

Für die Drucke über 760 bis 780 mm dürfen ohne weiteres die entsprechenden zwischen 740 und 760 oben gegebenen Werthe abgezogen werden, da die Differenz höchstens 0.01° beträgt.

Aus der oben angeführten Tabelle berechnet sich die Verschiebung des Kochpunktes demnach zwischen

720—730 mm	= + 0.038 ^o	für jeden mm
730—740 »	= + 0.037 ^o	» » »
740—750 »	= + 0.037 ^o	» » »
750—760 »	= + 0.037 ^o	» » »
760—770 »	= - 0.036 ^o	» » »
770—780 »	= - 0.036 ^o	» » »

Dem entspräche etwa für:

$$0.1^{\circ} \text{ C.} = 2.69 \text{ mm.}$$

Diese Zahl stimmt, wie man sieht, vorzüglich mit der schon vor 30 Jahren von Hrn. H. Kopp ¹⁾ angegebenen

$$2.7 \text{ mm für } 0.1^{\circ} \text{ C.}$$

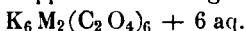
Jedoch natürlich auch nur für einen beschränkten Umfang des Druckwechsels. Die Angabe von Hrn. H. Landolt ²⁾ für 1 mm 0.043° C. ist, da sie aus niederen Drucken abgeleitet wurde, als Mittel etwas zu hoch gefunden ³⁾.

Basel, den 1. December 1886.

645. Fr. Kehrman: Ueber eine neue Klasse von Salzen des Kobaltoxydes.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminium lösen sich bekanntlich in Form ihrer Hydrate leicht in wässriger Oxalsäure, und diese Lösungen geben mit den Oxalaten der Alkali und Erdalkalimetalle sehr gut krystallisirende, leicht lösliche Doppelsalze. Von diesen krystallisiren die mit Kalium und Ammon monoklin und bilden eine isomorphe Gruppe von der allgemeinen Formel



¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. Bd. 94, pag. 266, 1855.

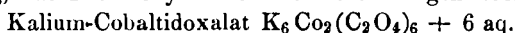
²⁾ Ann. Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. 6, pag. 175, 1868.

³⁾ Vergl. auch F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik pag. 77 (4. Auflage 1880).

In denselben kann das Kalium durch Caesium, Rubidium und durch viele organische Basisradicale ersetzt werden.

Diese Doppelsalze zeigen nun in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie Färbung, Löslichkeit, Krystallbildung u. s. w., ein von dem ihrer Componenten ziemlich abweichendes Verhalten. So bildet z. B. das Oxalat des Manganoxyds eine schmutzig rothbraune, leicht unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzbare, nicht krystallisirbare Lösung, während von mir das entsprechende Kaliumdoppelsalz in prächtig rubinrothen, mit dem Eisensalze isomorphen Krystallen erhalten werden konnte.

Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass auch Nickel und Cobalt unter geeigneten Bedingungen analoge Verbindungen bilden könnten. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme insofern, als wenigstens mit Cobaltoxyd eine Reihe gut krystallisirender analoger, wenn auch unbeständiger Doppelsalze erhalten werden konnte, während es bisher nicht gelang, das Nickeloxyd in solche Verbindungen überzuführen:



Diese Verbindung bildet sich neben mehr oder weniger Oxydul-salz, wenn man eine Molekel frisch gefälltes Cobaltoxydhydrat mit etwas mehr als 6 Molekeln fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas fein gepulverter Oxalsäure und soviel Wasser kalt vermischt, dass ein dicker Brei entsteht und dieses Gemisch 14 Tage bis 3 Wochen sich selbst überlässt. Man filtrirt die so erhaltene tiefgrüne Lösung, falls sich Krystalle ausgeschieden haben, nachdem man diese durch Zusatz der eben hinreichenden Menge Wasser von 30° gelöst hat, und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum starken Alkohols, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfällt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des Alkohols in möglichst wenig Wasser von 30° Celsius, und lässt die filtrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunsten. Man erhält so fast schwarze, prachtvoll ausgebildete, anscheinend monosymmetrische Krystalle, welche deutlichen Dichroismus (dunkelblau und smaragdgrün) zeigen, jedoch dies nur in sehr dünnen Lamellen.

Die Analyse des wiederholt umkrystallisirten und bei gewöhnlicher Temperatur lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

- I. Bei der Verbrennung mit Bleichromat ergaben 0.2050 g Substanz 0.1090 g Kohlensäure = 0.08918 C_2O_3 = 43.50 pCt. Oxalsäure.
- II. Eine directe Bestimmung der Oxalsäure als oxalsaurer Kalk ergab 43.41 pCt. Obige Formel verlangt 43.72 pCt. Oxalsäure.

Durch kalt gesättigte Kochsalzlösung werden genau wie bei dem entsprechenden Chromoxydsalz 3 Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in prächtigen Pyramidentetraëdern krystallisirende

Tripelsalz, isomorph mit dem auf analogem Wege zu erhaltenden Chromoxydsalz.

Mit Chlorbaryum geben beide Salze ein schwer lösliches in grünen Nadeln ausfallendes Baryumdoppelsalz.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; beim Kochen tritt rasch Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Oxydulsalz ein, und zwar besonders leicht bei Gegenwart von freier Oxalsäure.

Kohlensäure und ätzende Alkalien fällen beim Kochen schwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bilden sich Cobaltidammonium-Verbindungen.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken schon in der Kälte reducirend ein. Wie schon erwähnt, schlugen Versuche zur Herstellung eines analogen Nickelsalzes fehl und scheint letzteres nicht zu existiren.

Basel, Universitätslaboratorium.

646. J. W. Brühl: Ueber Herrn Julius Thomsen's vermeintliche Aufklärung der Molecularrefractions-Verhältnisse.

(Eingegangen am 9. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 16. Heft dieser Berichte hat Hr. Thomsen einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er sich gegen die von mir vertretene Ansicht, dass die Molecularrefraction der Körper ausser von ihrer empirischen Zusammensetzung auch von der chemischen Constitution abhängig sei, wendet. An Stelle meiner Auffassung von dem Einfluss der s. g. mehrfachen Bindung der Atome setzt er eine andere Interpretation der Thatsachen, welche freilich für den Sachkenner einer Widerlegung nicht bedarf, deren Haltlosigkeit aber auch dem Fernerstehenden sehr leicht nachzuweisen ist.

Hr. Thomsen stellt sich die Aufgabe zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Genauigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass der Einfluss der Bindungen gleich Null sei.* Bezeichnet man die Kohlenwasserstoffe durch die allgemeine Formel $nC + mH_2$, so würde also jener Annahme entsprechend die Molecularrefraction R durch den Ausdruck

$$R = nx + my$$

darzustellen sein, in welchem x und y die Refractionswerthe von C