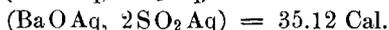
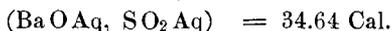


Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Glyoxalbisulfid des Kaliums und des Baryums von de Forcrand (*Compt. rend.* XCVIII, 1537). Verfasser findet die Lösungswärme des krystallisirten Glyoxalkaliumbisulfites bei 17° gleich — 13.4 Cal., und den Wärmewerth der Bildung in wässriger Lösung aus den gelösten Bestandtheilen gleich 14.96 Cal., d. i. mehr als für das entsprechende Natriumsalz (*diese Berichte* XVII, Ref. 192). Für das Baryumsalz fand sich die Lösungswärme (mit Krystallwasser) bei 16°: — 8.7 Cal., und die Bildungswärme in Lösung: 10.69 Cal. Zur Berechnung der letzteren Zahl musste die Neutralisationswärme des Baryumbisulfites bekannt sein, welche Verfasser bei 17° bestimmte:



An die erhaltenen Zahlen werden Berechnungen und Vergleichen geknüpft.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärmen einiger löslichen Verbindungen und über das Gesetz der thermischen Constanten von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* XLI, 532). Verfasser stellt die nach seinem Gesetze berechneten Neutralisationswärmen einiger Salze zusammen und vergleicht sie mit den beobachteten Werthen. Die von Berthelot (*diese Berichte* XVII, Ref. 128) hervorgehobenen grossen Differenzen bei den Quecksilbersalzen hofft er nach genaueren Messungen verschwinden zu sehen.

Horstmann.

Ueber vermeintliches Zusammenkrystallisiren von Körpern ohne analoge atomistische Constitution von C. Marignac (*Bull. soc. chim.* 41, 541—547). Verfasser wendet sich gegen Brügelmann's (*diese Berichte* XV, 1833) Behauptung, dass Verbindungen auch von ungleichartigster atomistischer Constitution zusammenkrystallisiren. Verfasser liess, wie Brügelmann, eine Mischung von

annähernd gleichen Volumen kalt gesättigter Kaliumbichromat- und Kupfersulfatlösung freiwillig verdunsten und fand dabei, dass sie zunächst (auch später) ein Kupferchromat als braunes Pulver abscheidet; darnach schiessen fahl bläulichgrüne Krystalle von Kaliumkupfersulfat ($\text{CuK}_2\text{S O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) an, in welchen nur geringe Menge (unter 1.13 pCt.) Kaliumbichromat aufgefunden wurde; daneben findet man deutlich wahrnehmbar Krystalle von Kaliumbichromat, in denen 0.21 pCt. Kupfersulfat nachgewiesen wurde; später scheiden sich Kupfersulfatkrystalle ab, welche mit Kaliumbichromat- und Kaliumkupfersulfatkrystallen so innig gemischt und inkrustirt sind, dass die Isolirung des ersteren Salzes schwer aber doch sicher gelang; schliesslich bleibt eine chromsäurereiche, syrupöse Flüssigkeit zurück.

Als ferner in die obenerwähnte Kaliumbichromat- und Kupfersulfatlösung, welche bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft war, ein Kupfersulfatkrystall gebracht wurde, wuchs er nahezu lediglich durch Aufnahme von Kupfersulfat (nur 0.30 pCt. K_2O und 0.47 CrO_3 wurden nachgewiesen), während sich gleichzeitig leicht los-trennbare Krystalle von Kaliumbichromat und Kaliumkupfersulfat ringsum ansetzten. In ähnlicher Weise gab eine gemischte Lösung von Kaliumchlorat und Borax zunächst Krystalle des ersteren Salzes (mit einem Gehalt von 0.23 pCt. Borax) später schieden sich gleichzeitig Boraxkrystalle (0.19 pCt. Kaliumchlorat enthaltend) ab. — Verfasser ist hiernach der Meinung, dass die geringe Menge der in den Krystallen enthaltenen fremden Stoffe auf mechanischen Einschluss der Mutterlauge nicht auf gemischte Krystallisation zurückzuführen ist (vergl. auch Kopp, *diese Berichte* XVII, 1105).

Gabriel.

Ueber die Löslichkeit einiger Halogensalze von A. Étard (*Compt. rend.* 98, 1432). Verfasser giebt folgende Daten für die Löslichkeit der Halogensalze:

1) NaBr:	zwischen	— 20°	bis	+ 40°	S = 40	+ 0.1746 t.
	»	+ 50°	»	150°	S = 52.3	+ 0.0125 t.
2) NaJ:	»	0°	»	80°	S = 61.3	+ 0.1712 t.
	»	80°	»	160°	S = 75	+ 0.0258 t.
3) KCl:	»	— 9°	»	110°	S = 20.5	+ 0.1445 t.
4) KBr:	»	— 12°	»	40°	S = 34.5	+ 0.2420 t.
	»	30°	»	165°	S = 41.5	+ 0.1378 t.
5) KJ:	»	0°	»	165°	S = 55.8	+ 0.122 t.
6) CaCl:	»	— 18°	»	+ 6°	S = 32	+ 0.2148 t.
	»	+ 50°	»	170°	S = 54.5	+ 0.0755 t.

Pinner.

Ueber einige Colloïdsbstanzten von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 1434 und 1485). Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kupferspäthne zu gewinnende Schweizer'sche Flüssigkeit, welche

nach Peligot aus einem Gemenge von ammoniakalischem Kupfernitrit und ammoniakalischem Kupferoxyd besteht, lässt im Dialysator das erstere nebst dem überschüssigen Ammoniak hindurchdiffundiren, während das Kupferoxyd-Ammoniak vollständig zurückbleibt. Diese Verbindung besitzt alle Eigenschaften einer Colloïds substanz, auf Zusatz von Wasser lässt sie gelatinöses Kupferoxydhydrat fallen, ebenso giebt ihre Lösung Fällungen auf Zusatz geringer Mengen von Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Aluminiumsulfat, Kupfersulfat und sehr verdünnter Essigsäure. Dagegen sind Natriumchlorid und Kaliumsulfat ohne Wirkung. Beim Erwärmen auf 40—50° scheidet sie Kupferoxydhydrat ab, welches aber beim Erkalten langsam sich wieder löst. Die Auflösung von Cellulose in dem Schweizer'schen Reagens verliert durch Dialyse ihre tiefblaue Färbung und giebt auf Zusatz von Wasser einen gelatinösen Niederschlag von Cellulose, der jedoch durch einige Tropfen Ammoniak zu einer wenig gefärbten und vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit wieder gelöst wird. Bei zu weit getriebener Dialyse bleibt im Dialysator eine feste, tiefblaue Gelatine, die sich in Ammoniak nicht mehr löst (die Cellulose bleibt ungelöst).

Erhitzt man überschüssige Brenztraubensäure mit Harnstoff auf 150° oder die krystallisirten Ureide der Brenztraubensäure auf 150°, so erhält man weisse Pulver, die in Alkalien zu colloïdalen Substanzen sich lösen. Ihre ammoniakalische Lösung trocknet im Vacuum zur Gelatine ein. In concentrirtem Zustande geben diese Lösungen mit allen Säuren, mit Chlornatrium, mit Kaliumsulfat, mit Kalkwasser, Barytwasser und mit den Salzen der Erdalkalien und der Schwermetalle gelatinöse Niederschläge. Ferner verwandeln sich diese Lösungen durch Einwirkung eines Kohlensäurestroms in eine Gallerte, werden aber beim Einleiten eines Luftstroms wieder klar. Es unterscheiden sich diese Colloïds substenzen von denen des Organismus durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen kochende Salpetersäure.

Beim Erhitzen von Asparaginsäureanhydrid mit Harnstoff auf 125°, ferner beim Erhitzen desselben Anhydrids im Ammoniakgasstrom auf 150° erhält man Colloïds substenzen, die in Wasser gelöst mit Baryt, Chlorcalcium, Essigsäure, Salpetersäure Niederschläge geben. Kochsalz erzeugt in der Kälte einen schwachen, einen reichlicheren Niederschlag in der Hitze. Magnesiumsulfat giebt in der Kälte einen Niederschlag, der beim gelinden Erwärmen verschwindet, beim Kochen sich wieder bildet und nun bleibend ist. Löst man die Colloide in wässrigem Ammoniak, so erscheinen alle diese Niederschläge nicht.

Reine lösliche Kieselsäure, durch Verseifen des Kieselsäuremethyläthers mit Wasser erhalten, wird in 2¹/₄ procentiger Lösung durch Kohlensäure weder in der Kälte noch in der Hitze coagulirt, auch Kochsalz bewirkt erst nach Zusatz in grosser Quantität in der Hitze Coagulation.

Die durch Zusatz von Glycerin, Zucker, Glucose oder Mannit bewirkte Lösung von Eisenoxydsalzen in Alkalien, enthält ebenfalls eine Colloïds substanz, deren Gerinnbarkeit mit der Menge des Wassers zunimmt, mit zunehmender Menge von Glycerin u. s. w. abnimmt. So gerinnt eine Lösung von 10 g Glycerin, 20 ccm Eisenchlorid von 30° und 17 ccm Kalilauge ($d = 1.132$) nach Zusatz von 5 Vol. Wasser beim Kochen, nicht aber wenn auch Glycerin noch zugegeben wird. Glycerinarme Lösungen gerinnen schon allmählich in der Kälte. Unterwirft man solche alkalische Eisenoxydlösungen der Dialyse, so diffundirt zuerst der Ueberschuss des Alkalis, dann das Glycerin und die Lösungen verwandeln sich im Dialysator in eine feste dicke Masse. Es wird also die Coagulation durch eine Dissociation herbeigeführt. Das Wasser entzieht der Colloïdverbindung das Glycerin und macht sie so gerinnbar. Behandelt man glycerinreiche Lösungen mit Kohlensäure mehrere Stunden hindurch, so erhält man ein dickes Coagulum, welches sich beim Durchleiten von Luft schnell wieder auflöst gerade so wie das erhitzte Albumin u. s. w. Der Niederschlag ist löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Uebrigens gehört das Alkali zur Constitution der Colloïds substanz, denn bei erschöpfender Dialyse bleibt ein sehr stark alkalisches Coagulum zurück. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser wird dasselbe jedoch zersetzt, so dass alsdann lediglich Eisenoxydhydrat hinterbleibt.

Pinner.

Ueber colloïdale Eisenoxydsalze von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 1540). Die Eisenoxydsalze bilden zahlreiche colloïdale Verbindungen. Ausser dem schon von Graham als Colloïds substanz erkannten Ammoniak-Ferritartrat gehört in diese Körperklasse das Kalium-Ferritartrat. Es diffundirt durch Membranen nur mit äusserster Langsamkeit; seine Lösungen zersetzen sich, wenn sie sich selbst überlassen bleiben, ganz allmählich, durch überschüssige Kalilauge werden sie in der Hitze in eine gelatinöse Masse verwandelt; Kochsalze und Salmiak bringen in der Kälte einen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen der Flüssigkeit verschwindet, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. Setzt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, ohne die stark alkalische Reaktion verschwinden zu lassen, so findet Coagulation in der Hitze statt, grössere Mengen Salzsäure bewirken Coagulation in der Kälte. Kohlensäure bewirkt einen ockerfarbigen Niederschlag. Gelbes Blutlaugensalz färbt die Lösung violett, Zusatz irgend einer Säure, auch der Weinsäure, lässt sofort Berlinerblau entstehen.

Setzt man nach und nach Eisenchloridlösung zu einer Lösung von Natriumarseniat, so erhält man zunächst einen weissen, gelatinösen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd $Fe_2(HAsO_4)_3$, auf Zusatz weiterer Quantitäten von Eisenchlorid löst

sich der Niederschlag langsam zu einer klaren gelben Flüssigkeit. Man braucht ungefähr 1 Molekül Fl_2Cl_6 auf 2 Moleküle Na_2HAsO_4 . Die Lösung erfolgt erst innerhalb einer halben Stunde. Beim Erhitzen verwandelt sich diese Lösung in eine dicke, trübe, gelblich weisse Gallerte, welche aus dem Eisenoxydarseniate $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2$ besteht und unlöslich in Ammoniak ist, während die filtrirte Lösung freie Salzsäure enthält. Verfasser glaubt, dass das sich zunächst bildende $\text{Fe}_2(\text{HAsO}_4)_3$ mit Eisenchlorid sich zu der löslichen Verbindung $\text{Fe}_2(\text{HAsO}_4)_2\text{Cl}_2$ vereinigt, welches seinerseits durch Hitze in $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2$ und in 2HCl sich zersetzt. Ueberschüssiges Eisenchlorid verhindert die Coagulation durch Erhitzen. Unterwirft man die coagulirbare Flüssigkeit der Dialyse, so diffundirt in wenigen Tagen das Chlor-natrium hindurch und man erhält eine völlig klare durchsichtige Masse, die bei fortgesetztem Dialysiren in eine feste durchsichtige, röthlich gelbe Gallerte sich verwandelt.

Arsenigsaureres Kalium giebt mit Eisenchlorid zuerst einen hellgelben, in Ammoniak löslichen Niederschlag, der in mehr Eisenchlorid sich löst und eine beim Erhitzen gelatinirende, wenig beständige Lösung giebt. Diese Lösung erzeugt auf Zusatz von Kalilauge einen im Ueberschuss des Alkohols löslichen Niederschlag. Die so erhaltene alkalische braune Lösung giebt auch nach dem Dialysiren eine starke alkalische Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich nicht trübt, aber auf Zusatz von Kalilauge beim Erhitzen eine braune dicke Gallerte liefert, wie das Kalium-Eisentartrat.

Borax giebt mit Eisenchlorid einen in mehr Eisenchlorid löslichen Niederschlag. Die rostfarbene Lösung coagulirt in der Wärme und giebt mit Kalilauge einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Natriumphosphat verhält sich wie Natriumarseniat, nur sind die Lösungen weniger leicht coagulirbar.

Lösliche Kieselsäure giebt mit Eisenchlorid und Kalilauge eine nach wenigen Minuten sich trübende Lösung.

Pinner

Ein verbesserter Schwefelwasserstoffapparat von Kubel (*Arch. Pharm.* 1884, 22, 374.) Die Verbesserung besteht hauptsächlich in dem Verfahren der Aufbewahrung des Schwefeleisens nach dem Gebrauche unter Glycerin, wodurch eine Oxydation des Schwefeleisens vermieden wird.

WIII.

Patentirte Pipett-Bürette von Hübner (*Pharm. Centralh.* 1884, 278). Der Verschluss der Bürette ist nicht wie gewöhnlich am unteren Ende angebracht, sondern dieselbe ist oben mit einem Kautschuckstopfen geschlossen und trägt am oberen Ende eine seitlich angeschmolzene knieförmige Glasröhre, welche mit einem Gummischlauch verbunden ist, an welchem sich der Quetschbahn befindet. Vortheile

der Bürette sind bequeme Füllung, leichte Reinigung, und der Umstand, dass die Flüssigkeit nicht mit Kautschuck in Berührung kommt. Dagegen ist die Regulirung des Ausflusses mittelst des Quetschhahnes schwieriger.

Will.

Molekularverbindung des Calciums von Charles W. Folkard (*Chem. News* 49, 258). Durch mehrstündiges Ueberleiten eines Gemisches von trockenem Wasserstoff und Schwefelwasserstoff über Calciumhydrat (bis zur Gewichtsconstanz) erhielt Verfasser ein graues Pulver von der Zusammensetzung $4 \text{CaH}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{S}$. Diese Substanz verliert durch Ueberleiten von Leuchtgas Schwefelwasserstoff und durch Erwärmen auf 100° Wasser und verwandelt sich in ein graugrünes Salz von der Formel $2 \text{CaO}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{S}$. Letzteres giebt bei mässiger Hitze im Leuchtgasstrom noch 1 Molekül Wasser ab und bildet ein gelblich weisses Salz von der Formel $2\text{CaO}_2\text{H}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{CaS}$, welches bei Rothgluth unter Luftabschluss in $2 \text{CaO} \cdot \text{CaO}, \text{H}_2\text{S} \cdot \text{CaS}$, an der Luft dagegen, wie Zunder verbrennend, in CaSO_4 übergeht. Verfasser glaubt, dass diese Körper wahrscheinlich Molekularverbindungen von Calciumhydrat und -oxyhydrosulfid sind. Die Analyse der graugrünen Substanz wird mitgetheilt.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Chlorkalkes von Edmond Dreyfus (*Bull. soc. chim.* 41, 600—609). Verfasser nimmt, wie Stahl-schmidt (diese Berichte VIII, 869) an, dass dem Chlorkalk die Formel $2 \text{CaOH} \cdot \text{OCl} + \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ zukommt, und dass der wirksame Bestandtheil desselben durch Wasser nach der Gleichung $2 \text{CaOH} \cdot \text{OCl} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ zerfällt, so dass also, in Folge des Feuchtigkeitsgehaltes des angewandten Kalkes sich stets Calciumhypochlorit im Chlorkalk vorfindet. Die Beobachtung von Lunge (diese Berichte XIV, 361), dass aus dem Chlorkalk die gesammte Chlormenge durch Kohlensäure ausgetrieben wird, ist kein Beweis gegen die Anwesenheit von Chlorcalcium, da es dem Verfasser gelang, letzteres (fest oder gelöst) durch ein Gemisch von Unterchlorig- und Kohlensäure in Calciumcarbonat zu verwandeln; auch liess sich dem Chlorkalk Chlorcalcium durch Alkohol entziehen. Verfasser zeigt ferner, dass der beim Lösen des Chlorkalkes in Wasser ausfallende Kalk (s. ob. Glchg.) einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung ausmacht; wenn man nämlich den trockenen Chlorkalk mit Ammoniak behandelt oder glüht, so geht genau die Hälfte des ausgenutzten (d. h. mit dem wirksamen Chlor verbundenen) Calciums in das Chlorid über, während die andere Hälfte als Hydrat ausfällt, wie folgende Gleichungen verdeutlichen: I. $2 [2 \text{CaHClO}_2 + \text{CaCl}_2] + 2 \text{NH}_3\text{O} = 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O}_4$; II. $2 [2 \text{CaHClO}_2 + \text{CaCl}_2] + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_3$. Wenn man mit Kalk abgesättigten Chlorkalk

bei Gegenwart von Wasser längere Zeit kocht, so verläuft die Reaktion nicht nach I, sondern wie folgt: $3 [2 \text{CaHClO}_2 + \text{CaCl}_2] + 4 \text{NH}_3 \text{O} = 6 \text{CaCl}_2 + 3 \text{Ca(OH)}_2 + 4 \text{N} + 10 \text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Einwirkung von Schwefelkupfer auf Schwefelkalium von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 1429). Setzt man Schwefelkupfer CuS zu einer kalten concentrirten Lösung von Schwefelkalium, so verwandelt sich das schwarze Pulver in feine, glänzende, dunkelrothe Blättchen oder feine Nadeln der Doppelverbindung $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S}$. In verdünnten Lösungen geht diese Umwandlung nicht vor sich. Metallisches Kupfer überzieht sich in einer concentrirten Lösung, wenn die Luft Zutritt hat, mit einer Schicht derselben Verbindung.

Pinner.

Ueber die Reinigung arsenhaltigen Zinks von L. L'Hôte (*Compt. rend.* 98, 1491). Zur Reinigung arsenhaltigen Zinks schlägt Verfasser vor, dasselbe zu schmelzen und dann $1 - 1\frac{1}{2}$ pCt. wasserfreies Chlormagnesium unter Umrühren hineinzuworfen. Mit den sich entwickelnden weissen Dämpfen von Chlorzink entweicht sämmtliches Arsen als Chlorür.

Pinner.

Ueber die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff von L. Troost (*Compt. rend.* 98, 1427). Ebenso wie Platin und Eisen für Wasserstoff ist das Silber in hoher Temperatur (circa 800°) durchlässig für Sauerstoff. Leitet man Sauerstoff durch eine auf die Temperatur des Cadmiumdampfes erhitzte Platinröhre, in welcher sich eine luftleere Silberöhre befindet, so gehen in der Stunde pro Quadratmeter Oberfläche 1.7 L Sauerstoff in das Innere der 1 mm dicken Röhre. Leitet man gewöhnliche Luft durch die Platinröhre, so ist das in die Silberöhre eindringende Gas (pro Quadratmeter 0.89 L) fast reiner Sauerstoff. Andere Gase, Kohlensäure, Kohlenoxyd, namentlich aber Stikstoff dringen nur in sehr geringem Mafse durch Silber hindurch. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man nicht Luftpyrometer mit Silberreservoir anwenden dürfe.

Pinner.

Das Löthen von Aluminium von Bourbouze (*Compt. rend.* 98, 1490). Das Aneinanderlöthen verschiedener Stücke von Aluminium unter sich war ebenso wie das Zusammenlöthen von Aluminium mit anderen Metallen bisher mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft. Verfasser hat gefunden, dass man Aluminium mit derselben Leichtigkeit wie Weissblech mit dem Lötheisen zusammenlöthen kann, wenn man als Loth statt reinen Zinns eine Legirung von Zinn und Aluminium (meist circa 5 : 1) anwendet.

Pinner.