

# Referate.

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber einige thermische und Volum-Aenderungen, welche die Vermischung begleiten von Fr. Guthrie (*Phil. Mag.* 18, 495). Verfasser untersucht die Aenderungen des Volums, der Temperatur und der Dampfspannung, welche durch die Vermischung einiger Flüssigkeiten hervorgebracht werden, und will durch seine Beobachtungen die Existenz von Verbindungen nach festen Verhältnissen in diesen Mischungen beweisen.

Horstmann.

Ueber eine verallgemeinerte Fassung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 99, 786). Verfasser verallgemeinert einen kürzlich von van t'Hoff ausgesprochenen, auf das chemische Gleichgewicht bezüglichen Satz derart, dass sich der Inhalt desselben nicht mehr in einem kurzen Referate zusammen fassen lässt.

Horstmann.

Schmelzpunkte unorganischer Substanzen von Th. Carnelley und L. T. O'Shea (*Chem. Soc.* 1884, I, 409). Die Schmelzpunkte der Salze und Salzlegirungen (Rodwell, *diese Berichte* XIV, 1190) wurden nach der *diese Berichte* X, 298 vom Verfasser angegebenen Methode mit folgendem Resultat bestimmt:

Kupferjodür . . . . .	628 <sup>0</sup>
Thalliumoxyd, Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	759 <sup>0</sup>
Kaliumbromat . . . . .	434 <sup>0</sup>
Natriumperchlorat . . . . .	482 <sup>0</sup>
Silberperchlorat . . . . .	486 <sup>0</sup>
Thalliumperchlorat . . . . .	501 <sup>0</sup>
Baryumperchlorat . . . . .	505 <sup>0</sup>
Ag J, PbJ <sub>2</sub> . . . . .	350 <sup>0</sup>

Ag J, Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	514 <sup>0</sup>	
2 Ag J, Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	496 <sup>0</sup>	
3 Ag J, Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	494 <sup>0</sup>	
4 Ag J, Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	493 <sup>0</sup>	
12 Ag J, Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	514 <sup>0</sup>	
Ag J, Ag <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	383 <sup>0</sup>	
Ag J, Ag Br, Ag Cl . . . . .	331 <sup>0</sup>	
Ag <sub>2</sub> J <sub>2</sub> , Ag Br, Ag Cl . . . . .	326 <sup>0</sup>	
Ag <sub>3</sub> J <sub>3</sub> , Ag Br, Ag Cl . . . . .	354 <sup>0</sup>	
Ag <sub>4</sub> J <sub>4</sub> , Ag Br, Ag Cl . . . . .	380 <sup>0</sup>	Schotten.

**Ueber die Zahlenwerthe (numerics) der Elemente** von Edmund J. Mills (*Phil. Mag.* [5] 18, 393—399). Verfasser zeigt, dass sich die Atomzahlen aller Elemente (Wasserstoff ausgenommen) geben lassen durch den Ausdruck  $y = p 15 - 15 (0.9375)^x$ , in welchem p die Nummer der Gruppe bedeutet. Beispielsweise stellen sich die Zahlen für die erste Gruppe, in welcher der Ausdruck  $y = 1 \times 15 - 15 (0.9375)^x$  gilt, wie folgt:

	x	y	y berechnet
Li . . . . .	10	7.01	7.13
Be . . . . .	14	9.09	8.92
Bo . . . . .	20	10.94	10.87
C . . . . .	25	11.97	12.01
N . . . . .	42	14.02	14.00

Gabriel.

**Die Natur der Lösung; II. Theil. Siedepunkte der Salzlösungen** von W. W. J. Nicol (*Phil. Mag.* [5] 18, 364—371). Verfasser hat Versuche angestellt über die verschiedenen Drucke, unter welchen gesättigte Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen sieden; der dazu dienende Apparat ist durch eine Zeichnung erläutert. Bezüglich der aus den vorläufig erlangten Resultaten gezogenen Schlüsse muss auf das Original verwiesen werden.

Gabriel.

**Ueber den Zusammenhang zwischen Pseudo-Lösung und wirklicher Lösung** von W. W. J. Nicol (*Chem. News* 50, 124). Sehr fein vertheilte Körper können wochen-, selbst monatelang in einer Flüssigkeit suspendirt bleiben, ohne sich abzusetzen; Verfasser bezeichnet diesen Zustand als Pseudolösung: während nämlich die wirkliche Lösung dadurch entsteht, dass die Anziehungskraft der Wassermoleküle auf ein Salzmolekül die Anziehungskraft der Salzmoleküle auf einander übertrifft, ist bei der Pseudolösung die Attraktion des Wassers auf den festen Körper zwar nicht stark genug, die Cohäsion desselben zu überwinden; wenn letztere aber durch andere Mittel aufgehoben ist, so verbleibt der Körper in Folge der Attraktion

des Wassers in Pseudolösung, welche sich vom festen Zustand nur durch den Grad der Vertheilung unterscheidet.

Gabriel.

**Ueber das Arsenotrifluorid** von H. Moissan (*Compt. rend.* 99, 874—876 (vergl. Mac Ivor, *diese Berichte* VIII, 1466). Arsenotrifluorid wird dargestellt, indem man ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Calciumfluorid und trockener, chlorfreier, arseniger Säure mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäurehydrat in einem bleiernen Gefäss erhitzt und die Destillation unterbricht, ehe sich in der Vorlage eine ölige, mit dem Arsenotrifluorid nicht mischbare Flüssigkeit demselben beimischt. Das flüssige, farblose, sehr bewegliche Fluorid raucht an der Luft, kocht bei 63<sup>o</sup> unter 752 mm Druck, hat die Dichte 2.734, löst Jod unter Purpurfärbung, giebt mit Brom eine krystallinische Verbindung, ist löslich in Benzol und liefert durch Erhitzen in Glasgefässen arsenige Säure und Fluorsilicium;  $4 \text{AsF}_3 + 3 \text{SiO}_2 = 3 \text{SiF}_4 + 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Wird das Arsenotrifluorid mit 25 Bunsen'schen Elementen elektrolysiert, während es sich in einem als negative Elektrode dienenden Platintiegel befindet, so scheidet sich auf letzteren schnell Arsen ab, und von dem als positive Elektrode benutzten Platindraht steigen Gasblasen auf; letzterer wird dabei oberflächlich angegriffen. Auf die Haut gebraucht, bewirkt Arsenfluorid tiefgehende, schmerzhaftige Geschwüre.

Gabriel.

**Chemische Wirkungen mittelst Kohlenstoffs und seiner Verbindungen** von G. Gore (*Chem. News* 50, 124—126). Verfasser führt zahlreiche Versuche auf, welche die Abscheidung des Kohlenstoffs aus seinen Verbindungen bezwecken.

Gabriel.

**Ueber einige Reaktionen des Schwefelkohlenstoffs und über seine Löslichkeit in Wasser** von G. Chancel und F. Parmentier (*Compt. rend.* 99, 892—895). Wird Schwefelkohlenstoff mit Wasser und Barytlösung unter Luftausschluss im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade einige Stunden digeriert, so zersetzt er sich glatt nach folgender Gleichung:  $\text{CS}_2 + 2 \text{Ba} \cdot (\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{Ba}(\text{SH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwesenheit von Luft wird das Baryumhydrosulfid oxydirt und zu Baryumhyposulfid und -sulfat, welche sich dem Baryumcarbonat beimischen. Aus der Menge des bei obiger Reaktion entstehenden Baryumcarbonats lässt sich mithin der Schwefelkohlenstoff berechnen; die Verfasser fanden auf diese Weise, dass in 1 L. gesättigter, wässriger Schwefelkohlenstofflösung bei 3,4<sup>o</sup> resp. 15,8<sup>o</sup>, resp. 30,1<sup>o</sup>, resp. 41<sup>o</sup> enthalten sind 2, resp. 1.81, resp. 1.53 resp. 1.05 g Schwefelkohlenstoff.

Gabriel.

**Ueber den Polymorphismus des Kieselsäurephosphats** von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 99, 789—792). Kieselsäure löst sich bis zu 5 pCt. in Phosphorsäure auf, wenn man

eine Mischung von Kieselsäurehydrat und Phosphorsäure im Platintiegel auf  $260^{\circ}$  erhitzt; noch mehr Kieselsäure wird aufgenommen, wenn Phosphorsäure mit Fluorkiesel auf  $260^{\circ}$  erhitzt wird. Die erhaltene Lösung scheidet Kieselsäurephosphat,  $P_2O_5 \cdot SiO_2$ , ab, und zwar unter  $300^{\circ}$  in hexagonalen Krystallen, gegen  $300^{\circ}$  in tridymitähnlichen Plättchen, zwischen  $700-800^{\circ}$  in regulären Octaedern, zwischen  $800-1000^{\circ}$  in klinorhombischen Prismen. Durch Wasser wird die hexagonale, aber nicht die octaëdrische und prismatische Modification angegriffen. Durch schmelzendes Silbernitrat werden alle Modificationen in Silberphosphat und Kieselsäure umgesetzt.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Bleihydroxyd und Silberoxyd auf die wässerige Lösung von Natriumpentasulfid und Natriumdithionit** von A. Geuther (*Ann.* **226**, 232—240). Verfasser beweist im Anschluss an Böttger (*diese Berichte* XVII, Ref. 308), dass die Einwirkung des Bleihydroxyds auf eine Natriumpentasulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung  $3Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 + 2H_2O = 6NaOH + 12S + 3PbS$  verläuft. Silberoxyd reagirt in analoger Weise, doch entsteht dabei eine gewisse Menge Schwefelsäure, welche, wie besondere Versuche lehrten, der Einwirkung des Silberoxyds auf den feinvertheilten Schwefel ihren Ursprung verdankt. — Silberoxyd wirkt auf Natriumdithionit nicht so, dass einfach Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern in folgenden 3 Phasen:

I.  $S_2O_3Na_2 + Ag_2O = S_2O_3Ag_2 + Na_2O$ . (Nach Zersetzung von Silberoxyd wurde nämlich die Hälfte des als Dithionit angewandten Natriums durch Titration mit verdünnter Essigsäure gefunden, die andere Hälfte geht ein, in das unlösliche Doppelsalz  $NaAgS_2O_3$ ).

II.  $S_2O_3Ag_2 = Ag_2S + SO_3$ .

III.  $SO_3 + Na_2O = Na_2SO_4$ .

Demnach sind weder Dithionite noch Polysulfide als Thiosulfate (d. h. Sulfate, in welchen Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht ist) aufzufassen.

Gabriel.

**Ueber das Hydrat des neutralen Aluminiumsulfats,  $Al_2 3SO_4 + 27H_2O$**  von P. Marguerite-Delacharlonny (*Compt. rend.* **99**, 800—801). Das Hydrat mit  $27H_2O$  bildet sich aus einer Lösung des Hydrates mit  $16H_2O$  (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 249) unterhalb  $9.5^{\circ}$  und zwar am schnellsten nach Einstreuen einiger Krystalle des wasserreicheren Hydrates; in verschlossenen Flaschen kann es ohne Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden.

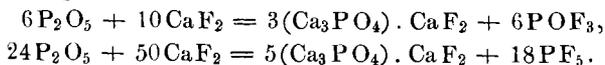
Gabriel.

**Einwirkung des Eisenoxyds auf einige Sulfate bei hoher Temperatur** von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 99, 876—877). Wird ein Gemisch von 2 Theilen Calciumsulfat und 1 Theil Eisenoxyd auf helle Rothgluth erhitzt, so entweicht zunächst Schwefelsäureanhydrid, später (offenbar in Folge einer Zersetzung des Anhydrids durch die gesteigerte Temperatur) schweflige Säure und Sauerstoff. Dem hinterbleibenden Gemisch von Kalk und Eisenoxyd kann ersteres durch Essigsäure entzogen werden. Intermediär tritt wahrscheinlich Schmelzung und Bildung von Eisensulfat ein. Bei Benutzung eines Gemisches von Fluor- und Chlorcalcium als Flussmittel wird der Zerfall der Schwefelsäure vermindert, doch werden die Tiegel zerstört. Eine Mischung von 175 Theilen Gyps, und je 100 Theilen Fluorcalcium und Eisenoxyd entwickelt schon über dem Bunsen'schen Brenner Schwefelsäure.

Bleisulfat verhält sich wie Gyps gegen Eisenoxyd; aus Magnesiumsulfat wird ohne Flussmittel schweflige Säure und Sauerstoff, nach Zusatz von Flussspath Schwefelsäure entwickelt. Gabriel.

**Ueber einige neue Wismuthverbindungen** von A. Cavazzi (*Gazz. chim.* XIV, 289—291). Verfasser beschreibt die Darstellung einiger neuer Wismuthsalze wie neutrales und basisches citronensaures Wismuth,  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  und  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 4\text{BiO}_3\text{H}_3$ , Ammoniakdoppelsalze der Formel  $\text{BiO}(\text{NH}_4)\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  und  $\text{BiO} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ ; endlich basisch phosphorsaures und arsensaures Wismuth:  $2\text{BiPO}_4 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $2\text{BiAsO}_4 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dennstedt.

**Ueber Fluorapatite** von A. Ditte (*Compt. rend.* 99, 792—794.) Man erhält chlorfreien Apatit von der Formel  $3(\text{Ca}_3\text{PO}_4) \cdot \text{CaF}_2$  in schönen Nadeln, wenn man im Platintiegel entweder Calciumphosphat mit der etwa dreifachen Menge Fluorkalium und einem grossen Ueberschuss von Chlorkalium (mindestens 60 Theile) 5—6 Stunden auf Rothgluth oder ein Gemisch von Fluorcalcium, Phosphorsäure und viel Chlorkalium einige Stunden erhitzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt. Letzterenfalls verläuft die Reaktion nach einer der Gleichungen:



Statt der Phosphorsäure kann zweckmässig Ammoniumphosphat (aber nicht im Ueberschuss) verwendet werden. Analog dem Calciumfluorphosphat lassen sich in Krystallen darstellen: Strontium-, Baryum- und Eisenfluorphosphat. Gabriel.