die bei  $18^\circ$  schmelzen. Es entsteht aus dem bei  $34-35^\circ$  schmelzenden Parachlornitrotoluol.

2)  $\beta$ -Schwefelsaures Salz  $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2)_2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Dies Salz krystallisirt schon aus verdünnten Lösungen in farblosen kleinen Blättern.

3)  $\beta$ -Salzsaurer Salz  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  bildet leichter als das schwefelsaure Salz lösliche, farblose Blätter.

4) Das  $\beta$ -Parachloracetamidotoluol

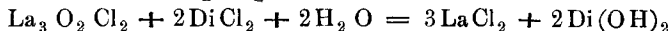
krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

## 4) Zur Kenntniss des Lanthans und Didyms von Fr. Frerichs.

(Vorläufige Mittheilung.)

Zwei der Basen des Cerits, das Lanthan und Didym habe ich einer näheren Untersuchung unterworfen. Ich ging dabei von dem Gemenge der Oxyde dieser beiden Metalle aus, welches ich auf später zu beschreibende Weise aus dem Cerit gewann. Aus demselben schied ich die beiden Basen auf zwei verschiedenen Wegen ab.

Erster Weg. Lanthanoxyd und Didymoxyd verwandeln sich in Chlorgas gelinde erhitzt, unter Feuererscheinung in Oxychloride von den Formeln  $\text{La}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Di}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Diese beiden Verbindungen zeigen gegen Wasser verschiedenes Verhalten. Wie durch besondere Versuche nachgewiesen, wird das Lanthanoxychlorid beim Kochen mit Wasser nicht verändert, während das Didymoxychlorid auf dieselbe Weise behandelt in  $\text{DiCl}_2 + 2\text{Di}(\text{OH})_2$  übergeht. Ist aber in einer Lösung von Didymchlorid Lanthanoxychlorid vorhanden, so tritt eine Umsetzung folgender Art ein:



Dieses Verhalten der beiden Basen wurde nun in folgender Weise benutzt. Ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd wurde im Chlorstrome erhitzt, und das so erhaltene Gemenge der Oxychloride mit Wasser übergossen an einen warmen Ort gestellt. Es verlief dabei die Reaction in der oben angedeuteten Weise. Je nach dem relativen Mengenverhältnisse der in dem Ausgangsprodukte vorhandenen Oxyde musste aber das Resultat ein verschiedenes sein. War so viel Lanthan vorhanden, dass auf sechs Aequivalente Didym mindestens drei Aequivalente Lanthan in Reaction treten konnten, so enthielt die Lösung nach mehrtägigen Digeriren nur Lanthanchlorid. Der Niederschlag bestand dann aus Didymoxydhydrat und Lanthanoxychlorid. War mehr Didym vorhanden, so wurde nur ein an Lanthan reicheres Präparat erhalten, welches dann, noch ein oder mehrmal derselben Operation unterworfen, ein reines Präparat lieferte.

Zweiter Weg. Dieses Verfahren setzt voraus, dass man den Gehalt des Oxydgemenges an Lanthan annähernd kennt. — Das Gemenge der beiden Oxyde wurde in Salpetersäure gelöst, und der Lösung so viel einer titrirten Schwefelsäure hinzugefügt, dass nicht alles Lanthan in schwefelsaures Salz übergeführt werden konnte. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich dann alle Schwefelsäure mit dem positiveren der beiden Metalle, mit dem Lanthan verbunden. Durch Abdampfen und gelindes Glühen wurde dann das salpetersaure Salz

zersetzt, und dadurch in Wasser unlöslich gemacht, während das schwefelsaure Salz mit Wasser ausgezogen werden konnte.

Dieselbe Methode, wenig abgeändert, führt zu reinen Didympräparaten. Setzt man nämlich zu der Lösung der salpetersauren Salze beider Basen so viel Schwefelsäure, dass alles vorhandene Lanthan, und noch ein Theil des Didyms in schwefelsaures Salz übergeführt werden kann, so erhält man nach dem Abdampfen und gelinden Glühen eine Masse, aus der durch Wasser alles schwefelsaure Salz, also alles Lanthan, und noch ein Theil des Didyms ausgezogen werden kann. Der Rückstand giebt in Schwefelsäure gelöst sogleich ein reines schwefelsaures Didym.

Um die Reinheit des so gewonnenen Lanthans und Didyms festzustellen, wurden folgende Verbindungen dargestellt und sorgfältig analysirt.

### I. Lanthanverbindungen

1) Lanthanoxyd  $\text{LaO}$  mit allen seinen bekannten Eigenschaften. Ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt wurde nicht mit Sicherheit beobachtet.

2) Lanthanoxychlorid  $\text{La}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  bisher nicht beobachtet; entsteht unter Feuererscheinung aus dem  $\text{LaO}$  beim Erhitzen im Chlorstrom auf  $200^\circ$ . Grauweiße Masse, die sich beim Kochen in Wasser nur spurenweise löst.

3) Schwefelsaures Lanthan  $\text{LaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Farblose Krystalle von bekannter Zusammensetzung.

4) Phosphorsaures Lanthan  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{HLa}$ . Gelatinöser Niederschlag.

### II. Didymverbindungen.

1) Didymoxyd  $\text{DiO}$ . Mein Oxyd hatte die bekannten Eigenschaften.

2) Didymsesquioxid  $\text{Di}_2\text{O}_3$  [im Gegensatz zu früheren Angaben  $\text{Di}_{32}\text{O}_{33}$ ]<sup>1)</sup> durch sechstündiges Erhitzen des  $\text{DiO}$  (aus  $\text{Di}(\text{NO}_3)_2$ ) in einer Atmosphäre von Sauerstoff im Porcellantiegel (nicht Platintiegel) erzeugt, bildet es eine braune Masse, die im Platintiegel stark geglüht Sauerstoffgas entwickelt.

3) Didymoxychlorid  $\text{Di}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  entsteht wie das  $\text{La}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Graues Pulver. Marignac erhielt durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Didymchlorid ein Oxychlorid von der nicht ganz konstanten Zusammensetzung  $\text{DiCl} + 2\text{DiO} + 3\text{HO}$  ( $0 = 8$ )<sup>2)</sup>.

4) Schwefelsaures Didym  $\text{DiSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet schöne

<sup>1)</sup> Hermann. Journ. pr. Chem. 82, 388.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 59, 391.



Krystalle. Der von mir gefundene Wassergehalt stimmt mit den Beobachtungen Zschiesche's überein. Früheren Angaben nach hat das Salz folgenden Wassergehalt:  $3\text{DiSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers. Bei  $200^\circ$  gehen nur 2 Moleküle Wasser fort, das dritte Molekül kann erst über  $250^\circ$  vertrieben werden.

5) Salpetersaures Didym  $\text{Di}(\text{NO}_3)_2$  schmilzt unzersetzt bei etwa  $300^\circ$  und bildet dann eine rosaroth Salzmasse.

Sämmtliche hier genannten Verbindungen wurden analysirt, und die Resultate der Analyse stimmen mit den berechneten Werthen aufs Genaueste überein. Die Analysen selbst werde ich nach Beendigung der Arbeit in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen.

#### 5) Trennung des Bariums von Strontium, Calcium und Magnesium durch neutrales chromsaures Kalium von Fr. Frerichs.

Vor Kurzem hat H. Kämmerer <sup>1)</sup> das bekannte und oft benutzte verschiedene Verhalten der löslichen Barium-, Strontium- und Calciumverbindungen gegen neutrales chromsaures Kalium wiederum zur qualitativen Erkennung des Bariums neben Strontium und Calcium vorgeschlagen. Die Empfindlichkeit der Reaction veranlasste mich, den Versuch zu machen, ob nicht das Barium vom Strontium und Calcium auch quantitativ durch neutrales chromsaures Kalium getrennt werden könne. Die Ergebnisse dieses Versuches mögen hier mitgetheilt werden.

##### 1. Trennung des Bariums vom Strontium.

Gut krystallisirtes salpetersaures Barium und Strontium wurden fein zerrieben im Trockenschranke 2—3 Stunden einer Temperatur von  $80\text{--}90^\circ$  ausgesetzt. Von den so getrockneten Salzen wurden kleine Mengen abgewogen, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Natrium und überschüssiger Essigsäure versetzt und soviel einer Lösung neutralen chromsauren Kaliums hinzugefügt, bis nach dem Absetzen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gelb erschien. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filter über der Lampe gegläht und als kohlenaures Strontium gewogen.

Analyse I.	0.4066 Grm.	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	0.4597	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
	<hr/>	
	0.8663 Grm.	

gaben, auf die eben beschriebene Art behandelt, 0.3943 Grm.  $\text{BaCrO}_4$ , worin 0.2135 Grm. Ba, entsprechend einem Gehalt der ursprünglichen Substanz an Ba von 24.64 pCt.

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie 12, 375.

Ferner wurden 0.3203 Grm.  $\text{SrCO}_3$  gewonnen, entsprechend 0.1900 Grm. oder 21.93 pCt. an Sr.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.2134 = 24.63 pCt.	Ba = 0.2135 = 24.64 pCt.
Sr = 0.1901 = 21.94 -	Sr = 0.1900 = 21.93 -

$$\begin{array}{rcl}
 \text{II. } ^1) & 1.8410 \text{ Grm. Ba (NO}_3)_2 & \\
 & 0.9060 \text{ - Sr (NO}_3)_2 & \\
 \hline
 & 2.7470 \text{ Grm.} & 
 \end{array}$$

gaben nach demselben Verfahren 1.7843 Grm.  $\text{BaCrO}_4$ , entsprechend 0.9662 Grm. Barium und 0.6315 Grm.  $\text{SrCO}_3$ , entsprechend 0.3746 Grm. Strontium.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.9663 = 35.17 pCt.	Ba = 0.9662 = 35.17 pCt.
Sr = 0.3748 = 13.64 -	Sr = 0.3746 = 13.63 -

## 2. Trennung des Bariums vom Calcium.

In ganz analoger Weise wie vom Strontium lässt sich das Barium vom Calcium trennen.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Analyse.} & 0.2231 \text{ Grm. Ba (NO}_3)_2 & \\
 & 0.1582 \text{ - CaCO}_3 & \\
 \hline
 & 0.3813 \text{ Grm.} & 
 \end{array}$$

gaben 0.2162 Grm.  $\text{BaCrO}_4$  entsprechend 0.11707 Grm. Barium.

In der vom chromsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Calcium mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt. Nach anhaltendem Kochen wurde filtrirt, der Niederschlag von kohlensaurem Calcium mit Salzsäure aufgenommen und mit überschüssigem Ammon und oxalsaurem Ammon gefällt. (Eine directe Fällung des Calciums durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von chromsaurem Kalium gelang nicht.) Das so gewonnene oxalsaure Calcium wurde im Platintiegel geglüht und dann durch Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium übergeführt. Es wurden so 0.2137 Grm.  $\text{CaSO}_4$  entsprechend 0.0626 Grm. Calcium erhalten.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.1175 = 30.75 pCt.	Ba = 0.11707 = 30.70 pCt.
Ca = 0.0626 = 16.60 -	Ca = 0.0626 = 16.42 -

## 3. Trennung des Bariums vom Magnesium.

Dass Barium auch bei Gegenwart von Magnesium durch neutrales chromsaures Kalium und Essigsäure quantitativ gefällt wird, beweist folgende Analyse:

<sup>1)</sup> Diese Analyse wurde von Hrn. Sennwald ausgeführt.

0.6566 Grm.	Ba	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
2.00	-	Mg	Cl <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub> O
<hr/>			
2.6566 Grm.			

gaben 0.6333 Grm. Ba Cr O<sub>4</sub> entsprechend 0.3443 Grm. Barium.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.3447 = 12.97 pCt.	Ba = 0.3443 = 12.95 pCt.

### 237. A. Welkow: Aluminium-palladiumchlorür.

(Eingegangen am 11. Juni.)

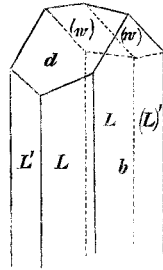
Eine Lösung von Aluminium in Salzsäure, welcher eine genügende Menge Palladiumchlorür zugesetzt wurde; lieferte beim Eindampfen über Schwefelsäure tiefbraune, säulenförmige Krystalle. Hr. A. Schrauf hat auf mein Ansuchen die krystallographischen Beziehungen untersucht und die nachstehenden Resultate freundlichst übergeben.

Beobachtete Flächen:  $b$  (010) —  $L$  (120) —  $d$  (101) —  $w$  ( $\bar{3}22$ ).  
Parameter-Verhältniss:  $a : b : c = 1 : 1.80 : 0.505$  —  $\eta = 91^\circ$ .

Krystallsystem: monoclin.

Gerechnete Normalwinkel:

$d$ (100) = $62^\circ 25'$	$b$ $L$ = $42^\circ$
$L$ $L'$ = $96^\circ$	$b$ (110) = $60^\circ 57'$
$b$ ( $w$ ) = $77^\circ 20'$	$L$ $w$ = $56^\circ 32'$
$(L')$ ( $w$ ) = $76^\circ 53'$ .	



Die Krystalle sind unvollkommen ausgebildet, wenn auch in der Richtung der Säule bis 1 Centimeter gross. Sie sind hygroscopisch, daher die Messungen nur auf  $1^\circ$  genau, und möglicherweise das Krystallsystem triclin. Eine optische Hauptschwingungsaxe ist nahe parallel der verticalen Kante des Prisma  $LL'$ .

Setzt man den Index von  $L$  statt 120, gleich 320, und ferner  $a' : b' : c' = a : \frac{b}{3} : c$ ; so tritt eine Aehnlichkeit des Parameterverhältnisses dieser Substanz, mit dem vor Kurzem beschriebenen Aluminium-