

# Referate.

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die isomorphen Körper in Beziehung zum »neuen Gesetz« von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim.* 4, 105—124). Isomorphe Körper haben oft (annähernd) gleiche Molekularvolumina: die Beziehung zwischen Isomorphie und Volumengleichheit lässt sich bis zu einem gewissen Grade durch das »neue Gesetz« des Verfassers (Leipzig, J. A. Barth, 1882) erkennen, welches besagt: Die specifischen Gewichte der Körper, beim Siedepunkt oder anderen entsprechenden Temperaturen gemessen, sind proportional ihren Densitätszahlen ( $n$ ). Jedes Element besitzt eine Densitätszahl: sie ist z. B. für C, H und O = 1, für S = 2, für N = 3, für Cl, Na und Al = 4, für Mg und K = 5, für Br, Cr, Fe und Mn = 9, für Cu, Co, Zn und Ni = 11, und z. B. für eine Verbindung  $C_p H_q O_r$  wäre  $n = p + q + r$ .

Bei Körpern im Dampfzustande ergibt, wenn T den Siedepunkt in absoluter Temperatur und a das Molekulargewicht bezeichnet, der Ausdruck  $T \frac{n}{a}$  constante Zahlen für Reihen von Verbindungen: so wurden z. B. die Zahlen 62.4, 73.6 und 83.0 gefunden, welche sämmtlich durch den Ausdruck  $27.8\sqrt{x}$  gegeben werden können, wenn x der Reihe nach 5, 8 und 9 bedeutet. Bei Flüssigkeiten berechnen sich, wenn  $v_s$  das specifische Volumen beim Siedepunkt bedeutet, aus dem Ausdruck  $v_s \frac{n}{a} = k_s$  constante Zahlen für gewisse Gruppen, und für die Glieder homologer Reihen wird zuweilen  $k_s = V + (m - 1) 4.695$ , wenn V die Constante des ersten Gliedes, m die Nummer des zu berechnenden Gliedes bedeutet. Bei isomorphen, analog zusammengesetzten Körpern findet man, wenn B die Densitätszahl bedeutet, constante Werthe für B/a und ebenso für B/d. Die Elemente mit

gleicher Densitätszahl, z. B. Cr, Mn, Fe können sich in den Alaunen ohne Aenderung der Krystallform und des specifischen Gewichts ersetzen.

Gabriel.

**Das periodische Gesetz, an gewissen physikalischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen erläutert** von Thomas Carnelley (*Phil. Magaz.* [5] 18, 1—22). Verfasser weist die Richtigkeit des periodischen Gesetzes mit Hilfe der Siede-, Schmelzpunkte und Bildungswärmen der Halogenverbindungen der Elemente nach; er benutzt die so gewonnenen Resultate zur Berechnung unbekannter Schmelz- und Siedepunkte, zeigt, wie sich die Kenntniss der Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen eines Elementes zur Bestimmung des Atomgewichtes verwerthen lässt (vergl. *diese Berichte* XVII, 1357), wenn man aus der Dampfdichte und specifischen Wärme keine befriedigenden Resultate erhält, und dass die Stellung eines Elementes im natürlichen System aus den Schmelz- und Siedepunkten seiner Verbindungen abgeleitet werden kann. Der Abhandlung sind zahlreiche Tabellen und eine Zeichnung beigegeben, aus welcher ersichtlich ist, dass, wenn man die Elemente nach Atomgewichten anordnet, die genannten physikalischen Eigenschaften periodisch steigen und fallen: hinsichtlich sonstiger Beziehungen zwischen denselben muss auf das Original verwiesen werden.

Gabriel.

**Ueber die Ursache der Veränderung des specifischen Drehungsvermögens unter dem Einflusse verschiedener Lösungsmittel** von G. J. W. Bremer (durch *Rec. trav. chim.* 3, 162—165 aus *Maandbl. v. Natuurw.* 11, 20—29). Verfasser bekennt sich zu der Ansicht, dass die Ursache der Aenderung des Rotationsvermögens in chemischer Veränderung der gelösten Substanz zu suchen ist. Die Erscheinung, dass die linksdrehende Aepfelsäure in concentrirter Lösung rechts dreht, wird durch die Annahme erklärt, dass die Hydrate der Aepfelsäure, etwa den Formeln  $C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$  oder  $C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C(OH)_3$  entsprechend, linksdrehen, aber durch Zusatz einer genügenden Menge von Wasser oder Säuren zersetzt werden, so dass die nicht hydratisirte, rechtsdrehende Säure entsteht. Dass das in wässriger Lösung linksdrehende saure Ammoniummalat in Salpetersäure gelöst rechts dreht, wird ebenfalls auf den Zerfall eines Hydrates zurückgeführt. — Für das Drehungsvermögen des äpfelsauren Kalks ergab sich  $(\alpha)_D = + 4.364^\circ$  und  $+ 5.175^\circ$ .

Gabriel.

**Ueber Spektren von Azofarbstoffen, II.**, von J. H. Stebbins jr. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 6, 149—150). Verfasser setzt seine Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 306) fort.

Gabriel.

**Notiz über die Molekularvolumen einiger Doppelchloride von R. Romanis** (*Chem. News.* 49, 273). Der Verfasser hat früher auf einige Analogien zwischen dem Molekularvolumen einiger wasser-

haltigen Doppelsalze aufmerksam gemacht. Die Molekularvolumina der Salze  $\text{RPtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , zeigen, wie die Doppelsulfate des Magnesiums  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ , das Eigenthümliche, dass sie ungefähr gleich sind der Summe der Molekularvolumina von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{R}\text{O}$  und  $6\text{H}_2\text{O}$  (als Eis) resp.  $\text{RCl}_2, \text{PtCl}_2$  und  $6\text{H}_2\text{O}$  (als Eis), so dass also das Volum von  $\text{SO}_3$ , wie das von  $\text{Cl}_2$  bei der Vereinigung der Bestandtheile zu dem Doppelsalz verschwindet. Aehnliche Contractionen zeigen sich bei Betrachtung der Molekularvolumina wasserfreier Doppelchloride, wie  $\text{K}_2\text{PtCl}_6, (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und derjenigen ihrer Componenten. Das Ammoniumsalz hat das Molekularvolumen 148. Das Molekularvolumen von  $\text{PtCl}_4$  ist = 114.7, das Molekularvolumen von  $2(\text{NH}_4\text{Cl}) = 71.32$ . Also hat eine Contraction um 38 stattgefunden, was gerade 2 Volumen Chlor (in den Chloriden von Kalium und Ammonium nach Kopp) entspricht. Bei Kaliumplatinchlorid beträgt die Contraction etwa 54.5. Aehnliches zeigt sich nun auch bei der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ . Für ersteres Salz findet man die Contraction = 39.8, für letzteres = 52.5.

Wenn sich dagegen  $\text{PtCl}_2, \text{ZnCl}_2$  oder  $\text{SnCl}_2$  mit anderen Chloriden vereinigen, so ist das Volum der Verbindung grösser, als das der Bestandtheile.

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$  hat ein Molekularvolumen = 132. Die Summe der Volume  $\text{PtCl}_2$  und  $2\text{NH}_4\text{Cl} = 116.8$  u. s. w.

Die Doppelsalze von Tri- und Pentachloriden sind in dieser Hinsicht noch nicht untersucht.

WIL.

**Ueber die Schmelzpunkte wasserhaltiger Salze und ihre Beziehung zur Löslichkeit** von William Tilden (*Chem. Soc.* 1884, 266—270). Verfasser hat von einer Anzahl (43) anorganischer Salze die Temperatur ermittelt, bei welcher sie im Krystallwasser schmelzen und zeigt an einigen derselben, dass ihre Löslichkeit um so grösser ist, je niedriger der Schmelzpunkt liegt.

Schertel.

**Neues Pyrometer** von Thomas Carnelley und Thomas Burton (*Chem. Soc.* 1884, 237—241). Aus einem Wassergefäss von constantem Niveau fliesst ein Strom Wassers *continuirlich* durch eine im Ofen befindliche Spirale aus Kupferrohr von 6 mm Durchmesser. Die Temperatur des Wassers wird im Vorrathsgefässe und beim Austritt gemessen. Das Pyrometer wird graduirt durch Beobachtung der Temperaturerhöhung des Wassers und des eintretenden Schmelzens eingelegter Metallsalze u. s. w. von bekanntem Schmelzpunkte. Für jedes einzelne Instrument bedarf es einer besonderen Tabelle, die bei unveränderter Höhe des Wasserstandes unverändert gilt. Dieses Pyrometer soll constante Temperaturbeobachtungen ermöglichen und bis auf  $25^0$  genau sein. Doch haben Verfasser nur Temperaturen bis zu  $650^0$  gemessen.

Schertel.

Ueber die Hydrosulfide des Calciums von Edward Divers und Tetsukichi Shimudzu (*Chem. Soc.* 1884, 270—291). Um krystallisirtes Calciumhydrosulfid darzustellen, bringen die Verfasser einen dicken Brei von gelöschtem Kalk — 1 Theil Aetzkalk in etwas weniger als 4 Gewichtstheile heisses Wasser eingetragen — in eine etwa 15 cm lange und 18—20 mm weite Glasröhre, welche an beiden Enden auf einen Durchmesser von etwa 5 mm ausgezogen ist. Die untere dieser Verlängerungen wird dicht beim Beginn der weiteren Röhre rechtwinklig gebogen; sie diente als Zuleitung für den Schwefelwasserstoff, die obere Verlängerung steht mit einer Waschflasche in Verbindung zum Abschlusse der atmosphärischen Luft. Die breite Masse wird unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff bald flüssig, es muss noch trockenes Kalkhydrat in Portionen zugesetzt werden, bis Sättigung erfolgt. Man decantirt die klare Lösung unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff in eine andere Röhre, die man verkorkt und mit Eis kühlt. Das Calciumhydrosulfid scheidet sich aus in farblosen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung  $\text{CaH}_2\text{S}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , welche bei geringer Temperaturerhöhung im Krystallwasser schmelzen und in Wasser und Alkohol ungemein löslich sind. Die schmelzenden Krystalle zersetzen sich selbst in geschlossener Röhre, leichter an der Luft oder beim Durchleiten derselben, zu Calciumhydroxyhydrosulfid,  $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welches sich in meist sehr kleinen, bisweilen sternförmig gruppirten vierseiten Prismen abscheidet. Es löst sich leicht in Wasser, wird aber fast augenblicklich zu Hydroxyd, welches niederfällt, und Hydrosulfid, welches gelöst bleibt, zersetzt. In Alkohol und einer mässig concentrirten Lösung von Hydrosulfid ist es unlöslich. — Wird das Calciumhydrosulfid im Schwefelwasserstoffstrome längere Zeit auf  $65-100^\circ$  erhitzt, so geht es unter Wasserverlust in eine weisse Masse von Monosulfid über. — Leitet man Schwefelwasserstoff in raschem Strome durch Wasser, in welchem kohlsaurer Kalk vertheilt ist, so löst sich dieser zu Hydrosulfid. Eine Mischung von Kohlensäure und überschüssigem Schwefelwasserstoff bringt in Kalkwasser keine Trübung hervor. Calciumhydrosulfid löst Schwefel unter leichter Temperaturerniedrigung und lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung, indem sich Pentasulfid bildet; umgekehrt zerlegt Schwefelwasserstoff kalte verdünnte Lösungen von Pentasulfid vollständig, wie das Farbloswerden der Lösung bezeugt. Bei beiden Reaktionen enthalten die Lösungen in jedem Zwischenstadium der noch unvollendeten Reaktion nur Hydrosulfid und Pentasulfid. — Leitet man andauernd einen raschen Luftstrom durch die Lösung des Hydrosulfides, so findet fast nur Bildung des Hydroxyhydrosulfides und nur eine fast verschwindende Oxydation zu Thiosulfat statt. Thiosulfat entsteht aber in reichlicher Menge, wenn

bei genügendem Luftzutritt keine Wegführung des vom Hydrosulfide abspaltenden Schwefelwasserstoffes geschieht; zugleich bildet sich eine der fortschreitenden Oxydation entsprechende Menge von Pentasulfid. Die Verfasser besprechen die Bedeutung dieser Beobachtung für die Bildung des Thiosulfates.

Schertel.

**Glasige und gewöhnliche amorphe Kieselsäure** von David Lindo (*Chem. News* 50, 25). Lösliche Kieselsäure, welche durch Dialyse erhalten worden ist, trocknet zu einer glasigen Masse ein. Diese Modifikation der amorphen Kieselsäure erhält man auch bei der Analyse von Silikaten mit mehr oder weniger erdiger Kieselsäure gemengt, wenn das durch Schmelzen aufgeschlossene Mineral mit einer grösseren Menge Wasser gelöst, dann mit einer Mineralsäure versetzt und zur Trockne gedampft wird. Unter dem Mikroskope erscheint sie in völlig durchsichtigen glänzenden scharf umrandeten Theilchen. Sie bleibt anscheinend unverändert durch heftiges Glühen über dem Gebläse, und behält manchmal selbst nach mehrfachem Glühen hygroskopische Eigenschaft. Kieselsäure, durch Zersetzung von Fluorsilicium mit Wasser dargestellt, vermag einmal geglüht, Feuchtigkeit nicht mehr anzuziehen.

Schertel.

**Krystallisirtes Gold in prismatischen Formen** von W. P. Blake (*Americ. Journ. of science* (3), XXVIII, 57). Es werden zwei Fälle der beim Golde häufigen monströsen Krystallbildung beschrieben.

Schertel.

**Ueber einige Doppelsalze der Wolframsäure mit Natrium und den seltenen Erdmetallen** von A. Högbom (*Bull. soc. chim.* 42, 2—6). Die nachstehend genannten Salze wurden bereitet durch Eintragen der betreffenden Erdmetalloxyde und der Wolframsäure in geschmolzenes Natriumwolframat oder Natriumchlorid oder noch besser in ein Gemisch beider Salze; das Gemenge wurde zur hellen Rothgluth erhitzt, bis es klar geworden, und dann einige Stunden in dunkeler Rothgluth erhalten, wobei sich die Salze in mikroskopischen, tetragonalen Krystallen abschieden, welche mit warmem oder heissem Wasser, worin sie unlöslich, isolirt und durch wiederholte Digestion mit Salzsäure zerlegt werden können. Verfasser erhielt folgende Doppelsalze:  $\text{Na}_3 \text{Di} 3 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na} \text{Di} 2 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_8 \text{La}_2 7 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_6 \text{La}_4 9 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_8 \text{Y}_2 7 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_8 \text{Ce}_2 7 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_6 \text{Sm}_4 9 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_6 \text{Er}_4 9 \text{W O}_4$ ;  $\text{Na}_4 \text{Th} 4 \text{W O}_4$ .

Gabriel.