

Verbindung ein von zwei Theilen Lävulose und einem Theil Dextrosehydrat.

9. Der Invertzucker besteht aus vier Theilen Lävulose und drei Theilen Dextrosehydrat.

10. Die Lävulose bildet ein Alkoholat von der Formel  $C_6H_{11}O_6(C_2H_5)$ .

11. Die rohrzuckerähnlich krystallisirte hygroskopische Lävulose ist möglicherweise eine leicht zersetzbare Alkoholverbindung.

12. Eine Acetylverbindung der Lävulose konnte nicht erhalten werden.

---

Aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.

(Eingelaufen den 10. Januar 1888.)

---

## Ueber Doppelsalze von Sesquichloriden mit anderen Metallchloriden;

von *G. Neumann.*

---

Die Doppelsalze von Sesquichloriden mit anderen Metallchloriden bilden ein Kapitel der anorganischen Chemie, welches bisher nur sehr spärlich studirt worden ist. Es erscheint sonderbar, dafs man diese höchst einfach zusammengesetzten Doppelsalze nur wenig beachtete, während man eine ansehnliche Zahl von Derivaten dieser Sesquichloride mit selten vorkommenden Gruppen von Elementen darstellte. Ich meine das Eisenstickstoffoxydchlorid  $Fe_2Cl_6, 2NOCl$  \*) und das Aluminium-

---

\*) Pogg. Ann. **118**, 477.

stickstoffoxydchlorid  $\text{Al}_2\text{Cl}_6, 2\text{NOCl}$  \*) von R. Weber, das Eisenchloridphosphorchlorid  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 2\text{PCl}_5$  von R. Weber\*\*) und Baudrimont\*\*\*), das Chromchloridphosphorchlorid  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6, 2\text{PCl}_5$  von Cronander †), das Aluminiumchloridphosphorchlorid  $\text{Al}_2\text{Cl}_6, 2\text{PCl}_5$  von R. Weber ††) und Baudrimont †††), ebenso jene Doppelverbindungen der Sesquichloride mit organischen Substanzen.

Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung damit zusammen, dafs man meist bei der Darstellung der hier in Frage stehenden Doppelsalze folgenden, vielfach mit Vortheil angewendeten, in diesem Falle aber recht Zeit raubenden, bisweilen ganz unbrauchbaren Weg einschlug: Man mischte die wässerige Lösung der Componenten der Doppelsalze und liefs sie dann auskrystallisiren, sei es durch freiwillige Verdunstung, sei es durch Abkühlen der Lösung. Da diese Vorschrift nur ausnahmsweise, und dann meist schwierig, die gewünschten Doppelsalze lieferte, liefs ich es mir angelegen sein, neue, vortheilhaftere und unter gewissen Umständen erwünschte Methoden zu ersinnen, und in der That habe ich mit ihrer Hülfe die schon bekannten und analoge Verbindungen erhalten.

#### *Doppelsalze des Eisenchlorids.*

Der Erste, welcher sich mit der Darstellung von Eisenchloriddoppelsalzen und zwar des Kaliums und des Ammoniums beschäftigte, war Fritsche \*). Er löste Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid in einem Ueberschufs einer concentrirten

\*) Pogg. Ann. **104**, 427.

\*\*) Dasselbst **107**, 382.

\*\*\*) Ann. chim. phys. [4] **2**, 15 und 42.

†) Upsala Univers. Årskr. 1873.

††) Pogg. Ann. **107**, 375 und Jahresber. f. Chem. f. 1859, 77.

†††) Ann. chim. phys. [4] **2**, 41.

\*) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. **18** (1839), 483.

Lösung von Eisenchlorid, liefs die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen und erhielt nach langer Zeit Krystalle der Doppelsalze.

Genth \*) will die Ammoniumverbindung durch Mischen gleicher Volumina einer concentrirten Ammoniumchloridlösung und einer ziemlich concentrirten Eisenchloridlösung und Abdampfen des Gemisches auf dem Wasserbad erhalten haben. Trotzdem Genth unter dem Mikroskop „nur“ kleine, granatrothe, Octaëdern ähnliche rhombische Krystalle erkannt haben will, mufs ich dennoch bezweifeln, dafs er eine einheitliche Verbindung vor sich hatte. Fritsche \*\*) betont in seiner Vorschrift zur Darstellung des Salzes, dafs Ammoniumchlorid in einem „grofsen Ueberschufs“ einer concentrirten Eisenchloridlösung aufgelöst werden müsse. Auch ich habe gefunden, dafs das Doppelsalz frei von Beimengungen nur dann entsteht, wenn verhältnismäfsig wenig Ammoniumchlorid und viel Eisenchlorid angewendet wird. Des Weiteren spricht Genth in seiner mir stellenweise nicht ganz verständlichen Abhandlung von spiefsigen Ammoniumchlorideisenchloridkrystallen. Es soll dies eine sehr vergängliche Verbindung sein. O. Lehmann \*\*\*), welcher sich mit demselben Gegenstand eingehend beschäftigte, hat diese Verbindung nicht bemerkt, ich habe sie ebenfalls nicht wahrgenommen.

Hensgen †) erhielt 1878 die oben angeführten Salze beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gesättigte Lösung von Kaliumeisenalaun resp. Ammoniumeisenoxydulsulfat ††). Hierbei

\*) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 71 (1857), 164.

\*\*) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 10, 327.

\*\*\*) Privatmittheilung.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11 (1878) 1780 b.

††) Diese Umwandlung von Ammoniumeisenoxydulsulfat geschieht nur dann, wenn Luft (Sauerstoff) zugegen ist.

werden durch die eingeleitete Chlorwasserstoffsäure die Sulfate des Eisens mit zunehmender Concentration der sich bildenden Chlorwasserstoffsäurelösung in das Chlorid übergeführt, ebenso das Kaliumsulfat resp. das Ammoniumsulfat in Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid. Es wirken nun die genannten Alkalichloride auf Eisenchlorid in rauchender Salzsäure ein, und dieses ist die Ueberlegung, welche mich zu folgender Darstellungsmethode oben genannter und ähnlicher Doppelsalze führte \*).

Bei der Darstellung besagter Doppelsalze verfuhr ich demnach folgendermaßen: In rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) wird unter Erwärmen sehr viel Eisenchlorid gelöst \*\*), in die heisse Lösung das Chlorid des Metalls, welches mit dem Eisenchlorid ein Doppelsalz bilden soll, eingetragen und darauf die heisse Lösung durch Glaswolle filtrirt \*\*\*). Beim Erkalten krystallisirt die gewünschte Verbindung sofort schön heraus. Es ist mir auf diesem Wege gelungen, Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden von

\*) Diese Speculation ist um so mehr berechtigt, als Hensgen auf experimentellem Wege nachgewiesen hat, daß wasserhaltige Alkalisulfate, z. B. Natriumsulfat und Lithiumsulfat und ebenso wasserhaltiges Eisenoxydulsulfat, durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas mit Leichtigkeit in Chlorid, also in den genannten Fällen in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ , übergeführt werden. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1672 b u. f. und **11**, 1776 b u. f.)

\*\*) Beim Lösen von geschmolzenem Eisenchlorid in rauchender Salzsäure scheiden sich sehr häufig goldglänzende Krystallblättchen aus, welche nur Eisen und Chlor enthalten; eine quantitative Analyse wurde davon nicht gemacht.

\*\*\*) Die hier und bei den später beschriebenen präparativen Arbeiten zur Filtration verwendete Glaswolle wurde vor dem Gebrauch mit vielem Wasser gewaschen, um Bruchstücke des Glases zu entfernen und des Weiteren wiederholt im Trichter mit concentrirter Salzsäure behandelt.

Kalium, Ammonium, Rubidium, Magnesium und Beryllium zu bilden. Nach O. Lehmann \*) existirt auch das Doppelsalz von Eisenchlorid mit Cäsiumchlorid; ich konnte dieses Salz nicht untersuchen, da es mir an Cäsiumchlorid mangelte.

Alle diese Verbindungen sind schön, wenn auch zum Theil klein krystallisirt; sie bilden scheinbar dem regulären System angehörende Kystalle, meist haben sie Aehnlichkeit mit Octaëdern und Rhombendodecaëdern. Sie sind alle mehr oder minder hygroskopisch, besonders das Magnesiumsalz. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich; diese Bemerkung machte auch Fritsche bei dem von ihm beschriebenen Kalium- und Ammoniumdoppelsalz. Nach meiner Analyse und übereinstimmend mit den von Fritsche und Hensgen analysirten, hierhergehörenden Doppelsalzen kommt ihnen die allgemeine Formel zu :  $4R\overset{I}{Cl}, Fe_2Cl_6 + 2aq.$  (Genth giebt irrthümlich an, für das Ammoniumsalz in Fritsche's Abhandlung die Formel  $4AmCl, Fe_2Cl_6 + „3“aq.$  gefunden zu haben.)

Krystallwasserhaltige Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden von Natrium, Lithium\*\*), Baryum, Strontium, Calcium, Zink, Cadmium, Blei, Silber, Mangan vermochte ich nicht herzustellen.

Die Analyse der Verbindungen bot verschiedene Schwierigkeiten dar. Da sich die Salze nur aus überschüssiges Eisenchlorid haltender rauchender Salzsäure umkrystallisiren lassen, ist es erklärlich, dafs die Resultate für Chlor und Eisen, welche als Eisenchlorid immer den Salzen anhaften, meist zu hoch ausfallen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus rauchender Salzsäure allein wird die auskrystallisirende Substanz immer ärmer an Eisen, bis schliefslich nur das be-

\*) Zeitschr. f. Krystallogr. **10**, 336.

\*\*) Vergl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **10**, 326 und f.

treffende Metallchlorid auskrystallisirt. Auch die Leichtzer-  
setzbarkeit der Verbindungen durch Wasser und ihre hygro-  
scopische Beschaffenheit verursachen meist kleine Fehler bei  
der Analyse. Von der anhaftenden Chlorwasserstoffsäure und  
dem angezogenen Wasser suchte ich die Substanzen durch  
längeres Liegenlassen auf unglasirtem Porcellan im Exsiccator  
über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd zu befreien.  
Nur so behandelte Substanzen lieferten einigermaßen befriedi-  
gende Resultate.

*Kaliumchlorid-Eisenchlorid.*

Das Salz ist von rothbrauner Farbe, ähnlich dem Kalium-  
ferricyanid. Die Krystalle machen den Eindruck von Octaëdern  
und Rhombendodecaëdern.

|     | Berechnet für<br>$4 \text{KCl}, \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|--|----------|
| K   | 23,75  | —        |
| Fe  | 17,00  | 17,04    |
| Cl  | 53,79  | 53,91    |
| aq. | 5,46   | 5,56     |
|     | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>                              |          |
|     | 100,00.  |          |

*Ammoniumchlorid-Eisenchlorid.*

Dieses Salz ist prächtig granatroth, man ist geneigt, es  
eher für ein Chromsäure- als für ein Eisensalz zu halten.  
Die Krystalle sehen sehr häufig etwas verzerrten Octaëdern  
ähnlich.

|     | Berechnet für<br>$4 \text{AmCl}, \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Am  | 12,56   | 12,47    |
| Fe  | 19,49   | 19,82    |
| Cl  | 61,68   | 62,16    |
| aq. | 6,27  | —        |
|     | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>                               |          |
|     | 100,00.   |          |

*Rubidiumchlorid-Eisenchlorid.*

Diese Verbindung besteht aus kleinen gelben Krystallen, welche Rhombendodecaëdern, selten Octaëdern ähnlich auftreten.

|     | Berechnet für<br>$4\text{RbCl}, \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Rb  | 40,47   | —        |
| Fe  | 13,27   | 13,80    |
| Cl  | 42,00   | 42,12    |
| aq. | 4,26  | 4,40     |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

*Magnesiumchlorid-Eisenchlorid.*

Das Magnesiumdoppelsalz zeichnet sich besonders durch seine hygroskopische Beschaffenheit aus und bildet braungelbe, grofse Krystalle.

|     | Berechnet für<br>$2\text{MgCl}_2, \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Mg  | 8,72  | —        |
| Fe  | 20,35   | 20,67    |
| Cl  | 64,39   | 64,60    |
| aq. | 6,54  | 6,64     |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

*Berylliumchlorid-Eisenchlorid.*

Die Verbindung ist klein krystallisirt wie das Rubidiumdoppelsalz, aber von orangegelber Farbe.

|     | Berechnet für<br>$2\text{BeCl}_2, \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Be  | 3,50  | —        |
| Fe  | 21,51   | 21,69    |
| Cl  | 68,08   | 68,01    |
| aq. | 6,91  | 6,84     |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

Ferner bemerke ich, dafs das Thallochlorid mit dem Eisenchlorid nach oben genannter Methode ein dunkelrothes,

schönes Doppelsalz liefert, eine Verbindung, die Wöhler \*) zuerst dargestellt hat. Da Wöhler seinen Analysen gemäß dieser Verbindung die Formel  $6\text{TiCl}, \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  giebt, gehört dieses Salz nicht zu der Reihe der oben beschriebenen. Das Ergebnifs meiner Analyse \*\*) dieses Salzes deutet auf die von Wöhler angegebene Formel. Ich kann aber nicht umhin, zu erwähnen, dafs meine Resultate für Thallium und Eisen gleich denen von Wöhler nur annähernd stimmen.

Das Eisenchlorürchlorid scheint mir eine zweifelhafte Verbindung zu sein, wenigstens waren die von mir angestellten Versuche ohne Erfolg. Lefort \*\*\*) meint dieses Salz von der Formel  $\text{FeCl}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 18\text{aq.}$  gefunden zu haben. Er sagt über dasselbe Folgendes : Diese Doppelverbindung entsteht unter Wärmeentwicklung beim Lösen von schwarzem Eisenoxyduloxyd in concentrirter Salzsäure; die Lösung erfolgt sehr schnell. In einer Kältemischung färbt sich die Auflösung citronengelb und oxydirt sich nicht an der Luft; neben Schwefelsäure und Kalk scheiden sich gelbe Krystallwarzen aus, die bei  $45^\circ$  schmelzen, bei  $50^\circ$  Wasser, bei  $90^\circ$  Salzsäure verlieren und sich dann oxydiren. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung, denn wenn man sie nachher neben Schwefelsäure und Kalk stellt, krystallisiren Eisenchlorür und Eisenchlorid getrennt aus.

#### *Doppelsalze des Chromchlorids.*

Gestützt auf die von mehreren Forschern, besonders aber von Godfroy †) in seiner Abhandlung : *Sur les combinaisons*

\*) Diese Annalen **144**, 250.

\*\*) Da ich die im Anhang zu dieser Arbeit beschriebene Methode zur Bestimmung von Thallium noch nicht kannte, geschah die Trennung des Thalliums vom Eisen als Chlorür.

\*\*\*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1869, 267.

†) Compt. rend. 1884, 141; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1884, 402.



formées par le sesquichlorure de chrome avec les autres chlorures métalliques gemachten Angaben über die Existenz von Kaliumchlorid-Chromchlorid, habe ich es unternommen, dieses und analoge Doppelsalze in ähnlicher Weise darzustellen, wie die im vorigen Abschnitte beschriebenen Eisensalze. Ich hielt dieses um so mehr für wünschenswerth, als Godefroy in der genannten Schrift im Grunde genommen blofs das Kaliumdoppelsalz des Chromchlorids beschreibt, über die übrigen Doppelsalze jedoch nur äußerst flüchtige und falsche Notizen giebt, zum Theil so flüchtig, dafs er nicht einmal die Namen der betreffenden Salze nennt. Wie bei den entsprechenden Salzen des Eisens wird auch dieser Theil (die von Dumas und Sainte-Claire Deville \*) vielfach und erschöpfend behandelten wasserfreien Doppelsalze übergehend) allein von den Krystallwasser enthaltenden Chromdoppelchloriden handeln.

In der oben erwähnten Abhandlung empfiehlt Godefroy zur Darstellung des reinen Kaliumchlorid-Chromchlorids folgenden Weg : 300 g fein gepulvertes Kaliumdichromat werden in 700 g Alkohol eingetragen und durch die Lösung 6 Stunden lang ein Chlorstrom geleitet. Das entstandene Kaliumchlorid-Chromchlorid fällt dabei als rothvioletter Niederschlag aus der Lösung.

Wenngleich auch Frémy \*\*) sagt : Le chlorure de chrome ne se combine pas, „comme on le sait“, directement avec les chlorures alcalins; mais j'ai reconnu que lorsqu' on forme en même temps ces deux chlorures, ils se combinent et produisent des chlorures doubles nouveaux, versuchte ich doch die Verbindungen unmittelbar aus ihren Componenten herzustellen, und ich habe nach vielen vergeblichen Versuchen

---

\*) Compt. rend. 1856, 971.

\*\*) Ann. chim. et phys. 1844 [3] 12, 459.

den Weg gefunden, mit dessen Hülfe man ziemlich leicht wasserhaltige Chromchloriddoppelsalze erhalten kann.

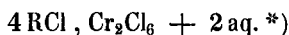
Diese Verbindungen lassen sich nicht nach der bei den Eisendoppelchloriden angegebenen Methode darstellen; der Grund dafür scheint darin zu liegen, dafs diese Doppelsalze, welche schon durch sehr minimale Mengen Wasser zersetzt werden, in Gegenwart des Wassers der Salzsäure wahrscheinlich nicht zu existiren vermögen. Dieses voraussetzend, vermied ich bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieser Doppelsalze möglichst jeglichen Zusatz von Wasser und modificirte für sie das bei der Bildung der entsprechenden Eisensalze beschriebene Verfahren folgendermassen : Eine Lösung von trockenem Chromchlorid in absolutem Alkohol, in welche ein starker Strom von Salzsäure geleitet wurde, wurde während einiger Stunden mit verhältnifsmäfsig wenig Kaliumchlorid in einem Kolben mit Rückflufskühler im Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich aus der stark nach Aethylchlorid riechenden Lösung grüne Massen, untermischt mit violetten Stellen, aus. Die partielle Violettfärbung des Niederschlages deutete darauf hin, dafs die vorhandenen chemischen Verbindungen zum Theil zu einer neuen, wahrscheinlich dem Doppelsalz, zusammengetreten, dafs aber ein anderer Theil intact geblieben war. Es lag die Vermuthung nahe, dafs das wenige, dem Chromchlorid anhaftende und das aus dem absoluten Alkohol und der Salzsäure entstandene Wasser als Krystallwasser für die zu bildende Doppelverbindung nicht hinreichen möchte, und dafs aus diesem Grunde ein geringer Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Chromchloridlösung nothwendig sei. Wurde nun in Folge dieser Speculation an Stelle des absoluten Alkohols 96 bis 97 procentiger gewählt, so schied sich in den meisten Fällen ein rein violett gefärbter Niederschlag aus; wurde schwächerer Alkohol verwendet, so

traten wieder grüne Ausscheidungen auf. Aus diesen Erscheinungen konnte man mit grofser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dafs bei einer bestimmten Menge Wasser ganz reine Producte entstehen möchten, und ich habe durch das Experiment nachgewiesen, dafs die Producte um so reiner werden, je mehr die Wassermenge, welche zur Bildung des Doppelsalzes den Componenten dargeboten wird, der aus der Formel  $4RCl, Cr_2Cl_6 + 2aq.$  berechneten entspricht. Zu dieser Nachweise wurde der Alkohol der Mutterlaugen von den verschiedenen Darstellungen durch Destillation von dem ihn färbenden Chromchlorid befreit und mit entwässertem Kupfervitriol auf seinen Wassergehalt geprüft. Es erwies sich hierbei, dafs mit zunehmender Reinheit der Producte der Wassergehalt in den entsprechenden Mutterlaugen abnahm.

Aus dem Gesagten ergibt sich die einzuschlagende Darstellungsmethode von selbst : Chromchlorid wird in 96 bis 97 procentigem Alkohol gelöst und mit einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge des betreffenden Alkalichlorids, während Salzsäuregas in die Lösung geleitet wird, am Rückflufskühler gekocht. Nach Verlauf einiger Zeit nimmt man eine Probe der Lösung, läfst erkalten, destillirt die Mutterlauge und prüft das Destillat mit entwässertem Kupfervitriol auf seinen Wassergehalt. Sobald als die Flüssigkeit eine schwache Blaufärbung hervorruft, wird die Operation unterbrochen. Es scheidet sich nun nach dem Erkalten die betreffende Verbindung als violettes Krystallmehl aus der Lösung ab.

Es gelang mir so die Doppelsalze des Chromchlorids mit den Chloriden von Kalium, Rubidium, Ammonium, Magnesium und Beryllium herzustellen ; Verbindungen mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink und Cadmium habe ich trotz verschiedener Versuche nicht erhalten können. Mit Ausnahme des ebenfalls dargestellten Thallo-

chlorid-Chromchlorids sind alle diese Doppelsalze nach der allgemeinen Formel :



zusammengesetzt.

Die Behauptung Godefroy's : Ces sels doubles se présentent sous la forme de poudres cristallines diversement colorées habe ich nicht bestätigt gefunden. Die Salze sind alle gleich gefärbt, nämlich pfirsichblüthenfarben, mehr oder weniger nüancirt. Das Dunklerwerden der Farbe der Verbindungen bei Temperaturerhöhungen habe ich jedoch ebenso wie Godefroy beobachtet. Die Krystallformen sind unter dem Mikroskop sehr schwer zu erkennen, da die Verbindungen sämmtlich ziemlich stark hygroscopisch sind und sich schon bei Gegenwart von wenig Wasser zersetzen. Wie es scheint, gehören die Krystalle dem regulären System an, werden aber wahrscheinlich wie das Ammoniumchlorid-Eisenchlorid dem rhombischen System zuzurechnen sein.

Zur Analyse wurde der nach der oben erwähnten Darstellungsmethode erhaltene Niederschlag durch Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit befreit, mit absolutem Alkohol mehrmals gewaschen und dann auf unglasirtem Porcellan, theils über festem Kaliumhydroxyd, theils über gebranntem Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht belassen. Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung, der hygroscopischen Beschaffenheit und der Leichtzersetzbarkeit der Verbindungen ist es erklärlich, dafs ein Theil der Analysen nur annähernde Resultate lieferte. Die folgenden Zahlen sind größtentheils Mittel aus vielen Analysen.

---

\*) Die krystallwasserhaltigen Chromdoppelfluoride des Kaliums, Natriums und Ammoniums sind analog zusammengesetzt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 896).

*Kaliumchlorid-Chromchlorid.*

|     | Berechnet für<br>$4\text{KCl}, \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|--|----------|
| K   | 24,00  | 24,23    |
| Cr  | 16,12  | 15,98    |
| Cl  | 54,36  | 54,65    |
| aq. | 5,52   | —        |
|     | <hr/>  |          |
|     | 100,00.  |          |

*Rubidiumchlorid-Chromchlorid.*

|     | Berechnet für<br>$4\text{RbCl}, \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Rb  | 40,80   | 41,18    |
| Cr  | 12,56   | 12,70    |
| Cl  | 42,34   | 42,22    |
| aq. | 4,30  | —        |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

*Ammoniumchlorid-Chromchlorid.*

|     | Berechnet für<br>$4\text{AmCl}, \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Am  | 12,72   | 12,61    |
| Cr  | 18,51   | 18,27    |
| Cl  | 62,43   | 62,74    |
| aq. | 6,34  | —        |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

*Magnesiumchlorid-Chromchlorid.*

|     | Berechnet für<br>$2\text{MgCl}_2, \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$ | Gefunden |
|-----|---|----------|
| Mg  | 8,83  | 8,50     |
| Cr  | 19,34   | 19,43    |
| Cl  | 65,21   | 65,06    |
| aq. | 6,62  | —        |
|     | <hr/>   |          |
|     | 100,00.   |          |

*Berylliumchlorid-Chromchlorid.*

|     | Berechnet für<br>2 BeCl <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + 2 aq. | Gefunden |
|-----|--|----------|
| Be  | 3,50   | 3,73     |
| Cr  | 21,51  | 21,11    |
| Cl  | 68,08  | 67,91    |
| aq. | 6,91   | —        |
|     | <hr/> 100,00.  |          |

*Thallochchlorid-Chromchlorid.*

|    | Berechnet für<br>6 TlCl, Cr <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden     |
|----|--|--------------|
| Tl | 69,77  | 68,94        |
| Cr | 6,00   | 6,24         |
| Cl | 24,23  | 24,66        |
|    | <hr/> 100,00   | <hr/> 99,84. |

*Doppelsalze des Aluminiumchlorids.*

Die große Stabilität der Aluminiumalaune und die in manchen Eigenschaften deutlich ausgesprochene Aehnlichkeit der Aluminiumverbindungen mit den entsprechenden Verbindungen des Eisens und Chroms legen die Vermuthung nahe, dass ebenso wie bei jenen auch beim Aluminium wasserhaltige Chlordoppelsalze existiren möchten; eine Vermuthung, welche besonders durch das Vorhandensein von wasserfreien Aluminiumdoppelchloriden unterstützt wird. Hoffend, dass diese Annahme sich bestätigen werde, versuchte ich es solche Salze darzustellen.

Analog wie bei der Darstellung der Eisendoppelchloride bereitete ich eine in der Kälte gesättigte Auflösung von Aluminiumchlorid in rauchender Salzsäure, kochte dieselbe unter Einleiten von Salzsäuregas mit verhältnissmäßig wenig Kaliumchlorid, filtrirte heiß durch Glaswolle und ließ nach dem Erkalten das Gemisch über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd im Exsiccator zur Krystallisation stehen. Diese

Manipulation wurde mit den Chloriden des Natriums, Lithiums, Rubidiums, Ammoniums, Berylliums und Magnesiums wiederholt. Jedoch war der Erfolg nicht nach Wunsch, denn es schied sich wasserhaltiges Aluminiumchlorid getrennt von den anderen Metallchloriden aus. Diese Metallchloride enthielten meist Aluminiumchlorid, doch war die Zusammensetzung der Krystalle nicht constant, so dafs vermuthlich keine chemischen Verbindungen vorlagen. Ich war anfangs um so mehr geneigt anzunehmen, dafs es chemische Verbindungen seien, als besonders bei den Versuchen mit den Chloriden der Alkalimetalle schöne, grofse, sehr verzerrte Krystalle auftraten, so verzerrt, dafs man jedes andere System, nur nicht das diesen Chloriden eigene, reguläre, bei ihnen vermuthen konnte.

Einmal erhielt ich nach genannter Methode und zwar beim Kaliumchlorid prachtvoll diamantglänzende, zerfliefsliche Octaëder, welche sich bei der Analyse als  $4\text{KCl}, \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2\text{aq.}$  erwiesen. Die besonders günstigen Resultate der Analyse veranlafsten mich immer und immer wieder neue Versuche zur Gewinnung dieses Salzes anzustellen. Nachdem ich drei Monate lang unausgesetzt vergeblich versucht hatte die Bedingungen zu finden, unter denen sich diese schöne Verbindung bildet, nachdem ich genau denselben Weg zur Bildung von Aluminiumdoppelchloriden wie beim Chrom wiederholt ohne Erfolg versucht hatte, nachdem ich schliesslich durch Einleiten von Salzsäuregas oder von Chlor in Alaunlösungen nur Ausscheidungen von reinem Alkalichlorid, aber keiner Spur von Aluminiumdoppelchlorid erhalten hatte, verlief ich dieses unfruchtbare Gebiet.

#### *Doppelsalze des Thallchlorids.*

Von den noch übrigen zahlreichen Metallen, welche Sesquichloriddoppelsalze bilden, habe ich nur noch das Thallium in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

Von den Chlordoppelsalzen des Thalliums mit Alkali- und Erdmetallen sind bisher nur die des Kaliums und des Ammoniums dargestellt worden. Die über diese Verbindungen gemachten Angaben habe ich revidirt und außerdem noch die Thallidoppelchloride von Natrium, Lithium, Rubidium, Beryllium und Magnesium herzustellen versucht.

Als Ausgangsmaterial für diese Präparate diente mir anfangs das Thallichlorid. Diese Verbindung ist frei von Oxydulsalz ziemlich schwer herzustellen, denn das Chlorid hat grofse Neigung in das Chlorür überzugehen, was schon daraus erhellt, dafs beim Lösen von Thallioxyd in Salzsäure immer Chlorür in nicht unbeträchtlicher Menge neben dem Chlorid entsteht. Beide Salze vereinigen sich hierbei theilweise zu Doppelverbindungen von der Formel  $2\text{TlCl}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  und  $6\text{TlCl}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  \*). Salze, in denen  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{TlCl}$  im Verhältnifs 3 : 4 und 15 : 1 \*\*) stehen, habe ich nicht erhalten, wohl aber Gemische von  $2\text{TlCl}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  und  $6\text{TlCl}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  auch mit  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$  \*\*\*). Aus solchen Gemischen, ferner aus Thallochlorid, wie auch aus metallischem Thallium, erhält man die Lösung des reinen Chlorids, wenn man die genannten Stoffe, in Wasser suspendirt, mit Chlor behandelt.

Zur Bildung der gewünschten Doppelsalze ist es, wie ich sehr bald merkte, nicht nöthig, vorher reines Chlorid darzustellen.

---

\*) Siehe Analysen.

\*\*) Vgl. Werther, Journ. f. prakt. Chem. **91**, 388.

\*\*\*) Beim Lösen von Thallioxyd in Schwefelsäure bilden sich ebenfalls Thalli- und Thallosalze. Im Widerspruch mit Willm habe ich bei Gelegenheit vergeblicher Versuche zur Darstellung von Thallo-Thallialaun gefunden, dafs aus den Lösungen eines Gemisches beider Sulfate erst ganz reines Thallisulfat, später reines Thallosulfat, zu einer bestimmten Zeit allerdings Gemische von beiden, niemals aber ein Doppelsalz auskrystallisirte. Aehnliche Beobachtungen machte Schottländer (Inaug.-Dissert. Würzburg 1884, 27) bei dem Thallo- und dem Thallinitrat.



Man kann bequemer reines Thallioxyd und das betreffende Alkalichlorid, welches mit dem Thallichlorid ein Doppelsalz bilden soll, in concentrirter Salzsäure \*) in der Wärme aufnehmen, während des Erwärmens, um eventuell gebildetes Thallochlorid zu oxydiren, Chlor \*\*) in die Lösung leiten und alsdann das Ganze heifs durch Glaswolle filtriren. Ist die Lösung genügend concentrirt, dann scheidet sich, nachdem sie 24 Stunden im Luftpumpenexsiccator gestanden, das gewünschte Doppelsalz aus. Sollte nach dieser Frist noch nichts auskrystallisirt sein, so ist es nöthig, die Lösung durch Eindampfen zu concentriren, alsdann mufs aber auch, um eine Reduction zu Chlorür zu verhindern, wieder Chlor in die Lauge geleitet werden.

Mit Hilfe genannter, sehr einfachen Operationen war ich im Stande Doppelsalze des Kaliums, Rubidiums, Ammoniums und Berylliums herzustellen. Die Elemente Natrium, Lithium und Magnesium zeigten durchaus keine Neigung zur Bildung von Doppelchloriden. Meine Beobachtungen über das eine Kaliumsalz:  $6 \text{KCl}, \text{Tl}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{aq.}$  stimmen genau mit denen überein, welche Rammelsberg \*\*\*) gemacht hat. Er erwähnt aber noch ein zweites Kaliumchloridthallichlorid von der Formel  $4 \text{KCl}, \text{Tl}_2\text{Cl}_6 + 6 \text{aq.}$ , welches er beim Darstellen grosser Quantitäten des erst erwähnten Doppelsalzes unter den letzten Krystallisationsproducten bemerkte †). Ich habe diese Verbindung nicht erhalten; es mag wohl daran liegen, dafs ich nur mit geringen Mengen Thalliumsalz operirte.

\*) Bei dem Salz:  $6 \text{AmCl}, \text{Tl}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{aq.}$  verwende man die officinelle Salzsäure.

\*\*) Man braucht am besten hierbei das von Cl. Winkler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 184) vorgeschlagene Verfahren.

\*\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 362.

†) Wiedemann's Ann. 16, 709.

Während ich das krystallwasserhaltige Kaliumchlorid-thallichlorid und Ammoniumchloridthallichlorid der Formel  $6 \text{RCl}, \text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{aq.}$  entsprechend fand, mußte ich den wasserfreien Doppelverbindungen des Rubidiums, Ammoniums und Berylliums, gemäß meinen Analysen, die allgemeine Formel  $6 \text{RCl}, \text{Ti}_2\text{Cl}_6$  geben. Dieses stimmt auch mit Willm's Beobachtungen überein, der das von ihm auf höchst umständliche Weise erhaltene Ammoniumchloridthallichlorid ebenfalls als  $6 \text{AmCl}, \text{Ti}_2\text{Cl}_6$  anspricht.

Die krystallwasserhaltigen Salze bilden ziemlich stark glänzende große Krystalle des tetragonalen Systems. Herr Prof. Dr. A. Arzruni hatte die Güte, die von mir dargestellte Kaliumverbindung des Näheren krystallographisch zu untersuchen: „Die Krystalle gehören, wie Rammelsberg \*) und Fock \*\*) angeben, dem tetragonalen System an und zeigen die Formen 100, 110, 001, 111, 101, deren Flächen nahezu die von den beiden erwähnten Beobachtern angeführte Neigung zu einander haben. (Die größte Differenz ergibt der Winkel 111,  $\bar{1}\bar{1}1$ , welchen ich zu  $64^\circ 18\frac{3}{4}'$  fand, während Rammelsberg  $63^\circ 48'$  und Fock  $63^\circ 38'$  angeben.) Trotz der starken Lichtbrechung der Krystalle ist ihre Doppelbrechung recht schwach, denn bei Platten von über 1 mm Dicke sieht man noch nicht den ersten Ring der einaxigen Interferenzfigur. Die Doppelbrechung ist negativ, demnach die Hauptaxe Richtung der größten Lichtgeschwindigkeit“. Die wasserfreien Salze bestehen aus dünnen Tafeln von rhombischer Form. In Wasser lösen sie sich leicht auf, indem sie sich zersetzen. Mit Ausnahme des hygroscopischen Berylliumsalzes sind sie für einige Zeit luftbeständig, wandeln sich aber nach längerer Frist um und werden matt und trübe

\*) Wiedemann's Ann. **16**, 710.

\*\*) Zeitschr. f. Krystallographie **6**, 171.

auf der Oberfläche. Ihre salzsauren Lösungen werden am Licht gelb, bisweilen grüngelb gefärbt; diese letztgenannte Erscheinung tritt besonders am Ammoniumsalz auf. Für die analytischen Untersuchungen wurden die auskrystallisirten Salze mit Chlorwasserstoffsäure rasch gewaschen und dann auf unglasirtem Procellan mit Ausnahme des hygroskopischen Berylliumsalzes bis zum constanten Gewicht belassen.

Die wasserfreien Salze wurden vor der Analyse im Luftbad getrocknet. Bei den Bestimmungen und Trennungen des Thalliums von den anderen Metallen der Doppelsalze verwendete ich das von mir in der nächsten Abhandlung beschriebene Verfahren. Zur Bestimmung der anderen Metalle wurden die Waschwässer vom Thallium eingedampft und Kalium und Rubidium als Sulfate, Beryllium als Oxyd bestimmt. Ammonium wurde in einer neuen Probe ermittelt. Thallium hat die unangenehme Eigenschaft, bei den Bestimmungen des Chlors in seinen salzsauren Salzen mit dem Silberchlorid theilweise auszufallen \*). Da also nur mangelhafte Resultate erhalten werden konnten, verzichtete ich auf die Chlorbestimmungen.

*Dithallochlorid-Thallichlorid.*

|    | Berechnet für<br>2 TlCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden |
|----|--|----------|
| Tl | 74,23  | 74,51    |
| Cl | 25,77  | —        |
|    | <hr/> 100,00.  |          |

*Hexathallochlorid-Thallichlorid.*

|    | Berechnet für<br>6 TlCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden |
|----|--|----------|
| Tl | 79,84  | 79,06    |
| Cl | 20,56  | —        |
|    | <hr/> 100,00.  |          |

\*) Vergl. Werther, Zeitschr. f. analyt. Chemie **3**, 1.

*Kaliumchlorid-Thallichlorid.*

|     | Berechnet für<br>6 KCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + 4 aq. | Gefunden |
|-----|---|----------|
| K   | 20,58   | 20,43    |
| Tl  | 35,80   | 36,00    |
| Cl  | 37,30   | —        |
| aq. | 6,32  | 6,79     |
|     | <hr/> 100,00.   |          |

*α-Ammoniumchlorid-Thallichlorid.*

|     | Berechnet für<br>6 AmCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + 4 aq. | Gefunden |
|-----|--|----------|
| Am  | 10,68  | 10,55    |
| Tl  | 40,27  | 40,52    |
| Cl  | 41,95  | —        |
| aq. | 7,10   | —        |
|     | <hr/> 100,00.  |          |

*β-Ammoniumchlorid-Thallichlorid.*

|    | Berechnet für<br>6 AmCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden |
|----|--|----------|
| Am | 11,50  | 11,43    |
| Tl | 43,35  | 43,42    |
| Cl | 45,15  | —        |
|    | <hr/> 100,00.  |          |

*Rubidiumchlorid-Thallichlorid.*

|    | Berechnet für<br>6 RbCl, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden |
|----|--|----------|
| Rb | 38,06  | 37,91    |
| Tl | 30,34  | 30,56    |
| Cl | 31,60  | —        |
|    | <hr/> 100,00.  |          |

*Berylliumchlorid-Thallichlorid.*

|    | Berechnet für<br>3 BeCl <sub>2</sub> , Tl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | Gefunden |
|----|--|----------|
| Be | 3,17   | 3,14 *)  |
| Tl | 47,42  | 47,57    |
| Cl | 49,41  | —        |
|    | <hr/> 100,00.  |          |

\*) Beim Veraschen des Filters ging etwas Berylliumoxyd verloren.