

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

**Ueber Doppelsalze durch Schmelzung dargestellt** von Berthelot und Ilosvay (*Compt. rend.* 94, 1487). Die Verfasser haben eine ausführliche Reihe calorimetrischer Versuche angestellt, über die Wechselwirkung der Chloride, Sulfate und Carbonate von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, wenn diese Salze paarweise zusammengesmolzen werden. Die Schmelzprodukte wurden gleich nach dem Erkalten und zwei Monate später in gleichen Wassermengen bei gleichen Temperaturen gelöst, die Lösungswärme gemessen und mit der Lösungswärme der einzelnen Bestandtheile verglichen. (Vgl. W. Ostwald, *diese Berichte* XV, 349.) Die Mittheilung enthält die Ergebnisse der Beobachtung in einer Tabelle, für welche hier der Raum fehlt. Die daraus zu ziehenden Schlüsse sollen nachfolgen.

Horstmann.

**Ueber die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe** von D. Mendelejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 230). Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass bei Durchsicht der thermochemischen Data über die Verbrennungswärmen, hauptsächlich von Kohlenstoffverbindungen, es sich ersehen lässt, dass bis jetzt nicht genügend darauf geachtet ist, um aus den calorimetrischen Daten die Einflüsse physikalischer und mechanischer Veränderungen, von denen die chemischen Reaktionen begleitet werden, auszuschliessen. Wenn z. B. Kohlensäure oder Wasser auf glühende Kohlen einwirken, so sind die beiden vor sich gehenden Reaktionen:  $\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} + \text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$ , nicht nur in volumetrischer, chemischer und technischer Beziehung einander sehr ähnlich, sondern auch in thermischer, wenn dabei die die letztere Reaktion begleitenden, physikalischen Veränderungen ausser Acht gelassen werden. Da die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms = 97 Calorien, des Kohlenoxyds = 68.4 Cal. und eines Wasserstoffatoms = 34.2 Cal. ist, so ergibt sich die der ersteren Reaktion entsprechende Wärmetönung durch die Gleichung:  $97.0 - 2 \cdot 68.4 = -39.8$  Cal. und die der letz-

teren durch:  $97.0 - 2 \cdot 68.4 = - 39.8$  Cal. Wenn nun bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Calorimeter nicht flüssiges Wasser gebildet werden würde, so könnte man schliessen, dass beim Verbrennen von  $H_2$  und CO ein und dieselbe Wärmemenge frei wird und dass ein Kohlenstoffatom im gasförmigen Zustande beim Verbrennen 2.68.4 oder 137 Cal. entwickelt. Letztere Schlussfolgerung hat schon längst auch Rankine gezogen, indem er von der Annahme ausging, dass beim Verbrennen von C zu CO ebenso viel Wärme frei wird, wie wenn CO zu  $CO_2$  verbrennt. Diese Schlussfolgerung führt nun wieder zu der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass die Bildung aller Kohlenwasserstoffe, ohne Ausnahme, eine exothermische Reaktion ist, bei welcher Wärme frei wird und nicht, wie angenommen wird, auch Wärme absorbirt werden kann. So z. B. werden bei der Bildung von Acetylen nach Berthelot — 61 Cal., nach Thomsen — 48 Cal. absorbirt. Nimmt man aber an, dass die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms gleich 137 Cal. ist, so erweist es sich, dass Acetylen unter Wärmeentwicklung entstehen muss, der nach den Daten von Berthelot berechnet = + 25 Cal. und nach Thomsen = + 32 Cal. entsprechen würden. Weiter führt Mendelejew aus, dass in Hinsicht auf die Schlussfolgerungen, welche die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff und Kohle (nach Thomsen) und Diamant (nach Berthelot) betreffen, bemerkt werden muss, dass dieselben sich auf ganz fictive Reaktionen beziehen, welche weder in der einen, noch in der entgegengesetzten Richtung vor sich gehen, und dass, wenn wirklich eine direkte Bildung aus Kohlenstoff und Wasserstoff auch stattfinden würde, die vor sich gehende Reaktion anders ausgedrückt werden müsste, als es gewöhnlich geschieht, da ja Alles, was über Kohle und Diamant bekannt ist, zur Annahme zwingt, dass das Kohlenstoffmolekül sehr complicirt ist. Eine vergleichende Untersuchung der Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs und der Kohlenstoffverbindungen muss daher neue Aufschlüsse über die Complicirtheit und Struktur des Kohlenstoffmoleküls geben und nicht umgekehrt, da ja über die Struktur der Kohlenwasserstoffe schon bedeutend mehr bekannt ist. Die Wärmemenge, die bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff und Kohlenstoff ausgeschieden oder absorbirt wird, ist ausserdem so gering, dass sie noch nicht einmal ein Procent der Verbindungswärme erreicht, die ihrerseits wieder mit einer Ungenauigkeit beobachtet wird, welche zuweilen ganze Procente erreicht. Alle Schlussfolgerungen aus der Verbrennungswärme über die Struktur der Kohlenwasserstoffe können also noch nicht als festgestellt betrachtet werden. Was die Schlüsse Thomsen's über den Zusammenhang von Struktur und Verbrennungswärme betrifft (*diese Berichte* XIII, 1321), so muss bemerkt werden, dass Thomsen von der Bildungswärme von vier Kohlenwasserstoffen ausgehend, wenigstens fünf Schluss-

folgerungen zieht, nämlich über die Dissociationswärme des Kohlenstoffs, über die Bindung zwischen C und H, und über die Bindungswärme der Kohlenstoffatome mit ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Daraus erklärt es sich auch, dass die erste und fast einzige Anwendung, die Thomsen aus seinen Schlussfolgerungen zur Bestimmung der Struktur des Benzols gemacht hat (*diese Berichte* XIII, 1388, 1806; XV, 328), eigentlich gegen diese Schlussfolgerungen spricht. Nach den neuesten Beobachtungen von Thomsen entsprechen nämlich der Bildungswärme des Benzols — 2.27 Cal., während bei Annahme von 9 einfachen Bedingungen — 14.85 Cal. und für die allgemein angenommene Struktur des Benzols — 58.56 Cal. abgeleitet werden. Dasselbe kann man nach den Daten von Thomsen auch vom Dipropargyl behaupten. — Bekanntlich sind nur im gasförmigen Zustande die Wärmeverhältnisse unabhängig von den Veränderungen der Grösse der inneren Arbeit; wenn man daher von der Verbrennungswärme flüssiger oder fester Körper ausgeht, so muss natürlich die latente Verdampfungs- und resp. Schmelzwärme in Rechnung gebracht werden. Für Wasser ist letztere genau bestimmt (10.7 Cal.), für Kohlenwasserstoffe aber noch sehr wenig erforscht. Streng genommen können eigentlich nur die Verbrennungswärmen derjenigen Körper verglichen werden, deren Verdampfungswärme bekannt ist. Doch da dieselbe verhältnissmässig sehr gering ist und die Bestimmungen der Verbrennungswärmen noch ziemlich unvollständig sind, so kann in gewissen Grenzen eine Correction auch für solche brennbare Körper angebracht werden, deren Verdampfungswärme noch nicht bekannt ist. Für ein Molekül Heptan setzt Mendelejew z. B. = 7 Cal.; für Naphtalin und Anthracen setzt er die Schmelz- und Verdampfungswärme = 15 Cal. — Eine weitere Correction muss noch angebracht werden, wenn bei der Verbrennung der mechanische Process einer Raumveränderung stattfindet, wenn also das Volum der Verbrennungsprodukte, verglichen mit dem Volum des verbrannten Körpers, eine Veränderung erfahren hat. — Da ein Molekül oder 2 g Wasserstoff bei 760 mm und 19° (der Temperatur der meisten Versuche Thomsen's) einen Raum von 23.86 L einnimmt, so erfordert eine dieser Grösse gleiche Contraction bei einem Drucke von 1033 g auf 1 qcm eine Arbeit von  $1033 \cdot 23860 = 246.5 \text{ kgm}$ , d. h. sie entspricht = 0.57 grossen Calorien. Wenn also eine einem Moleküle entsprechende Contraction stattfindet, so müssen immer 0.57 Cal. abgezogen werden. Bei entsprechender Volumvergrößerung muss natürlich das Umgekehrte geschehen. — In der letzten Columne folgender und der ersten der nächstfolgenden Tabelle sind die auf Moleküle sich beziehenden Verbrennungswärmen angegeben, welche auf die Verbrennung im gasförmigen Zustande berechnet und welche von den zugleich verlaufenden physikalischen und mechanischen Processen gesondert sind.

Molekulare Zusammensetzung	Molekulargewicht H = 1	Die zur Verbrennung eines Moleküls erforderliche Atom- oder Volumzahl Sauerstoff	Volumina der Verbrennungsprodukte CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Kalorimetrische Data, wobei CO <sub>2</sub> als Gas, H <sub>2</sub> O als Flüssigkeit*)	Verbrennungswärmen unter Berechnung des brennenden Stoffes und des Wassers als Gas	Summe der Volumina des brennbaren Stoffes und des Sauerstoffs H = 1	Volumina der Verbrennungsprodukte H = 1	Verbrennungswärme unter Ausschluss der mechan. Arbeit
Wasserstoff . . .	2	1	0 +	68.4 T.	57.7	3	2	57.4
Sumpfgas . . .	16	4	1 +	g. 213.5 B.	192.1	6	6	192
Aethan . . .	30	7	2 +	g. 373.3 T.	341.7	9	10	342
Propan . . .	44	10	3 +	g. 533.5 T.	490.7	12	14	492
Heptan . . .	100	22	7 +	fl. 1137.4 L.	1058.8?	24	30	1062
Aethylen . . .	28	6	2 +	g. 334.8 T.	313.4	8	8	313
Propylen . . .	42	9	3 +	g. 495.2 T.	463.4	11	12	464
Amylen . . .	70	15	5 +	fl. 804.4 F. u. S.	756.2	17	20	758
Heptylen . . .	98	21	7 +	fl. 1095.0 L.	1027.1?	23	28	1030
Ceten . . .	224	48	16 +	fl. 2476.3 F. u. S.	2313.1?	50	64	2320
Acetylen . . .	26	5	2 +	g. 310.4 T.	299.7	7	6	299
Allylen . . .	40	8	3 +	g. 466.5 B.	445.1	10	10	445
Terpentinol . . .	136	28	10 +	fl. 1475.9 F. u. S.	1399.7	30	36	1403
Dipropargyl . . .	78	15	6 +	g. 383.2 T.	851.1	17	18	852
Benzol . . .	78	15	6 +	g. 788.0 T.	755.9	17	18	756
Naphthalin . . .	128	24	10 +	f. 1258.4 R.	1230.6	26	28	1232
Anthracen . . .	178	33	14 +	f. 1775.9 R.	1737.4	35	38	1739
Holzkohle . . .	x12	x2	x +	f. x 97.0 F. u. S.	?	2 + 2x	2 . x	?
Diamant . . .	y12	y2	y +	f. y 94.5 F. u. S.	?	2 + 2y	2 . y	?
Kohlenoxyd . . .	28	1	1 +	f. 68.4 T.	68.4	3	2	68.1

\*) F. u. S. = Favre und Silbermann, B. = Berthelot, T. = Thomsen, L. = Luginin, R. = Reichenberg, g. = gasförmig, fl. = flüssig, f. = fest.

Aus dieser Tabelle sind die Zahlen der folgenden berechnet, welche die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus Sumpfgas, Kohlenoxyd und Kohlensäure angeben. Wenn die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs  $C_nH_{2m}$  gleich T ist, so ist seine Bildungswärme aus Sumpfgas z. B. folgende:

$$n CH_4 - (2n - m) H_2 = 77.8n + 56.8m + 0.57 - T.$$

	Verbrennungswärme	Bildungswärme aus		
		CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	192 K	—	47 K	+ 36 K
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	342	— 1 K	79	+ 58
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	491	— 30	111	+ 79
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1061	— 64	268	+ 143
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	313	— 43	51	+ 30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	464	— 60	62	+ 50
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	757	— 83	+ 152	+ 98
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1029	— 86	+ 243	+ 168
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	2317	— 163	+ 582	+ 411
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	299	— 36	+	— 13
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	445	— 97	+ 44	+ 12
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1401	— 168	+ 303	+ 196
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	851	— 213	+ 69	+ 5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	756	— 118	+ 174	+ 110
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	1231	— 125	+ 246	+ 139
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1738	— 364	+ 295	+ 145

Die Zahlen dieser Tabelle haben ein realeres Interesse, als die der ersten, da Fälle von Uebergängen einer Kohlenstoffverbindung in eine andere nicht nur möglich, sondern auch wirklich bekannt sind. —

Jawein.

**Eine Bemerkung über Atomgewichte** von A. Butlerow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1), 208). Die von Schützenberger beobachtete chemische Anomalie (*diese Berichte* XV, 958) lässt sich nur durch eine der drei folgenden Hypothesen erklären: 1. Entweder hat sich die Menge des wägbaren Stoffes dadurch vergrößert, dass das, was wir Kraft, Energie nennen, in das übergegangen ist, was wir Stoff nennen. Diese Hypothese beachtet Verfasser nicht weiter, obgleich er sie im Principe nicht für unmöglich hält. Oder 2. das Gewicht ist, wenn die absolute Menge des Stoffes unverändert geblieben, deswegen grösser geworden, weil auf den Stoff die Anziehungs-

kraft der Erde zeitweise stärker einwirkte. Diese Erklärung könnte, nach Butlerow, schon eher als die erstere zugelassen werden. 3. Oder endlich muss angenommen werden, dass keine Gewichtsveränderung, sondern eine Veränderung des chemischen Werthes stattgefunden hat. Entschliesst man sich zu dieser Annahme, indem man zulässt, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes zeitweise z. B. = 11.8 werden kann, so wird die frühere Gewichtsmenge des Kohlenstoffes mehr Sauerstoff erfordern und ein Kohlenstoffatom wird dann nicht 44, sondern 44.54 Gewichtstheile Kohlensäure geben. Wird nun aus einer solchen Kohlensäure der Kohlenstoffgehalt unter Annahme des gewöhnlichen Atomgewichtes (12) berechnet, so ist es ersichtlich, dass man leicht um  $\frac{1}{100}$  mehr Substanz erhalten kann, als in der That zur Analyse genommen wurde. Nach den klassischen Untersuchungen von Stass muss natürlich die Thatsache angenommen werden, dass die Atomgewichte sich nicht durch ganze Zahlen ausdrücken lassen; doch nähern sich dieselben so sehr ganzen Zahlen, dass diese Annäherung schwerlich dem Zufall zugeschrieben werden kann. Es muss vielmehr zugelassen werden, dass die Hypothese von Proust jedenfalls nicht jeglicher realen Grundlage entbehrt. Zu dieser Ueberzeugung sind in letzter Zeit auch Mallet und Clarke gekommen (*diese Berichte* XIV, 1706 und 2221). Empirisch gefundene Zahlen, die zur Ableitung von Gesetzen dienen, die in einfacher und strenger Form ausgedrückt werden können, entsprechen ja überhaupt nicht ganz genau einem solchen Gesetze (z. B. dem Boyle-Mariotte'schen), sondern schwanken je nach den Versuchsbedingungen in gewissen Grenzen. Verfasser hält sich daher für berechtigt, die Frage aufzuwerfen, ob nicht die Proust'sche Hypothese unter gewissen Bedingungen vollkommen der Wirklichkeit entsprechen könnte und folgert daraus, dass die absolute Unveränderlichkeit der Atomgewichte geleugnet werden kann. Auf den ersten Blick scheint es freilich ganz merkwürdig zu sein, die Möglichkeit einer Veränderung in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen zuzugeben und z. B. anzunehmen, dass die Kohlensäure auch als aus 31.92 Theilen Sauerstoff und 11.97 Theilen Kohlenstoff bestehend gedacht werden könne. Eine solche Annahme bietet aber, nach Butlerow, keine ernstlichen Schwierigkeiten, weil ja die Kohlensäure, ungeachtet der Schwankungen in der Zusammensetzung, doch immer ein und dieselbe chemische Verbindung bleiben würde, da ihre, sozusagen, groben Eigenschaften, mit denen man es gewöhnlich zu thun hat, unverändert bleiben würden. Die Menge der chemischen Energie würde nämlich, trotz der Veränderung der Masse, der Trägerin dieser Energie, immer dieselbe bleiben. Die Möglichkeit seiner kühnen Voraussetzung zulassend, hat Butlerow schon Versuche begonnen, um unter sonst gleichbleibenden Bedingungen das Atomgewicht des rothen und gewöhnlichen Phosphors zu bestimmen und beabsichtigt ausserdem, die Men-

gen des Quecksilberchlorides zu bestimmen, das durch direkte Vereinigung einer bestimmten Quecksilbermenge mit gewöhnlichem Chlor und mit Chlor, das vorher verschiedenen Einflüssen, z. B. der Einwirkung des Sonnenlichtes, ausgesetzt war, erhalten werden wird. Jawein.

**Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen** von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] 25, 321—346. Siehe auch *diese Berichte* XII, 1727, 2019, XIV, 251, 2229). Ausser den bisher beschriebenen Purpureo- und Roseochromammoniaken hat Verfasser noch zwei Chromammoniakbasen aufgefunden, welche er als Uebergangsglieder zwischen Chromchlorürammoniak und den Purpureosalzen kennzeichnet. Leitet man Luft durch die dunkelblaue ammoniakalische Lösung von Chrombromür, so scheidet sich ein blaues, krystallinisches Salz ab, welches mit kalter verdünnter Bromwasserstoffsäure in ein schön rothes Salz verwandelt wird, das von Brompurpureochrombromid gänzlich verschieden ist und vom Verfasser Rhodochrombromid genannt wird. Aehnlich wird das Rhodochlorid erhalten. Die Rhodochromsalze lösen sich in Ammoniak oder Natron mit schön blauer Farbe und werden unmittelbar nach der Auflösung mit Weingeist als blaue, meist krystallinische, basische Rhodosalze gefällt. Lässt man die blauen Lösungen auch nur kürzere Zeit stehen, so werden sie schön carmoisinroth und scheiden beim Uebersättigen mit verschiedenen Säuren eine neue Reihe, den Rhodosalzen isomerer Salze ab, welche der Verfasser Erythrochromsalze nennt. In Ammoniak mit carmoisinrother Farbe löslich, werden diese mittelst Weingeist als basische, ebenfalls carmoisinrothe und meist krystallinische Erythrosalze gefällt, welche den basischen Rhodosalzen isomer sind. Die Bromide aller vier Reihen gehen beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig in Brompurpureochrombromid über.

IV. Ueber die normalen Rhodochromsalze. Rhodochrombromid,  $(HO) \cdot (Cr_2 \cdot 10NH_3) \cdot Br_3 \cdot H_2O$ , wird nach drei wesentlich verschiedenen Methoden dargestellt. 1) Aus basischem Rhodochrombromid: 10 g Chromoxyd in Form von Hydrat, in 100 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst, werden auf Zink in Christensenss Apparat gegossen, 30 ccm halb verdünnte Bromwasserstoffsäure und, wenn die Flüssigkeit völlig blau geworden, nochmals 30 ccm zugegeben, so dass die reducirte Lösung durch die Wasserstoffentwicklung in eine Lösung von 150 g Bromammonium in 750 ccm starker Ammoniakflüssigkeit übergedrückt wird. Die entstehende blaue Lösung, von dem mitgerissenen Zink abgegossen, wird etwa 15 Minuten durch einen Luftstrom oxydirt, dann von dem lakmusblauen Krystallpulver des basischen Rhodochrombromides scharf abdecantirt und das rückständige blaue Salz mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Vol. concentrirter Säure und 3 Vol. Wasser) übergossen, wodurch es zu

normalem rothem Rhodochrombromid wird. Dieses wird mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und einmal mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst und in überschüssige halbverdünnte Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, das sich sofort krystallisch ausscheidende Salz mit verdünnter Säure und dann mit Weingeist gewaschen. 2) Aus Rhodochlorid: 1 g Rhodochlorid in 60 ccm kaltem Wasser bei künstlichem Lichte gelöst und mit 10 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt, scheidet fast alles Chrom als Rhodobromid aus. 3) Aus Erythrochrombromid: Das über Vitriolöl völlig getrocknete Salz geht durch 24stündiges Erhitzen auf 100° vollständig ohne Gewichtsverlust in Rhodobromid über. — Das Rhodochrombromid ist ein ziemlich voluminöses, blass carmoisinrothes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Das lufttrockene Salz verliert neben Schwefelsäure langsam 1 Molekül Wasser, hierauf selbst bei 100° nur noch Spuren, und geht beim Erhitzen an der Luft unter schwacher Feuererscheinung in Chromoxyd über. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich mit violetter Farbe und neutraler Reaction; durch Kochen der Lösung, ja selbst beim Stehen derselben im Dunkeln in Chromoxyd und Ammoniak zerfallend. Wird es mit wenig Bromwasserstoff haltendem Wasser gekocht, so geht es in das Roseosalz, beim Kochen mit concentrirter Säure in das Bromopurpurebromid über. Dieser Uebergang ist quantitativ vollständig und liefert neben der Analyse den Beweis, dass im Molekül des Rhodosalzes 10 g Ammoniak enthalten sind. Durch Silbersalz werden alle fünf Bromatome in gleicher Weise durch doppelten Austausch hinweggenommen, selbst durch Schütteln der kalt bereiteten wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass 1 Bromatom in eigenthümlicher Weise gebunden ist. Beim Uebergiessen mit verdünntem Natron oder Ammoniak wird das Salz schön blau und löst sich als basisches Rhodobromid,  $(HO) \cdot [Cr_2 \cdot 10NH_3] \cdot OH \cdot Br_4$ . Die eben bereitete blaue Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron einen Niederschlag von basischem Rhododithionat, eine charakteristische und feine Reaction auf Rhodosalze. Die kalt bereitete frische Rhodobromidlösung giebt Niederschläge mit folgenden Reagentien: Weingeistiges Ammoniak: blaues basisches Rhodobromid; verdünnte Salzsäure: violetteres, bromhaltiges Chlorid; Jodkalium: blassrothe Nadeln von bromhaltigem Jodid; verdünnte Salpetersäure: blassviolette Rhodonitrat; verdünnte Schwefelsäure erst nach Zusatz von wenig Weingeist und beim Stehen im Dunkeln rothe Krystalle von Sulfat; Wasserstoffplatinbromid: scharlachrother, aus mikroskopischen vierstrahligen Sternen bestehender Niederschlag; Fluorsiliciumwasserstoff: reichliche, blassrothe Färbung; ein viertel normales Kaliumquecksilberbromid: blassrother Niederschlag sehr kleiner kreuz- und farrenkrautähnlich verwachsener Nadeln; Ferridcyankalium:

ungemein voluminöser, chamois gefärbter, gewöhnlich gelatinöser Niederschlag; Ferrocyanium: ähnliche, amorphe, blassrothe Fällung; unterschwefelsaures Natron: krystallische, violette Fällung; chromsaures Kali: chamois gefärbter, kaum krystallischer Niederschlag; dichromsaures Kali: amorpher, chromgelber, im Dunkeln ziegelroth und krystallisch werdender Niederschlag; pyrophosphorsaures Natron: blassrother, amorpher, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. — Rhodochromchlorid,



wird dargestellt; 1) aus dem Bromid durch wiederholte Fällung mit halbverdünnter Salzsäure; 2) durch Reduktion einer aus Kaliumdichromat (60 g) erhaltenen Chromchloridlösung nach Christensens Vorschrift, (*diese Berichte* XIV, 253) überdrücken der blauen Lösung in ein Gemisch von 500 g Salmiak und 750 ccm starkem Ammoniak und rascher, durch 10 Minuten langes, heftiges Schütteln beförderter Oxydation der, vom nicht gelösten Salmiak abgegossenen, blauen Flüssigkeit in einem 5 L fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Kolben, der durch einen einmal durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist, und mittelst einer kurzen weiten Glasröhre und Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht. Das aus der roth gewordenen Lösung reichlich abgeschiedene Rhodochlorid wird sogleich filtrirt, mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure, 2 Vol. Wasser) und einmal mit kaltem Wasser gewaschen und darauf durch Lösen auf dem Filter und wieder Fällen völlig gereinigt und an der Luft im Dunkeln getrocknet. Voluminöse, blass carmoisinrothe Krystallmassen aus dünnen, mit bloßem Auge unterscheidbaren Nadeln bestehend; enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich wie das des Rhodobromids verhält. Das Salz löst sich in 40 Theilen kalten Wassers mit ungemein schöner Carminfarbe, ist unlöslich in Salmiak und Weingeist und geht unter den ähnlichen Umständen wie das Bromid in Roseo- und Chloropurpleosalz über. Durch mit Salmiak gesättigte Ammoniakflüssigkeit wird das Rhodochlorid nicht verändert, (darum entsteht bei der zweiten Darstellung sogleich das normale, nicht das basische Chlorid), im übrigen verhält es sich gegen Alkalien wie das Bromid. Die ammoniakalische Lösung geht durch Kochen in basisches Roseochromchlorid über. Mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt, bildet es eine blauviolette alkalische Lösung von Rhodochromcarbonat, in welcher Weingeist eine rothe Fällung oder Trübung hervorruft, die sich als rothes Oel auf dem Boden ausscheidet; in reinem Wasser gelöst, giebt dieses mit Natriumdithionat blaues basisches Dithionat, mit verdünnter Salpetersäure Rhodochromnitrat. Die blaue Lösung des Rhodochromhydrates, durch Schütteln des Chlorides mit Silberoxyd und Wasser erhalten, geht rasch in Erythrochromhydrat über. — Zinnchlorür in salzsaurer

Lösung verursacht eine dicke blassrothe Fällung verfilzter dünner Nadeln; Quecksilberchlorid fällt reichlich blassroth; oxalsaures Ammon giebt beim Schütteln fast sogleich einen glänzend krystallischen carmoisinrothen Niederschlag von Aggregaten rhombischer, sechsseitiger Tafeln. — Rhodochromgoldchlorid,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{AuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ; Wasserstoffgoldchlorid zu kalt gesättigter Rhodochloridlösung gesetzt, liess dieselbe zu einem Brei gelber Nadeln erstarren, bevor noch alles Rhodosalz gefällt war. Das Doppelsalz, in Wasser nicht ganz unlöslich, wurde durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist bei künstlichem Lichte vom überschüssigen Rhodochloride befreit und stellte röthlich gelbe Nadeln dar, die bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verlieren und bei schwachem Erhitzen über der Lampe sich plötzlich mit prasselndem Geräusch zersetzen. — Rhodochromplatinchlorid,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \text{Cl}_3 \cdot \text{PtCl}_6, (\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Wasserstoffplatinchlorid giebt mit der concentrirten wässerigen Rhodochloridlösung einen schwefelmanganrothen, mit der verdünnten Lösung einen körnigen, orangerrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop theils aus kreuzförmig verwachsenen Würfelaggregaten, theils aus kleinen Tafeln besteht. Letztere erscheinen nie bei Ueberschuss von Chromsalz, wogegen Natriumplatinchlorid nur Tafeln auftreten lässt; die Zusammensetzung ist für die Salze beider Formen die gleiche. — Rhodochromjodid,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{J}_5, \text{H}_2\text{O}$ . Die Darstellung dieses Salzes in reinem Zustande gelang weder durch Doppelzersetzung aus dem Chloride, noch durch ein der zweiten Darstellungsmethode des Chlorides entsprechendes Verfahren. Verfasser gelangt zum Ziele, indem er krystallisches, nach Zettnow (*Pogg. Ann.* 148, 477) dargestelltes Chrommetall in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht zu Chromjodür löst und durch verstärkten Wasserstoffdruck in eine Lösung von Jodammonium in Ammoniak hinübertreibt, wobei sogleich ein heller Niederschlag ausfällt, der durch längeres Durchleiten von Luft schön blau und krystallinisch wird. Nachdem er abfiltrirt und mit verdünntem Ammon einmal gewaschen worden, wird er in verdünnte, überschüssige Jodwasserstoffsäure gespült, wodurch er sich roth färbt und als Rhodojodid vollständig zurückbleibt. Die Reinigung geschieht auf die mehrfach beschriebene Art. Blassviolethrother, seidenglänzender, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag, der bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verliert und sich bei geringerer Löslichkeit in Wasser und Alkalien dem Rhodochloride analog verhält. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung in verdünntes Ammoniak filtrirt, so entsteht zuerst eine blaue Lösung, aus welcher durch weitere Jodidmengen ein indigblauer, krystallinischer, glänzender Niederschlag (verzerrte Oktaëder) von basischem Rhodojodide sich ausscheidet. — Rhodochromnitrat,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 5\text{NO}_3$ , wird

durch Einfiltriren der kaltbereiteten Lösung des Chlorides oder Bromides in verdünnte Salpetersäure, wieder Auflösen und wieder Fällen rein erhalten. Neben Vitriolöl getrocknet, bildet es eine rosen- bis blasscarmoisinrothe, lose, krystallinische Masse, kleine Nadeln, häufig unter geraden Winkeln zu farrenkrautähnlichen Aggregaten verwachsen. Bei 100° zersetzt es sich allmählich; an der Luft schwach erhitzt, fängt es Feuer und schwillt zu einem ungemein porösen, glänzenden, grünlichgrauen Chromoxyd an. In Wasser mit schöner Carminfarbe ziemlich schwer löslich, durch wenige Tropfen verdünnter Salpetersäure daraus fällbar. Mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, löst es sich und bleibt nach dem Abkühlen zum grösseren Theile als Roseonitrat in Lösung. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, wird es vollständig in salpetersaures Chromoxyd und salpetersaures Ammoniak verwandelt, so dass also Nitratopurpureosalze in der Chromreihe nicht existenzfähig scheinen. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak bildet sich eine rothe, aber kein Erythrochromhydrat enthaltende Lösung. Das Rhodonitrat in wässriger Lösung besitzt dieselben Reaktionen wie das Chlorid, nur wird es von Wasserstoffgoldchlorid und von Quecksilberchlorid erst nach Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt und giebt mit Wasserstoff- oder Natriumplatinchlorid stets einen rothgelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop lange, an den Enden geklüftete Nadeln zeigt und dem der Verfasser die Formel  $(HO) \cdot [Cr_2, 10NH_3] \cdot NO_3 \cdot 2PtCl_6, 4H_2O$  geben zu dürfen glaubt. — Rhodochromsulfat,  $[HO \cdot Cr_2, 10NH_3]_2 \cdot 5SO_4, 2H_2O$ . 2 g Rhodochlorid werden auf dem Filter mit 70 ccm kaltem Wasser unter wiederholtem Aufgeben der Lösung bei künstlichem Lichte gelöst und die Lösung mit 10 ccm etwa 17procentiger Schwefelsäure versetzt. Der carminrothe, krystallinische Niederschlag (quadratische und rechteckige Tafeln) wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit einem Gemische von 3 Volumen Wasser, 1 Volumen Weingeist von 90° F. und  $\frac{1}{3}$  Volum verdünnter Schwefelsäure chlorfrei gewaschen. Das über Vitriolöl getrocknete Salz zersetzt sich bei 100° unter erheblichem Gewichtsverlust und wird violett. In kaltem Wasser sehr schwer, in kalter, verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich mit prächtig carminrother Farbe. Nach dem Kochen wird aus der schwefelsauren Lösung durch Weingeist ein rothes, in reinem Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Oel abgeschieden. — Rhodochromdithionat,  $[HO \cdot Cr_2, 10NH_3]_2 \cdot 5S_2O_6, 2H_2O$ , wird aus der wässrigen Lösung des Chlorides durch unterschwefelsaures Natron in kleinen blassrothen Krystallen abgeschieden, die mit essigsaurem Wasser chlorfrei gewaschen werden und dabei eine carminrothe Farbe annehmen. Verliert über Vitriolöl langsam alles Wasser und erleidet bei 100° Zersetzung.

V. Ueber basische Rhodochromsalze. Aus den normalen Rhodosalzen durch Austausch eines Aequivalenten des elektronegativen Radikales gegen Hydroxyl unter der Einwirkung von Alkalien entstanden, liefern sie mit verdünnten Säuren wieder normale Rhodosalze. Basisches Rhodochrombromid,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{OH} \cdot \text{Br}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Das bei Darstellung (1) des Rhodobromides erwähnte blaue Krystallpulver wird, nachdem die rothe Mutterlauge scharf abgegossen, rasch mit Ammoniak decantirt und mit einem Gemische von 1 Volumen 20 pCt. Ammoniak und 2 Volumen Weingeist von  $90^\circ$  Tr. ein paar Mal gewaschen, schliesslich mit Weingeist von Ammoniak befreit und an der Luft getrocknet. Schönes, ziemlich dunkelblaues Krystallpulver (oktaëdrische, zu vierstrahligen Sternen verwachsene Krystalle), verliert neben Schwefelsäure ein Molekül Wasser, erfährt selbst beim Aufbewahren im Dunkeln langsame Zersetzung. Durch Bromammonium wird es in normales Rhodosalz übergeführt unter Freiwerden von Ammoniak. Von Wasser wird das lufttrockene Salz schwierig gelöst, mit blauer Farbe und schwach alkalischer Reaction; unlöslich in Weingeist. — Basisches Rhodochromchloridjodid,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{OH}, \text{Cl}_2\text{J}_2$ . Wird Rhodochlorid (1 Molekül) in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von Jodammonium (10 Moleküle) versetzt, so scheidet sich obiges Salz als dunkelblauer, grobkörniger Niederschlag (spitze Pyramiden) ab. — Basisches Rhodochromdithionat,  $(\text{HO}) \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{OH} \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ , wird am schönsten erhalten durch Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak zur kalt gesättigten Lösung des Rhodochlorides und sofortiges Zugeben von unterschwefelsaurem Natron im Ueberschusse als hellblauer, prachtvoll glänzender Niederschlag mehrerer Millimeter langer Schuppen, die unter dem Mikroskope als stumpfgezahnte Blätter erscheinen. Unlöslich in Wasser, sowie in kaltem, verdünntem Ammoniak oder Natron. Bei längerem Liegen auch im Dunklen wird es roth unter Verlust von Ammoniak und scheint in ein basisches Tetraminsalz überzugehen, da es in kalter, concentrirter Salzsäure gelöst nach 24 Stunden den grössten Theil des Chroms als Chlorotetraminchlorid abscheidet. Die blaue Lösung des normalen Rhodochlorides in Ammoniak giebt, frisch bereitet, noch folgende Reactionen: Unterschwefligsaures Natron: vollständige Fällung in blauen, vielfach verästelten, rechtwinkligen Tafeln; chromsaures Kali: chamoisfarbiger, voluminöser Niederschlag; phosphorsaures Natron: blassrother, im Ueberschusse mit rothvioletter Farbe löslicher Niederschlag; pyrophosphorsaures Natron verhält sich ähnlich; aus der Lösung des Niederschlages im überschüssigen Pyrophosphat scheiden sich rothe, flache Nadelchen ab; Jodammonium oder Bromammonium erzeugen blaue Fällungen des Chloridjodides oder Chloridbromides;

Ferrocyanalkium giebt einen blauen, Ferridcyanalkium einen bläulich grünen, amorphen Niederschlag; Natriumplatinchlorid in ammoniakalischer Lösung eine grünlichgraue, kaum krystallische Färbung.

Schertel.

**Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniumverbindungen** von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* (2) **25**, 346—348). Verfasser giebt die vorläufige Mittheilung, dass er seine Untersuchung der Metallammoniake auch auf die Rhodiumverbindungen erstreckt habe. Das von Vauquelin zuerst dargestellte, von Claus analysirte Rhodiumchloridammoniak,  $10\text{NH}_3$ ,  $\text{Pt}_2\text{Cl}_6$ , entspricht völlig den Chloropurpureochloriden der Kobalt- und Chromreihe. Die Existenz der Bromo-, Jodo, Nitratopurpureorhodiumsalze, sowie von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen ist bereits constatirt. Mit Ausnahme der Farbe, die bei ungefärbten Säuren weiss, nur bei den Bromo- und Jodopurpureosalzen schwefelgelb, beziehentlich chromgelb ist, zeigen sie auch im äusseren Habitus die frappanteste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen, welche sich selbst auf die charakteristischen Formen der Krystallaggregate erstreckt. Verfasser hofft, dass das Studium dieser Rhodiumverbindungen wegen ihrer grossen Beständigkeit wesentliches Licht in die Theorie der den Sesquioxyden entsprechenden Metallammoniaksalze bringen werde.

Schertel.

**Studien über Fluor- und Fluoroxyverbindungen des Molybdäns** von Mauro und Panebianco (*Atti della R. Accad. dei Lincei* 1881—1882, 205—206). Verfasser geben vorläufige Mittheilung ihrer auf die Analogien zwischen dem Molybdän und den Gruppen des Niobium und Titan gerichteten Untersuchungen. Molybdänpentachlorid in concentrirter Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium, oder, vortheilhafter, Molybdänbioxydhydrat in kochender, concentrirter Lösung desselben Salzes aufgelöst, liefert ein blätteriges Salz von bläulichgrüner Farbe und Perlmutterglanz. Bei Anwendung des Molybdänbioxydes bleibt eine purpurfarbene Lösung einer Sesquioxydverbindung, welche bei längerem Stehen violette, an Farbe dem Chromalaun ähnliche Schüppchen absetzt. Der grüne Körper gehört dem triklinischen Krystallsysteme an und besitzt die Formel  $\text{MoOFl}_3$ ,  $2\text{KFl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend dem (monoklinen) Niobsalze  $\text{NbOFl}_3$ ,  $2\text{KFl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit Säuren giebt das Salz eine kupfervitriolblaue, mit Wasser unter Aenderung der Zusammensetzung eine rothbraune Lösung. Es reducirt Permanganate und ammoniakalische Silberlösung. In warmer Fluorwasserstoffsäure gelöst, liefert es sehr kleine, himmelblaue, glasglänzende, oft zu Warzen vereinigte Krystalle, welche in Lösung gleichfalls reducirend wirken. Molybdänbioxyd giebt mit verdünnter, warmer Lösung von Fluorwasserstoffkalium rothe Lösungen und Ausscheidungen, die von den Verfassern nicht näher untersucht sind. Mit

der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes an Stelle des Kalisalzes werden prachtvolle, stark glänzende, rothbraune Krystalle erhalten, welche mit starker Flusssäure eine schön blaue Lösung geben; aus welcher sich grünblaue Krystalle, der beschriebenen Kaliverbindung ähnlich, absetzen.

Schertel.

**Ueber die Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen durch Einwirkung des Stromes auf Chlormetalle von A. Lidow und W. Tichomirow** (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1), 212.) Die Verfasser veröffentlichen ihre Versuche über die Einwirkung eines starken, elektrischen Stromes einer Gramme'schen Maschine auf Lösungen von NaCl, KCl und CaCl<sub>2</sub>. Die Kohlenelektroden befanden sich am Boden einer 5 L fassenden Porzellanschale, in welche ein Glasgefäß ohne Boden tauchte, so dass die entstehenden Gase sich in demselben ansammeln mussten und dann mittelst eines angebrachten Schlauches in ein Gasometer geleitet werden konnten. Um die Temperatur nicht über 60° steigen zu lassen, war eine Vorrichtung zum Abkühlen angebracht. Schon gleich zu Anfang der Elektrolyse, deren Dauer 2—4 Stunden betrug und zu der 1—2½ L der Chloridlösungen genommen wurden, begann eine schnelle Ausscheidung von Gasen indem sich viel Chlor entwickelte, dessen Menge jedoch sehr bald immer geringer wurde. Die Untersuchung der auf diese Weise elektrolysirten Lösungen ergab, dass dieselben ausser freiem Chlor noch unterchlorigsaure und chlorsaure Salze enthielten. Die Einwirkung des Stromes auf die Chloridlösungen geht wahrscheinlich so vor sich, dass zuerst ein Zerfallen des Chlorids in freies Chlor und Metall stattfindet. Aus den darauf entstehenden Alkalien bildet sich nun durch Einwirkung des Chlors das unterchlorigsaure Salz, das in Folge der Temperatursteigerung theilweise wieder unter Bildung von chlorsaurem Salze zerfällt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Chloride durch den Strom ist von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und der Natur des Salzes abhängig. Von den drei untersuchten Salzen wird am schnellsten das Chlornatrium in gesättigter Lösung und am schwersten das Chlorkalcium zersetzt. Bemerkenswerth ist noch die schnelle Abnutzung der Kohlenelektroden, die meistens nur zu einem einzigen Versuche ausreichten.

Jawein.

**Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydverbindungen** von J. Carter Bell (*The Analyst* VIII, 76—77). Verfasser untersuchte ein Eisenerz von Linkolnstone mit etwa 35 pCt. Eisen und eine Eisengiessereischlacke mit 55 pCt. Eisen, auf deren Fähigkeit Schwefelwasserstoff zu binden. Nach oft wiederholtem Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff, Oxydiren der Masse und wieder Ueberleiten, hatte das Erz 63.8 pCt. Schwefel, die Schlacke 74.6 pCt. Schwefel aufgenommen.

Schertel.

**Ueber Nickelsulphhydrat** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1417). Wie früher (*diese Berichte* XV, 1437) mitgeteilt worden ist, wird eine schwach angesäuerte Nickelsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff allein nicht verändert, wohl aber bei Gegenwart einer kleinen Menge frisch gefällten Nickelsulfids allmählich fast vollständig in Nickelsulfid übergeführt. Diese Thatsache sucht Verfasser durch die Annahme zu erklären, dass sich vorübergehend Nickelsulphhydrat bilde, welches seinerseits auf Nickelsulfat wirke und so durch seine Zersetzung und Wiederbildung alles Nickelsulfat zu zersetzen vermag. Verfasser hat seine Annahme durch folgenden Versuch zu stützen versucht. In einem kleinen mit zwei gleich grossen Seitenröhren versehenen geschlossenen Ballon wurde Nickelsulfat mit Schwefelwasserstoff nach dem früher angegebenen Verfahren zersetzt und dann in die eine Röhre der Niederschlag, in die andere die klare Lösung gebracht, die beiden Röhren abgeschnitten und die Flüssigkeit in rauchende Salpetersäure fliessen gelassen. In der That ergab die Flüssigkeit in der das Schwefelnickel enthaltenden Röhre 14 pCt. mehr Schwefel auf die Menge des NiS bezogen) als in der anderen Röhre. Pinner.

**Einfluss der Spannung des Schwefelwasserstoffs bei Zersetzung einer neutralen Nickelsulfatlösung** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1473). Gestützt auf die im vorhergehenden Referat erwähnte Existenz eines Nickelsulphhydrats hat Verfasser den Einfluss der Spannung des Schwefelwasserstoffs auf die Schnelligkeit der Bildung von Schwefelnickel aus neutralem Nickelsulfat studirt und gefunden, dass bei derselben Menge Schwefelwasserstoff und Nickelsulfat die Umsetzung um so rascher erfolgt, je grösser die Spannung des Schwefelwasserstoffs ist. Je 1.1 g NiSO<sub>4</sub> in 140 g Wasser wurden bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesättigt, die eine Probe sogleich eingeschmolzen, die andere erst auf 770 g verdünnt und eingeschmolzen. In der ersten Probe waren nach 48 Stunden nur noch 0.191 g NiSO<sub>4</sub> vorhanden, in der zweiten dagegen 1.030 g. Ferner geht bei höherer Temperatur, weil in dem geschlossenen Gefäss dadurch die Spannkraft des H<sub>2</sub>S gesteigert wird, die Umsetzung weit rascher von statten. So sind im ersten Falle (1.1 g NiSO<sub>4</sub> auf 140 g H<sub>2</sub>O) nach vierstündigem Erhitzen auf 100° nur noch 0.008 g NiSO<sub>4</sub> vorhanden. Darauf gründet Verfasser eine Methode zur Trennung des Nickels von Mangan, Thonerde etc., die später ausführlich besprochen werden soll. Pinner.

**Untersuchungen über die Absorption von Gasen durch Platin** von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1377). Verfasser hat die Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, welche von Platin absorbiert wird und die bei der Reaction stattfindende Wärmeentwicklung gemessen. Das Platin (als Schwamm und als Platinmohr) befand sich in einem kleinen evacuirten mit Hähnen versehenen Ballon. 65.255 g

durch Ameisensäure reducirter Platinschwamm, welcher beim Erhitzen zur Dunkelrothgluth kein Gas entwickelte, absorbirte 0.0342 g Wasserstoff und entwickelte hierbei auf je 1 g H berechnet 14.2 Cal. Durch Evacuiren konnten dem Platin nur 23 ccm oder 0.0020 g Wasserstoff wieder entzogen werden. Lässt man jetzt Sauerstoff zu dem mit Wasserstoff beladenen Platin treten, so bildet sich unter Erglühen Wasser. Aufgenommen wurden 0.076 g O und die Wärmeentwicklung betrug auf 8 g O berechnet 25.8 Cal.; es hat demnach bei der Absorption des der aufgenommenen Menge Sauerstoff entsprechenden Wasserstoffs eine Wärmetönung von 8.7 Cal. stattgefunden (da 1 g H + 8.9 g O 34.5 Cal. geben). Allein die vom Sauerstoff verbrannte Wasserstoffmenge betrug nur 0.0096 g, d. h. von dem aufgenommenen Wasserstoff (0.0342—0.002 g) circa  $\frac{1}{3}$ . Es entstehen demnach bei dieser Absorption zwei Hydrüre des Platins, von denen das eine durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserbildung zersetzt wird, das andere aber beständiger ist und erst beim Erhitzen des Platins bis zur Schmelztemperatur des Glases den Wasserstoff vollständig abgiebt. Für die Absorption dieses stabileren Hydrürs berechnet sich aus den obigen Daten die Wärmetönung zu 17 Cal., also nahezu doppelt so gross wie für das leichter zersetzbare Hydrür (8.7 Cal.). Sauerstoff wird von reinem Platin so gut wie gar nicht absorbirt. — Das nach verschiedenen Methoden bereitete Platinschwarz enthält stets Sauerstoff in Form von Suboxyden. Ein solches bei mässiger Temperatur getrocknetes Schwarz entwickelt bei Berührung mit Sauerstoff, von welchem es nur sehr wenig aufnimmt, merkliche Wärme (0.0595 Cal.), jedoch nach fünfmaligem vorherigem Erhitzen auf 200° nur 0.0116 Cal. Herr Berthelot schreibt diese Wärmetönung dem Uebergang des Platinmohrs in eine andere Modification zu. Aus der Bildung der besprochenen Hydrüre erklärt endlich der Verfasser die Thatsache, dass selbst durch schwache galvanische Ströme bei Verwendung von Platinelektroden eine Zersetzung des Wassers bewirkt werden könne, sowie ferner die Entzündbarkeit von Knallgas durch Platin. Pinner.

**Einwirkung der Alkalisulfide auf Zinnsulfür von A. Ditte** (*Compt. rend.* 94, 1419 und 1470). Das Zinnsulfür ist bekanntlich in Kaliumsulfidlösung bei Luftabschluss so gut wie unlöslich. Allein wenn im Liter Flüssigkeit mehr als 200 g  $K_2S$  gelöst sind, findet eine chemische Reaction nach der Richtung hin statt, dass sich metallisches Zinn ausscheidet und Kaliumsulfostannat entsteht:  $K_2S + 2SnS = Sn + K_2SnS_3 + Sn$ . Ist die Kaliumsulfidlösung sehr concentrirt, so vermag das Zinn unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kaliumsulfostannat die  $K_2S$ -Lösung zu zersetzen:  $Sn + 3K_2S + 4H_2O = K_2SnS_3 + 4KHO + 4H$ . In der That beobachtet man beim Erwärmen von Zinn mit einer fast gesättigten Lösung von Kaliumsulfid Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumsulfostannat.

Jedoch ist diese Reaktion selbst beim Kochen sehr schwach. Lässt man Zinnsulfür mit Kaliumsulfidlösung an der Luft stehen, so wird, wie allgemein bekannt, durch die Oxydation des Kaliumsulfids Schwefel frei, der sofort Zinnbisulfid bildet, so dass reichlich Sulfostannat sich bilden kann. Das hierbei entstehende Kaliumhydrat ist in zu geringer Menge vorhanden, um auf überschüssiges Zinnsulfür wirken zu können. Dagegen zersetzt eine grössere Menge Kaliumhydrat Zinnsulfür theilweise. Es entsteht Zinnoxidul und Kaliumsulfid; das Zinnoxidul wird, wie früher mitgetheilt, seinerseits durch das Kaliumhydrat in metallisches Zinn und Kaliumstannat umgewandelt, so dass in solchem Falle neben abgeschiedenem metallischen Zinn sowohl Kaliumstannat wie Kaliumsulfostannat, die beide in der Lösung sich befinden, entstehen. — Genau wie Kaliumsulfid verhält sich Natriumsulfid. In etwas anderer Weise reagirt Ammoniumsulfid. Bei Luftabschluss wirkt es überhaupt nicht auf Zinnsulfür, bei Luftzutritt bewirkt es durch seine Oxydation die Entstehung von Sulfostannat. Das Ammoniak selbst übt bei Luftabschluss nur geringe Wirkung auf Zinnsulfür aus, bei Luftzutritt dagegen löst sich das Zinnsulfür in concentrirtem Ammoniak allmählich vollständig zu Stannat und Sulfostannat auf.

Herr Ditte stellt merkwürdiger Weise die Behauptung auf, dass man allgemein glaube, Zinnsulfür sei in Schwefelalkalien löslich und setzt weitläufig auseinander, wie bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse der im Ammoniumsulfid gelöste Schwefel es sei, der Zinnsulfür zunächst in Zinnsulfid überführe und letzteres erst in Lösung gehe. Dieselbe Belehrung wird aber bekanntlich jedem Anfänger bei Gelegenheit seiner ersten qualitativen Analyse einer zinnhaltigen Substanz zu Theil.

Pinner.

**Abscheidung des Galliums** von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1439). Es wird in der vorliegenden Abhandlung die Trennung des Galliums von Beryllium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Yttrium, Erbium, Holmium, Thulium, Thorium und von Eisen beschrieben. Die Methoden der Galliumabscheidung sind dieselben, wie sie früher in den Berichten mitgetheilt worden sind.

Pinner.

**Untersuchungen über Cuproso-Cuprisulfite** von A. Étard (*Compt. rend.* 94, 1422 und 1475). Der Verfasser hat eine Reihe complicirt zusammengesetzter schwefligsaurer Kupferoxyduloxysalze dargestellt und untersucht. Das von Chevreul zuerst dargestellte Salz  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  geht, wenn es mit Natriumbisulfidlösung befeuchtet der Luft ausgesetzt wird, in ein chromgelbes, in Wasser unlösliches Salz über, welches die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaHO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  haben soll. Dagegen entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natriumbisulfid sowohl aus dem Che-

vreul'schen wie aus dem vorhergehenden Salz eine tiefrothbraune Verbindung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaHSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ferner soll das von Péan de St. Gilles durch Einwirkung ungenügender Mengen von schwefliger Säure auf Kupferacetat in gelben Flocken gewonnene Salz nicht die von jenem Forscher ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  besitzen, sondern  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Verfasser giebt diesen drei Salzen eigenthümliche nicht recht verständliche Formeln, so dem gelben Salz:



dem braunen Salz:  $\text{S}_8\text{O}_{32}\text{Cu}'_2\text{Cu}''_2(\text{H}_{10})\text{Na}_3\text{H}_2$  und dem letzten Salz:  $\text{S}_8\text{O}_{32}\text{Cu}'_2\text{Cu}''_2\text{Cu}''_8(\text{H}_8)\text{H}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$ . Es soll dadurch eine nahe Verwandtschaft zwischen den drei Salzen zum Ausdruck kommen.

Pinner.

**Basische Manganoxydulsalze** von Al. Gorgeu (*Compt. rend.* **94**, 1425). Setzt man eine 3—5procentige heisse Kali- oder Natronlauge zu stark überschüssiger kochender Mangansulfatlösung und erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis der weisse voluminöse Niederschlag sich in einen rosafarbenen schweren krystallinischen umgewandelt hat, so entsteht das basische Salz  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch anhaltendes Auswaschen wird es zersetzt. — Auf Zusatz concentrirter Natronlauge zu kochender 60procentiger Mangannitratlösung und Filtriren der heissen Flüssigkeit scheidet sich innerhalb 24 Stunden (bei Luftabschluss) das Salz  $2\text{MnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe zersetzt sich an Luft und Licht unter Braunfärbung, ferner durch Wasser und beim Erwärmen. Beim Kochen einer heissen mit Natronlauge versetzten Manganchlorürlösung, bis der Niederschlag dicht geworden ist, erhält man Oxychloride, deren Reindarstellung nicht gelang.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Zusätze zu den Untersuchungen über die Bildung von Estern** von N. Menshutkin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 162). Zur Erforschung des Einflusses der metaleptischen Substitution auf die Aetherificirung primärer Alkohole sind Versuche mit den Halogenhydrinen angestellt worden. Das Monochlorhydrin des Glycols,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$ , ergab bei Anwendung von 1 Molekül Essigsäure:

Faktor	1 St.	7 St.	24 St.	120 St.	144 St.
0.4266	48.86	49.92	46.79	36.70	33.71.