

Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 12. Mai 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid mit Kaliumchlorid von W. Meyerhoffer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 97). Durch die mitgetheilten Löslichkeitsbestimmungen werden die früheren Untersuchungen des Verfassers (vergl. diese Berichte XXII, Ref. 294) wesentlich ergänzt, so dass jetzt ein ziemlich vollständiges Bild gegeben ist von den verwickelten Gleichgewichtserscheinungen, welche bei der Wechselwirkung von Kalium- und Kupferchlorid in Gegenwart von Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Mengenverhältnissen auftreten können. Die in's Einzelne gehenden Resultate müssen im Originale nachgesehen werden. Nur auf einen Punkt sei besonders hingewiesen, der für die Theorie gemischter Lösungen von Bedeutung ist. Es zeigte sich, dass, wenn z. B. bei ca. 80° KCl und CuCl₂ mit Wasser in Berührung kommen, nicht weniger als vier verschiedene gesättigte Lösungen entstehen können, weil die beiden Salze sammt den möglichen Doppelsalzen vier verschiedene stabile Systeme im festen Zustande bilden können, und weil jedem festen Systeme eine besondere Löslichkeitsgrenze entspricht.

Horstmann.

Moleculartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht, von J. D. van der Waals (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* V, 133). Die Arbeit behandelt die Uebergänge und Gleichgewichtszustände eines Gemisches zweier Stoffe, die im flüssigen und gasförmigen Zustande auftreten können. Die mathematische Entwicklung stützt sich auf thermodynamische Grundsätze und auf Hypothesen, welche denen entsprechen, die dem Verfasser früher schon zur Ableitung seiner bekannten Theorie eines einzigen Stoffes in jenen beiden Zuständen gedient haben.

Ueber das Wesen des osmotischen Drucks, von J. H. van 't Hoff (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* V, 174). Auf Lothar Meyer's Bedenken (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 137) erwidert Verfasser, dass er den osmotischen Druck ursprünglich nur als experimentell bestimmbare Grösse (nach Pfeffer's Methode) in seine thermodynamischen Entwicklungen eingeführt habe, ohne sich über das Wesen dieses Druckes irgendwie zu äussern. Ein anderer Name für diese Grösse konnte daher nicht in Betracht kommen. Später erst zeigte sich, dass dieser Druck in verdünnten Lösungen denselben Gesetzen unterworfen ist, wie der Gasdruck. Dies geht nicht nur aus den direkten Beobachtungen Pfeffer's hervor, sondern sicherer und bestimmter aus den inzwischen erkannten Gefrierpunktsgesetzen. Die einfache Beziehung, welche nach der mechanischen Wärmetheorie zwischen Gefrierpunktniedrigung und Schmelzwärme des Lösungsmittels bestehen muss, falls der osmotische Druck den Gasgesetzen unterliegt, ist für 17 Lösungsmittel und für unzählige darin gelöste Stoffe mit aller Sicherheit bestätigt worden. — Auf die Ursache des osmotischen Drucks leiten nun gerade die der Osmose ähnlichen Erscheinungen bei Gasen hin, welche auch Lothar Meyer anführt. Denkt man sich eine mit Manometer versehene Zelle, deren Wandung für Stickstoff undurchlässig ist, mit diesem Gase bis zum Drucke p gefüllt und in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht, und nimmt man ferner an, dass der Wasserstoff die Zellwand frei passieren könne, so muss der Wasserstoffdruck innen und aussen gleich gross werden. Alsdann ist aber der Gesamtdruck im Innern um p grösser als aussen, und dieser Ueberdruck, der dem osmotischen Druck vollkommen entspricht, rührt unzweifelhaft von dem Stickstoff her, obwohl der Gesamtdruck erst durch das Eindringen des Wasserstoffs über den äusseren Druck gesteigert wurde. Ganz ebenso verhält es sich nach des Verfassers Ansicht mit dem osmotischen Druck im Falle einer Lösung. Der Ueberdruck auf einer Seite der Zellwand rührt von der gelösten Substanz her, für welche die Wand nicht durchlässig ist; er kommt jedoch nur dadurch zu Stande, dass der Druck des Lösungsmittels, welches die Wand frei durchdringen kann, auf beiden Seiten gleich gross zu werden strebt. Man kann in Gedanken von einem Falle zum andern gelangen, indem man in dem Versuche mit den beiden Gasen die Dichte des Wasserstoffs mehr und mehr zunehmen lässt bis zur Verflüssigung. Alsdann hat man in der Zelle eine Lösung von Stickstoff in einem Lösungsmittel (flüssiger Wasserstoff), welches die Wand frei durchdringen kann. Der Ueberdruck im Innern der Zelle rührt augenscheinlich noch immer von Stickstoff her, wie zuvor; er ist aber jetzt osmotischer Druck im gewöhnlichen Sinne geworden. — Wenn nun aber der osmotische Druck von derjenigen Substanz herrührt, welche die Zell-

wand nicht durchdringen kann, und wenn dieser Druck denselben Gesetzen unterworfen ist wie der Gasdruck, so ist es auch wahrscheinlich, dass er auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden muss, auf die Stöße der Moleküle gegen die Wand. — Die auswählende Durchlässigkeit gewisser Membrane freilich, welche die osmotischen Erscheinungen ermöglicht, bleibt zur Zeit noch unerklärt, was auch Lothar Meyer mit Recht betont hat.

Horstmann.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung, von Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 177). Die Neutralisation von Essigsäure durch Kaliumalkoholat in alkoholischer Lösung entwickelt nach Messung der Verfasser 7.2 Cal. Die reagirenden Stoffe sind in diesem Falle nicht elektrolytisch dissociirt. Die Beobachtungen sollen auf andere ähnliche Fälle ausgedehnt werden.

Horstmann.

Ueber den Einfluss von Capillaritäts- und Diffusionsvorgängen auf die Lösungsenergie von Flüssigkeiten, von N. von Klobukow (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 180). Verfasser erklärt die von W. Spring beobachteten Erscheinungen (*diese Berichte* XXIII, 53) in derselben Weise wie Bechhold (*diese Berichte* XXIII, Ref. 138) und bestätigt die Erklärung durch vielfach variirte Versuche.

Horstmann.

Ueber Löslichkeit und Schmelzwärme, von J. Walker (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 193). Durch Einführung des osmotischen Druckes können noch mancherlei bekannte Sätze der Thermodynamik auf Lösungen übertragen werden. Verfasser entwickelt auf diesem Wege eine Beziehung zwischen der Schmelzwärme einer Substanz und deren Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustande. Die theoretische Folgerung wird durch Versuche mit wässrigen Lösungen von *p*-Toluidin leidlich bestätigt. Beobachtungen an ätherischen Lösungen von Wasser und Eis sind dagegen mit der Theorie nur dadurch annähernd in Uebereinstimmung zu bringen, dass man die Molecularformel des Wassers im flüssigen und festen Zustande verdoppelt.

Horstmann.

Die Beziehungen zwischen dem wasserfreien Thoriumsulfat und seinen Hydraten, und die Verzögerungserscheinungen bei der Hydratirung und Dehydratirung dieses Salzes, von W. H. B. Roozeboom (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 198). Die mitgetheilte Untersuchung bezweckt, gewisse auffallende Angaben über die Löslichkeit des Thoriumsulfats aufzuklären. Es zeigte sich, dass die abnormen Erscheinungen auf die ganz ungewöhnliche Langsamkeit zurückzuführen sind, mit welcher sich die Hydrate jenes Sulfates

[20*]

bilden oder zersetzen. — Das Thoriumsulfat bildet fünf verschiedene Hydrate mit 9, 8, 6, 4 und 2 H_2O . In stabilem Gleichgewicht mit der Lösung können jedoch nur die Hydrate mit 9 und mit 4 H_2O bestehen. Die Löslichkeit des neunfachen Hydrates nimmt mit steigender Temperatur zu, nach den vorliegenden Beobachtungen von 0.88 bei 0° bis 6.76 bei 55° . Die Löslichkeit des vierfachen Hydrates dagegen nimmt ab, von 9.4 bei 17° bis 0.71 bei 95° . Die beiden Löslichkeitscurven müssen sich darnach schneiden; der Schnittpunkt liegt bei ca. 43° . Derselbe giebt die Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate an: unterhalb 43° ist das neunfache, oberhalb das vierfache Hydrat allein stabil. Die Verfolgung der Löslichkeitscurven über den Schnittpunkt hinaus bis zu höheren Concentrationen (d. h. zu übersättigten Lösungen) ist nur möglich, weil die beiden Hydrate längere Zeit in labilem Zustande verharren können und sich sehr langsam umwandeln. Eine solche Verzögerung der Umwandlung ist schon häufig beobachtet worden, aber bisher noch nicht für so lange Zeiten und für so grosse Entfernungen von der Umwandlungstemperatur, wie bei dem Thoriumsulfat. Von besonderem Interesse ist die Fortsetzung der Löslichkeitscurve des neunfachen Hydrates über den Schnittpunkt hinaus zu höheren Temperaturen, welche auf einer verzögerten Zersetzung des neunfachen Hydrates in das vierfache und in Lösung beruht. Derartige Fälle, die dem Festbleiben einer schmelzbaren Substanz über ihrem Schmelzpunkt entsprechen würden, sind bisher überhaupt nur selten beobachtet worden. — Die übrigen Hydrate und das wasserfreie Sulfat können mit gesättigter Lösung nur labile Systeme bilden. Nur in Folge verzögerter Umwandlung konnte die Löslichkeit überhaupt gemessen werden. Das wasserfreie Sulfat ist am leichtesten löslich; 100 Theile eiskaltes Wasser nehmen ca. 25 Theile desselben auf. Die Hydratbildung ist hier mindestens um 100° verzögert. Aber erst allmählich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen auf ca. 20° scheidet die Lösung das stabile Hydrat mit 9 H_2O aus. Von diesem auffallenden Verhalten des Thoriumsulfates haben Nilson und Krüss (*diese Berichte* XV, 2519, und XX, 1665) zur Reinigung des Salzes Gebrauch gemacht.

Horstmann.

Ueber die Beziehung zwischen der biologischen Wirkung anorganischer Substanz und ihren optischen Eigenschaften, von J. Blake (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 217). Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 880.

Horstmann.

Ueber Stickstofftrioxyd und Tetroxyd, von W. Ramsay (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 220). Das Stickstofftetroxyd erhält man nach dem Verfasser frei von Trioxyd durch Behandeln mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid

Das reine farblose Tetroxyd erstarrt bei -10.1° . Die moleculare Depression des Gefrierpunktes, durch Auflösen von Chloroform und von Chlorbenzol bestimmt, ergab sich im Mittel gleich 41. Daraus berechnet sich die Schmelzwärme von N_2O_4 zu 33.7 Cal., in guter Uebereinstimmung mit dem Ergebniss directer Messungen (32—37 Cal.). — Das Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , ist bei -90° noch in Dissociation begriffen, was an dem Auftreten von NO zu erkennen ist. Das Trioxyd existirt wahrscheinlich überhaupt nur in einem Ueberschusse von N_2O_4 , seinem Zersetzungsproducte, aufgelöst. Der Gefrierpunkt solcher Lösungen deutet auf ein Moleculargewicht des Trioxyds von circa 80—90, d. i. nicht viel mehr als die Formel N_2O_3 verlangt. Das Trioxyd des Stickstoffs scheint sich demnach nicht so leicht zu polymerisiren, wie die analogen Trioxyde von P, As und Sb.

Horstmann.

Ueber den Bau der Linienspectren der chemischen Grundstoffe, von J. R. Rydberg (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 227). Der Inhalt dieser Mittheilung, selbst ein Auszug aus einer grösseren Arbeit, welche demnächst in den schwedischen Akademieschriften erscheinen soll, lässt sich hier in gebührender Kürze nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Steighöhen der Lösungen in Capillarröhren und über das allgemeine Gesetz dieser Erscheinungen, von M. Goldstein (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 233). Verfasser bemerkt, es sei allgemein bekannt, dass zwischen den capillaren Steighöhen und den Dampfspannungen eine unbekannte Beziehung stattfindet. Auf diese Erkenntniss gestützt, sucht er eine Beziehung zwischen Steighöhe und Moleculargewicht herzustellen, analog dem Raoult'schen Dampfspannungsgesetze. Die beobachteten Steighöhen sucht Verfasser dadurch constant und übereinstimmend zu erhalten, dass er die chemisch gereinigten Röhren mehrere Stunden auf 400° erhitzt, und dass er gleichzeitig mit zwei Röhren beobachtet. Doch wird bemerkt, dass fremde Körper auf die Flüssigkeitsoberfläche von geringem Einfluss seien. Lykpodiumsamen z. B. oder auch ein paar Tropfen Olivenöl beeinflussen die Steighöhe nicht merklich (?).

Horstmann.

Ueber das »Gesetz der grössten Arbeit« von Berthelot und über freiwillige endothermische Processe, von R. Colley (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 242). Die Mittheilung beschäftigt sich mit dem Nachweis, dass endothermische Processe in einem System bewegter Moleküle mechanisch möglich sind. Die Bedingungen für das Zustandekommen solcher Processe sucht Verfasser näher zu präcisiren, wobei er das Maxwell'sche Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung zu Grunde legt.

Horstmann.

Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lösungen bei Temperaturen zwischen 18 und 100°, von E. Krannhals (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 250). Die Messungen, mit Wechselströmen und Telephon ausgeführt, erstrecken sich auf: KBr, KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃, Ba(NO₃)₂, KClO₃, Na₂SO₄, MgSO₄, BaCl₂, FeCy₆K₄ und HCl in Verdünnungen von 1 bis 1000 Litern. Horstmann.

Neutralisationsphänomene des Aluminium- und Berylliumfluorids, von E. Petersen (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* V, 258). Verfasser bestimmte durch partielle Zersetzung der Fluoride vermittelt Chlorwasserstoff und umgekehrt die Neutralisationswärmen:



Die letztere Zahl wurde durch Doppelzersetzung von BeCl₂ mit Fluorsilber controllirt. — Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure erscheint gegenüber dem Aluminium (und ebenso dem Eisen) dreimal so gross als die der Chlorwasserstoffsäure. — Am Schluss giebt der Verfasser eine Zusammenstellung aller bis jetzt von Guntz, J. Thomsen und ihm selbst gemessenen Neutralisationswärmen von Fluorverbindungen. (Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 640.) Horstmann.

Ueber die Körper, deren Dissociationsspannung gleich der Dampfspannung ihrer gesättigten Lösung ist, von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 110, 275). Polemische Bemerkungen gegen Roozeboom (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 80).

Ueber die Dampfspannung der Lösungen in Essigsäure, von F. M. Raoult und A. Recoura (*Compt. rend.* 110, 402). Die mitgetheilten Beobachtungen sind nach der Siedemethode angestellt. Zur Vermeidung unregelmässigen Siedens war das in die Lösung eingetauchte Thermometergefäss von einem spiralförmig aufgewickelten, mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahte umgeben. Die Dampfspannung der Lösung (f') war durch den beobachteten Barometerstand gegeben. Die der Siedetemperatur entsprechende Spannung der reinen Essigsäure (f) konnte aus einer Tabelle entnommen werden. Um hinlänglich genaue Resultate zu erlangen, mussten verhältnissmässig concentrirte Lösungen angewendet werden. Die Spannkraftsverminderung für grosse Verdünnung, welche in die Rechnung eingeführt werden sollte, wurde durch Extrapolation bestimmt. Die Beobachtungen genügten sämmtlich der bekannten Formel: $\frac{f-f'}{f'} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{M}{M'} = K$. Doch ergab sich die Constante K , die für alle anderen bisher untersuchten Lösungsmittel ungefähr gleich 1 gefunden wurde, für Essigsäure im Mittel gleich 1.63. Dabei wurde jedoch für M' das theoretische

Moleculargewicht der Essigsäure (60) gesetzt. Da nun die Dampfdichte des gesättigten Dampfes der Essigsäure abnorm gross ist (3.35 statt 2.08), so versuchten die Verfasser eine Correction, indem sie $M' = \frac{3.35}{2.08} \cdot 60 = 97$ setzten. K wird dadurch in der That annähernd gleich 1. Die Abweichung scheint also wirklich durch die abnorme Dampfdichte der Essigsäure bedingt zu sein. Horstmann.

Thermische Untersuchungen über die allotropen Zustände des Arsens, von Berthelot und Engel (*Compt. rend.* 110, 498). Amorphes und krystallinisches Arsen geben bei der Oxydation durch Brom in wässriger Lösung merklich gleich grosse Wärmemengen ab. Horstmann.

Untersuchungen über die Anwendung der Messung des Drehungsvermögens zur Bestimmung der Verbindungen, welche bei der Einwirkung der Aepfelsäure auf die neutralen Molybdate des Lithiums und des Magnesiums entstehen, von Gernez (*Compt. rend.* 110, 529). Vergl. über die früheren ähnlichen Untersuchungen des Verfassers *diese Berichte* XXI, Ref. 503 und XXII, Ref. 319, XXXIII, Ref. 34. Horstmann.

Untersuchungen über einige Phänomene, welche bei der Condensation kohlenstoffhaltiger Gase unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung auftreten, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 110, 560). Die braune Substanz, welche aus Kohlenoxyd im Bereich stiller Entladung entsteht, enthält nach den Beobachtungen des Verfassers trotz sorgfältigster Trocknung stets Wasserstoff. Verfasser vermuthet, dass unter dem Einfluss der hochgespannten Elektrizität Wasser durch die Glaswände des Apparats eindringe, und sucht diese Ansicht durch möglichst genaue quantitative Versuche zu bestätigen. Horstmann.

Ueber die Hydratationswärme des Maläinsäureanhydrids, von J. Ossipoff (*Compt. rend.* 110, 586). Die Auflösung fester Fumarsäure in Kalilösung giebt pro Molekül 20.5 Cal., die Auflösung des Maläinsäureanhydrids 31.6 Cal. Horstmann.

Ueber die Dissociation der Chlorhydrate der Amine und Fettsäuresalze in Lösung, von J. A. Müller (*Compt. rend.* 110, 588). Eine mit Phenolphthaläin versetzte Lösung eines Aminchlorhydrates, welcher soviel freies Amin zugefügt ist, dass rosa Färbung auftritt, wird wieder farblos durch Verdünnen oder Erhitzen. Verfasser bringt diese Erscheinung mit der hydrolytischen Zersetzung der Aminsalze

in wässriger Lösung in Zusammenhang. Aehnliche Erscheinungen werden auch an den Alkalisalzen der Fettsäuren in wässriger Lösung beobachtet.

Horstmann.

Untersuchungen über die Dispersion in aromatischen Verbindungen, von Ph. Barbier und L. Roux (*Bull. soc. chim.* [3] 111, 255). Als Maass der Dispersion diente den Verfassern die Constante B der Cauchy'schen Formel mit zwei Gliedern (vergl. Brühl, *diese Berichte* XIX, 2821). Sie suchen nach Beziehungen zum Moleculargewicht und zur Dichte.

Horstmann.

Das magnetische Rotationsvermögen von Stickstoffverbindungen, von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und von einigen Salzen des Ammoniaks und zusammengesetzter Ammoniake, von W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.*, 1889, 680). Vergl. über die früheren ähnlichen Untersuchungen des Verfassers *diese Berichte* XVIII, Ref. 549; XX, Ref. 319 und 762; XXI, Ref. 562 und 712.

Horstmann.

Ueber die Correspondenz zwischen der magnetischen Rotation und der Brechung und Dispersion des Lichts durch die Stickstoffverbindungen, von J. H. Gladstone und W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1889, 750). Zwischen der magnetischen Rotation, der Lichtbrechung und der Dispersion scheint nach den Verfassern ziemlich allgemein ein gewisser Zusammenhang zu bestehen derart, dass in Bezug auf die drei Eigenschaften Abweichungen von dem normalen Verhalten durch die gleichen Umstände bedingt werden.

Horstmann.

Wirkung des Fluors auf die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 110, 276—279). Im Gegensatz zum Chlor verbindet sich Fluor direct mit Kohlenstoff, und zwar zeigen die verschiedenen Modificationen desselben ein verschiedenes Verhalten: reiner trockner Lampenruss geräth im Fluorstrom sofort in's Glühen; Holzkohle entzündet sich plötzlich nach einiger Zeit und zwar entweder freiwillig, wenn sie locker, oder nach dem Erwärmen auf 50—100°, wenn sie compacter ist. Retortenkohle verbindet sich erst bei Rothgluth, Graphit aus Gusseisen und von Ceylon schon bei etwas niedrigerer Temperatur, Diamant noch nicht bei Rothgluth mit Fluor. Hierbei entsteht meist ein Gemisch verschiedener, gasförmiger Fluorverbindungen, und zwar erhält man aus leicht angreifbarem Kohlenstoff bei nicht zu hoher Hitze und Ueberschuss von Fluor Tetrafluorkohlenstoff, ein farbloses, bei 10° und 5 Atm. sich verflüssigendes Gas, welches von wässrigem Kali etwa zur Hälfte, von alkoholischem völlig verschluckt, vom Inductions-

funken nicht zerlegt und von Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Benzol, wenig von Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Derselbe Körper entsteht, wenn man Tetrachlorkohlenstoff über 300° warmes Fluorsilber leitet. — Wenn man Fluor durch eine mit überschüssiger Kohle gefüllte, rothglühende Platinröhre leitet, so entsteht eine von wässrigem und alkoholischem Kali nicht absorbirbare gasförmige Fluorverbindung, welche sich bei 10° und etwa 19—20 Atm. verdichtet. — Hieran anknüpfend bemerkt Berthelot (pg. 279), dass auch Güntz Fluorkohlenstoff aus Fluormetallen und Chlorkohlenstoff bereitet, aber seine Arbeiten mit Rücksicht auf Moissan's Untersuchung eingestellt habe.

Gabriel.

Ueber eine allgemeine Darstellungsweise von Fluorkohlenstoffen, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 110, 279—282). Verfasser hat in fast theoretischer Ausbeute Tetrafluorkohlenstoff (berechn. Dichte 3.05, gefunden 2.90) erhalten, indem er 5.1 g Fluorsilber und 1.55 Tetrachlorkohlenstoff im verschlossenen Rohre 2 Stunden lang auf 220° erhitzte. Aehnlich wurde mittelst C_2Cl_4 ein Gas von der Zusammensetzung C_2F_4 (berechnete Dichte 3.46, gef. 3.43) erhalten.

Gabriel.

Ueber den elektrischen Leitungswiderstand des Eisens und seiner Legirungen bei höheren Temperaturen, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 110, 283—286). Die erhaltenen Werthe, welche Manganstahl (mit 13 pCt. Mangan), Ferronickel (mit 25 pCt. Nickel) und mehrere Stahlsorten betreffen, sind aus einer dem Original beigegebenen Curventafel zu ersehen.

Gabriel.

Einwirkung verschiedener Kalium- und Natriumarseniate auf die Oxyde der Magnesiumreihe im trocknen Zustande, von C. Lefèvre (*Compt. rend.* 110, 405—408). Bei der Einwirkung der Oxyde der Magnesiumreihe (MgO , ZnO , MnO , CdO , NiO , CoO) auf die arsensauren Salze des Kaliums entstehen als Endproducte stets die Salze der Formel $2RO \cdot K_2O \cdot As_2O_5$, welche in Lamellen oder Prismen krystallisiren. Ausserdem wurden erhalten $4MgO \cdot 2K_2O \cdot 3As_2O_5$ in Prismen, $2ZnO \cdot As_2O_5$ isomorph mit $2MnO \cdot As_2O_5$ und $2CdO \cdot As_2O_5$, $12NiO \cdot 3K_2O \cdot 5As_2O_5$ in grünen Prismen und $2CoO \cdot As_2O_5$ in violetten Krystallen. Aus den arsensauren Natriumsalzen gewinnt man 1. mit Magnesium-, Zink- und Nickeloxyd Salze der Formel $2RO \cdot Na_2O \cdot As_2O_5$, von denen das Magnesium- und Zinksalz in Prismen, das Nickelsalz in Blättern krystallisirt; 2. mit Cobalt-, Mangan- und Cadmiumoxyd krystallisirte Salze der Formel $RO \cdot 2Na_2O \cdot As_2O_5$. Ueberdies treten unter gewissen Bedingungen

auf: $4 \text{MgO} \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{MnO} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5$, $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3$, $4 \text{NiO} \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5$, $4 \text{CoO} \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5$.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Phosphorwasserstoffs und Ammoniaks mit Borchlorid und Siliciumsesquichlorid, von A. Besson (*Compt. rend.* 110, 516—518). Bortrichlorid verbindet sich unterhalb $+ 20^\circ$ mit Phosphorwasserstoff unter Wärmeentwicklung zu einem festen, weissen Körper $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$, welcher sich an der Luft leicht verändert, durch Wasser sofort unter Abgabe von Phosphorwasserstoff zerfällt und in $2 \text{BoCl}_3 \cdot 9 \text{NH}_3$ übergeht, wenn man ihn bei 8° mit Ammoniak behandelt. Aus Siliciumsesquichlorid und Ammoniak entsteht eine feste, weisse Substanz $\text{Si}_2\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$, welche erst oberhalb 100° Gas abgibt, und sich mit Wasser langsam zersetzt. Phosphorwasserstoff wird von Siliciumsesquichlorid selbst bei -10° ziemlich lebhaft zu festem Phosphorwasserstoff reducirt.

Gabriel.

Ueber die Bildung des Bleihyposulfits, von J. Fogh (*Compt. rend.* 110, 522—523). Man erhält das Salz PbS_2O_3 als weisse, krystallinische Fällung beim Vermischen äquivalenter Mengen von Bleiacetat und Natriumhyposulfit in verdünnter Lösung; dabei entwickeln sich, wenn jedes Salz pro 1 Aeq. in 2 L. gelöst ist, bei $10^\circ + 2.9 \text{ cal.}$ Die trockenen Salze würden bei dieser Umsetzung $+ 4.3 \text{ cal.}$ entwickeln. Nimmt man die Bildungswärme der gelösten Unterschweifelsäure zu $+ 39.7 \text{ cal.}$, so ist $\text{Pb} + \text{S}_2 + \text{O}_3 = \dots + 76 \text{ cal.}$

Gabriel.

Zersetzung des Bleihyposulfits durch Hitze: Bildung von Bleitrithionat, von J. Fogh (*Compt. rend.* 110, 524—525). Bleihyposulfit zerfällt beim Kochen gemäss der Gleichung: $2 \text{PbS}_2\text{O}_3 = \text{PbS} + \text{PbS}_3\text{O}_6$ (Bleitrithionat). Dasselbe Trithionat scheidet sich in feinen Nadelchen ab, wenn man concentrirte Lösungen von Kaliumtrithionat und Bleiacetat in verschlossener Flasche stehen lässt. Die Lösungswärme des Bleitrithionats bei 10° ist 2.5 cal. , und die Bildungswärme des gelösten bezw. festen Salzes $+ 140.1$ bezw. $+ 142.6 \text{ cal.}$

Gabriel.

Ueber ein neues Jodwismuthkalium, von L. Astre (*Compt. rend.* 110, 525—527). Wenn man nach Nicklés' Vorschrift 38.1 g Jod, 14.82 g Chlorkalium und 40 g Wismuthpulver mit 100 ccm Wasser etwa 2 Monate lang stehen lässt, so bilden sich braune Nadeln, welche mit überschüssigem Wismuth, Chlorkalium etc. gemischt sind. Diese Krystalle lassen sich, wie Verf. gefunden hat, dem Rohproduct durch Behandlung mit Essigester entziehen, besitzen aber die Formel $(\text{BiJ}_3)_2$

JK und nicht $\text{BiJ}_3 \cdot \text{JK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welch' letztere Nicklés lediglich aus dem Wismuthgehalt (der nach beiden Formeln der gleiche ist) abgeleitet hat. Gabriel.

Ueber Natrium-Bleihyposulfite, von J. Fogh (*Compt. rend.* 110, 571—573). Auf Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Auflösung von Bleihyposulfit in Natriumhyposulfid erhielt Verfasser amorphe Fällungen von wechselnder Zusammensetzung, nämlich einerseits $\text{PbS}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$, andererseits $18\text{PbS}_2\text{O}_3 + 10\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 35\text{H}_2\text{O}$, welche er auf Grund thermischer Bestimmungen für Gemische hält; die nämliche Ansicht äussert er bezüglich der von Vortmann und Padberg bezw. von Jochum beschriebenen Salze, $\text{PbS}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, bezw. $2\text{PbS}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 60\text{H}_2\text{O}$. Dagegen erwies sich das von Lenz entdeckte, aus verdünnter Lösung erhaltliche Salz $\text{PbS}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3$ als ein wirkliches Doppelsalz. Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Aluminium, von A. Ditte (*Compt. rend.* 110, 573—576). Die merkwürdige Unempfindlichkeit des Aluminiums gegen verdünnte Schwefelsäure beruht darauf, dass sich das Metall sofort mit einer zusammenhängenden Schicht von Wasserstoff überzieht, durch welche die Berührung des Metalls mit der Flüssigkeit verhindert oder doch erschwert wird. Stellt man nämlich den Versuch im Vacuum an, so entweicht Wasserstoff von allen Punkten der Metalloberfläche, und letztere verliert ihren Glanz und wird matt und weiss; der Wasserstoff haftet um so weniger, je rauher die Oberfläche ist, und deshalb bleibt nunmehr auch unter gewöhnlichem Druck eine langsame Gasentwicklung bestehen. Fügt man der Schwefelsäure einige Tropfen Platinchlorid hinzu, so tritt sehr bald lebhaftere Wasserstoffentwicklung auf dem Aluminium ein und zwar ebenfalls, weil die Metalloberfläche rauh wird, nämlich durch ausgedehntes Platin. Gabriel.

Ueber eine neue Krystallform des Salmiaks, von G. Geisenheimer und F. Leteur (*Compt. rend.* 110, 576—577). Als die Verfasser bei der Bereitung von Iridium nach Deville und Debray die Chlorammoniumdoppelsalze der Platinsalze mit Salmiak auswuschen, schieden sich aus der Mutterlauge braunrothe bis hellrosafarbene Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren völlig farblos waren; sie bildeten sehr spitze Rhomboëder und bestanden aus Salmiak mit etwa 1.5 pCt. Rutheniumchlorür. Vielleicht liegt die zweite Form des Salmiaks (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 147) vor, welche in Folge der geringen Verunreinigung stabil geworden ist. Gabriel.

Stereochemische Studien, von J. Loschmidt (*Monatsh. f. Chem.* 11, 28—32). Denkt man sich 6 reguläre Tetraëder, welche in der üblichen Weise 6 Kohlenstoffatome repräsentiren, derartig ange-

ordnet, dass sie alle mit je einer Fläche auf einer Ebene liegen und diese 6 Flächen zusammen ein regelmässiges Sechseck bilden, so liegen auch die 6 Kohlenstoffatome in den Ecken eines (eingeschriebenen) regulären Sechsecks und die Vertheilung der Bindungen ist dieselbe wie im Kekulé'schen Benzolschema. (Vergl. die Figuren im Original.)

Gabriel.

Ueber den gegenwärtigen Stand der Theorie des Brechungsvermögens organischer Substanzen, von R. Nasini (*Gazz. chim.* XX, 1—18). Ausgehend von der Arbeit von Costa (*diese Berichte* XXII, Ref. 738), welcher fand, dass auch innerhalb der von Brühl selbst für die unbedingte Gültigkeit seiner Regeln gezogenen Grenzen starke Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Rechnung und des Versuchs vorkommen, nimmt Verfasser frühere Arbeiten (*diese Berichte* XX, Ref. 498) wieder auf und constatirt, dass in einer grösseren Anzahl neuerer Arbeiten (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 341, 342, 390; XXII, Ref. 86, 89) angesichts der theoretisch nicht erklärbaren Abweichungen zwischen Versuch und Rechnung stets mehr oder weniger die Unsicherheit der Brühl'schen Regeln zum Ausdruck gelangt sei. Dies steht in Uebereinstimmung mit den früher geäusserten Ansichten des Verfassers, nach denen das Brechungsvermögen in keiner einfachen Beziehung zu ihrer Structur steht, so dass überhaupt die Existenz der von Brühl aufgestellten Gesetzmässigkeiten zu leugnen wäre.

Foerster.

Ueber das Reductionsvermögen der Mikroorganismen (II. Mittheilung), von L. de Blasi und G. Russo Travali (*Gazz. chim.* XX, 18—24). Die Verfasser antworten auf die von Leone gegen ihre erste Mittheilung (*diese Berichte* XXII, Ref. 773) erhobenen Einwände (s. ebendasselbst) und verharren bei ihrer Ansicht, dass unter den zahlreichen bisher untersuchten Mikroorganismen kein einziger sei, welcher Ammoniak zu Salpetersäure zu oxydiren vermochte. Es wäre demnach die Nitrification für einen rein chemischen, keinen biologischen Process anzusehen, um so mehr als die frühere Ansicht, dass die Pflanzen nur Stickstoff in Form von Nitraten oder Nitriten aufzunehmen vermochten, die Mikroorganismen also dies Nahrungsmittel herstellen mussten, widerlegt sei. Genau nach den Angaben von Leone angestellte Versuche gaben eine quantitative Ueberführung des Stickstoffs der Nährgelatine in Ammoniak. Von kleinen gleichzeitig nachweisbaren Mengen von Salpetersäure und salpetriger Säure wird gezeigt, dass dieselben in keinem directen Zusammenhange mit der Reaction stehen. Die Verfasser betonen die Uebereinstimmung ihrer Versuchsergebnisse mit denen von Frankland (*diese Berichte* XXI, Ref. 569) und von Warrington (*diese Berichte* XXI, Ref. 738).

Foerster.

Die Legirungen des Bleies, Zinns, Zinks und Cadmiums, von A. P. Laurie (*Chem. Soc.* 1889, 677—679). Die Methode der Untersuchung ist in einem früheren Referate (*diese Berichte* XXI, Ref. 221) angegeben. Die elektromotorische Kraft eines Elementes Zinn-Zinnchlorid-Blei erleidet dieselbe Veränderung, wenn dem Zinne 1 pCt. Blei oder bis zu 70 pCt. Blei zugemischt werden. Es scheint sonach keine chemische Verbindung beim Legiren beider Metalle sich zu bilden. Lässt man eine Mischung gleicher Gewichte der beiden Metalle theilweise erstarren und giesst das Flüssige aus, so enthält der festgewordene Theil 60.2 pCt. Zinn; die Legirung Sn_3Pb erfordert 63.1 pCt. Zinn. Blöcke von Zinnbleilegirungen sind an der Aussen-seite etwas reicher an Zinn als im Inneren; nur die Legirung mit 21 pCt. Zinn ist homogen. Eine Legirung von Blei mit 1 pCt. Zink verhält sich in einem Elemente: Legirung Chlorzink, Blei, wie reines Zink. Schabt man die Bleizinklegirung mit dem Messer ab, so erfolgt keine Ablenkung der Nadel; das Zink war sonach an der Aussenfläche angesammelt. Ebenso verhält sich Zink in der Legirung mit Zinn. Auch Cadmium mit Blei und Cadmium mit Zinn scheint Verbindungen nicht einzugehen. Diese Ergebnisse bestätigen die Schlüsse, zu welchen Matthiessen gelangt ist.

Schertel.

Ueber Phosphoryltrifluorid, von T. E. Thorpe und F. J. Hambley (*Chem. Soc.* 1889, 759). Das bereits von Moissan entdeckte und auch von H. Schulze beobachtete Phosphoroxfluorid wird leicht und in so gut wie reinem Zustande erhalten durch Erhitzen einer innigen Mischung von 2 Theilen Kryolith mit 3 Theilen Phosphorsäureanhydrid in einer Messingröhre. Dampfdichte: beobachtet 52.3; berechnet 52.0.

Schertel.

Ueber künstlichen Kupferwismuthglanz, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 40, 564—573). Die künstliche Bildung des Kupferwismuthglanzes, Emplektit, vollzieht sich nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Bei dem Versuche wurde fein zerriebenes Kaliumwismuthsulfid, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, (siehe *Pogg. Ann.* 136, 464) mit der erforderlichen Menge einer bei Luftabschluss bereiteten, verdünnten und nachträglich schwach ammoniakalisch gemachten Lösung von Kupferoxydul in Salzsäure in einer dicht verschliessbaren und mit luftfreiem Wasser voll gefüllten Flasche geschüttelt. Die Reaction vollzieht sich sehr träge (auf Natriumwismuthsulfid findet so gut wie keine Einwirkung statt). Die stahlgraue Farbe des Schwefelsalzes geht nur ganz allmählich in schwarz über. Ein Theil des Kaliums entzieht sich dem Austausch, so dass der Reactionsrückstand noch einige Zeit bei Luftabschluss mit einer Mischung von Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser behandelt werden muss. Wird

das schwarze Pulver, welches die Zusammensetzung des Kupferwismuthglanzes besitzt, bei Ausschluss von Luft geschmolzen, so nimmt es die lichtgraue bis zinnweisse Farbe des Minerals an. Es wird krystallinisch, strahlig oder blättrig; in Drusen zeigen sich Krystalle, welche den natürlichen völlig ähnlich sind. Das spec. Gewicht derselben ist 6.10 (bei 15°). Wird das Product im Wasserstoffstrome erhitzt, so verliert es allmählich $\frac{3}{4}$ seines Schwefelgehaltes, entsprechend der Gleichung: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{H} = 3\text{H}_2\text{S} + \text{Bi} + \text{Cu}_2\text{S}$. Auch beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges gleicher Moleküle reinen Kupferglanzes und künstlichen Schwefelwismuths entsteht Kupferwismuthglanz. Das Kupferwismutherz von Wittichen, Wittichenit, $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Bi}_2\text{S}_3$, hat Verfasser bereits 1866 künstlich dargestellt (*Pogg. Ann.* 127, 302).

Schertel.

Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit einiger mineralischer Carbonate in den Säuren, von W. Spring (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 174—177). Diese Versuche, welche sich an die Versuchsreihe mit isländischem Doppelspath (*diese Berichte* XX, 357c und XXI, 128c) anschliessen, ergaben 1. dass die Carbonate (Aragonit, Witherit, Azurit, Dolomit, Smithsonit und Malachit) in Salzsäure und Salpetersäure mit gleicher Geschwindigkeit sich lösen, dass also die Lösungsgeschwindigkeit von physikalischen und nicht von chemischen Factoren abhängig ist; 2. dass die Lösungsgeschwindigkeit mit der Temperatur rasch sich steigert, aber bei den verschiedenen Carbonaten in verschiedenem Grade; 3. dass die Geschwindigkeit in umgekehrtem Verhältnisse zur Concentration der Säure steht. Bei der Temperatur von 15° ist das Verhältniss der Lösungsgeschwindigkeiten, diejenige des Doppelspathes gleich 1 gesetzt: Witherit: 1.284, Cerussit 0.757, Aragonit 0.476, Azurit 0.334, Malachit 0.231, Smithsonit 0.087, Dolomit 0.025.

Schertel.

Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit des isländischen Doppelspathes in Salzsäure, von W. Spring (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 177—184). Veranlasst durch die Arbeit von Césaro (*diese Berichte* XXII, Ref. 320) hat Verfasser seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* XXI, Ref. 128) erweitert und dabei die Schlüsse Césaro's experimentell bestätigt gefunden.

Schertel.