

# Referate.

---

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Physikalisch-chemische Notizen** von Eilhard Wiedemann (*Ann.* 225, 263). In seiner Abhandlung über die Volumänderung der Körper während des Schmelzens (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 275) bemerkt Hr. R. Schiff, dass die von Hrn. Wiedemann benutzte Methode zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten (Einschliessen der Körper in Form von Körnern in ein Dilatometer, Evacuiren des Letzteren und Eintretenlassen von Quecksilber) nicht genau sei, weil das Quecksilber die Substanzen nicht benetze und daher nicht in alle Poren derselben eindringe. Darauf bemerkt jetzt der Verfasser, dass er bei Ausführung seiner Versuche schon, um einem derartigen Einwand zu begegnen, zur Controlle auch Oel in das Dilatometer habe eintreten lassen und dieselben Resultate erhalten habe, wie mit Quecksilber.

Ferner bemerkt Verfasser, dass die von Hrn. Schiff, ebenso von den Herren Thorpe und Rücker gemachte Behauptung, die kritische Temperatur könne aus den Capillaritätsercheinungen abgeleitet werden, weil bei dieser Temperatur die Capillaritätsconstante  $\alpha$  gleich Null werde, nicht richtig sei. Schon aus den Versuchen von Wolf und Clarke folgt, dass bei steigender Temperatur bei Wasser, Aether, schwefliger Säure, der Meniscus erst concav, dann eben, dann convex ist, ohne dass bei den Temperaturen, wo er eben ist, d. h. wo  $\alpha = 0$  wird, diese Flüssigkeiten vollkommen in den gasförmigen Zustand übergehen. Aus den Capillaritätsercheinungen könne nicht auf die kritische Temperatur geschlossen werden, weil diese letztere eintritt, wenn von den oberhalb und unterhalb der ursprünglichen freien Oberfläche gelegenen Theilchen gleiche Kräfte auf die Oberfläche ausgeübt werden, während  $\alpha$  die Arbeit misst, welche erforderlich ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit, um die Einheit zu vergrössern. Daher könne aus Capillaritätsercheinungen nicht auf die kritische Temperatur geschlossen werden.

Pinner.

**Die Molekularvolumen von Salzlösungen** von W. W. J. Nicol (*Phil. Mag.* [5] 18, 179—193). Das früher (*diese Berichte* XVII, 492) ausgesprochene Gesetz, dass die Molekularvolumen der Alkalimetalle und gewisser Säureradikale constant sind, wie auch immer sie sich zu einem Salz vereint haben, dehnt Verfasser auf alle Elemente und Gruppen von Elementen aus. Er findet dabei, dass durch das Krystallisationswasser das Molekularvolumen eines Salzes in Lösung nicht beeinflusst wird, und weist diese Thatsache ferner mit Hilfe eines (durch Zeichnungen erläuterten) Apparates nach, welcher die beim Zusammenmischen von Lösungen eintretende Volumenänderung zu messen gestattet. Das Constitutionswasser unterscheidet sich dagegen wie an den Sulfaten der Magnesiagruppe nachgewiesen wird, von dem Lösungswasser und zwar nimmt es ein grösseres Volumen als letzteres ein.

Gabriel.

**Einiges über die Arbeit von T. Stacewicz** (*diese Berichte* XVII, Ref. 95, 159, 199); von A. Cramer-Dolmatow (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1884, 429—437, 444—450, 475—476). Verfasser unterwirft die genannte Arbeit einer sehr abfälligen Kritik, auf welche Stacewicz (*ibid.* 1884, 493—501) erwidert.

Gabriel.

**Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs und das kritische Volumen von Flüssigkeiten** von James Dewar (*Phil. Mag.* [5] 18, 210—216). Verfasser beschreibt und erläutert durch eine Zeichnung einen zur Condensation des Sauerstoffs dienenden Vorlesungsapparat, welcher ferner dazu benutzt werden kann, die Dichte von Gasen im flüssigen Zustande zu bestimmen. Die zur Condensation nöthige Abkühlung wird durch flüssiges Kohlendioxyd oder besser Stickoxydul bewirkt, welche bei Verdunstung unter 25 mm Druck eine Kälte von  $-115^{\circ}$  resp.  $-125^{\circ}$  ergeben. Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs nahe beim kritischen Punkt beträgt etwa 0.65. — Verfasser stellt in einer Tabelle eine Anzahl von Körpern nebst den dazu gehörigen kritischen Drucken (P) und Temperaturen (T), sowie die Werthe für  $(T + 273) : P$  zusammen, aus welcher wir nur folgende hervorheben:

	T	D	$(T + 273) : P$
Sauerstoff . . .	$-113^{\circ}$	50	3.2
Wasser . . .	$370^{\circ}$	195.5	3.3
Ammoniak . . .	$130^{\circ}$	115	3.5
Grubengas . . .	$-99.5^{\circ}$	50	3.5
Salzsäure . . .	$52.3^{\circ}$	86	3.7.

Diese Substanzen (besonders die 4 Typen) zeigen bei ihren kritischen Temperaturen annähernd gleiches Volumen, complexere Stoffe grössere Volume, welche aber in einfachem Verhältniss zu demjenigen

der Typen stehen. Nimmt man die Werthe der letzten Columne als proportional dem Molekularvolumen an, so lässt sich — die Dichte einer als Norm genommenen Substanz als bekannt vorausgesetzt — die Dichte einer Substanz bei ihrer kritischen Temperatur berechnen und zwar nach Formel  $\frac{S_1}{S} = \frac{VW_1}{WV_1}$ , wo S und S<sub>1</sub> die specifischen Gewichte zweier Substanzen, W und W<sub>1</sub> ihre Molekulargewichte und V und V<sub>1</sub> ihre Molekularvolumen bedeuten.

Gabriel.

**Notiz über das elektrische Leitungsvermögen der Säuren** von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* **30**, 93—95). Verfasser ist unabhängig von Svante Arrhenius (vergl. die *diese Berichte* XVII, 50 erwähnten Abhandlungen) zu demselben Resultat gelangt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren proportional sind, sodass sich die Bestimmung des Leitungsvermögens den allgemeinen Methoden der Affinitätsbestimmung (Ostwald, *diese Berichte* XVI, 377 und XVII, Ref. 37) gleichwerthig anreihet.

Schotten.

**Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte niedrig siedender Körper** von Nik. von Klobukow (*Ann. Phys. Chem.* (2), XXII, 465—492). Nach dem Verfahren des Verfassers wird das Volumen, welches eine gewogene Menge des zu untersuchenden Körpers in Dampfform einnimmt, gemessen durch die Quantität Quecksilbers, welche durch den Dampf verdrängt wird. Zum Verständniß des Verfahrens und des mit dem Namen »Dampfdichtedilatometer« bezeichneten Apparates muss auf die Zeichnungen des Originals verwiesen werden. Die Bestimmung ist mit ganz geringen Mengen Substanz ausführbar und giebt sehr genaue Resultate.

Schertel.

**Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper** von Nik. von Klobukow (*Ann. Phys. Chem.* (2), 493—509). Zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Substanzen bedient sich der Verfasser des Dampfdichtearäometers. Dasselbe besteht aus einem wie ein Aräometer gestalteten, jedoch unten offenen Glasgefäße, an welches oben ein kugelförmiger Schwimmer mit Stiel angeblasen ist. Das Aräometergefäß wird mit Quecksilber oder mit dem Wood'schen Metall gefüllt und in das gleiche Metall bis zu einer bestimmten Marke getaucht. Man bringt eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Gefäß, erhitzt auf die erforderliche Temperatur und bestimmt nun die Menge des aus dem Gefäße durch den Dampf verdrängten flüssigen Metalles dadurch, dass man den durch den Dampf bewirkten Auftrieb durch Gewichte ausgleicht, welche auf eine mit dem Aräometer verbundene

Wagschale aufgelegt werden, so dass der Apparat wieder bis zur Marke in die Sperrflüssigkeit taucht. Wegen aller Einzelheiten des Apparates und Verfahrens muss auf das Original verwiesen werden.

Schertel.

**Neue Formen von Laboratoriumsapparaten** von Edward Hart (*Amer. Chem. Journ.* VI, 178—180). 1. Apparat für fraktionirte Destillation. An einer Liebig'schen dreischenkigen Aufsatzröhre wird der zum Abflusse dienende etwa 2 Fuss lange Schenkel im Zickzack nach aufwärts gebogen und mit dem Kühlapparate verbunden und dient als Dephlegmator. — 2) Ventil zum Abschlusse von Luft. An Stelle des Bunsen'schen Kautschukventiles oder des von Mohr angegebenen wendet der Verfasser bei Auflösung von Eisendraht zur Titrestellung der Permanganatlösung eine oben zugeschmolzene, durch den Kork gehende Glasröhre an, in welcher seitlich ein Loch angebracht ist. Sowie aus der Flasche Luft und andere Gase durch den Dampf der siedenden Flüssigkeit ausgetrieben sind, wird die Röhre tiefer in den Kork gedrückt, so dass die Oeffnung verschlossen ist. — 3. Retorte für Destillation kleiner Mengen. Als Retorte dient eine rechtwinklig gebogene Probirröhre, während eine andere über die Mündung derselben geschobene die Vorlage bildet.

Schertel.

**Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen** von Rich. Brix (*Ann.* 225, 146). Verfasser hat den Einfluss studirt, welchen die Natur der in den anorganischen Halogenverbindungen enthaltenen Elemente auf die Fähigkeit, sich mit den Halogenverbindungen der Alkohole und alkoholartigen Körper umzusetzen, ausübt. Von organischen Verbindungen wurden benutzt Aethyljodid, Isobutylchlorid, Benzylchlorid und Chloressigäther. Chlorcalcium und Jodäthyl mit einander am Rückflusskühler gekocht, wirken gar nicht auf einander, ebenso wenig Chlorbaryum und Jodäthyl, bei 140° findet eine geringe Umsetzung statt. Jodbaryum und Isobutylchlorid wirken nicht auf einander, dagegen setzt sich Jodbaryum mit Chloressigäther bei Wasserbadtemperatur vollständig, mit Benzylehlorid bei gewöhnlicher Temperatur theilweise um. Kupferchlorid reagirt mit Jodäthyl am Rückflusskühler gar nicht, bei 150—160° setzen sich beide vollständig um. Jodzink setzt sich mit Chloressigäther bei 100° in 1 Stunde fast vollständig, mit Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur theilweise (bei 45° trat unter heftigem Aufschäumen Zersetzung ein), mit Isobutylchlorid am Rückflusskühler gar nicht um. Chlorcadmium setzt sich mit Jodäthyl bei 130—140° theilweise um, Bromcadmium setzt sich mit Chloressigäther am Rückflusskühler theilweise, mit Isobutylchlorid bei 100° theilweise, mit Jodäthyl am Rückflusskühler spuren-

weise um. Jodcadmium setzt sich mit Chloressigäther bei 100<sup>o</sup>, ebenso mit Benzylchlorid bei 100<sup>o</sup> theilweise, mit Isobutylchlorid am Rückflusskühler nicht um. Thalliumchlorür reagirt auch bei 160<sup>o</sup> nicht auf Jodäthyl, Thalliumjodür auf Chloressigäther bei 160<sup>o</sup> theilweise. Chlorblei setzt sich mit Jodäthyl bei 160<sup>o</sup> nahezu vollständig um, Jodblei setzt sich erst bei 160<sup>o</sup> mit Benzylchlorid theilweise um. Arsenbromid setzt sich mit Benzylchlorid und mit Chloressigäther bei 140<sup>o</sup> vollständig um, ebenso Antimonbromür mit Chloressigäther und mit Jodäthyl, während Bromwismuth mit Jodäthyl erst bei 160<sup>o</sup> sich theilweise umsetzt. Beim Erhitzen von Bromwismuth mit Chloressigäther auf 140<sup>o</sup> im geschlossenen Rohr traten secundäre Zersetzungsproducte auf.

Pinner.

**Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen** von Benjamin Köhnlein (*Ann.* 225, 171). Verfasser hat die im vorhergehenden Referat erwähnten Versuche von Brix weiter ausgeführt, namentlich hat er die anorganische Halogenverbindung auf die organische ohne jeden Zusatz von Alkohol, der die Reaktionen häufig zu modificiren geeignet ist, ausgeführt. Ferner wurde die Temperatur, im Allgemeinen 140—150<sup>o</sup>, sorgfältig innegehalten. Die Stoffe wurden in äquivalenten Mengen auf einander einwirken gelassen. Die erhaltenen Resultate werden in folgender Weise zusammengestellt. Chlormagnesium wirkt auf Propyljodid nicht ein, Jodcalcium setzt sich mit Propylchlorid völlig um, Chlorstrontium und Jodpropyl wirken nicht aufeinander, Jodstrontium und Propylchlorid setzen sich fast vollständig um, Chlorbaryum und Propyljodid wirken nicht auf einander ein, ebenso wenig Chlorphosphor (PCl<sub>3</sub>) und Aethyljodid, Jodphosphor und Chloressigäther (im letzteren Falle trat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr totale Zersetzung ein), ferner Jodphosphor und Isobutylchlorid (bei 170<sup>o</sup> bildet sich Butylen und Halogenwasserstoffsäure), endlich Jodphosphor und Propylchlorid, wobei ebenfalls Propylen u. s. w. entsteht. Titanchlorid zersetzt Propylchlorid und liefert gasförmige Producte, ebenso Manganchlorür und Propyljodid, während Manganjodür und Propylchlorid sich umsetzen. Eisenchlorid und Propyljodid und umgekehrt Eisenjodür und Phosphorchlorid setzen sich ein wenig um. Cobaltchlorür und Propyljodid setzen sich wenig um, Cobaltjodür und Propylenchlorid vollständig, Nickelchlorid und Propyljodid, ebenso Nickeljodür und Propylchlorid setzen sich ein wenig um, Kupferchlorür ebenso Chlorzink setzen sich mit Propyljodid vollständig um, Arsenchlorür setzt sich mit Aethyljodid schon beim Kochen im offenen Gefäss völlig um, Arsenbromür und Isobutylchlorid wirken nicht, Arsenbromür und Chloressigäther nur wenig auf einander, dagegen setzt sich AsBr<sub>3</sub> mit Aethyljodid und mit Propyljodid völlig

um. Jodarsen und Isobutylchlorid, ebenso Chlorbuttersäureäther wirken nicht auf einander, Chloreadmium, Zinnchlorür und Zinnchlorid setzen sich mit Propyljodid um, nicht aber Zinnjodür und Propylehlorid; Antimonchlorür und Antimonbromür setzen sich mit Aethyljodid um, nicht aber Antimonbromür mit Chloressigäther oder Antimonjodür mit Isobutylchlorid, wobei secundäre Reactionen eintreten; Thalliumchlorür und Chlorblei setzen sich mit Propyl- und Aethyljodid theilweise um, ebenso Jodblei mit Isobutylchlorid. Diese Resultate fasst Hr. Köhnelein in die Sätze zusammen:

Chlor wird vor Brom und Jod, Brom vor Jod bevorzugt von: K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co;

schwankend verhalten sich Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni,

während Jod von Chlor und Brom, Brom vor Chlor bevorzugt wird von Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb.

Indifferent verhalten sich P und Ti.

Die schwer reducibaren, leichten Metalle also bevorzugen durchweg das Chlor, die leicht reducibaren Schwermetalle meist das Jod.

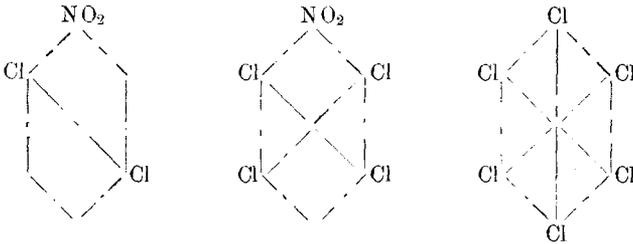
Pinner.

**Ueber anorganische Chloride als Chlorüberträger** von Alfred G. Page (*Ann.* 225, 196). Verfasser hat untersucht, ob das Molybdänpentachlorid, welches, wie Aronheim gezeigt hat, bei der Chlorirung der aromatischen Stoffe als Chlorüberträger dient, diese Rolle auch bei Fettkörpern zu spielen vermag. Zugleich hat er einige andere Chloride auf ihre Fähigkeit, die Chlorirung organischer Körper zu erleichtern, studirt, indem er Chlorgas in zwei mit gleichen Mengen der zu chlorirenden Substanz beschickte Kolben, deren einer als Zusatz den zu prüfenden Chlorüberträger enthielt, leitete. Auf Acetylchlorid wirkt Chlor weder für sich, noch bei Gegenwart von Molybdänchlorid ein, Butyrylchlorid wird, wie es scheint, leichter chlorirt, wenn kein  $\text{MoCl}_5$  zugegen ist, ebenso Aethylenchlorid, so dass also das Molybdänchlorid auf Fettkörper nicht als Chlorüberträger einwirkt. — Molybdäntrichlorid wirkt an und für sich nicht Chlor übertragend, erst bei  $70-80^\circ$ , wobei es sich in Pentachlorid umwandelt, beginnt die Wirkung des Letzteren, gleichwohl ist es bequemer, das luftbeständige Trichlorid als Chlorüberträger anzuwenden, als das nur in geschlossenen Röhren aufzubewahrende Pentachlorid.

Von anderen Chloriden erwiesen sich als wirksame Chlorüberträger noch Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorür und -chlorid, während die Chloride des Kupfers, Zinns, Titans, Bleies, Phosphors, Arsens, Wismuths, Chroms, Schwefels, Mangans, Kobalts, Nickels unwirksam sind. Verfasser hat hauptsächlich Nitrobenzol, welches von Chlor allein nicht angegriffen wird, als Versuchsflüssigkeit benutzt. Mit der Menge des zugesetzten Chlorüberträgers nimmt, wenn auch nicht in directem Verhältniss, die Leichtigkeit der Chlorirung zu.

Den Chemismus der Chlorübertragung glaubt Verfasser darin zu finden, dass sich zunächst eine Molekularverbindung des Chlorüberträgers mit der zu chlorirenden Substanz bildet, welche durch die Einwirkung des Chlors zersetzt wird, z. B.  $C_6H_5CH_3 + Fe_2Cl_6 = C_6H_5(Fe_2Cl_6)CH_3$ ;  $C_6H_5(Fe_2Cl_6)$ ,  $CH_3 + Cl_2 = C_6H_4ClCH_3 + Fe_2Cl_6 + HCl$ .

Aus Nitrobenzol erhielt Verfasser bei der Chlorirung unter Zusatz von Eisenchlorid zuerst das Dichlornitrobenzol (Cl:Cl:NO<sub>2</sub> = 1:4:3) bei der Chlorirung bei 100° das Tetrachlornitrobenzol (1, 2, 3, 5, 6; NO<sub>2</sub> = 1) bei der Chlorirung in noch höherer Temperatur Hexachlorbenzol, so dass die Chlorirung in folgender Weise verläuft:



Bei der Chlorirung des gewöhnlichen Alkohols unter Zusatz von Eisenchlorid entsteht nicht Chloralalkoholat, sondern direct Chloral neben wenig Chloralhydrat.

Pinner.

Ueber die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Tellur erhaltenen Produkte von D. Klein und J. Morel (*Compt. rend.* 99, 540). Vor kurzem hat Hr. Klein angegeben, dass bei der Oxydation des Tellurs mittelst Salpetersäure ein basisches Nitrat der tellurigen Säure  $4TeO_2 \cdot N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$  entstehe, während man früher lediglich Tellurigsäureanhydrid als Oxydationsproduct angenommen hat. Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben die Verfasser die Oxydation des Tellurs unter den verschiedensten Bedingungen studirt und gefunden, dass durch Reduction mit schwefliger Säure erhaltenes feinpulveriges Tellur durch Salpetersäure bei um so niedrigerer Temperatur angegriffen wird, je concentrirter die Säure ist, dass z. B. dieser Angriff schon bei  $-11^{\circ}$  erfolgt, wenn die Säure die Dichte 1.25 besitzt. Bei niederer Temperatur ist die Auflösung nicht vollständig, es hinterbleibt eine käsige graue Masse, welche allmählich weiss wird und dann mikroskopische, verfilzte Nadeln bildet, die neben telluriger Säure Salpetersäure erhalten. Die Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag fallen, der aus Tellurigsäurehydrat oder Anhydrid besteht, während ein Theil der Masse in Lösung bleibt. Das Tellurigsäurehydrat entsteht nur bei Temperaturen unter  $8^{\circ}$ , ist eine weisse käsige Masse und verwandelt sich über Nacht in krystallinisches Tellurigsäureanhydrid (Quadratocäeder). Bei  $20^{\circ}$  scheidet

sich bei der Verdünnung nur Anhydrid ab. Die Lösung liefert dann beim Verdampfen das oben erwähnte basische Nitrat. Oberhalb  $30^{\circ}$  setzt sich bei der Oxydation des Tellurs durch Salpetersäure von 1.2 Dichtigkeit, etwa die Hälfte als Anhydrid ab, während die andere Hälfte als Nitrat in Lösung bleibt. Kocht man Tellurigsäureanhydrid mit Salpetersäure von 1.35 spezifisches Gewicht, so löst es sich auf, indem es sich in Nitrat umwandelt. Schliesslich bemerken die Verfasser, dass die Angabe früherer Autoren, das Tellurigsäureanhydrid sei leicht löslich in Wasser, falsch ist, das Anhydrid ist nahezu unlöslich, es braucht 150000 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Pinner.

**Untersuchungen über die Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs** von A. Geuther (*Ann.* 225, 265). In seiner früheren Abhandlung über denselben Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XVI, 1370) hat Verfasser angegeben, dass nach Versuchen des Hrn. Bachmann bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Aldehydäthylchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl}\text{OC}_2\text{H}_5$  Aethylmethylacetat (Sdp.  $80-90^{\circ}$ ) entstehe. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass dieses Product nichts weiter sei als ein Gemenge von Dimethylacetat und Diäthylacetat. Aber ebenso wurde gefunden, dass die nach der Methode von Wurtz durch Destillation eines Gemisches von Methyl- und Aethylalkohol mit Braunstein erhaltene bei  $80-85^{\circ}$  siedende Partie, welche von Wurtz als Methyläthylacetal angesprochen worden ist, sich durch fortgesetzte Fractionirung zerlegen lasse in Dimethyl- und in Diäthylacetat. Da auf diesen Wegen gemischten Acetate nicht darstellbar waren, um die Frage zu entscheiden, ob die beiden »Kohlenoxydaffinitäten« des Kohlenstoffs gleich oder ungleich seien, d. h. ob Methyläthylacetal identisch ist mit Aethylmethylacetal u. s. w. oder nicht, hat Verfasser von Hrn. Rübenkamp gemischte Säureäther des Aldehyds darstellen lassen, indem die Verbindungen der Säurechloride mit Aldehyd, wie  $\text{CH}_3\text{CHCl}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$  mit den Silbersalzen anderer Säuren erwärmt wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die Säureradicale eingeführt werden, dass also beispielsweise das aus Aethylidenchloracetat  $\text{CH}_3\text{CHCl}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$  und propionsaurem Silber erhaltene Aethylidenpropionatacetat identisch ist mit dem aus Aethylidenchlorpropionat  $\text{CH}_3\text{CHCl}\text{OC}_3\text{H}_5\text{O}$  und essigsäurem Silber gewonnenen Aethylidenacetatpropionat u. s. w. Die beiden »Kohlenoxydaffinitäten« des Kohlenstoffs sind also unter sich gleich.

Pinner.

**Ueber einige basische Salze** von J. Habermann (*Monatsh. f. Chem.* 5, 432). Verfasser hat seine Untersuchung über basische Salze (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 5) fortgesetzt. Die Darstellung der Salze geschah in der Weise, dass zur kochenden Lösung des neutralen Salzes sehr verdünntes, kochendes Ammoniak so lange hinzu-

gefügt wurde, als noch ein Niederschlag entstand. So wurden bereitet: basisches Kupfersulfat,  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ein bläulich grünes, kaum krystallinisches Pulver, das erst in Dunkelrothgluth völlig wasserfrei und schwarz wird; basisches Kupfernitrat,  $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hellbraunes, kaum krystallinisches, beim Kochen mit Wasser sich schwärzendes Pulver; basisches Kupferchlorid,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bläulich grünes Pulver; basisches Nickelsulfat,  $7\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ , gelblich grünes Pulver, das bei  $100^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$  verliert, den Rest erst bei weit höherer Temperatur; basisches Nickelnitrat,  $8\text{NiO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , weissgrünes Pulver; basisches Cobaltsulfat,  $5\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , blauer, flockiger Niederschlag; basisches Cobaltnitrat,  $4\text{CoO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , blauer Niederschlag, der an der Luft Sauerstoff absorhirt; basisches Cobaltchlorid,  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CoO} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , pfirsichblüthfarbener Niederschlag; basisches Zinksulfat,  $4\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , weisses, krystallinisches Pulver, das bei  $100^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$  verliert; basisches Zinknitrat,  $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und basisches Zinkchlorid,  $2\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , weisse, krystallinische Niederschläge; basisches Cadmiumsulfat,  $2\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , basisches Cadmiumnitrat,  $12\text{CdO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  und basisches Cadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , weisse Niederschläge.

Pinner.

Ueber die seltenen Erden von Carl Auer v. Welsbach (*Monatsh. f. Chem.* 5, 508). Verfasser bespricht in dieser Fortsetzung seiner ausführlichen Untersuchungen über obigen Gegenstand (vergl. diese Berichte XVII, Ref. 105) die Manipulationen der Verarbeitung der Cerite in grossem Maassstabe nach den von ihm früher ausgearbeiteten Methoden.

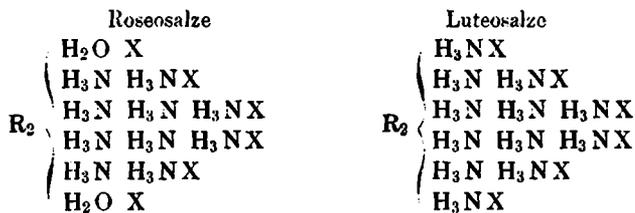
Pinner.

Zur Nachahmung der Patina von Ed. Donath (*Dingl. Journ.* 223, 376—380). Verfasser schlägt vor, bröclichere Gegenstände zuerst mit verdünnten Lösungen von Ammoniumcarbonat wiederholt zu behandeln, bis sich ein genügend starker, gleichmässiger Ueberzug von basischem Kupfercarbonat gebildet hat und sodann wiederholt mit einer Oelsäure-Essigsäuremischung, welche Kupferoleat gelöst enthält, abzureiben oder zu bepinseln.

Gabriel.

Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen von S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* (2) 29, 409—422). Die eingehende Untersuchung der Luteochromsalze und der Luteokobaltsalze zeigte nicht nur die vollständige Analogie dieser beiden Reihen unter sich, sondern auch eine merkwürdige Uebereinstimmung derselben mit den Roseosalzen. Die Luteo- und Roseosalze entsprechen einander vollständig, nur dass die ersteren  $2\text{NH}_3$  enthalten, wo die letzteren

$2\text{OH}_2$  haben. Nur drei der vielen untersuchten Luteosalze kommen in dem Wassergehalte den entsprechenden Roseosalzen gleich. Die erwähnte Uebereinstimmung erstreckt sich auf Bildungsweise und Metamorphosen, ja auch auf Krystallgestalt, Löslichkeit und Glanz. Die Luteosalze werden wesentlich nach den gleichen Methoden gewonnen wie die Roseosalze. Blomstrand's Verfahren, nach welchem eine kochende, ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat und Ammoniumsulfat mit 1 Atom Jod für jedes Atom Kobalt versetzt wird, liefert beide Salze in äquivalenten Mengen. Die Oxydation einer stark salmiakhaltigen Lösung von Chromchlorürammoniak bei Luftabschluss auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers liefert Roseochromchlorid, und bei nur wenig erniedrigter Temperatur Luteochromchlorid. Roseosalze entstehen aus den Purpureosalzen durch Behandeln mit Alkalien (Silberoxyd und Wasser, Natron oder verdünntem Ammoniak). Lässt man auf das Purpureochlorid in geschlossenem Gefässe concentrirtes Ammoniak einwirken, so entsteht das Luteochlorid in theoretischer Menge. — Die Roseohaloïdsalze gehen beim Erwärmen mit den Haloïdsäuren in die Purpureosalze über; ebenso die Luteochromsalze, nicht aber Luteokobaltsalze. — Luteosalzen wie den Roseosalzen ist die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen eigenthümlich. Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat, Wasserstoffplatinchlorid in Verbindung mit Magnesiumsulfat sind die für Roseosalze meist charakteristischen Reagentien; dieselben liefern mit den löslichen Luteosalzen Niederschläge von genau gleicher krystallographischer Erscheinung, wie mit Roseosalzen. Luteohaloïdsalze und Roseohaloïdsalze scheiden mit Silbersalzen alles Haloïd als Haloïdsilber aus und ebenso werden viele Luteosalze und Roseosalze durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt im Gegensatze zu den Purpureosalzen. Die Sulfate beider Verbindungen sind geneigt, Doppelsalze zu bilden, in welchen  $1\text{SO}_4$  durch  $2\text{NO}_3$ ,  $2\text{Cl}$  u. s. w. ersetzt sind. Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen Luteo- und Roseosalzen zeigt sich nur darin, dass die letzteren durch Ammoniak unter Bildung von basischen Salzen, welche  $2(\text{OH}_2)$  enthalten, gelöst werden. Da die Metallammoniake stärkere Basen sind als Ammoniak, so folgt daraus, dass die Roseosalze bezüglich zweier Valenzen nicht Metallammoniaksalze sein können (siehe *diese Berichte* XV, 2217 ff.), während die Luteosalze, welche durch Ammoniak keine Zersetzung erfahren, sich wie reine Metallammoniake verhalten. Da nun Roseosalze und Luteosalze ganz analog constituirt sein müssen, mit dem alleinigen Unterschiede, dass die ersteren  $2\text{OH}_2$  enthalten, wo die letzteren  $2\text{NH}_3$  haben, so giebt der Verfasser folgende Symbole als relativ richtigen Ausdruck für die Constitution der beiden Salzreihen:



Somit wird  $H_2O$  in den Roseosalzen dieselbe Funktion zugewiesen, wie  $H_3N$  in den Luteosalzen. Für die Annahme des tetravalenten Sauerstoffes wird Blomstrand's Beobachtung citirt, dass  $S(C_2H_5)_2$  statt  $H_3N$  in die Platinbasen einzutreten vermöge und auf noch andere zum Theil thermochemische Erscheinungen verwiesen. Dass die  $2OH_2$  in den Roseosalzen nicht als Wasser vorhanden sein können, wird dadurch dargethan, dass viele Roseosalze durch längeres Liegen unter Verlust von 2 Molekülen Wasser in Purpureosalze übergehen, aber die Roseo- und Purpureosalze ganz verschiedene Salzreihen von durchaus differenten Eigenschaften bilden. Die Xanthosalze erscheinen nun als Purpureosalze, da ihnen die zur Constitution der Roseosalze nöthigen  $2OH_2$  fehlen; sie sind keine Nitroverbindungen, sondern Nitropurpureosalze. Denn das Xanthochromchlorid ist unzersetzt löslich in Schwefelammon, wird aber bei schwachem Erwärmen mit Harnstoffnitrat unter Stickstoffentwicklung glatt in Roseosalz übergeführt.

Schertel.

**Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen** von S. M. Jörgensen. VII. Ueber die Luteochromsalze. *J. pr. Chem.* [2], 30, 1—32. (Siehe diese Berichte XII, 1727, 2019; XIV, 251, 253, 2229; XV, 1561.) Das nach Christensen's Vorschrift (diese Berichte XIV, 253) dargestellte Chromchlorür wird durch Wasserstoffdruck in ein Gemisch von 700 g Salmiak und 750 cem Ammoniakflüssigkeit von 0.91 spec. Gewicht übergetrieben, die mit dem Gemisch fast ganz gefüllte Flasche mit einem Stopfen mit unter Wasser mündender Gasableitungsröhre verschlossen und in ein geräumiges Gefäß ganz unter kaltes Wasser gestellt. Die Oxydation unter Wasserzersetzung ist nach 18—24 Stunden vollendet und auf dem ungelösten Salmiak sieht man reichliche Mengen gelber Krystalle des Luteochromchlorides abgelagert; ein anderer Theil ist in der rothen Lösung. Aus dieser wird das Luteochromchlorid durch Zumischen eines gleichen Volumen Weingeist von 95 pCt. Tr. ausgeschieden. Man giesst nach einigen Stunden die Flüssigkeit von den Krystallen ab, bringt diese auf ein Filter, wäscht sie mit Weingeist und trocknet vollständig an der Luft, löst hierauf in lauwarmem Wasser und filtrirt die Lösung

in gut gekühlte rohe Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.39. Man erhält lange gelbe Nadeln des Nitrates, welche durch Salpetersäure chlorfrei, durch Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet werden. — Aus dem luteochloridhaltigen Salmiak werden die Krystalle durch wiederholte Behandlung mit je 150 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, wobei die ersten Auszüge tief roth, die letzten gelb erscheinen. Aus diesen Auszügen wird das Nitrat durch Versetzen mit dem gleichen Volum roher Salpetersäure gefällt und wie oben gereinigt. Hat man das oxydirte Gemisch, in welchem das Luteochlorid sich bildete, eine Woche und länger stehen gelassen, so findet man dem Salmiak ein neues Chromammoniakchlorid in carmoisinrothen Krystallen beigemischt. Das Luteochlorid lässt sich auch aus der hier abgegossenen Mutterlauge vom Chlorpurpureochlorid, sowie nach der Methode, welche Blomstrand zur Darstellung der Luteokobaltsalze angegeben hat, gewinnen. — Luteochromnitrat,  $(\text{Cr}_2 \cdot 12\text{NH}_3) \cdot 6\text{NO}_3$ , bildet lange, schmale, schief abgeschnittene oder durch ein Doma begrenzte Prismen, wenn es aus halbverdünnter Lösung durch concentrirte Salpetersäure gefällt wird. Wird das Nitrat aus concentrirter Lösung mit verdünnter Salpetersäure niedergeschlagen, so erhält man es in orangegelben, glänzenden, quadratischen Tafeln; durch umkrystallisiren aus siedendem salpetersaurem Wasser in kleinen quadratischen Pyramiden mit basischer Endfläche. Das Salz ist wasserfrei, löst sich in 35—40 Theilen kalten Wassers und kann in mit Salpetersäure schwach angesäuertem ohne Zersetzung gekocht werden. Durch doppelte Zersetzung wurden folgende Luteochromsalze dargestellt: Luteochromnitratsulfat,  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \frac{2\text{NO}_3}{2\text{SO}_4}$ , aus der hart gesättigten Nitratlösung durch 2 Volume verdünnter Schwefelsäure oder durch Ammoniumsulfat und Ammoniak in gelben, glänzenden, mikroskopischen Quadratoktaedern gefällt. Luteochromnitratplatinchlorid,  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \frac{2\text{NO}_3}{2\text{PtCl}_6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim Mischen verdünnter Lösungen Luteonitrat und Wasserstoffplatinchlorid als orangegelber krystallischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope in eigenthümlich verwachsenen Aggregaten erscheint. — Luteochromchlorid,  $(\text{Cr}_2 \cdot 12\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lässt sich aus dem Nitrate durch Salzsäure und Weingeist nur schwierig erhalten. Vortheilhafter geschieht die Darstellung durch Zersetzung des in Wasser fein vertheilten Quecksilberchloriddoppelsalzes mittels Schwefelwasserstoff und freiwillige Verdunstung der Lösung. Anfänglich scheidet sich etwas Chloropurpureochlorid, zuletzt in grossen gelben Krystallen das Luteochlorid aus. Dasselbe wird durch concentrirte Salzsäure langsam schon in der Kälte, auf dem Wasserbade rasch auch durch halbverdünnte in das Chloropurpureochlorid übergeführt. — Luteo-

chromplatinchlorid, a)  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 3\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ , fällt in orangegelben, mikroskopischen, sechseitigen Tafeln oder Prismen, wenn Natriumplatinchlorid zur verdünnten Lösung des neutralen Luteochlorides gegeben wird. Ist die Lösung des letzteren sehr verdünnt, so erhält man gelbe, demantglänzende, quadratische oder achtseitige Blättchen, welche jedoch rasch die Formen des ersteren Niederschlages annehmen. b)  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PtCl}_6, 5\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man die aus 5 g Luteochromquecksilberchlorid durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung, etwa 200 ccm, mit 600 ccm drei- bis vierprocentiger Salzsäure und 5—6 g Wasserstoffplatinchlorid in 200 ccm Wasser versetzt. Es bildet lange orangegelbe Nadeln und muss sogleich mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet werden, damit es nicht in das Salz a) übergehe. Wird das Salz b) mit kalter, halbverdünnter Salzsäure gewaschen, bis die Waschflüssigkeit gleichmässig gelb bleibt, so wird es unter Aenderung der Krystallform zu dem dunkler orangefarbenen Salze c)  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{PtCl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Luteochromquecksilberchlorid a)  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{HgCl}_3$  wird als gelber Niederschlag von mannigfachen Krystallformen erhalten, wenn eine kalte, fast gesättigte wässrige Lösung des Luteonitrates mit dem halben Volum concentrirter Salzsäure und etwas mehr als dem halben Volum einer viertelnormalen Lösung von  $2\text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$  versetzt wird. b)  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 6\text{HgCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus Luteochromnitratlösung durch überschüssiges Natriumquecksilberchlorid erhalten, oder, wenn das Salz a) in eine siedende schwachsaure Lösung von 4 Molekülen Quecksilberchlorid (1 g in 100 g Wasser) gebracht wird. Die heiss filtrirte Lösung scheidet diamantglänzende gelbe bis chamoisfarbige, vier- oder sechseitige Nadeln ab. — Luteochrombromid  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_6$ . Die halbgesättigte Nitratlösung wird durch Einfiltriren in gutgekühlte starke Bromwasserstoffsäure vollständig als orangegelbes, glänzendes Salz gefällt, welches unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln erscheint. Das Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorid. — Luteochromplatinbromid  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 3\text{PtBr}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wird als ein prachtvoll kupferglänzender, tief zinnoberothter Niederschlag von quadratischen und achtseitigen Tafeln erhalten, wenn eine sehr verdünnte Lösung des Luteochrombromides (1:600) mit einer gleichfalls sehr verdünnten Lösung von Natriumplatinbromid (1:200) gefällt wird. Bei Anwendung weniger verdünnter Lösungen verwandelt sich der zinnoberrothe Niederschlag bei längerem Stehen theilweise in einen schwarzen körnigen, welcher der Krystallform nach dem Chlordoppelsalze mit  $6\text{H}_2\text{O}$  entspricht. — Luteochromjodid,  $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{J}_6$ . Eine kalt gesättigte Lösung des Nitrates wird mit festem Jodkalium geschüttelt und der gelbe mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschene Niederschlag in Wasser ge-

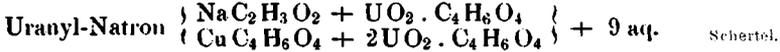
löst und in verdünnte Jodwasserstoffsäure filtrirt. Das Salz bildet glänzende rhombische Tafeln, isomorph mit dem Bromide. — Luteochromjodidsulfat,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \leftarrow \frac{\text{J}_2}{2 \text{ S O}_4}$ , wird in reinen Oktaedern gewonnen, indem man die lauwarne ammoniakalische Lösung des Luteochromchlorides mit einer Lösung gleicher Theile Jodammonium und Ammoniumsulfat versetzt. — Luteochromsulfat,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot 3 \text{ S O}_4, 5 \text{ H}_2 \text{ O}$ . Durch Zusammenreiben von reinem Luteochrombromid und frisch gefälltem Silberoxyd erhält man ein dunkelgelbes Filtrat von Luteochromhydrat, welches stark alkalische Eigenschaften hat und durch eine Mischung von Weingeist und Aether undeutlich krystallisch gefällt wird. Wird die Lösung mit Schwefelsäure etwas übersättigt und bei etwa 60° C. mit Weingeist bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Sulfat in zolllangen, gelben, glänzenden Krystallen aus. — Luteochromsulfatplatinchlorid,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \leftarrow \frac{2 \text{ S O}_4}{\text{Pt Cl}_6}$ , ist ein orangefarber, seidenglänzender Niederschlag. — Luteochromorthophosphat,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot 2 \text{ P O}_4, 8 \text{ H}_2 \text{ O}$ , fällt aus der kalt gesättigten Lösung des Nitrates beim Versetzen mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak als reichlicher gelber Niederschlag, welcher sich in Gestalt glänzend gelber langer Nadeln absetzt. Die Verbindung entspricht dem von Braun dargestellten Kobaltsalze. — Luteochromoxalat,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot 3 \text{ C}_2 \text{ O}_4, 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ , wird aus verdünnter Nitratlösung durch Ammoniumoxalat und concentrirten Ammon krystallinisch ausgeschieden. — Luteochrompyrophosphat,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot \text{P}_2 \text{ O}_7 \text{ Na}, 23 \text{ H}_2 \text{ O}$ , wird auf ähnliche Weise wie das vorher beschriebene Salz als prächtig seidenglänzender, gelber Niederschlag erhalten. — Luteochromferridcyanid,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot \text{Fe}_2 \text{ Cy}_{12}$ , mattglänzender, orangefarbener Niederschlag; Luteochromkobaltidcyanid,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot \text{Co}_2 \text{ Cy}_{12}$ , chamoisgelbe Nadeln, wenn aus ammoniakalischer Lösung, tiefgelbe, augitähnliche Prismen, wenn aus saurer Lösung gefällt; Luteochromchromidcyanid,  $(\text{Cr}_2, 12 \text{ N H}_3) \cdot \text{Cr}_2 \text{ Cy}_{12}$ , lange, orangefarbene Nadeln. — Das Luteochromnitrat giebt weiterhin mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure mit Natriumdithionat und Kaliumchromat Niederschläge.

Schertel.

**Ueber die essigsäuren Doppelsalze des Urans** von C. Rammeisberg (*Sitzungsber. Akad. d. Wissenschaft. Berlin XXXVIII*, 857). Diese Salze sind früher von Wertheim (*Journ. f. pr. Chem.* 29, 207), von Weselsky (ebenda 75, 55) und vom Verfasser selbst (*Ann. Phys. Chem.* 145, 158) untersucht worden. Die von Weselsky dargestellten Salze hat Grailich einer krystallographischen Untersuchung unterworfen. Die neueste Arbeit des Verfassers

hat folgende Ergänzungen geliefert: Essigsäures Uranyl-Ammoniak  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . Aus der Lösung gleicher Moleküle beider Acetate erhält man gelbe prismatische Anschüsse des wasserfreien Salzes. Die Krystalle verschiedener aufeinanderfolgender Anschüsse haben sich identisch erwiesen. Einem anderen von Wertheim aus syrupidicker Lösung erhaltenen Salze kommt die Formel  $(\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{aq})$  zu. Das essigsäure Uranyl-Kali  $(\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + \text{aq}$  ist isomorph mit dem gleich zusammengesetzten Silbersalze. Dieses erhielt Verfasser in gelben (Wertheim in grünlichen) Krystallen, welche bei  $265^\circ$  anfangende Zersetzung zeigten. Essigsäures Uranyl-Lithion:  $(\text{Li} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 3\text{aq}$  kleine gelbe Krystalle von nicht bestimmbarer Form. Essigsäures Uranyl-Thallium  $(\text{Tl} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 2\text{aq}$ . Essigsäures Uranyl-Strontium  $(\text{Sr} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 6\text{aq}$  gehört dem viergliederigen Systeme an. Essigsäurer Uranyl-Kalk  $(\text{Ca} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 6\text{aq}$  ist zweigliederig. Wegen der übereinstimmenden Verhältnisse der Axen und der Gleichheit der Oktaeder-Winkel betrachtet Verfasser die beiden Salze als isomorph in zwei Systemen. Essigsäure Uranyl-Beryllerde  $(\text{Be} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 2\text{aq}$ . Essigsäure Uranyl-Magnesia I  $(\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 12\text{aq}$  bildet sich bei einer Temperatur nahe  $0^\circ$  oder auch beim Verdunsten in mittleren Temperaturen in rasch verwitternden, oft sehr ansehnlichen Krystallen, welche Fluorescenz zeigen. Die von Graulich bestimmte Krystallform gehört dem von Wertheim beschriebenen Salze II  $(\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 7\text{aq}$  an, welches aus heiss gesättigter Lösung erhalten wurde. Beide Salze sind zweigliederig. Essigsäures Uranyl-Mangan I  $(\text{Mn} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 12\text{aq}$  krystallisirt zuerst aus einer Lösung, welche beide Acetate im Verhältnisse gleicher Moleküle enthält, in gelben leicht verwitternden Krystallen, welche mit dem Magnesiasalze I isomorph sind. II. Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes erhält man kleinere, gelbe, durchsichtige, luftbeständige Krystalle des zweigliederigen Systemes, welche die Zusammensetzung  $(\text{Mn} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 6\text{aq}$  besitzen. Die essigsäuren Doppelsalze des Uranyls mit Zink, Nickel, Kobalt und Eisen besitzen die Zusammensetzung des Magnesiumsalzes II und sind isomorph mit demselben. Essigsäures Uranyl-kadmium  $(\text{Cd} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 6\text{aq}$ ; gelbe Krystalle mit grüner Fluorescenz, isomorph mit dem Mangansalze II. Essigsäures Uranyl-Blei  $(\text{Pb} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 4\text{aq}$  verliert schon von  $230^\circ$  an Essigsäure. Essigsäures Uranylkupfer konnte durch Krystallisation einer Mischung der beiden Acetate weder von Weselsky noch vom Verfasser erhalten werden; fügt man derselben je-

doch essigsäures Natron zu, so dass auf 3 Atome Uran 1 Atom Kupfer und 1 Atom Natrium vorhanden sind, so erhält man smaragdgrüne durchsichtige Krystalle des sechsgliedrigen Systemes, eine Verbindung der Doppelsalze des essigsäuren Uranylkupfers mit dem essigsäuren



### Organische Chemie.

Zur Kenntniss des Dichloräthers von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 5, 491). Da der Dichloräther die Constitution  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  besitzt, hat Verfasser eine Spaltung desselben in  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  durch Erhitzen herbeizuführen versucht. In geschlossenem Rohr auf  $180^\circ$  erhitzt, verwandelt sich der Dichloräther in Chloräthyl und eine schwarze, pechartige Masse, während beim Durchleiten seines Dampfes durch eine auf  $200^\circ$  erhitzte Röhre der Dichloräther keine sichtbare Veränderung erleidet. Verfasser glaubt daher die Zersetzung des Aethers im geschlossenen Rohr einer Spur Wasser zuschreiben zu müssen. Wasser zerlegt bekanntlich den Aether sofort in Salzsäure, Alkohol und Chloraldehyd. Im geschlossenen Rohr würden aus der Salzsäure und dem Alkohol Chloräthyl entstehen und das Wasser wieder regenerirt werden, so dass eine minimale Menge desselben hinreichen würde, allmählich den gesammten Dichloräther zu zersetzen. — Ein Versuch, aus dem Dichloräther durch Kochen mit Natriumoxalat Monochloraldehyd zu gewinnen, lieferte unter Salzsäureentwicklung neben Chloraldehyd Monochloracetal. — Der Monochloraldehyd vereinigt sich mit Alkohol zu einem dickflüssigen, nicht krystallisirenden Alkoholat, dessen Zusammensetzung deshalb nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Dieses Alkoholat wird durch Salzsäuregas in Dichloräther übergeführt:  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , durch überschüssigen Alkohol in Monochloracetal, während andererseits Monochloracetal durch Salzsäuregas in Dichloräther verwandelt wird. — Versuche, durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Dichloräther den Oxyaldehyd  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$  darzustellen, führten nicht zum Ziel. Es wurde zwar ein ammoniakalische Silberlösung reducirender Körper erhalten, der aber nicht isolirt werden konnte, ausserdem entstand eine organische Säure, deren Isolirung gleichfalls nicht gelang. — Beim Eingiessen von Dichloräther in wässriges Ammoniak scheint Chloraldehyd-