

Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 27. Januar 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Theilungsgleichgewicht des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 109, 664). Verfasser vergleicht die Beobachtungen von Hautefeuille und Margottet (*diese Berichte* XXII, Ref. 724) mit der Theorie und findet befriedigende Uebereinstimmung.

Horstmann.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Natrium durch Beimischung anderer Metalle, von Heycock und Neville (*Chem. Soc. Journ.* 1889, 666). Aus den mitgetheilten Beobachtungen werden noch keine allgemeineren Schlüsse gezogen.

Horstmann.

Zur kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung, von J. R. F. Eykman (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 497). Nach früher beschriebenen Verfahren (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 89 und 185) hat Verfasser sehr zahlreiche Beobachtungen über die Gefrierpunkts-erniedrigung verschiedenartiger Lösungsmittel durch verschiedenartige gelöste Stoffe ausgeführt, um die Depressionsconstanten festzustellen und andere für Theorie und Praxis der kryoskopischen Methode wichtige Fragen zu fördern. Leider entsprechen im Allgemeinen die Resultate der Arbeit noch nicht der angewendeten Mühe. Es ergab sich, dass fast in allen Fällen die Depressionsconstante mit der Concentration und der Natur der gelösten Stoffe um einige Procente variiren kann, ohne dass sich eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten geben liesse. Dem van't Hoff'schen Gesetze scheinen in der Regel am besten die Maximalwerthe der Constanten zu genügen, wie aus der Uebereinstimmung der für einige Stoffe direct gemessenen Schmelzwärme mit der aus der Depressionsconstante berechneten zu ersehen ist. — Als Lösungsmittel scheinen sich für den practischen Gebrauch sehr gut zu eignen: Urethan, Urethylan, Phenylpropionsäure, höhere

Fettsäuren, Stearin, Phenol, Diphenylmethan und *p*-Toluidin. Einige dieser Stoffe dürften erhebliche Vorzüge gegenüber der Essigsäure besitzen, da sie nicht hygroskopisch sind, einen günstig gelegenen Schmelzpunkt und hohe Moleculardepression haben. Horstmann.

Ueber mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten, von A. Fuhrmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 520). Verfasser bemerkt, dass man die mittlere Geschwindigkeit chemischer Vorgänge zweckmässig in einer Weise definiren kann, die in der Mechanik nicht gebräuchlich ist, nämlich, indem man die augenblickliche Geschwindigkeit als Funktion der bereits umgewandelten Stoffmengen auffasst, von welcher sie ja thatsächlich direct abhängt, und nicht als Funktion der Zeit, wie es gewöhnlich geschieht.

Ueber Electrolyse gemischter Lösungen, von O. Lehmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 525). Verfasser hat unter dem Mikroskop gesehen, dass aus gemischten Lösungen die Metalle durch Electrolyse nicht als Legirung, sondern in getrennten Krystallen abgetrennt werden. Horstmann.

Studien zur Praxis der Moleculargewichtsbestimmung aus Dampfdruckerniedrigung, von E. Beckmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 532). Verfasser theilt die verschiedenen Versuche mit, welche er unternommen hat, um die Verminderung des Dampfdrucks der Lösungen zur Moleculargewichtsbestimmung verwertbar zu machen. Völlig befriedigende Resultate ergab allein das Verfahren, welches sich auf die Beobachtung der Siedepunkte stützt (vergl. diese *Berichte* XXII, Ref. 470). Dieses Verfahren wird jetzt ausführlich beschrieben. Es darf hier genügen, auf die Beschreibung hinzuweisen, die jeder, der sich für den Gegenstand interessirt, im Originale selbst nachlesen wird. Horstmann.

Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie, von M. Le Blanc (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 553). Verfasser findet, dass durch die elektrolytische Dissociation in wässrigen Lösungen die Atomrefraction der Elementarbestandtheile der gelösten Stoffe geändert wird. Er erklärt aus diesem Umstand gewisse Anomalien, welche den additiven Charakter des Lichtbrechungsvermögens verdunkeln. Horstmann.

Ueber das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten, von C. Pulfrich (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 561). Wenn man die Grösse $n - 1 = N$ als Maass für das Lichtbrechungsvermögen eines Flüssigkeitsgemisches wählt, und mit N_v den arith-

metischen Mittelwerth des Brechungsvermögens bezeichnet, der sich aus dem Brechungsvermögen der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss für dieselbe Flüssigkeitsmischung berechnen lässt, so ist, wie Verfasser gefunden hat, der Ausdruck $\frac{N - N_v}{N}$ stets von gleichem Vorzeichen und proportional mit der Volumcontraction der Vermischung $\frac{D - D}{D}$, mit einer Annäherung, die weit grösser ist als für jede andere bisher aufgestellte Beziehung zwischen Dichte und Lichtbrechungsvermögen. Die aufgefundene Beziehung liess sich sogar mit befriedigendem Erfolge auf die durch Temperaturänderung hervorgerufenen Dichtigkeitsänderungen einer Flüssigkeit übertragen.

Horstmann.

Exner und Tuma, von W. Ostwald (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 570). Polemische Bemerkungen von überwiegend persönlichem Charakter.

Horstmann.

Ueber die gleichzeitige Löslichkeit von Kalium- und Natriumchlorid, von A. Etard (*Compt. rend.* 109, 740). Kalium- und Natriumchlorid haben in gemischter Lösung veränderte Löslichkeit. Der gegenseitige Einfluss der beiden Salze wirkt nach dem Verfasser dahin, dass die Löslichkeitskurve des Gemisches eine gerade Linie wird.

Horstmann.

Ueber eine Anwendung der Thermochemie, von A. Colson (*Compt. rend.* 109, 743). Die Neutralisation des zweibasischen Nicotins ergibt mit dem ersten Aequivalent der Säure bedeutend grösseren Wärmewerth, als mit dem zweiten. Die basisch functionirenden Atomgruppen des Nicotins sind also nicht gleichwerthig. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass das Nicotin auf Lakmus nur als einwerthige Base wirkt.

Horstmann.

Ueber die thierische Wärme und über die Verbrennungs- und Bildungswärme des Harnstoffs, von Berthelot und Petit (*Compt. rend.* 109, 759). Die Verbrennungswärme des Harnstoffs lässt sich in der calorimetrischen Bombe ohne Schwierigkeit bestimmen. Die Verfasser fanden für ein Moleculargewicht CN_2H_4O : 151.8 Cal. bei constantem Volum (Stickstoff in freiem Zustande abgeschieden).

Ueber die thierische Wärme: Wärmeentwicklung durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Blut, von Berthelot (*Compt. rend.* 109, 776). Verfasser suchte die Wärmemenge zu ermitteln, welche bei der Umwandlung des venösen Blutes in arterielles durch Aufnahme von Sauerstoff entwickelt wird. Er findet für ein

[1*]

O: 14.8 Cal. Diese Wärmemenge, welche in der Lunge frei wird, ist an sich nicht unbeträchtlich; sie ist ungefähr so gross, als die Bildungswärme des Silberoxyds. Sie beträgt jedoch nur ungefähr $\frac{1}{7}$ von der durchschnittlichen Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Der grössere Theil der thierischen Wärme wird also durch die späteren Oxydationsprocesse im Organismus frei.

Horstmann.

Ueber die Anwendung der elektrischen Leitungsfähigkeit bei dem Studium der Verdrängungen und Theilungen der Säuren mit complexer Function, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 109, 801). Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf den verwickelten Fall der Wechselwirkung von Asparaginsäure und Chlor-natrium in verdünnter Lösung.

Horstmann.

Ueber die Absorptionsspectra des Sauerstoffes und einiger Verbindungen desselben, von G. D. Liveing und J. Dewar (*Proceed. Royal Soc.* 46, 222—230). Die Methode der Beobachtung ist in *diesen Berichten* XXI, 690c beschrieben. Die vorliegende Abhandlung bespricht das Absorptionsspectrum der atmosphärischen Luft und des Ozons (letzteres wurde durch eine mit ozonisirtem Sauerstoff gefüllte 3.66 m lange und mit Paraffin ausgekleidete Zinnröhre beobachtet). Das Sauerstoffspectrum ändert sich nicht, wenn das Gas auf -100° abgekühlt wird; Erwärmung auf $+100^{\circ}$ lässt die Absorptionsränder weniger bestimmt erscheinen. Das Spectrum der Untersalpetersäure wurde unter verschiedenen Umständen einer Untersuchung unterworfen.

Schertel.

Vortheile der Verwendung reinen kaustischen Natrons, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. soc. chem. Ind.* VIII, 252—256). Wird Natronlauge, welche Thonerde enthält, heiss mit Lakmus als Indicator titrirt, so tritt die Endreaction ein, sobald alles Alkali gesättigt ist und die Ausfällung der Thonerde begonnen hat. Wenn aber Methylorange als Indicator verwendet wird, so wird die Bestimmung erst dann beendet erscheinen, wenn nicht allein das Alkali gesättigt, sondern auch die gefällte Thonerde wieder gelöst ist, denn Thonerdesulfat, welches Lakmus röthet, verhält sich neutral gegen Methylorange. Die saure Reaction tritt mit Methylorange dann ein, sobald sich das Sulfat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ gebildet hat. Phenolphthaleïn verhält sich wie Lakmus. Die Verfasser beschreiben ihr Verfahren der Werthbestimmung unreinen kaustischen Natrons, welches neben Carbonat noch Sulfit und Thiosulfat enthält, und weisen weiterhin durch Berechnung auf die Nachteile und Verluste hin, welche durch Verwendung unreinen Aetznatrons bei der Papierstofferzeugung entstehen.

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Speicherbatterien, von E. Frankland (*Proceed. Royal Soc.* 46, 304—308). In Fortsetzung der in diesen Berichten XVI, Ref. 1670 mitgetheilten Studien untersuchte der Verfasser die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Bleiglätte und Mennige, um die Zusammensetzung der in der Zelle gebildeten und zerlegten Sulfate aufzuklären. Fein gepulverte Glätte wurde wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis die Flüssigkeit nach verlängertem Zusammenreiben die stark saure Reaction behielt. Man gewann ein röthlichgelbes Pulver, welches mit Wasser säurefrei gewaschen und zuletzt bei 160° getrocknet wurde. Die Analyse ergab für das Pulver die Zusammensetzung $(\text{PbO})_5(\text{SO}_3)_3$. Nach demselben Verfahren erhielt man aus Mennige das rothbraune Salz, $\text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$). Bildet das röthlichgelbe Salz die active Substanz der Speicherbatterie, so finden folgende elektrolytische Reactionen statt: Beim Laden der Batterie a) an der positiven Platte: $\text{S}_3\text{Pb}_5\text{O}_{14} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_5 = 5\text{PbO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$; b) an der negativen Platte: $\text{S}_3\text{Pb}_5\text{O}_{14} + 5\text{H}_2 = 5\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Entladung: a) an der positiven Platte: $5\text{PbO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2 = \text{S}_3\text{Pb}_5\text{O}_{14} + 8\text{H}_2\text{O}$; b) an der negativen Platte: $5\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_5 = \text{S}_3\text{Pb}_5\text{O}_{14} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ist das rothe Bleisalz das active Material, so ist bei der Ladung der Vorgang an der positiven Platte: $\text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, an der negativen Platte: $\text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10} + 4\text{H}_2 = 3\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; bei der Entladung an der positiven Platte: $3\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 = \text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$, an der negativen Platte: $3\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2 = \text{S}_2\text{Pb}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Ueber den Verlauf der Zersetzung des Chlorwassers durch Licht, von G. Gore [*Auszug*] (*Proceed. Royal Soc.* 46, 362). Im zerstreuten Tageslichte zersetzt sich das Chlorwasser in allmählich abnehmendem Verhältnisse und unter Verminderung der elektromotorischen Kraft, bis es in eine Lösung von Chlorwasserstoff, Unterchlorigsäure und Chlorsäure umgewandelt ist. Wird es nun dem Tageslichte und Sonnenlichte noch mehrere Wochen ausgesetzt, so wird allmählich der gesammte Sauerstoff der Unterchlorigsäure und Chlorsäure mit dem Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zusammentreten und man erhält eine Lösung des Wasserstoffhyperoxydes in verdünnter Salzsäure. Während des letzteren Vorganges nimmt die elektromotorische Kraft sehr langsam wieder zu. Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass eine Lösung von $6\text{HCl} + \text{HClO} + \text{HClO}_3$ in Wasser während der Belichtung Energie gewinnt. Schertel.

Mittheilung über Electricitätsentwicklung durch atmosphärische Oxydation brennbarer Gase und anderer Substanzen, von C. R. A. Wright und C. Thompson (*Proceed. Roy. Soc.* 46,

372—376). Eine neue Form einer Gasbatterie wird beschrieben, bei welcher zwei mit Platinschwarz bekleidete poröse Thonplatten, die eine umgeben mit Luft, die andere mit einem brennbaren Gase, einander gegenüber gestellt sind.

Schertel.

Ueber die Ursache des üblen Geruches gewisser Kalke, von W. Spring (*Ann. de la Soc. geol. de Belge XVI, Bulletin* 1889). Die Stärke des Geruches der Stinkkalke ist der Menge der bituminösen Substanz keineswegs proportional; überdem ist kein Kohlenwasserstoff bekannt, dessen Geruch an denjenigen der Kalke erinnert. Eine grössere Menge des schwarzen Marmors von Golzinne lieferte beim Auflösen 4.49 pCt. schwarzen Rückstand, welcher seinerseits nach dem Rösten 92.96 pCt. lichtrothe Asche hinterliess, die ausser Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Calciumoxyd 8.8 pCt. SO_3 und 1.2 pCt. P_2O_5 enthielt. Um Klarheit über die Natur der Kohlenstoffverbindung zu gewinnen, wurde der schwarze Rückstand andauernd — länger denn ein Jahr — mit öfter erneuerten Mengen Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die ausserordentlich feine schwarze Substanz, welche hinterblieb, erwies sich bei der Verbrennung frei von Wasserstoff, so dass offenbar der schwarze Marmor keine bituminösen Stoffe enthält und seine Farbe ausschliesslich dem Kohlenstoffe verdankt. Dem Chlorcalcium, welches bei der Auflösung des Marmors sich gebildet hatte, war keine Spur einer kohlenstoffhaltigen Substanz (z. B. eines organischen Amins) beigemischt. Nun wurden die Gase, welche bei der Auflösung des Marmors sich entwickelten, durch eine Lösung von Brom in Salpetersäure und darauf durch Wasser geleitet, wodurch sie allen Geruch verloren. Durch Eindampfen der gebromten Salpetersäure erhielt man ein Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der Kohlensäure war also eine flüchtige Phosphorverbindung (höchst wahrscheinlich Phosphorwasserstoff) und Schwefelwasserstoff beigemischt; die Bestimmungen ergaben 0.00047 pCt. des angewandten Kalkes von der ersteren und 0.00283 pCt. der letzteren Verbindung. Verfasser nimmt an, dass die Phosphate, welche in den Kalksteinen enthalten waren, durch die Thätigkeit jener Mikroorganismen, welche die Fäulniss der thierischen Substanzen der Muscheln oder Korallen bewirkten, zu Phosphorcalcium reducirt worden seien. Durch die Einwirkung kohlen säurehaltiger Wässer entstand Phosphorwasserstoff, welcher, wenn die Massen für Gase durchlässig blieben (Kreide und Mergel), entwich und wieder verbrannte, anderenfalls aber eingeschlossen blieb und erst bei der Zerkleinerung des Gesteins wieder frei wird. Ein Gemisch aus reiner Kohlensäure mit Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff besitzt täuschend den Geruch der Stinkkalke.

Schertel.

Die Wirkung von Wasser auf Blei, von P. F. Frankland (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VIII, 241—247). Von zwei Wassern, von welchen das eine 3.5, das andere 7.1 (engl.) Grade bleibender Härte zeigte, löste das erstere beträchtliche Mengen Blei auf; wurde es aber mit dem gleichen Volumen des härteren Wassers gemischt, so verlor es die Fähigkeit Blei zu lösen fast gänzlich. Dasselbe geschah, als 100000 Theile des Wassers mit 10 oder 5 Theilen Natriumcarbonat versetzt wurden. Ein Zusatz von Natriumphosphat zum Wasser gewährte dem Blei wenig Schutz. Wurde dasselbe Wasser durch Kalk und Kiesel filtrirt, so vermochte es weit weniger Blei zu lösen. Filtration durch Kalkstein allein erwies sich nicht so wirksam. Der Gehalt des Wassers an gelösten Bestandtheilen wurde durch die Filtration nur unbedeutend verändert. Aus bereits gebrauchten Bleiröhren wurde weit mehr Blei aufgenommen als aus neuen. Schertel.

Weitere Versuche über die Wirkung von Wasser auf Blei, von P. F. Frankland und W. Frew (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VIII, 247—252). Die Ergebnisse dieser Versuche waren: 1. Sauerstoffhaltiges Wasser wirkt unter höherem Druck weniger corrodirend auf Blei als unter gewöhnlichem Druck; kohlenensäurehaltiges Wasser wird durch erhöhten Druck in seiner Wirkung auf Blei nicht verändert. 2. Bei sehr langsamer Filtration durch sehr fein gepulverten Feuerstein nimmt Wasser Kieselsäure auf (100000 Theile Wasser 0.15 Theile SiO_2). Nach solcher Filtration wirkten sowohl destillirtes Wasser als auch andere weiche Trinkwasser weniger corrodirend auf Blei. 3. Weiches Wasser wirkt wesentlich weniger auf Blei ein, nachdem es mit einer geringen Menge Natriumcarbonat versetzt worden ist. Schertel.

Ueber Thiophosphorylfluorid, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (*Chem. Soc.* 1889, 306—323). Zur Ergänzung der in *diesen Berichten* XXI, Ref. 884 gegebenen Mittheilungen ist aus der ausführlichen Abhandlung Folgendes beizufügen. Wird Thiophosphorylfluorid rasch mit einer grösseren Menge Luft gemischt, so entstehen während der Mischung wachsende Mengen weisser Dämpfe, bis endlich eine scharfe, von Licht- und Wärmeentwicklung begleitete Explosion erfolgt. Lässt man das Gas zu Sauerstoff treten, welcher in einem Eudiometer durch Quecksilber abgesperrt ist, so sammelt es sich an der Quecksilberoberfläche und brennt ruhig mit gelber Flamme ab. Lässt man aber das Gas in einem langsamen Strome kleiner Blasen zu dem Sauerstoff aufsteigen, so verbrennen die ersten, sobald sie zu dem Sauerstoffe gelangen, mit blauem Lichte. Hierauf sammelt sich eine grössere Menge des Fluorides im Sauerstoff an, bis eine lebhafte Detonation mit Erscheinung eines glänzend gelben Lichtes auftritt.

Eine zweite Detonation erfolgt erst, wenn wieder eine grössere Menge des Fluorids zugelassen und der Druck der Mischung verstärkt worden ist. Trockener Sauerstoff und Thiophosphorylfluorid können in Gegenwart einer genügenden Menge der Oxydationsproducte, ohne sich zu vereinigen, nebeneinander bestehen, wenn nur jede Spur von Feuchtigkeit fern gehalten wird. Die Vereinigung erfolgt unter Flammenteerscheinung sofort, sobald man einen Streifen feuchten Filtrirpapiere in die Mischung bringt, oder dieselbe an die Luft austreten lässt. 4 Volumen Thiophosphorylfluorid vereinigen sich mit 5 Volumen Sauerstoff, wobei die Contraction 3 Volume beträgt. Diese Volumverhältnisse sind das Mittel aus einer Anzahl nicht sehr scharf übereinstimmender Versuche. Die vermuthlich stattfindenden Reactionen sind: $\text{PSF}_3 + \text{O}_2 = \text{PF}_3 + \text{SO}_2$; $5 \text{PF}_3 + \text{O}_5 = 3 \text{PF}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{PF}_3 + \text{O} = \text{POF}_3$. Das Verhältniss unter diesen Producten ist abhängig von den Bedingungen, unter welchen die Reaction stattfindet. Phosphor-pentoxyd und Schwefeldioxyd sind mit Sicherheit unter den Oxydationsproducten nachgewiesen. — Die Verbrennungstemperatur des Gases ist sehr niedrig; eine geringe Aenderung der Verhältnisse, unter welchen die Entzündung eintritt, kann somit bestimmend werden dafür, ob die Wärme, welche durch freiwillige Verbindung des einen Theiles entwickelt wird, zur Entzündung des anderen hinreicht. — Beim Durchleiten des Gases durch Wasser wird nur wenig davon absorhirt; wird das Gas mit Wasser geschüttelt, so erleidet es Zersetzung nach der Gleichung: $\text{PSF}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{HF}$. — Die Zersetzung des Fluorides mit alkalischen Lösungen entspricht derjenigen, welche Wurtz für das Thiophosphorylchlorid festgestellt hat: $\text{PSF}_3 + 6 \text{NaHO} = \text{Na}_3\text{PSO}_3 + 3 \text{NaF} + 3 \text{H}_2\text{O}$. — Thiophosphorylfluorid und Ammoniakgas vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu einer festen weissen Substanz, welche an der Luft zerfliesst, schwach alkalisch reagirt und in der Kälte weder die Reactionen der Phosphorsäure noch des Schwefelwasserstoffes giebt, aber die meisten Reactionen der von Gladstone und Holmes aus Thiophosphorylchlorid erhaltenen Thiophosphordiaminsäure zeigt. Die Reaction erfolgt sonach gemäss dem Schema: $\text{PSF}_3 + 4 \text{NH}_3 = 2 \text{NH}_4\text{F} + \text{P}(\text{NH}_2)_2\text{SF}$ und weiterhin nach $\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{SF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{P}(\text{NH}_2)_2\text{HSO}$. — Wird die Amidverbindung des Thiophosphorylfluorids mit Kupfersulfatlösung versetzt, so entsteht nach einiger Zeit in der klaren Lösung ein gelbweisser Niederschlag, welcher rasch dunkelt und sich in Kupfersulfid verwandelt. Aus dem Filtrate scheidet sich lange Zeit hindurch allmählich ein krystallisches, blass grünlichblaues Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CuSiF_6 aus. — Wird Thiophosphorylfluorid in einer Glasröhre erhitzt, so bedecken sich die Wände mit einem gelben Ueberzug, das Volum des Gases verringert sich und wird nach einiger Frist constant. Der gasförmige Rückstand

besteht aus Fluorsilicium: $4 \text{PSF}_3 + 3 \text{Si} = 3 \text{SiF}_4 + \text{P}_4 + \text{S}_4$. Dabei vereinigt sich aber ein Theil des Phosphors mit Schwefel, während ein anderer Theil oxydirt wird und mit den Basen des Gases Pyro- und Metaphosphate liefert. — Durch den zwischen Platinspitzen überspringenden Funken wird das Fluorid sofort zerlegt. An den Drähten und den Gefäßwänden setzt sich ein lichtgelber Beschlag ab, während das Gasvolum langsam abnimmt. Aehnlich ist die Erscheinung, wenn in einem abgesperrten Gasvolumen eine Platinspirale zu schwacher Rothgluth erhitzt wird. Ist dabei das Gas über Quecksilber abgesperrt, so bildet sich ein schwarzes Sublimat von Quecksilbersulfid. Das Platin wird durch die Einwirkung von Schwefel und Phosphor in wenigen Minuten in eine schwarze zerreibliche Masse verwandelt. War jede Feuchtigkeit ausgeschlossen, so ist der Gasrückstand frei von Fluorsilicium. Die Zersetzung folgt zunächst der Gleichung: $\text{PSF}_3 = \text{PF}_3 + \text{S}$; das Trifluorid zerfällt sodann, wie bereits Moissan gezeigt hat, in freien Phosphor und Phosphorpentafluorid. Das Funkenspectrum des Gases zeigt nach Fowler zuerst die Fluorlinien, welche allmählich vollständig durch die Phosphorlinien verdrängt werden, bis zuletzt nur noch Schwefellinien zu sehen sind. — Das Gas wird auch in ähnlicher Weise wie der Schwefelkohlenstoff durch Erschütterung zersetzt und dabei der gesammte Schwefel als Schwefelquecksilber ausgeschieden. — Bei 3.8° tritt in einem Cailletet-Apparate die Verflüssigung des Gases unter einem Drucke von 7.6 Atmosphären ein; bei 10.0° sind 9.4 Atm., bei 13.8° 10.3 Atm., bei 20.3° 13 Atm. zur Verflüssigung nothwendig.

Schertel.

Dynamische Theorie des Albuminoid-Ammoniaks, von Robert B. Warder (*Americ. Chem. Journ.* 11, 365—378). Die Abhandlung enthält eine mathematische Untersuchung der Wahrscheinlichkeit zuverlässiger Resultate bei der Bestimmung von Albuminoid-Ammoniak in Wässern nach Wanklyn's Verfahren. Die Untersuchung ist gestützt auf die von Mallet und Ch. Smart mitgetheilten experimentellen Untersuchungen.

Schertel.

Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga, von E. Petersen (*Journ. f. pract. Chem.* [2], 40, 193—202; 271—296). Enthält die ausführliche Beschreibung der in diesen Berichten XXI, 3257 aufgezählten Verbindungen.

Schertel.

Ueber das Feinmachen des Blicksilbers und die Gewinnung des darin enthaltenen Wismuths, von C. Rössler (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1889, No. 44, S. 387). Nach Schilderung des Verfahrens zum Feinmachen des Blicksilbers durch geeignete Behandlung mit Silbersulfat (D. R.-P. No. 45194/1884) wird folgende Methode der Gewinnung

des in der Schlacke enthaltenen Wismuths empfohlen. Wird durch Kochen von metallischem Wismuth mit concentrirter Schwefelsäure gebildetes Sulfat mit Wasser oder bei Mangel einer hinreichenden Menge freier Säure mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, während etwaige Erwärmung durch äussere Abkühlung möglichst unterdrückt wird, so löst sich dasselbe zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auf, die Tage lang klar bleibt, wenn ihre Temperatur wenige Grade über Null nicht überschreitet. Erwärmt man dann gelinde, so scheidet sich das Sulfat bis auf einen minimalen Antheil ab. Man verfährt nun so, dass man zunächst das Metall aus der Schlacke mit Soda und Kohle ausschmilzt, das reducirte Metall granulirt und dasselbe unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses an Säure mit concentrirter Schwefelsäure zu Sulfat verkocht. Dann trägt man die aus Blei-, Silber- und Wismuthsulfat bestehende Masse in verdünnte Schwefelsäure 20° B. von höchstens 10° C. ein, hebt nach dem Absitzen vom Bleisulfat ab, fällt aus der Lösung das Silber durch Cementkupfer, hebt die klare Lösung wiederum ab und erwärmt mit Dampf auf etwa 50°. Dabei scheidet sich dann das Wismuthsulfat aus. Ein kleiner Theil des Wismuths bleibt indess stets theils dem Bleisulfat, theils dem silberhaltigen Cementkupfer anhaften. Die Reduction des Wismuthsulfates geschieht mit Eisen und Salzsäure. — Näheres siehe im Original.

viii.

Untersuchungen über die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerkes in Zürich, von A. Bertschinger (*Viertelj.-Schrift. der Naturforsch.-Ges. in Zürich* 1889, Jahrg. XXXIV, Heft 2, S. 1). Mittheilungen über die Art und Weise der chemischen und bacteriologischen Untersuchung des Wassers und die Art und Wirkung der dort zur Anwendung gekommenen Filtration durch Sandfilter. viii.

Ueber Zinksulfhydrat, von Victor v. Zotta (*Monatsh. für Chem.* 10, 807—812). Verfasser hat die Existenz des Zinksulfhydrates, welche Thomsen auf Grund thermochemischer Beobachtungen annimmt (vergl. *Thermochem. Unters.* III, 466 und *diese Berichte* XI, 2044), auf analytischem Wege darzuthun versucht. Er hat zu dem Ende Zinksulfatlösung mit 2 Mol. Natriumsulfhydratlösung zusammengebracht: dabei zeigte es sich jedoch, dass ein Zinksulfhydrat $Zn(SH)_2$, wenn überhaupt, jedenfalls nur ganz kurze Zeit bestehen kann, da einerseits bei dieser Reaction sofort Schwefelwasserstoff entweicht und andererseits der nun in der Flüssigkeit enthaltene Niederschlag nur ca. 1.31 Atom S auf 1 Atom Zn aufwies. Aber auch diese Verbindung (welche direct in der Flüssigkeit analysirt wurde, s. Orig.) ist wenig beständig und wird schon durch reines Wasser in Zinksulfid verwandelt. — Verfasser hat ferner Thomsen's Beobachtung

(l. c.) bestätigt gefunden, dass Zinksulfatlösung (1 Mol.) mit Natriumsulfhydratlösung (4 Mol.) eine klare oder schwach opalisirende Mischung giebt; dabei entweicht aber ebenfalls Schwefelwasserstoff; die Mischung lässt beim Kochen Zinksulfid fallen; sie zersetzt sich ferner von selbst nach kurzer Zeit und zwar unter Abscheidung einer Fällung, welche ca. 1.3 Atom S auf 1 Atom Zn enthält, also ebenso wie die oben angeführte Verbindung nahezu der Formel $Zn_3H_2S_4$ entspricht.

Gabriel.

Ueber einige Ruthenium-Kaliumnitrite, von A. Joly und M. Vèzes (*Compt. rend.* 109, 667—670). Wenn man das Salz $RuCl_3 \cdot NO \cdot 2KCl$ (vergl. diese Berichte XXII, Ref. 92) zu einer siedenden Lösung von Kaliumnitrit hinzufügt, bis sich die anfangs entstandene Fällung wieder löst, so scheiden sich nach genügender Concentration orangerothe, dichroitische, klinorhombische Krystalle aus, welche sehr wasserlöslich sind und die Formel $Ru_2O_2(N_2O_3)_3 \cdot 4KNO_2$ oder $Ru_2O_3(N_2O_2)(N_2O_3)_2 \cdot 4KNO_2$ besitzen. Wird dagegen ein Ueberschuss von Kaliumnitrit angewandt und längeres Kochen vermieden, so fällt ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag von $Ru_2O_2(N_2O_3)_2 \cdot 8KNO_2$ oder $Ru_2O_3(N_2O_2)(N_2O_3) \cdot 8KNO_2$, welcher sich nur wenig in Wasser und zwar mit gelber Farbe löst: diese Lösung wird beim Kochen roth und enthält dann das erstgenannte Salz. Durch Kochen mit angesäuertem Salmiaklösung zersetzen sich die beiden Salze wie folgt: 1. $Ru_2O_3(N_2O_2)(N_2O_3)_2 \cdot 4KNO_2 + 8NH_4Cl + 2HCl = 2(RuCl_3 \cdot NO \cdot 2KCl) + 16N + aq.$ 2. $Ru_2O_3(N_2O_2)(N_2O_3) \cdot 8KNO_2 + 10NH_4Cl + 4HCl = 2(RuCl_3 \cdot NO \cdot 2KCl) + 4KCl + 20N + aq.$

Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des wasserfreien Fluorplatins, von H. Moissan (*Compt. rend.* 109, 807—809). Das Fluorplatin PtF_4 entsteht, wenn man in einem Platin- oder Flussspathrohr, welches von einem Fluorstrom durchstrichen wird, ein Bündel von Platindrähten auf 500—600° erhitzt, und, sobald die Bildung stattgefunden, in ein trocknes Glasgefäß bringt. Das Fluorid stellt dunkelrothe, geschmolzene Massen oder gemsfarbene Kryställchen dar, ist sehr hygroskopisch und giebt mit Wasser eine gelbe Lösung, die sich aber fast momentan unter freiwilliger Erwärmung in Platinoxydhydrat und Flusssäure zerlegt. Hiernach ist es erklärlich, warum man Platinfluorid nicht auf nassem Wege hat darstellen können. Das Fluorid zerfällt beim Glühen in Fluor und krystallisirtes Platin. Auch das Gold lässt sich auf ähnliche Weise in ein ähnliches Fluorid verwandeln.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Doppelzersetzung zwischen Quecksilber- und Zinksalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 109, 809—812). Wenn man in eine siedende Lösung von 25 g Cyan-

quecksilber eine concentrirte Lösung von 11.25 g Bromzink tröpfelt oder zu einer siedenden Lösung von 6 g Bromquecksilber eine Lösung von 6 g Cyanzink giebt und dann wieder Bromquecksilber und überschüssiges Cyanzink hinzugiebt, so scheidet sich aus den filtrirten Lösungen dasselbe Salz: $\text{HgCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 \cdot \text{HgBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen Prismen ab. Dieses Salz verändert sich wenig oder gar nicht an der Luft, wird bei 100° oder im Vacuum wasserfrei, liefert beim Verdunsten seiner Lösung in wässrigem Ammoniak Krystallwärtzchen von $\text{HgCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 \cdot \text{HgBr}_2 + 2\text{NH}_3$ und enthält das Zink nicht etwa als Bromid (der Formel $2\text{HgCy}_2 \cdot \text{ZnBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ entsprechend), da es mit Jodkalium eine Fällung von Cyanzink giebt und mit Kupfersulfat Cyangas entwickelt (während Cyanquecksilber, nicht aber Cyanzink gegen Kupfersulfat beständig ist). . Gabriel.

Verbindungen des Kaliums und Natriums mit Ammoniak, von A. Joannis (*Compt. rend.* 109, 900—902). Wenn man ein Aequivalent Alkalimetall in etwa 20 Aequivalenten verflüssigtes Ammoniak auflöst und dann allmählich Ammoniak wegnimmt, so sinkt die Spannung sehr schnell; von einem gewissen Zeitpunkt an wird sie constant ($= 170$ mm bei 0°) und der Rückstand hat dann die Zusammensetzung $\text{Na} + 5.3\text{NH}_3$; letztere ändert sich jedoch mit der Temperatur, es liegt also keine chemische Verbindung vor. Nimmt man nun noch mehr Ammoniak weg, so beginnt ein viel dunkler roth als Kupfer gefärbter fester Körper sich aus der ebenso gefärbten Flüssigkeit abzuscheiden: dabei bleibt die Spannung d. h. die Spannung der Lösung des festen Körpers in Ammoniak constant. Ist schliesslich auf 1 Aeq. Metall nur noch 1 Aeq. Ammoniak vorhanden, so ist die Flüssigkeit völlig verschwunden und nur noch festes Natrium- resp. Kaliumammonium vorhanden. Entfernt man jetzt von Neuem Ammoniak, so tritt ganz gleichmässig unter gleichbleibendem Druck freies Alkalimetall auf; es findet also eine Dissociation statt, deren Spannung derjenigen der gesättigten Lösung gleich ist. Gabriel.

Mercurammoniumcyanide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 109, 903—906). $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ entsteht in durchsichtigen, an der Luft sehr unbeständigen Prismen, wenn man eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber in alkoholischem Ammoniak mit Ammoniak bei 50 — 60° sättigt, filtrirt, wieder mit Ammoniak sättigt und stehen lässt. $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich in etwas beständigeren Nadeln ab beim Abkühlen einer mit Quecksilbercyanid gesättigten concentrirten wässrigen Ammoniaklösung. $\text{HgCy}_2 \cdot \text{NH}_3$ wird in körnigen, harten Krystallen gewonnen, wenn man gewöhnliches Ammoniak mit überschüssigem Cyanquecksilber in verschlossener Flasche auf 40° er-

hitzt, dann filtrirt und erkalten lässt; dieselbe Verbindung liess sich nicht auf trockenem Wege bereiten. $\text{HgCy}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ tritt in weissen, körnigen Krystallen auf, wenn man gewöhnliches Ammoniak mit Cyanquecksilber sättigt, $\frac{1}{10}$ desselben Ammoniaks zusetzt und nun bei 0° krystallisiren lässt.

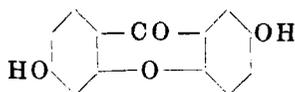
Gabriel.

Ueber die Nitrification des Ammoniaks, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 109, 883—887). Wie der Verfasser vor Kurzem (*diese Berichte* XXII, Ref. 700) gezeigt hat, vollzieht sich der Uebergang des Ammoniaks in Salpetersäure im Erdboden, ohne dass freier Stickstoff in wesentlicher Menge abgeschieden wird. Letzterer tritt jedoch, wie die vorliegenden Versuche ergaben, in erheblichen Mengen auf, wenn man dem Erdboden beträchtliche Mengen Ammoniumcarbonats einverleibt: so verloren je 200 g Boden, welche 209.4 resp. 370.9 mg Ammoniakstickstoff enthielten, 3.4 resp. 8.7 pCt. ihres Stickstoffs. Ob die gleichzeitig beobachtete Entstehung von Salpetrigsäure im Zusammenhange steht mit der Abscheidung des freien Stickstoffs, liess sich nicht mit Sicherheit ermitteln.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber die Euxanthongruppe, von C. Graebe (*Lieb. Annal.* 254, 265—303). Dass das Euxanthon durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von β -Resorcylsäure und Hydrochinoucarbonsäure synthetisirt werden kann, also die Constitution



besitzt, ist nebst einigen anderen Beobachtungen vom Verfasser in aller Kürze bereits in *diesen Berichten* (XXII, 1405) mitgetheilt worden. Die vorliegende umfangreiche Abhandlung zerfällt in die folgenden 9 Abschnitte, aus denen zur Ergänzung der früheren Notiz Folgendes angeführt werden soll. I. Indischgelb (Indian yellow oder Piuri) wird in Monghyr, einer Stadt in Bengalen, aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche man mit Blättern des Mangobaumes füttert; den Harn erhitzt man, wobei sich der Farbstoff absetzt. Letzterer wird abgepresst, zu Kugeln geformt, über Kohlenfeuer, dann an der Sonne getrocknet und in den Handel gebracht. Die innen schön