

merksam zu machen. Ueber die Constitution des von mir als Dibenzimidooxyd bezeichneten Körpers  $C_{14}H_{12}N_2O$  lässt sich vorläufig mit Sicherheit nichts sagen.

Berlin, 25. September 1884.

## Ueber Oxychloride und analoge Verbindungen von Metallen;

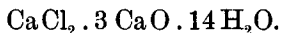
von

G. André.<sup>1)</sup>

Von den zahlreichen, in dieser Abhandlung niedergelegten Beobachtungen sind nur die chemischen, nicht die thermochemischen, in diesem Auszuge wiedergegeben.

### Calciumoxychlorid.

Eine so zu nennende Verbindung ist schon vor langer Zeit durch Erhitzen einer Lösung von Chlorcalcium mit Kalk erhalten und von Berthollet als durch Vereinigung des ersteren mit viel Kalk entstanden betrachtet worden. H. Rose<sup>2)</sup>, welcher diesen in langen Nadeln krystallisirenden Körper näher untersuchte und seine Zersetzbarkeit durch Wasser, Alkohol, Kohlensäure kennen lehrte, drückte seine Zusammensetzung durch die Formel:  $CaCl_2 \cdot 2CaO \cdot 15H_2O$  aus. Nach Beesley<sup>3)</sup> ist dieselbe folgende:



Eine ganz ähnliche Formel legt Ditte<sup>4)</sup> der Verbindung zu.

Man gewinnt dieselbe durch Zusatz von etwa 40 Grm. gelöschtem Kalk zu einer siedenden Lösung von 500 Grm. krystallisirtem Chlorcalcium in 1500 Grm. Wasser; das Filtrat

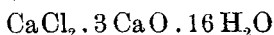
<sup>1)</sup> Auszug aus Ann. Chim. Phys. [6] 3, 66—129.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 93, 612.

<sup>3)</sup> Jahresber. d. Chem. 1850, S. 299.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 91, 576.

setzt nach einiger Zeit Nadeln des Calciumoxychlorids ab, welches, lufttrocken, die Zusammensetzung:



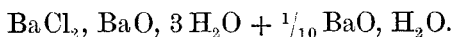
besitzt, wie schon Ditte angegeben hat. Dasselbe verliert im Vacuum 13 Mol. Wasser und wird undurchsichtig. Die Ausbeute daran ist gering.

Die gleiche Verbindung entsteht durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium mit Strontianhydrat; die aus dem Filtrat abgeschiedenen Krystalle sind reines Calciumoxychlorid, Strontian hat demnach Kalk aus dem Chlorcalcium in Freiheit gesetzt.

#### Bariumoxychlorid.

Ein Bariumoxychlorid, dessen Analyse zu der Formel  $\text{BaCl}_2, \text{BaO}, 8 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{10} (\text{BaO} + 10 \text{H}_2\text{O})$  geführt hat, krystallisirt beim Erkalten einer aus 200 Grm. krystallisirtem Chlorbarium, 60 Grm. Aetzbaryt und 500 Grm. Wasser bereiteten Lösung in Form perlmutterglänzender, zu Warzen vereinigter Blättchen, welche bei  $50^\circ$  von der Mutterlauge getrennt (bei  $40^\circ$  beginnt die Ausscheidung von Baryt) und sodann zwischen Papier getrocknet ein homogen aussehendes Präparat darstellen.

Von Wasser und von Alkohol wird diese Substanz sehr leicht verändert. Im Vacuum hinterlässt dieselbe:



Die Behauptung von E. Beckmann<sup>1)</sup>, dass Bariumoxychlorid entsprechend der Formel:  $\text{BaCl}_2, \text{BaO}, 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + 2 \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sei, wird insofern bestätigt, als eine Lösung, welche neben den oben angegebenen Mengen Chlorbarium und Wasser nur halb so viel Aetzbaryt enthält, beim Erkalten Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung liefert. Bei wiederholten Darstellungen nach der ersten Vorschrift werden dagegen aufs Neue Präparate erzielt, welche (jetzt frei von Barythydrat) einen grösseren

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 2151 u. dies. Journ. [2] **27**, 126.

Wassergehalt aufweisen. Demnach erscheint die Annahme mehrerer Hydrate nicht als unzulässig.<sup>1)</sup>

### Strontiumoxychlorid.

Das wahre Strontiumoxychlorid:  $\text{Sr} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$ , mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisirend, entsteht durch Erhitzen einer mit Strontianhydrat und Chlorstrontium gesättigten Lösung mit Strontian. Die Verbindungen (je nach den Versuchsbedingungen 8 Mol., 11 Mol., 13 resp. 14 Mol. Wasser enthaltend) krystallisiren in schönen, durchsichtigen Blättern, welche im Vacuum Wasser verlieren und undurchsichtig werden unter Bildung des Oxychlorids:  $\text{Sr} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$  (André giebt nach alter Schreibweise die Zusammensetzung:  $\text{SrCl}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{HO}$  an). Durch Wasser, sowie Alkohol wird dasselbe zersetzt.

### Magnesiumoxychlorid.

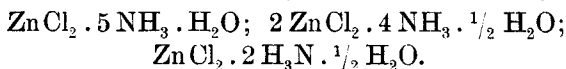
Verschiedene Angaben über die Bildung von Magnesiumoxychloriden liegen in der früheren Literatur vor; einem derselben wurde die Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  beigelegt.<sup>2)</sup> Aehnlich zusammengesetzt ist die vom Verf. auf folgende Weise dargestellte Verbindung: Man fügt zu der siedenden Lösung von 400 Grm. Chlormagnesium in 500 Grm. Wasser 20 Grm. gebrannter Magnesia und filtrirt; der nach längerem Stehen abgeschiedene Niederschlag besteht aus mikroskopischen Nadelchen. Zwischen Papier getrocknet, hat er die Zusammensetzung:  $\text{Mg} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{Bmatrix} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  (nach André  $\text{MgCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $16 \text{HO}$ ). Im Vacuum verliert diese Verbindung 10 Mol. Wasser; an der Luft erhärtet sie. Wasser und Alkohol zersetzen dieselbe gleich anderen Oxychloriden.

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Beckmann wird demnächst, wie er mir mittheilt, die Versuche André's wiederholen. E. v. M.

<sup>2)</sup> Krause, Ann. Chem. Pharm. 165, 38.

Oxychloride des Zinks, Chlorzink-Ammoniakverbindungen und entsprechende Bromide.

Verf. hat eine grosse Zahl theils schon bekannter<sup>1)</sup>, theils neuer Körper beschrieben, zunächst mehrere Chlorzink-Ammoniakverbindungen, welche durch verschiedenartiges Behandeln von Chlorzink mit wässrigem Ammoniak, resp. durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Chlorammonium-Lösung dargestellt sind. Dieselben krystallisiren gut; ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Durch überschüssiges Wasser erfahren dieselben sämmtlich Zersetzung.

Ein Ammoniak-Zinkchlorid von der Zusammensetzung:  $6 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 12 \text{H}_3\text{N} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von Chlorzink in concentrirtem wässrigem Ammoniak und durch nachheriges Eindampfen der bis zum Sieden sich erhitzenden Flüssigkeit als reichlicher krystallinischer Niederschlag. Durch Wasser wird derselbe unter Bildung unlöslichen Zinkoxychlorids zerlegt.

Eine andere Verbindung:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ZnO} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Erhitzen des Chlorzinkammoniaks:



(s. oben) mit Wasser (über 100°) in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen.<sup>2)</sup>

Zinkoxychloride verschiedener Zusammensetzung entstehen auf folgende Weise: Durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Chlorzinklösung oder durch unvollständige Fällung letzterer mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ZnO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . — Wird eine Lösung von Chlorzink zur Syrupconsistenz eingedunstet und dann mit Wasser versetzt, so entsteht eine flockige Fällung, welche, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Bezügl. älterer Angaben vergl. Kane, Ann. Chim. Phys. [2] 72, 290. Divers, Jahresber. d. Chem. 1868, S. 239.

<sup>2)</sup> Bezügl. anderer Ammoniak-Zinkoxychloride vergl. das Original S. 91 ff.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \text{ZnO} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  hat. — Durch Erhitzen einiger oben erwähnten Ammoniak-Zinkoxychloride mit viel Wasser bilden sich Zinkoxychloride, als amorphe Niederschläge, z. B. aus  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  eine Verbindung:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 8 \text{ZnO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  u. a. m.

Bromzink-Ammoniak-Verbindungen<sup>1)</sup> lassen sich auf gleiche Weise, wie die chlorhaltigen Körper darstellen. Durch Eintragen von Zinkoxyd in kochender Lösung von Bromammonium entsteht ein aus feinen Nadeln bestehendes Salz:  $3 \text{ZnBr}_2 \cdot 6 \text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches durch Kochen mit viel Wasser Zersetzung (unter Abscheidung von Zinkoxyd) erfährt. — Durch Auflösen von Bromzink in überschüssiger kalter Ammoniakflüssigkeit und nachheriges Verdunsten erhält man einen krystallinischen Körper:  $3 \text{ZnBr}_2 \cdot 8 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Unter anderen Bedingungen bildet sich eine Verbindung:  $3 \text{ZnBr}_2 \cdot 10 \text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in feinen Nadeln. Beide erfahren durch Kochen mit Wasser Zersetzung.

Zinkoxybromide. — Durch Auflösen von Zinkoxyd in heisser Bromzinklösung entsteht ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Oxybromid:  $\text{ZnBr}_2 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ . Ein ähnlich zusammengesetztes, aber amorphes Oxybromid:  $(\text{ZnBr}_2 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot 19 \text{H}_2\text{O})$  ist Produkt der ungenügenden Fällung von Bromzink mit Ammoniak. — Durch Erhitzen von Bromzink (in wenig Wasser gelöst) mit wenig Zinkoxyd bildet sich eine Verbindung:  $\text{ZnBr}_2 \cdot 5 \text{ZnO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in kleinen Krystallen.

#### Doppelsalze des Chlor- und Brombleis; Bleioxychloride und -Bromide.

Eine grosse Zahl von Doppelsalzen des Chlor- resp. Brombleis mit Chlor- resp. Bromammonium lässt sich unter verschiedenen Bedingungen darstellen. — Wird zu einer kalt gesättigten, dann zum Sieden erhitzten Salmiaklösung Chlorblei so lange zugefügt, als davon sich auflöst, so scheidet sich ein Salz:  $\text{PbCl}_2 \cdot 9 \text{H}_4\text{NCl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  krystallinisch ab. Je

<sup>1)</sup> Vergl. Rammelsberg, Pogg. Ann. 55, 240.

nach der Concentration der Lösung von Chlorammonium und nach der Geschwindigkeit der Bildung von Niederschlägen entstehen verschieden zusammengesetzte Salze, nämlich:  $4 \text{ PbCl}_2 \cdot 22 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $4 \text{ PbCl}_2 \cdot 18 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sämmtlich krystallinisch, durch Wasser in ihre Componenten zerfallend. — Aehnliche, aber nicht gleiche Doppelsalze werden durch Eintragen von Bleiglätte in concentrirte heisse Salmiaklösung erzeugt (z. B.  $\text{PbCl}_2 \cdot 18 \text{ NH}_4\text{Cl} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $\text{PbCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); dieselben zersetzen sich mit Wasser, aber nicht unter Bildung von Chlorblei, sondern von Bleioxychloriden. — Doppelsalze von Bromblei und Bromammonium bilden sich auf ähnliche Weise, wie die obigen chlorhaltigen, krystallisiren ebenfalls, sind aber nur z. Thl. analog zusammengesetzt, z. B. das durch Eintragen von Bleiglätte in heisses Bromammonium gewonnene:



Bleioxychloride. — Mehrere Angaben über solche Körper, z. B.  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{ PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2 \cdot 5 \text{ PbO}$  u. a. m., liegen vor; dieselben sind z. Thl. durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd oder kohlensaurem Blei z. Thl. auf nassem Wege dargestellt. — Durch Ein-giessen der Lösung von Bleioxyd und Chlorammonium, welche ein Doppelsalz (s. oben) enthält, in viel Wasser scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher, bei  $100^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung:  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO} \left( \text{O} \begin{Bmatrix} \text{PbCl} \\ \text{PbCl} \end{Bmatrix} ? \right)$  hat. Das Salz:  $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  liefert das nämliche Oxychlorid durch Zersetzung mit heissem Wasser. Dasselbe und andere Oxychloride des Bleis entstehen durch unvollständige Fällung von Chlorbleilösungen mit Kalilauge. — Das normale Bleioxychlorid:  $\text{Pb} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$ , durch Erhitzen des obigen Doppelsalzes (von Chlorblei und Chlorammonium) mit Wasser auf  $200^\circ$  erzeugt, scheidet sich beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln ab.

Bleioxybromide werden analog den Oxychloriden

bereitet. Die Verbindung:  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) ist Produkt der Einwirkung von viel Wasser auf das Doppelsalz:  $\text{PbBr}_2 \cdot 6 \text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ein weisser amorpher Niederschlag. Durch Zersetzen desselben Salzes mit Wasser im Rohr bei  $200^\circ$  erhält man ein in feinen Nadeln krystallisirendes Oxybromid:  $\text{Pb} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{Bmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (resp.  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).

Quecksilberoxychloride. — Durch Untersuchungen von Millon<sup>1)</sup>, Roucher<sup>2)</sup> und Thaulow<sup>3)</sup> sind schon mehrere hierher gehörige Verbindungen bekannt geworden. Verf. hat die Darstellung einiger derselben, sowie neuer beschrieben, auch ihr thermochemisches Verhalten studirt. — Das Oxychlorid:  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \left( \text{O} \begin{Bmatrix} \text{HgCl} \\ \text{HgCl} \end{Bmatrix} ? \right)$  entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Sublimat und Quecksilberoxyd auf  $300^\circ$  im geschlossenen Rohr (von ersterem nimmt man einen kleinen Ueberschuss). Dasselbe ist dunkelrothbraun, durch Wasser leicht zersetzbar.<sup>4)</sup>

Mehrere Oxychloride von der Zusammensetzung:  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$  scheinen zu existiren; auf trockenem Wege bildet sich ein solches durch Erhitzen der Componenten in richtigem Verhältniss, auf nassem durch Vermischen von 1 Vol. gesättigter Lösung von kohlensaurem Kali und 3 Vol. ebenfalls concentrirter Sublimatlösung; ersteres ist ein dunkelrothbraunes, letzteres ein purpurrothes Pulver. Beide erfahren durch Wasser Zersetzung.

Die Verbindung:  $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO}$ , durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung oder Kalilauge zur kochenden Sublimatlösung entstehend, ist eine braune amorphe Fällung, welche auch durch Vermischen gleicher Volume gesättigter Lösungen von Quecksilberchlorid und von doppelt kohlensaurem Natron erhalten wird. — Auch Oxychloride von der

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 18, 372.

<sup>2)</sup> Das. [3] 27, 353.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 31, 370.

<sup>4)</sup> Wie Verf. dies Produkt gereinigt hat, ist nicht angegeben.

Zusammensetzung:  $\text{HgCl}_2 \cdot 4 \text{HgO}$  sind auf nassem, wie trockenem Wege dargestellt. — Auf die den Oxychloriden ähnlichen Quecksilberoxybromide verschiedener Zusammensetzung sei kurz verwiesen.<sup>1)</sup>

## Ueber die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff;

von

L. Troost.<sup>2)</sup>

Das Platin, sowie das Eisen lassen, wie bekannt, bei lebhafter Rothgluth Wasserstoff durch sich hindurchgehen.<sup>3)</sup> Diese Eigenthümlichkeit scheint zu der Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in jenen Metallen aufzulösen oder mit ihnen unbeständige Verbindungen einzugehen, in naher Beziehung zu stehen. — Das Silber, welches bekanntlich im geschmolzenen Zustand Sauerstoff aufnimmt, lässt diesen beim Erkalten nicht vollständig entweichen. Hiernach liegt der Gedanke nahe, dass Silber bei genügend hoher Temperatur für Sauerstoff ebenso permeabel sei, wie Platin und Eisen

<sup>1)</sup> Die oben im Auszuge mitgetheilte Abhandlung André's lässt in jedem ihrer Abschnitte die eigenartigen Schwierigkeiten erkennen, mit denen die Untersuchung anorganischer Verbindungen von einigermaßen complicirter Zusammensetzung verbunden ist. Die bei organischen Körpern fast immer zur Verfügung stehenden Reinigungsmethoden versagen völlig bei den Metalloxychloriden. Dass kein einziger ernstlicher Versuch gemacht worden ist, die chemische Constitution derselben aufzuklären, spricht deutlich für den Mangel an Hilfsmitteln zur Lösung dieser wichtigsten Frage. Die zahlreichen, vom Verf. mit den Oxychloriden angestellten thermischen Versuche können nicht zur Ermittlung der Constitution dienen. So befindet man sich trotz vieler thatsächlicher Angaben noch in einem dunkeln Gebiete.

E. v. M.

<sup>2)</sup> Auszug aus Compt. rend. 98, 1427.

<sup>3)</sup> Deville u. Troost, das. 56, 977; 57, 966.