

31.81 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, während die analytischen Bestimmungen als Mittel ergaben 0.81 pCt. Wasserstoff und eine Gewichtszunahme von 31.79 pCt.

Dass dieses Reductionsproduct sich unter den bei unserem Versuche obwaltenden Umständen bilden konnte, ist sehr bemerkenswerth. Das Vereinigungsbestreben zwischen Niobium und Natrium muss sehr lebhaft sein, da Niobnatrium generirt wurde, obwohl nicht mehr Natrium vorhanden war, als genau die Quantität, welche nach der Gleichung:



berechnet war, um aus dem Niobfluorid metallisches Niob zu isoliren.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass wir die Molecularwärme nicht nur des Niobwasserstoffes, sondern auch der reinen Niobsäure ermittelt haben. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden demnächst in »Zeitschrift für physikalische Chemie« veröffentlicht; wir beschränken uns hier darauf, nur das Hauptresultat dieser Untersuchung anzuführen:

	100-0°	210.5-0°	301.5-0°	440-0°
Molecularwärme des Niobwasserstoffs	9.3	8.8	8.3	7.9
» der Niobsäure	31.7	31.8	33.3	36.1.

Mit steigender Temperatur nimmt also dieser Werth für Niobwasserstoff merkwürdigerweise ab, derjenige für Niobsäure jedoch ganz regelmässig zu. Analoge Werthe für andere Wasserstoffverbindungen und Pentoxyde liegen bis jetzt nicht vor.

Stockholm, im Mai 1887.

362. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber Kalium-germanfluorid*).

(Eingegangen am 22. Mai.)

Da fast alle vierwertigen Elemente wie Silicium, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Thorium in der Natur zusammen mit Niob und Tantal vorkommen, so richteten wir bei der oben mitgetheilten Verarbeitung des Fergusonites von Arendal unser Augenmerk auch darauf, ob in dem Gemisch der aus dem Minerale erhaltenen Kaliumdoppelfluoride sich auch Kaliumgermanfluorid vorfand. Wenn die Anwesenheit des Letzteren

*) Oefvers. af k. Swenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

im Fergusonitmateriale bis jetzt auch nicht constatirt werden konnte, so seien im Folgenden doch einige Beobachtungen über Germanfluorid und das Doppelsalz desselben mit Fluorkalium mitgetheilt, welche wir machten, um uns so weit über die Eigenschaften dieser Verbindungen zu orientiren, als es zur vollständigen Untersuchung der Niobmaterialien nothwendig erschien. Zu diesem Zwecke benutzten wir ein Präparat von reinem Germaniumoxyd, welches Hr. Prof. Clemens Winkler dem Einen von uns gütigst für einige Zeit überliess, und welches früher zur Ermittelung der Molecularwärme dieser Verbindung benutzt worden war.

Germanfluorid erhält man leicht durch Auflösen von Germanoxyd in Flusssäure; wendet man ziemlich concentrirt Säure an, so ist die Reaction lebhaft und das Oxyd löst sich unter Zischen momentan in Flusssäure auf. Die Lösung des Germanfluorides, mit Schwefelsäure eingedampft und erhitzt, lässt nicht den Lösungen des Fluorsiliciums analog das freie Fluorid entweichen, sondern scheidet das Oxyd unter Entwicklung von Fluorwasserstoff wieder vollständig ab. Hierfür folgende Belege:

I. 0.1238 g frisch geäugtetes Germanoxyd wurden im Platintiegel in Flusssäure gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, anfangs auf dem Wasserbade, dann auf einer Eisenplatte, schliesslich über freier Flamme bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Das Gewicht des Germanoxydes nach dem Versuch betrug 0.1234 g.

II. 0.1243 g Germanoxyd wurden der gleichen Behandlung unterworfen und hinterliessen wiederum 0.1243 g Oxyd.

Kaliumgermanfluorid: Versetzt man eine Lösung von Fluorgermanium mit einer solchen von saurem Fluorkalium, so scheidet sich in verhältnissmässig grosser Menge Kaliumgermanfluorid zuerst als gallertartiger Niederschlag aus, welcher sich schnell zu Boden setzt und krystallinisch wird; abfiltrirt trocknet das Salz zu einem zarten, weissen, krystallinischen Pulver zusammen. Das Kaliumgermanfluorid gleicht sehr dem Kaliumsiliciumfluorid, jedoch zeigt es im frisch gefällten Zustande nicht jene Fluorescenz, welche das gallertartig ausgeschiedene Doppelfluorid des Siliciums in verschiedenen Farben erscheinen lässt. Kaliumgermanfluorid löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, wurde deshalb aus Wasser umkrystallisiert und in schönen Tafeln erhalten. Lässt man hingegen eine kalt gesättigte Lösung neben Schwefelsäure im Vacuum langsam verdunsten, so erhält man das Doppelfluorid in der Form mehrere Millimeter langer, zugespitzter Prismen.

Das Kaliumgermanfluorid ist nicht hygroskopisch: 1.0722 g bei 100° getrocknetes Doppelfluorid wurden zwei Tage an der Luft liegen gelassen und nahmen nicht an Gewicht zu. Dieselben wurden hierauf

im bedeckten Tiegel bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt und verloren etwas Verknisterungswasser; Gewicht der Substanz nach dem Versuch: 1.0676 g, gleich 99.57 pCt des angewandten Doppelfluorides.

Das entwässerte Salz wurde hierauf einige Zeit zur starken Rothgluth erhitzt, wobei es nicht wie das Kaliumsiliciumfluorid schmolz, sondern unverändert blieb und keine Gewichtsabnahme zeigte. Zwei Analysen dieses Doppelfluorides wurden in der Weise ausgeführt, dass das in einen Platintiegel eingewogene Salz in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Es blieb eine in der Wärme streng flüssige Masse zurück, welche beim Erkalten in langen Nadeln erstarrte und vielleicht ein Doppelsalz von Kalium- und Germaniumsulfat enthielt. Dieselbe wurde durch vorsichtiges Erhitzen weiter zersetzt, schliesslich unter wiederholtem Hinzufügen von Ammoniumcarbonat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und als Gemisch von Germanoxyd und Kaliumsulfat gewogen.

	Angewandte Gramm	Erhaltenes $\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ in Grammen	in Procenten des angewandten Doppelfluorides	Für die Formel K_2GeF_6 berechnete Menge von $\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ in Procenten des angewandten Doppelfluorides
I.	0.61015	0.64185	105.20	
II.	0.4574	0.4803	105.01	105.18

Das Kaliumgermanfluorid besitzt also die dem Kaliumsiliciumfluorid entsprechende Zusammensetzung K_2GeF_6 . Von Interesse erschien es, ferner die Löslichkeit dieses Doppelfluorides in Wasser zu bestimmen:

I. 1.5600 g erforderten 60.36 g Wasser von 100° zur vollständigen Lösung.

II. 1.5600 g K_2GeF_6 lösten sich in 60.56 g kochendem Wasser.

III. 0.3578 g Doppelfluorid erforderten 66.054 g Wasser von 18° zur vollständigen Lösung.

Kommt das Kaliumgermanfluorid in den aus Niob- und Tantal-mineralien erhaltenen Gemischen von Doppelfluoriden vor, so ist es also in den schwerer löslichen Anteilen derselben zu suchen. Dieses ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, ebenso, dass das Kaliumgermanfluorid, wie es auch die Stellung des Germaniums im periodischen System erwarten lässt, in Bezug auf seine Löslichkeit in der Mitte zwischen dem Kaliumsilicium- und Kaliumzinnfluorid zu stehen kommt:

1 Gramm	löst sich in Grammen Wasser	von	nach
K_2SiF_6	104.8	100°	{ Stolba
	183.1	17.5°	
K_2SeF_6	38.8	100°	{ Krüss und Nilson
	184.6	18°	
K_2SnF_6	2.3	100°	nach Angaben von Marignac berechnet
	15–16	18°	
K_2ZrF_6	4.0	100°	ditto
	61.7	18°	
K_2TiF_6	83.3	18°	ditto
K_2TaF_7	ca. 200	15°	Marignac
$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$	ca. 12.5	18°	ditto

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des aus warmer Wasserlösung ausgeschiedenen Kaliumgermanfluorides hat Hr. Professor Brögger die Freundlichkeit gehabt, uns folgende Mittheilung zu machen. Die Messungen röhren von Hrn. Gunnar Paykull her und sind von ihm unter Leitung des Hrn. Prof. Brögger im mineralogischen Institut der Stockholmer Högskola ausgeführt.

»Kaliumgermanfluorid: K_2GeF_6 .

Hexagonal: Isomorph dem Ammoniumsiliciumfluorid.

Axenverhältnisse: $a:c = 1:0.80389$.

Combination: $2P(20\bar{2}1)$; $\alpha P(0001)$; $\times P_2(11\bar{2}0)$.

Die Resultate der an drei verschiedenen Krystallen vorgenommenen Messungen sind in dem folgenden zusammengestellt:

Berechnet	Mittel	Beobachtet Grenzwerte	Zahl der Messgn.
Polkantwinkel für $2P = 52^\circ 14'$	$52^\circ 14'$	$52^\circ 19'$	$52^\circ 4' 20'$
Winkel für $2P:\alpha P = 61^\circ 41' 27''$	$61^\circ 39'$	$62^\circ 17'$	$61^\circ 14' 11'$

Tafelförnige Krystalle nach der Basis.

Optisch einaxig und negativ.«

Eine ausführlichere Mittheilung wird nächstens über diese Untersuchung veröffentlicht, welche also die interessante Thatsache ergeben hat, dass das Germanfluoridkalium vollständig isomorph mit Ammoniumsiliciumfluorid ist.

Schliesslich dürfen wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, wie sehr die mitgetheilten Eigenschaften des Fluorgermaniums und Kalium-

germaniumfluorides mit denen übereinstimmen, welche Mendelejeff bei Aufstellung seines periodischen Systems den Fluorverbindungen des Eka-siliciums zuschrieb, indem er darauf hinwies, dass gerade diese Verbindungen für das Eka-silicium besonders charakteristisch sein würden. Mendelejeff sagt¹⁾: »Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Eka-silicium eine Reihe mit den entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkon und Zinn isomorphen Fluordoppelsalzen : $K_2 EsF_6$ liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen. Das Fluoreka-silicium wird in Ueber-einstimmung mit TiF_4 , ZrF_4 , SnF_4 nicht gasförmig sein.«

Stockholm, im April 1887.

**363. Heinrich Goldschmidt und Walter Schulthess:
Ueber das Thienäthylamin.**

(Eingegangen am 27. Mai.)

Die von dem Einen von uns aufgefundene Bildungsweise der Amine aus Oximen lässt sich, wie gefunden wurde, zur Darstellung von Aminen der Furfuranreihe anwenden. Um zu untersuchen, ob sie auch in der Reihe des Thiophens gute Resultate liefert, haben wir die Reduction des von Arnold Peter dargestellten Acetothienoxins in Angriff genommen. Diese Verbindung musste bei der Reduction in Thiänäthylamin, $C_4H_3S \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, übergehen nach der Gleichung:



Wir stellten uns nach der Vorschrift von Peter Acetothienon aus Thiophen, Acetylchlorid und Chloraluminium dar und verwandelten dieses durch Kochen mit einer Hydroxylaminlösung in das Oxim. Die Reduction nahmen wir zuerst bei circa 30° vor. Sie verlief sehr rasch, die Masse färbte sich dunkel und es entwickelten sich ziemliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Nichtsdestoweniger liess sich unter den Producten der Reaction neben viel braunen Schmieren eine Base nachweisen.

Wir änderten nun das Verfahren in der Weise, dass wir die Reduction in einer Kältemischung bei -5° vornahmen. 11 g Oxim

¹⁾ Liebig's Ann. Suppl. VIII, 201.