

Eisen	0,1243 Grm.
Cadmium	0,2450 „
Kalium	0,1667 „

Um den Cyangehalt zu ermitteln wurde der Kohlenstoff nach Art der organischen Elementaranalyse als Kohlensäure bestimmt, indem auch für Austreibung der an Kali gebunden bleibenden Kohlensäure gesorgt wurde. 0,2271 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,1429 Grm. Kohlensäure.

Hieraus ergibt sich für die Verbindung die Formel :

$$\left. \begin{matrix} \text{FeCy}^6 \\ \text{CdK}^2 \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta.$$

	berechnet	gefunden
1 Fe	13,33	13,53
1 Cd	26,67	26,67
2 K	18,57	18,16
6 CN	37,14	37,12
1 H ² Θ	4,29	4,52
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Halle a. d. S., den 10. August 1867.



Ueber einige Fluordoppelsalze des Antimons und des Arsens; von *C. Marignac* *).

Nachdem mich meine Untersuchungen über die Fluorverbindungen des Niobs und des Tantals zu der Annahme geführt hatten, daß diese Verbindungen 5 Atome Fluor ent-

*) Aus d. Archives des sciences phys. et nat., nouvelle série, XXVIII, 5 mitgetheilt.

halten, schien es mir Interesse zu bieten, die analogen Verbindungen zu untersuchen, welche das Antimon und das Arsen bilden können sollen. Ich hatte gehofft, bei diesen Verbindungen Beziehungen des Isomorphismus wiederzufinden, welche eine neue Stütze für die Theorie abgegeben hätten, die ich über die Constitution der Niob- und Tantal-Verbindungen dargelegt habe.

Diese Hoffnung ist nicht in Erfüllung gegangen. Ich habe bei der Untersuchung dieser Salze keinen einzigen Fall gefunden, wo Isomorphismus mit einer Niobfluorid- oder Tantalfluorid-Verbindung vorhanden wäre. Doch scheint mir die Frage noch nicht in ganz bestimmter Weise entschieden zu sein; die Antimonfluorid- und die Arsenfluorid-Doppelsalze krystallisiren wegen ihrer grossen Löslichkeit schlecht, so dafs ich nach einer grossen Zahl von Versuchen, welche grossentheils resultatlos blieben, nur eine, dafür allzu beschränkte Zahl krystallisirter Doppelsalze erhalten konnte, dafs ich die aus der Abwesenheit des Isomorphismus mit den entsprechenden Niob- und Tantal-Verbindungen gezogene Schlussfolgerung verallgemeinern dürfte. Uebrigens mufs man das wohl anerkennen, dafs die Eigenschaften der beiden letzteren Elemente sie beträchtlich von dem Antimon und dem Arsen entfernen, so dafs, ungeachtet der Analogie in der Constitution ihrer hauptsächlichsten Verbindungen, der Isomorphismus dieser Verbindungen zwar als möglich zu betrachten, aber nicht als mit grosser Wahrscheinlichkeit stattfindend zu erwarten war. Man könnte noch eine gute Zahl von Verbindungen namhaft machen, für welche die Analogie der Zusammensetzung nicht in Zweifel gezogen wird und für welche doch Beziehungen des Isomorphismus nicht zu existiren scheinen oder wenigstens bis jetzt sich nicht ergeben haben. So sind solche Beziehungen, wie ich

glaube, noch nicht für arsensaure und antimonsaure Salze beobachtet worden.

Ungeachtet das Resultat der hier mitzutheilenden Untersuchungen in dieser Beziehung ein negatives ist, scheint es mir doch nicht ohne Interesse, durch ihre Veröffentlichung die Existenz und die Constitution dieser beiden Klassen von Verbindungen kennen zu lehren, welche noch nicht untersucht worden waren.

Antimonfluorid-Doppelsalze.

Berzelius nimmt in seinem Lehrbuch der Chemie die Existenz von drei Fluorverbindungen des Antimons an, welche den drei Sauerstoffverbindungen dieses Metalls entsprechen; aber er beschränkt sich auf die Angabe, daß sie in Wasser löslich und der Vereinigung mit basischen Fluormetallen fähig sind. Er scheint diese Verbindungen nicht specieller untersucht zu haben.

Ein einziger Chemiker hat sich meines Wissens damit beschäftigt. Flückiger *) hat eine Abhandlung über die Fluorsalze des Antimons veröffentlicht, in welcher er eine sehr vollständige Beschreibung des Antimonfluorürs SbF_3 und seiner Verbindungen mit basischen Fluormetallen gegeben hat. Ich habe ihm, was diese interessante Arbeit betrifft, nur vorzuwerfen, daß er diese Verbindungen als *Fluorantimoniate* benannt hat, welche Benennung offenbar ungeeignet ist und eine unrichtige Vorstellung von ihrer Constitution giebt; es wären diese Verbindungen als *Fluorantimonite* oder *Fluantimonite* zu benennen.

Flückiger hielt sich für berechtigt, ihnen jene Benennung zu geben, weil, seiner Ansicht nach und Berzelius'

*) Dissertation, Heidelberg 1852. Im Auszug in diesen Annalen LXXXIV, 248.

Angabe entgegen, das Antimonfluorid SbF_5 weder im freien Zustande noch in Verbindung mit basischen Fluormetallen existirt. Er versuchte, die Antimonsäure für sich und bei Anwesenheit von Kali mit Fluorwasserstoffsäure zu behandeln, und er versichert, dafs sie sich unter diesen Umständen nicht gelöst habe. Ich habe ganz andersartige Resultate erhalten. Antimonsäurehydrat sowohl als auch antimonsaures Kali oder antimonsaures Natron lösen sich ohne Schwierigkeit in Fluorwasserstoffsäure, und es entstehen auf diese Art Antimonfluorid und Verbindungen desselben mit basischen Fluormetallen.

Woher kann der Irrthum rühren, in welchen jener Chemiker gefallen ist? Man könnte ihn vielleicht durch die Vermuthung erklären, dafs Flückiger sich darauf beschränkt haben möge, die Anwesenheit des Antimons in der Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aufzusuchen und dafs er aus dem Ausbleiben einer Fällung auf die Abwesenheit dieses Metalls geschlossen habe. Nun ist es eine sonderbare Eigenschaft des Antimonfluorids und seiner Verbindungen mit basischen Fluormetallen, fast vollständig der Einwirkung dieses, für die anderen Verbindungen des Antimons so charakteristischen Reagens zu widerstehen. Nach 24 Stunden zeigt ihre mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung noch keine Trübung. Erst nach dem zweiten Tage beginnt ein schwacher Niederschlag sich zu zeigen, dessen Menge nur sehr langsam zunimmt.

Es ist mir nicht gelungen, das Antimonfluorid krystallisirt zu erhalten. Seine Lösung wird bei dem Concentriren im luftleeren Raume syrupdick und dann gummiartig; bei dem Eindampfen durch Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausscheidung eines weissen unlöslichen Niederschlages, welcher ohne Zweifel ein Oxyfluorid ist.

Setzt man zu der sauren Lösung dieses Fluorids Ammoniak, Kali oder Natron, so kann man durch Verdampfen dieser Lösungen, aber erst wenn sie sehr concentrirt geworden sind, krystallisirte Doppelfluoride erhalten. Doch erhält man nur selten gut ausgebildete Krystalle.

Die Antimonfluorid-Doppelsalze sind sehr leicht löslich, fast alle selbst mehr oder weniger zerfließlich, wenn die Luft nicht sehr trocken ist. Ihre Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Schwefelwasserstoff, noch durch caustische oder kohlensaure Alkalien getrübt, wenigstens nicht im ersten Augenblick. Hat man kohlensaure Alkalien zugesetzt, so bildet sich der Niederschlag nach einiger Zeit, und schneller wenn man zum Kochen erhitzt.

Im krystallisirten Zustande lassen sie sich ohne Zersetzung aufbewahren; aber ihre Lösung stößt den Geruch nach Fluorwasserstoffsäure aus. Durch wiederholtes Auflösen und Eindampfen werden mehrere derselben zu Antimonoxyfluorid-Verbindungen umgewandelt.

Ich habe nur die Antimonfluorid-Doppelsalze untersucht, welche Alkalimetalle enthalten. Ich habe wohl auch versucht, die des Zinks und des Kupfers darzustellen, aber diese sind in solchem Grade löslich, daß ich durch die Concentration ihrer Lösung nur einen dicken Syrup erhalten konnte, welcher dann bei dem Erkalten zu einer zähen krystallinischen Masse wie fest gewordener Honig erstarrte.

Für die Analyse dieser Verbindungen habe ich das folgende Verfahren angewendet.

Das in ihnen enthaltene Wasser wird durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd bestimmt.

Zur Bestimmung des Antimons und des Alkalimetalls zersetzt man das Fluordoppelsalz durch Erhitzen desselben mit überschüssiger Schwefelsäure, bis sich keine Fluorwasserstoffsäure mehr entwickelt. Ich habe mich davon über-

zeugt, dafs sich hierbei kein Antimonfluorid verflüchtigt. Der Rückstand wird in Wasser zertheilt, welches eine milchige Auflösung bildet, die man mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man mufs sie mit diesem Reagens lange Zeit digeriren, dann den Ueberschufs desselben in gelinder Wärme entweichen lassen, bevor man filtrirt. Man bestimmt nun nach den bekannten Methoden das in dem ausgeschiedenen Schwefelmetall enthaltene Antimon, und das in der Lösung gebliebene schwefelsaure Alkali durch Abdampfen derselben zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

Eine wenigstens annähernde Bestimmung des Fluorgehaltes ist für die meisten dieser Doppelsalze nothwendig, damit man die Antimonfluorid-Verbindungen und die Antimonoxyfluorid-Verbindungen unterscheiden könne. Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches indessen, wie ich gestehen mufs, noch nicht vollkommen befriedigende Resultate giebt. Ich nehme auf 1 Grm. des zu analysirenden Fluordoppelsalzes 2 Grm. kohlensauen Kalk, welchen ich durch Glühen zu Aetzkalk umwandle und den ich dann durch einen Strom von Schwefelwasserstoff in Wasser zur Lösung bringe. Die filtrirte Lösung dieses Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums wird zu der Lösung des Fluordoppelsalzes gegossen, und dann die Lösung von 1 Grm. reinem kohlensauem Kali zugesetzt. Der in dieser Weise hervorgebrachte Niederschlag von Fluorcalcium und kohlensauem Kalk vereinigt sich leicht, namentlich wenn man ihn einige Stunden lang, zur Vermeidung der Oxydation der gelöst bleibenden Verbindung von Antimonsulfid mit Schwefelalkalimetall in einem geschlossenen Kolben, in der Wärme digeriren läfst. Man kann ihn dann auf einem Filter sammeln und vollständig auswaschen. Man behandelt hierauf diesen Niederschlag so, wie es H. Rose in seinem Handbuch der

analytischen Chemie angiebt, um das Gewicht des Fluorcalciums zu ermitteln. Das Filtrat kann mittelst einer Säure gefällt werden und so zu einer abermaligen Bestimmung des Antimons dienen.

Antimonfluorid-Fluorkalium. — Die Verbindung SbFl_5 , KFl erhält man durch Auflösen des gummiartigen antimon-sauren Kali's in Fluorwasserstoffsäure und Concentriren der Lösung. Es bildet sehr dünne rhombische Blätter, deren Form zu bestimmen mir unmöglich war. Es ist sehr leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Es verliert bei dem Glühen mit Bleioxyd nur eine Spur hygroskopischen Wassers und ergab die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
Sb	122	44,36	44,32
K	39	14,18	14,43
6 Fl	114	41,46	40,83
	275	100,00.	

Setzt man zu der Lösung dieses Salzes einen Ueberschuß von Fluorkalium und läßt krystallisiren, so erhält man die Verbindung $\text{SbFl}_5, 2\text{KFl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses Doppelsalz bildet schöne glänzende Krystalle, welche sich gut erhalten, wenigstens wenn die Luft nicht sehr feucht ist. Dieselben leiten sich von einem schiefen rhombischen Prisma MM ab, dessen Kanten vorn und hinten durch die Flächen A stark abgestumpft sind und welches an den Enden durch die Zuschärfung ee begrenzt ist. Selten begegnet man kleinen Flächen m , μ , α^2 und α^2 (Fig. 1 auf Tafel I). Manchmal sind sie auch zwillingsartig verwachsen, wo die Zusammenwachsungsebene parallel der Fläche A ist (Fig. 2). Oft auch sind sie es in der Art, daß die Zusammenwachsungsebene parallel einer Fläche e ist (Fig. 3). Im Folgenden gebe ich die gemessenen und die berechneten Winkel *).

*) Für die Angabe der Neigung zweier Flächen bedeutet, wenn es

	berechnet		beobachtet
$\{M-M =$	$58^{\circ} 0'$	*	$58^{\circ} 0'$
$\{M : A =$	$119 \ 0$		$119 \ 0$
$e \wedge e =$	$83 \ 16$	*	$83 \ 16$
$\{A : m =$	$113 \ 21$		$113 \ 0$
$\{A : e =$	$91 \ 0$	*	$91 \ 0$
$\{A : \mu =$	$68 \ 21$		68
$\{A : a^2 =$	$141 \ 52$		$141 \ 40$
$\{A : \alpha^2 =$	$39 \ 18$		39
$m-m =$	$93 \ 20$		$92 \ 50$
$\mu-\mu =$	$91 \ 59$		
$\{M : m =$	$142 \ 25$		$142 \ 30$
$\{M : \mu =$	$141 \ 52$		
$M : e =$	$131 \ 28$		$131 \ 40$
$M : e' =$	$130 \ 11$		$130 \ 0$
$a^2 : e =$	$115 \ 4$		$115 \ 50$
$\{M : a^2 =$	$112 \ 55$		$112 \ 30$
$\{a^2 : m =$	$133 \ 44$		$133 \ 30$
Ebener Winkel d. Basis . .			$57 \ 59$
Neigung (P : A)			$90 \ 44$

Das Salz schmilzt gegen 90° in seinem Krystallisationswasser und dann verliert es seinen Wassergehalt unter gleichzeitiger Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure. Das Product löst sich nicht mehr vollständig in Wasser, sondern es bleibt ein gummiartiger, dem antimonsauren Kali ähnlicher aber noch fluorhaltiger Rückstand.

auf die Richtung ankommt für welche die Angabe gilt, $m-m$ die Neigung zweier vorderen Flächen, in der Richtung der von links nach rechts gehenden Axe; $m-m$ die Neigung zweier seitlichen Flächen, in der Richtung der von vorn nach hinten gehenden Axe; $m \wedge m$ die Neigung zweier oberen Flächen, über das Endeck oder die basische Endfläche weg. Die Messungen für die in Einer Zone liegenden Flächen sind durch eine Klammer zusammengefaßt. Aus den mit * bezeichneten Winkeln sind die anderen berechnet. a bedeutet die von vorn nach hinten, b die von links nach rechts gerichtete Axe.

D. R.

Die Analyse der krystallisirten Verbindung führte zu der oben angegebenen Formel :

berechnet			gefunden		
Sb	122	33,06	32,95	33,04	33,42
2 K	78	21,14	21,07	20,71	
7 Fl	133	36,04	34,00		
2 H ₂ O	36	9,76	10,30	10,00	
		369			100,00.

Antimonoxyfluorid-Fluornatrium. — Eine solche Verbindung wurde erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer, überschüssige Fluorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung von Antimonfluorid. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit scheidet sie sich in ziemlich kleinen Krystallen aus. Es sind dies hexagonale Prismen, welche bald durch ein sehr spitzes Rhomboëder, bald durch eine sechslächige Pyramide begrenzt sind. Aber diese Verbindung ist allzu zerfließlich, als daß ich die Winkel hätte bestimmen können. Sie ist äußerst löslich in Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung wieder unverändert. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel :



berechnet			gefunden
Sb	122	47,84	47,29
Na	23	9,02	9,07
O	16	6,28	
4 Fl	76	29,80	30,42
H ₂ O	18	7,06	7,00
		255	100,00.

Antimonfluorid-Fluornatrium. — Die Verbindung SbFl₅, NaFl erhält man durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in Fluorwasserstoffsäure. Sie scheidet sich bei dem Verdunsten ihrer Lösung in anscheinend würfelförmigen Krystallen aus, welche aber das Licht doppelt brechen. Die

Winkel sind kaum von 90° verschieden, konnten aber nicht genau gemessen werden, da alle Flächen vielfache Bilder gaben. Die Krystalle sind übrigens ziemlich zerfließlich. — Bei dem Schmelzen mit Bleioxyd verlor diese Verbindung 1,5 bis 2,5 pC. an Gewicht. Da dieser Gewichtsverlust noch nicht dem von 1 Aeq. Wasser geforderten entspricht, beruht er wahrscheinlich auf hygroscopischem Wasser. Unter dieser Voraussetzung führt die Analyse dieser Verbindung zu der oben angegebenen Formel.

	berechnet		gefunden	
Sb	122	47,10	46,81	47,85
Na	23	8,88	9,36	
6 Fl	114	44,02	41,26	
	259	100,00.		

Wenn die Krystalle dieses Salzes gut trocken sind, lassen sie sich ohne Veränderung aufbewahren. Aber wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt bleiben, so zerfließen sie, entwickeln sie Fluorwasserstoffsäure und geben sie nach dem Concentriren der Flüssigkeit wieder die im Vorhergehenden besprochene Antimonoxyfluorid-Verbindung.

Antimonfluorid-Fluorammonium. — Die Verbindung SbFl_5 , NH_4Fl bildet kleine nadelförmige Krystalle, welche etwas zerfließlich sind. Ich habe indessen doch ihre Form erkennen können, welche die eines hexagonalen Prisma's ist, das durch ein Rhomboëder von ungefähr 96° begrenzt wird. — Für die Analyse dieses Salzes habe ich das Antimon als antimonige Säure bestimmt, indem ich das Salz mittelst Schwefelsäure zersetzte und das Product glühte. Das Fluor wurde nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt. Endlich habe ich noch den Gewichtsverlust bestimmt, welchen das Salz bei dem Glühen mit Aetzkalk erleidet. Da dieser Verlust (11 pC.) ziemlich genau dem durch die Formel angegebenen Gehalt an Ammoniak entspricht, so kann man an-

nehmen, dafs dieses Salz kein Wasser enthält und dafs seine Zusammensetzung durch die oben angegebene Formel ausgedrückt wird.

	berechnet		gefunden
Sb	122	48,03	48,80
NH ₄	18	7,09	7,61
6 Fl	114	44,88	43,62
	254	100,00.	

Setzt man zu der Lösung dieses Salzes einen Ueberschuß von Fluorammonium, so erhält man durch Verdunsten Krystalle einer Verbindung, welche auf 1 SbFl₅ 2 NH₄Fl enthält. Diese Verbindung krystallisirt in rectangulären Blättern, welche sich von einem geraden rhombischen Prisma ableiten, das an den seitlichen Kanten durch die Flächen E stark abgestumpft ist (Fig. 4 auf Tafel I). Die meisten Krystalle zeigen außer diesen breiten Flächen nur das Prisma MM und die Basis P. Doch beobachtet man auch manchmal kleine Flächen *m*, und sehr schmale, der Bestimmung sich entziehende Flächen zwischen P und E. Die Krystalle sind etwas zerfließlich, wie die des vorhergehenden Salzes :

	berechnet		beobachtet
{M—M =	91° 0'	*	91° 0'
{E : M =	134 30		134 25
{M : <i>m</i> =	148 25	*	148 25
{M : P =	90 0		90 0
{ <i>m</i> — <i>m</i> =	106 41		107 10
{E : <i>m</i> =	126 40		126 30
<i>m</i> — <i>m</i> =	105 10		105 20
P : E =	90 0		90 0

Das Wasser und das Ammoniak wurden durch Glühen mit Aetzkalk oder mit Magnesia bestimmt. Der Gewichtsverlust betrug 19,97 und 20,00 pC. Das Ammoniak wurde auch direct durch Destillation mit Aetzkali bestimmt; auf diese Art wurden 11,70 pC. Ammonium oder 16,90 pC. Ammoniak

erhalten. Somit beträgt der Wassergehalt 3,07 bis 3,10 pC. Das Antimon wurde sowohl durch Erhitzen der Verbindung mit Schwefelsäure, als auch durch Fällung des Schwefelantimons nach der Abscheidung des Fluors mittelst Schwefelcalcium bestimmt. Die erhaltenen Resultate führen zu der Formel :

$$2 (\text{SbFl}_5, 2 \text{NH}_4\text{Fl}) + \text{H}_2\text{O}.$$

	berechnet		gefunden	
2 Sb	244	40,67	40,60	40,83
4 NH ₄	72	12,00	11,70	
14 Fl	266	44,33	43,13	
H ₂ O	18	3,00	3,07	3,10
	600	100,00.		

Arsenfluorid- Doppelsalze.

Es ist, meines Wissens wenigstens, noch nicht angegeben worden, daß diese Verbindungen existiren. Die Untersuchung derselben, welche ich ausgeführt habe, ist noch unvollständiger, als die der Antimonfluorid-Doppelsalze, denn ich habe nur einige Kalium-Verbindungen zu beschreiben. Sie sind noch löslicher, als die Antimonfluorid-Verbindungen, und noch schwieriger krystallisirt zu erhalten. Die Ammonium-Verbindungen existiren wahrscheinlich auch, sind aber so löslich, daß ihre Lösung bei dem Verdunsten zu einer gummiartigen Masse wird. Da mich diese ersten Versuche nicht ermuntert haben, die Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortzusetzen, so werde ich mich auf die Beschreibung der Kalium-Doppelsalze beschränken, welche ich erhalten konnte; sie sind übrigens hinreichend dafür, die Existenz und die Constitution dieser neuen Art von Fluordoppelsalzen darzuthun.

Die Arsenfluorid - Doppelsalze widerstehen nicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so wie die Anti-

monfluorid - Doppelsalze thun. Aber die Ausfällung des Arsens geht nur sehr langsam vor sich. Selbst nach zwei Tagen ist sie noch lange nicht vollständig; ich habe nicht gesucht mich darüber zu vergewissern, ob sie es nach längerer Zeit wäre.

Die Analyse dieser Verbindungen läßt sich ganz in derselben Weise ausführen, wie die der Antimonfluorid-Doppelsalze. Wenn man sie mittelst Schwefelsäure zersetzt und dann durch Abdampfen zur Trockne die überschüssige Säure verjagt, aber ohne bis zum Rothglühen zu erhitzen, so hat man einen Verlust an Arsen nicht zu befürchten.

Diese Verbindungen lassen sich im trockenen Zustande sehr gut aufbewahren, aber ihre Lösung läßt leicht Fluorwasserstoffsäure sich entwickeln; sie giebt dann, nach dem Concentriren, Arsenoxyfluorid - Verbindungen.

Arsenfluorid - Fluorkalium und Arsenoxyfluorid - Fluorkalium. — Eine Verbindung, welche auf 1 AsFl_5 1 KFl enthält, erhält man leicht durch Auflösen des arsensauren Kali's in einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure. Diese Verbindung krystallisirt, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Die Krystalle sind klein, aber ziemlich deutlich. Sie leiten sich von einem geraden rhombischen Prisma ab. Man findet daran die Octaëder m und $m^{1/2}$, die basische Endfläche P und die Flächen A und E des rectangulären Prisma's, ein Prisma N ($a : \frac{1}{2}b$), die Flächen a und $a^{1/2}$ an den vorderen und den hinteren Ecken, und die Flächen e und $e^{1/3}$ an den seitlichen Ecken. Ich habe diese Verbindung in zwei ziemlich verschiedenen Formen erhalten : in kurzen Prismen oder Tafeln, abgeplattet durch Vorherrschen der basischen Endfläche P (Fig. 5 auf Tafel I), und in sehr dünnen rhombischen Tafeln, in Folge des Vorherrschens der Flächen A (Fig. 6). Die Flächen der Zone P, a , A sind stark gestreift.

	berechnet	beobachtet
$\left\{ \begin{array}{l} \text{M} - \text{M} \\ \text{N} - \text{N} \\ \text{A} : \text{N} \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 99^{\circ} 57' \\ 61 \ 32 \\ 120 \ 46 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ 61^{\circ} 20' \\ 120 \ 35 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{P} : e^{1/3} \\ \text{P} : e \\ \text{P} : \text{E} \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 140 \ 0 \\ 111 \ 40 \\ 90 \ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 140 \ 20 \\ * \ 111 \ 40 \\ 90 \ 0 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{P} : m^{1/2} \\ \text{P} : m \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 117 \ 4 \\ 104 \ 20 \end{array}$	$\begin{array}{l} 117 \ 10 \\ * \ 104 \ 20 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{P} : a^{1/2} \\ \text{P} : a \\ \text{P} : \text{A} \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 123 \ 43 \\ 108 \ 27 \\ 90 \ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 123 \ ? \\ 108 \ ? \\ 90 \ ? \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} m : a \\ m - m \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 141 \ 27 \\ 102 \ 54 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ 103 \ 30 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} m : e \\ m \sim m \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 132 \ 6 \\ 84 \ 13 \end{array}$	$\begin{array}{l} 132 \ 0 \\ 84 \ 0 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} e : \text{N} \\ \text{N} : m \\ \text{N} : a^{1/2} \end{array} \right. =$	$\begin{array}{l} 143 \ 0 \\ 156 \ 12 \\ 115 \ 11 \end{array}$	$\begin{array}{l} 142 \ 40 \\ 156 \ 0 \\ 115 \ 30 \end{array}$

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel :



	berechnet		gefunden	
2 As	150	31,64	31,91	32,32
2 K	78	16,46	17,66	17,48
12 Fl	228	48,10	49,37	
H ₂ O	18	3,80	4,13	4,80
	474	100,00.		

Erhitzt man diese Verbindung in einer Glasröhre, so schmilzt sie leicht und entwickelt sie Wasser und reichliche Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure.

Arsenoxyfluorid - Fluorkalium $\text{AsOFl}_3, \text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn man das arsensaure Kali in einer ungenügenden Menge Fluorwasserstoffsäure gelöst hat. Es kann auch aus einer Umwandlung der vorhergehenden Verbindung resultiren, wenn man diese mehrmals wiederholt in Wasser löst und

durch Verdampfen wieder zum Krystallisiren bringt. Diese Oxyfluorid-Verbindung krystallisirt in sehr spitzen rhombischen Blättern, deren Form sich nicht bestimmen liefs. Die Resultate der Analyse führen zu der eben angegebenen Formel :

berechnet			gefunden
As	75	33,48	31,69
K	39	17,41	17,75
O	16	7,14	
4 Fl	76	33,93	32,11
H ₂ O	18	8,04	9,00
	224	100,00.	

Eine Verbindung von Arsenfluorid mit Fluorkalium, welche auf 1 AsFl₅ 2 KFl enthält, erhält man, wenn man der Lösung eines der vorhergehenden Salze einen Ueberschufs von Fluorkalium und Fluorwasserstoffsäure zusetzt. Durch Concentriren und Abkühlen erhält man diese Verbindung in ziemlich dicken, glänzenden und an der Luft sich gut erhaltenden Krystallen. Meistens zeigen dieselben nur ein gerades rhombisches Prisma mit den basischen Endflächen, PMM. Oft sind die seitlichen Kanten durch die Flächen E abgestumpft, und die vorderen und hinteren Kanten durch die Flächen eines zweiten Prisma's N ($a : 2b$) ersetzt. Man begegnet auch manchmal den Flächen m , e und e^2 , aber dieselben sind nur sehr klein (Fig. 7 auf Tafel I).

		berechnet		beobachtet
{	M—M	=	97° 0'	* 97° 0'
	N—N	=	132 16	132 4
	M : N	=	162 22	162 25
	M : E	=	131 30	131 25
{	P : e	=	147 10	* 147 10
	P : e^2	=	127 46	127 40
	P : E	=	90 0	90 0

	berechnet	beobachtet
$\left\{ \begin{array}{l} P : m \\ P : M \end{array} \right. =$	$135^{\circ} 45'$ 90 0	$135^{\circ} 35'$ 90 0
$m - m =$	124 56	
$\left\{ \begin{array}{l} m - m \\ m : e \end{array} \right. =$	117 0 148 30	148 36
$\left\{ \begin{array}{l} M : e^2 \\ M : m' \end{array} \right. =$	121 35 85 7	121 50 85 18
$e^2 : m =$	143 32	143 28

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel :



	berechnet		gefunden
As	75	24,67	23,58
2 K	78	25,66	25,60
7 Fl	133	43,75	44,36
H ₂ O	18	5,92	7,40
	304	100,00.	

Eine Arsenoxyfluorid-Verbindung, welche auf 1 AsOFl₃ 2 KFl enthält, läßt sich erhalten sowohl durch Zusatz von neutralem Fluorkalium zu der Lösung der S. 250 beschriebenen Verbindung AsOFl₃, KFl, als auch durch wiederholtes Lösen und Eindampfen des vorhergehenden Salzes, wobei ein Theil der Fluorwasserstoffsäure aus diesem austritt. Sie bildet stark-glänzende Krystalle, welche von denen aller vorhergehenden Salze ganz verschieden sind; aber es war mir unmöglich, ihre Form zu bestimmen, sowohl weil sie fast immer in einander verwachsen und zu Warzen gruppiert sind, als auch, weil sie, wenn fast isolirt, eine große Zahl von Flächen haben, die niemals eine Anordnung in Zonen zeigen, woraus man schließen kann, daß diese Krystalle vermuthlich die Resultate ziemlich complicirter Zwillingungsverwachsungen sind.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel :



Vielleicht sollte man sie als ein Doppelsalz betrachten :



berechnet			gefunden
2 As	150	24,83	25,27
4 K	156	25,83	26,00
Q	16	2,65	
12 Fl	228	37,75	39,31
3 H ₂ O	54	8,94	9,6
	604	100,00.	

Ueber die Reduction der Oxalsäure; von *Adolph Claus*.

Dafs die Oxalsäure durch Wasserstoff in statu nascendi eine Reduction erleidet, ist zuerst von Schulze *) beobachtet und später von Church **) bestätigt worden; und zwar kann es nach den übereinstimmenden Angaben beider Chemiker nicht bezweifelt werden, dafs Glycolsäure eins der auftretenden Reductionsproducte ist. Church aber beschreibt a. a. O. noch eine andere, bei dieser Reaction entstehende Säure, die nach seiner Vermuthung ein Isomeres der Essigsäure sein soll. Ich habe schon früher ***) an dieser Mittheilung Church's meine Zweifel ausgesprochen und kann

*) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. f. 1862, 616.

**) Diese Annalen CXXX, 51.

***) Daselbst CXLI, 53.