

Referate

(zu No. 10; ausgegeben am 23. Juni 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätscoefficienten (IV. Abhandlung), von W. Hecht, M. Conrad und C. Brückner (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 289). Es werden diesmal Beobachtungen über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Aetherbildung mitgetheilt und discutirt. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 53.)

Ueber feste Lösungen und Moleculargewichtsbestimmungen an festen Körpern, von J. H. van't Hoff (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 322). Die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung giebt bekanntlich in gewissen Fällen zu grosse Werthe, selbst bei hinlänglicher Verdünnung, wo die Giltigkeit der Voraussetzungen in Bezug auf den Zustand des gelösten Stoffes nicht bezweifelt werden kann. Verfasser sucht daher die Ursache der Abweichung in dem ausfrierenden Lösungsmittel; er nimmt an, dass dasselbe mit dem gelösten Körper vermischt sei, in Form einer festen Lösung. Als feste Lösung bezeichnet er einen festen homogenen Complex mehrerer Körper, deren Mischungsverhältniss unter Beibehaltung der Homogenität wechseln kann. Zu den festen Lösungen werden vornehmlich die isomorphen Mischungen gerechnet, ferner z. B. die gefärbten Mineralien und die Gläser u. s. w., endlich das mit Wasserstoff beladene Palladium und andere Metalle. Es wird an die Thatsache erinnert, dass im festen Zustande Diffusionserscheinungen auftreten, ähnlich wie im flüssigen, nur entsprechend langsamer. Feste Körper, wie Glas, Jodsilber u. s. w. leiten elektrolytisch; Kohlenstoff durchdringt das Eisen bei der Cementstahlfabrikation und in ähnlicher Weise das Porzellan nach Violle; galvanische Metallniederschläge dringen allmählich in das unterliegende Metall ein. Auf Grund dieser Erscheinungen nimmt Verfasser auch in den

festen Lösungen einen osmotischen Druck an, und zeigt an Beobachtungen über die Tension des in Palladium gelösten Wasserstoffs, dass dieser Druck gleichfalls annähernd den einfachen Gasgesetzen gehorcht, wie der osmotische Druck in verdünnten flüssigen Lösungen. Daraus ergeben sich alsdann weiter die Gesetze, nach welchen die Eigenschaften der Bestandtheile solcher festen Lösungen (Dampfspannungen, Schmelzpunkt) abgeändert sein müssen, und es lässt sich vorhersehen, wie der Gefrierpunkt durch die Abscheidung einer festen Lösung an Stelle des reinen Lösungsmittels beeinflusst werden wird. Die Depression muss stets zu klein erscheinen, und zwar in gleichem Verhältniss zu klein bei allen Concentrationen. Die Ausscheidung einer festen Lösung erklärt also in der That befriedigend die angeführten Abweichungen, die z. B. besonders deutlich bei Lösungen von *m*-Kresol in Phenol nach Eykman, oder von Thiophen in Benzol nach Paternò auftreten. Die Erklärung wird gerade in diesen Fällen noch unterstützt durch die bekannte Erfahrung, dass die betreffenden Körper durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können. Schliesslich zeigt Verfasser, wie man auch die Eigenschaften fester Lösungen zu Moleculargewichtsbestimmungen im festen Zustande verwerthen könne. Er glaubt auf diesem Wege zum Endziel der gesammten Molecularstructurfrage gelangen zu können, weil man wohl im Allgemeinen annehmen dürfe, dass die Moleculargrösse eines festen Körpers in isomorphen Mischungen und in reinem krystallisirtem Zustande identisch sei.

Horstmann.

Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Moleculargewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen, von V. v. Türin (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 340). Verfasser denkt sich galvanische Elemente construirt, bei welchen die elektromotorische Kraft allein von dem osmotischen Druck eines in Quecksilber gelösten Metalles herrührt. Unter dieser Bedingung könnte der Druck vermittelt der elektromotorischen Kraft gemessen und daraus das Moleculargewicht des Metalles berechnet werden. Die Gedanken sind noch nicht zur That geworden.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Molecularrefraction fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben, von F. S. Schütt (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 349). Verfasser hat Dichte und Brechungsvermögen einer Anzahl verschieden concentrirter Kochsalzlösungen mit möglichst grosser Genauigkeit gemessen. Die Discussion der Resultate ergibt, dass keiner der bisher vorgeschlagenen Ausdrücke den Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen, Dichte und Concentration mit derjenigen Genauigkeit darstellt, welche heute experimentell erreicht werden kann.

Horstmann.

Ueber die Gesetze der Molecularvolumina und der Siedepunkte, von C. M. Guldberg (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 374). Die Speculationen des Verfassers scheitern alle daran, dass die benöthigten Beobachtungen noch zu fehlerhaft, oder dass die Form der eingeführten Functionen noch unbekannt ist. Ein positives Resultat lässt sich daher kaum herausheben.

Horstmann.

Ueber Elektrizitätsleitung fester und geschmolzener Salze von L. Graetz (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 40, 18). Verfasser hat für eine Anzahl von Salzen das Leitungsvermögen bei variablen Temperaturen untersucht. Er findet, dass stets in der Nähe des Schmelzpunktes zwar keine sprungweise Aenderung, aber doch ein besonders rasches Anwachsen des Leitvermögens eintritt. Das Maximum des Wachstums fällt jedoch nicht immer auf den Schmelzpunkt selbst, sondern häufiger oberhalb desselben auf den flüssigen, oder auch unterhalb auf den festen Zustand. Die beobachteten Erscheinungen werden vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus besprochen. Es folgt nothwendig, dass man auch im festen Zustande freie Ionen, die, wie in flüssigen Elektrolyten, beweglich sind, annehmen muss. Der scharfe Unterschied zwischen festen und flüssigen Körpern erscheint verwischt.

Horstmann.

Ueber die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser, von G. C. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* XI, 35). Es wird an einigen Beispielen gezeigt, dass das Molecularvolum der Salze in verdünnter wässriger Lösung (Volum der Lösung weniger dem Volum des Wassers) eine additive Eigenschaft ist, wenn die elektrolytische Dissociation vollständig ist.

Horstmann.

Verbrennungswärme der hauptsächlichsten stickstoffhaltigen Verbindungen, die in den lebenden Wesen enthalten sind, und die Rolle derselben bei der Production der thierischen Wärme, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 110, 925). Es gelang vermittelst der calorimetrischen Bombe leicht, eine weitere Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, welche Bestandtheile der lebenden Organismen oder der Nahrungsmittel desselben sind, zu verbrennen. Es zeigte sich, dass die Verbrennung durchschnittlich 10870 Cal. ergibt für eine Substanzmenge, welche 1 g Kohlenstoff enthält. Die Zahl steht in der Mitte zwischen denjenigen, welche die Fettkörper und die Kohlenhydrate geben. Doch ist zu beachten, dass durch die Ausscheidung des Stickstoffs in Form von Harnstoff circa $\frac{1}{6}$ der Verbrennungswärme für den Organismus verloren geht (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 316).

Horstmann.

Ueber das moleculare Brechungsvermögen der Salze in Lösung, von Doumer (*Compt. rend.* 110, 957). Verfasser vertheidigt seine Resultate (*diese Berichte* XXIII, Ref. 79) gegen B. Walter (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 315).

Ueber die Natur der Lösungen, aufgeklärt durch die Gefrierpunkte der Schwefelsäurelösungen, von U. S. Pickering (*Journ. chem. soc.* 1890, 331). Die Gefrierpunktscurve der Schwefelsäurelösungen besteht nach den Beobachtungen des Verfassers aus vier Stücken, die durch Minimalpunkte von einander abgetrennt sind. Auf dem ersten Stück scheidet sich Wasser aus; auf dem zweiten ein Tetrahydrat $\text{SO}_2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, welches früher nicht beobachtet war; auf dem dritten das Monohydrat, und auf dem vierten SO_4H_2 . — Ueber die Existenz von 13 weiteren Hydraten in den Lösungen und über die sonstigen Schlussfolgerungen bezüglich der Natur der Lösungen muss auf das Original verwiesen werden. In einer weiteren Mittheilung über denselben Gegenstand (*Phil. Mag.* 29, 427), polemisiert Verfasser gegen Arrhenius.

Horstmann.

Die Moleculargewichte der Metalle in Lösung, von Heycock und Neville (*Journ. chem. Soc.* 1890, 376). Die Schmelzpunktsniedrigung des Zinns erwies sich bei mässigen Concentrationen annähernd proportional der Menge der darin gelösten andern Metalle. Die Depressionsconstante sollte nach der Schmelzwärme des Zinns gemäss van 't Hoff's Formel = 3 sein. Dieser Zahl kommen die beobachteten Werthe nahe bei Ni, Ag, Au, Cu, Th, Na, Pd, Mg, Pb und Zn, wenn man einatomige Moleküle annimmt. Bei einigen andern Metallen, darunter merkwürdigerweise Quecksilber und Cadmium, war die moleculare Depression kleiner; Antimon erhöhte sogar den Schmelzpunkt. Es wird noch festzustellen sein, ob diese Anomalien nicht durch die Natur des ausgeschiedenen Metalls (feste Lösung) erklärt werden können.

Horstmann.

Nachweis des Vorkommens chemischer Veränderungen unter grossem Druck durch petrographische Untersuchungen, von J. W. Judd (*Journ. chem. Soc.* 1890, 404). Interessante Zusammenstellung der geologischen Thatsachen, welche den Einfluss hoher Drucke auf den Verlauf chemischer Reactionen beweisen.

Horstmann.

Ueber die vorcolumbische Metallurgie in Venezuela, von V. Marcano (*Compt. rend.* 110, 711—713). Obgleich auf Grund geschichtlicher Ueberlieferung aus der Zeit der Eroberung Venezuelas die Eingeborenen Metallgegenstände besessen haben, nimmt v. Humboldt, auf geognostische Studien gestützt, an, dass jene Völker nicht Metallurgie getrieben hätten. Verfasser hat nun in der Nähe von

San Juan de los Moros eine in vorcolumbischer Zeit abgebaute Goldmine aufgefunden und einige bei Teques (ca. 30 Meilen von Caracas) in Sarkophagen aufgefundenen Metallgegenstände (Münze und Ohringe) analysirt. Die Münze enthielt Gold, Silber und Kupfer und war anscheinend durch Hämmern direct aus dem Golderz der oben genannten Mine hergestellt. Dagegen enthalten die Ohringe neben Gold (und event. Silber) noch Kupfer und Eisen und sind zweifellos aus einer ad hoc bereiteten Legirung bereitet worden: in der That tritt auf Flintenschussweite von der Fundstätte dieser Sarkophage ein eisenhaltiges, gold- und silberfreies Kupfererz zu Tage. Gabriel.

Ueber Darstellung und einige Eigenschaften des Fluoroforms, von Meslans (*Compt. rend.* 110, 717—719). In einem mit Eis gekühlten Kөлbchen vermischt man je 2 Theile Jodoform und Fluorsilber mit 1 Theil Chloroform; dann erwärmt man allmählich, wobei sich gleichmässig Gas entwickelt, welches man durch eine -23° kalte Bleiröhre, dann über 100° warmes Fluorsilber leitet, schliesslich über Quecksilber auffängt und mit trockenem Kautschuk von Chloroformdampf, mit Kupferchlorür von Kohlenoxyd befreit. Das Gas ist farblos, verbrennt schwierig mit blauer Flamme unter reichlicher Flusssäureentwicklung, riecht angenehm, chloroformähnlich, ist wenig in Wasser, Chloroform und Benzol und in $\frac{1}{5}$ seines Volumens Alkohol löslich, hat die etwas zu hohe Dichte 2.48—2.53 (statt 2.44) in Folge eines geringen Gehaltes an Fluorjodoform, verflüssigt sich bei 20° und 40 Atm., um bei stärkerem Druck und darauffolgendem Drucknachlass zu erstarren, und zerfällt mit alkoholischem Kali bei 160° in Flusssäure und Ameisensäure. Im Fluoroform erhitzt, verbrennt Natrium unter Bildung von Kohle und Methan (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 267). Gabriel.

Ueber ein Nitrosochloroplatinat, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 110, 757—758). Wird überschüssige Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Kaliumplatonitrit gegeben, so entweichen reichlich nitröse Gase und fällt ein gelbes Krystallpulver nieder. Letzteres ist im Allgemeinen ein Gemisch von K_2PtCl_6 , welches auf polarisirtes Licht nicht wirkt, und von K_2PtCl_5NO , welches dem vorigen ähnlich ist, aber auf polarisirtes Licht wirkt. — Ueber analoge Ruthenverbindungen vergl. Joly, *diese Berichte* XXII, Ref. 92. Gabriel.

Ueber Phosphortrimetawolframsäure und ihre Salze, von E. Pechard (*Compt. rend.* 110, 754—757). Phosphortrimetawolframsäure, $P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot 42H_2O$ (*diese Berichte* XXII, Ref. 652), welche beim Eindampfen einer Lösung von Wolfram- und Phosphorsäure entsteht, bildet trikline Krystalle, löst sich in Wasser und Alko-

hol, wird durch warme Säuren unter Abscheidung von Wolframsäure (Gelbfärbung), ferner durch überschüssiges Alkali zerlegt und liefert folgende Salze: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, in Alkohol unlösliche Krystalle; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, amorph, unlöslich in kaltem Wasser; $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$; in rhomboëdrischen Krystallen treten auf: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$, $2\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 17\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 19\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$; $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet Nadelchen, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ist ein farbloser Niederschlag.

Gabriel.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Aluminium vollzieht sich nach A. Ditte (*Compt. rend.* 110, 782—784) unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Einwirkung der Schwefelsäure (*diese Berichte* XXIII, Ref. 275). Es entwickelt sich — im Vacuum lebhafter, als unter gewöhnlichem Luftdruck — Gas, welches jedoch nicht aus Wasserstoff, sondern aus Stickstoff und etwas Stickoxyd besteht, während gleichzeitig Ammoniak gebildet wird und Aluminiumnitrat entsteht. Aluminiumnitrat selber wirkt besonders beim Kochen weiter auf Aluminium ein, wobei Wasserstoff und ein weisses körniges Salz $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ausfällt; aus Zinksulfat- resp. chloridlösung scheidet sich unter analogen Bedingungen $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ resp. $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ ab. Aus Kupfernitratlösung wird durch Aluminium in der Kälte langsam, schneller beim Kochen Kupfer abgeschieden. — Hiernach wird das Verhalten des Metalls gegen Wasser verständlich: der entstehende Ueberzug von Wasserstoff und Thonerde hebt sofort die weitere Einwirkung auf; kocht man dagegen, so wird der Wasserstoff durch die Dampfblasen weggefegt, und wenn man mit Aluminiumsalzlösung kocht, so löst sich auch die Thonerde in dem Maasse, wie sie sich bildet, und das freigelegte Metall geht in Lösung.

Gabriel.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffgas lässt A. Recoura (*Compt. rend.* 110, 784—785) Schwefelwasserstoff durch eine hohe, enge Flasche streichen, in welcher sich Brom unter einer Schicht von Wasser oder besser Bromwasserstoffsäure befindet; das aus der Flasche austretende Gas wird zur Befreiung von Bromdampf durch eine zweite Flasche geleitet, welche rothen Phosphor, in Bromkalium oder Bromwasserstofflösung suspendirt, enthält.

Gabriel.

Ueber die Oxydation der Unterphosphorigsäure durch einen Palladiumwasserstoff bei Abwesenheit von Sauerstoff, von R. Engel (*Compt. rend.* 110, 786—787). Die Palladiumfällung, welche auf Zusatz von Unterphosphorigsäure zu Palladiumchlorid resp. -sulfat

unter Wasserstoffentwicklung entsteht, ist entgegen Wurtz und Graham stark wasserstoffhaltig. Dieser Palladiumwasserstoff zeigt die merkwürdige Eigenschaft, anscheinend unbegrenzte Mengen von Unterphosphorigsäure in Wasserstoff und Phosphorigsäure zu verwandeln. Die Reaction findet bei Luftabschluss statt und beruht offenbar darauf, dass der Palladiumwasserstoff den Wasserstoff der Unterphosphorigsäure bindet, um ihn sofort wieder abzugeben; der Rest der Unterphosphorigsäure zerlegt Wasser, indem er OH aufnimmt und H freimacht. Graham's Wasserstoffpalladiumblech zeigt diese Wirkung nicht.

Gabriel.

Ueber die oxydirende und entfärbende Wirkung der Kohle, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 110, 788—790). Wie bereits Hofmann (*diese Berichte* VII, 530) mitgetheilt hat, färbt sich eine siedende alkoholische Lösung von Leukanilin auf Zusatz von Thierkohle roth unter Bildung von Rosanilin. Verfasser hat ähnliche Oxydationen beobachtet: so wird z. B. α -Naphthylamin- resp. *p*-Phenylen-diaminlösung durch Thierkohle, violettrosa resp. braun gefärbt. Die Kohle wirkt also oxydirend etwa wie Wasserstoffsperoxyd. Bei den Entfärbungen mittelst Thierkohle, welche wesentlich auf einer Fixirung der färbenden Substanzen durch Kohle beruhen, spielt auch der in den Poren der Kohle verdichtete Sauerstoff mit, welcher gewisse Farbstoffe zu zerstören vermag.

Gabriel.

Darstellung des Iridiumbioxyds, von G. Geisenheimer (*Compt. rend.* 110, 855—857). Wird die Verbindung $\text{IrO}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 15 Theilen einer äquivalenten Mischung von Brom- und Chlorkalium eine Stunde lang im Platintiegel erhitzt, so verwandeln sich die Prismen des erstgenannten Salzes fast völlig in feine, metallglänzende Nadelchen, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus reinem Iridiumbioxyd, IrO_2 , bestehen. Dasselbe Oxyd tritt in amorphem Zustande auf, wenn man Iridium im Luft- oder Sauerstoffstrom auf helle Rothgluth erhitzt. Das Hydrat des Bioxyds erhält man auf folgenden Wegen. 1. Durch mehrstündiges Kochen des Kaliumiridates mit überschüssiger, etwa 30procentiger Salmiaklösung. 2. Durch Erwärmen einer mit überschüssigem Salmiak versetzten blauen Lösung des basischen Iridates, welche man bei der Bereitung von $\text{IrO}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält. 3. Man erhitzt 3 g Iridium mit 10 g Kali und 3 g Natriumnitrat 2—3 Stunden lang im Goldtiegel auf Rothgluth und wäscht die Masse mit Wasser aus.

Gabriel.

Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Sauerstoffverbindungen des Mangans. I. Wirkung auf die Oxyde, von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 110, 857—859). Die gewöhnliche Annahme, dass Wasserstoffsperoxyd durch Manganbioxyd in Sauerstoff und

Wasser zerfällt, ohne dass das Bioxyd selber irgendwie verändert wird, stimmt mit den Beobachtungen des Verfassers nicht völlig überein. Das Bioxyd wird vielmehr angegriffen, und zwar hängt die Wirkung davon ab, ob das Wasserstoffsperoxyd schwach alkalisch oder mehr oder weniger sauer reagirt. Ist etwas Baryt vorhanden, so zeigt sich das wasserfreie Bioxyd nach Zerlegung von 2—3 Mol. Wasserstoffsperoxyd völlig unverändert, während bei Gegenwart von 0.05 resp. 0.2 pCt. Schwefelsäure der Bioxydgehalt des Präparates von 98.5 auf 97 resp. 94.4 pCt. gesunken war. Manganbioxydhydrat zerlegt im Gegensatz zum wasserfreien Bioxyd Wasserstoffsperoxyd augenblicklich und erleidet dabei selber eine sehr erhebliche, mit der Menge des angewandten Superoxyds wachsende Veränderung. — Dagegen wird das Manganoxyd, $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$ oder $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (welches man erhält, wenn man eine Fällung von Manganoxydul noch in ihrer Mutterlauge 15 Tage lang mit Luft durchrührt), durch Wasserstoffsperoxyd gar nicht verändert. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Manganoxydulhydrat bildet sich aber nicht, wie man nach dem Vorangehenden annehmen könnte, das beständige Mn_3O_4 , sondern ein Oxyd, dessen Sauerstoffgehalt den für Mn_2O_3 berechneten erreicht oder selbst übersteigt.

Gabriel.

Phosphorigsaures und pyrophosphorigsaures Blei, von L. Amat (*Compt. rend.* 110, 901—904). PO_3HNa_2 (gelöst) + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (gel.) = HPbPO_3 + 2NaNO_3 (gel.) + 0.65 cal. Bringt man dagegen saures Natriumphosphat mit überschüssigem Bleinitrat zusammen, so fällt als krystallinischer Niederschlag PbHPO_3 + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, welches sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und immer entsteht, wenn Bleiphosphit mit Salpetersäure zusammenkommt. Saures Bleiphosphit, $\text{H}_4\text{Pb} \cdot \text{P}_2\text{O}_6$, erhält man in durchsichtigen Krystallen, wenn man eine Lösung von neutralem Bleiphosphit in concentrirter warmer Phosphorigsäurelösung erkalten lässt; dies Salz wird durch Wasser wieder zerlegt und bei 140° geht es in Bleipyrophosphit, $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$, über, welches durch Wasser allmählich ebenfalls in Phosphorigsäure und Bleiphosphit zerfällt. Mit Bleinitrat geben die Phosphite sofort, die Pyrophosphite (in verdünnter Lösung) erst beim Kochen einen Niederschlag.

Gabriel.

Ueber Iridiumphosphorchloride, von G. Geisenheimer (*Compt. rend.* 110, 1004—1006). 1 g Iridumbioxydhydrat (vergl. d. Ref. weiter oben) wird mit 10 g Penta- und 15 g Trichlorphosphor im Rohr etwa 30 Stunden lang auf 300° erhitzt; nach dem Erkalten des Productes trennt man das überschüssige Trichlorid von den krystallisirten Antheilen und behandelt letztere mit Phosphoroxychlorid im Rohr bei 250° , worauf man hellgelbe Krystalle gewinnt. An

trockner Luft getrocknet haben diese die Formel $\text{IrP}_3\text{Cl}_{15}$ und gehen bei $70-80^\circ$ in $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ (gelb), bei $120-125^\circ$ in $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ (gelb), bei 190° in $\text{Ir}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{PCl}_3$ (ziegelroth), bei schnellem Erhitzen über 150° je nach den Versuchsbedingungen in $\text{IrCl}_3 \cdot \text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ und $2\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ über. Durch Chloroform wird das Chlorid bei 160° in $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3$ (feurigrothe Nadeln), durch Schwefelkohlenstoff und Phosphortrichlorid in $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ und durch Wasser in eine syrupöse Säure, $2(\text{IrCl}_3)3(\text{H}_3\text{PO}_3) \cdot 3(\text{H}_3\text{PO}_4)$, verwandelt, von welcher verschiedene Salze (mit K, Ag, Pb, NH_4) dargestellt wurden. Das Chlorid, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$, wird durch kaltes Wasser allmählich farblos, löst sich alsdann allmählich in siedendem Wasser auf und liefert dabei eine syrupöse Säure, welche die Salze $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{KPO}_3$ und $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{HPbPO}_3$ liefert.

Gabriel.

Ueber eine neue charakteristische Reaction des Wasserstoff-superoxyds, von G. Denigès (*Compt. rend.* 110, 1007). Eine 10procentige wässrige Lösung von Ammonium- oder Natriummolybdat (oder von Molybdänsäure in Natron), mit dem gleichen Volumen Vitriolöl versetzt, giebt auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung eine starke Gelbfärbung. Letztere vermindert sich in stärkerem Grade, als der Verdünnung entspricht, wenn man mit Wasser, proportional derselben, wenn man mit Schwefelsäure verdünnt, lässt noch $\frac{1}{10}$ mg H_2O_2 erkennen und beruht anscheinend auf Bildung einer Permolybdänsäure.

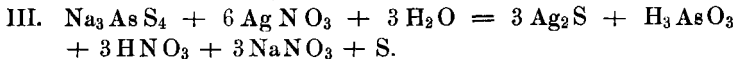
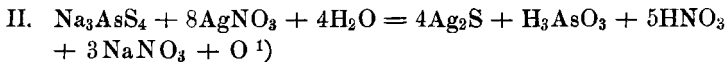
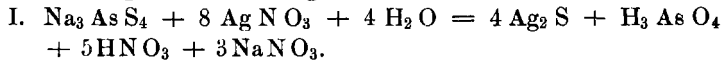
Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Arsenverbindungen, von K. Preis (*Lieb. Ann.* 257, 178—203). I. Ueber einige Natriumoxysulfarseniate. Wird in eine warme Lösung von Schwefelnatrium (1 Th. NaOH in 5 Th. H_2O mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit 1 Th. NaOH in 2.5 Th. Wasser gemischt) gepulverte Arsenigsäure im Gewichtsverhältniss von $7\text{As}_2\text{O}_3 : 2\text{Na}_2\text{S}$ (d. h. 1 Mol. $\text{As}_2\text{O}_3 : 2$ Mol. Na_2S) eingetragen, so fällt braunes Arsen. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt kochend ab, so erstarrt das Filtrat zu einem Krystallbrei. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben wurden folgende 5 Körper isolirt: 1. Normales monosulfarsensaures Natron $\text{Na}_3\text{AsSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, farblose Säulen; 2. Secundäres monosulfarsensaures Natron $\text{Na}_2\text{HAsSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in asymmetrischen Tafeln; 3. Normales disulfarsensaures Natron $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, halbkuglige Krystallaggregate; 4. Normales Natriumpentasulfatarseniat $\text{Na}_{12}\text{As}_4\text{S}_5\text{O}_{11} + 48\text{H}_2\text{O}$, schwerlösliche Säulen; 5. $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

II. Ueber das sogenannte trisulfarsensaure Natron. Wenn man das Verhältniss der beiden unter I. genannten reagirenden Substanzen derart ändert, dass verhältnissmässig weniger Natrium-

sulfid (z. B. 1 Mol. As_2O_3 auf 1 Mol. NaHS) zur Verwendung kommt, so treten als Hauptproducte auf: Arsendisulfid, Dinatriumarseniat und ein in rothen Tafeln krystallisirendes Salz, welches mit dem Nilson'schen trisulfarsensauren Natron $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ identisch ist; doch besitzt das vom Verfasser dargestellte und ebenso das Nilson'sche Salz nicht die obige Formel, sondern sie sind beide nach der Formel: $\text{Na}_3\text{As}_{13}\text{S}_{24}\text{O}_7 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ d. i. $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{As}_2\text{S}_4\text{O} + 30\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Das Salz zerfällt nämlich mit Salzsäure, wie folgt: $\text{Na}_3\text{As}_{13}\text{S}_{24}\text{O}_7 + 8\text{HCl} = 8\text{As}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 8\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, und mit Natronlauge, wie folgt: $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{As}_2\text{S}_4\text{O} + 10\text{NaOH} = 6\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_2 + 6\text{As}_2\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, worauf das Arsendisulfid mit dem überschüssigen Natron sich weiter zersetzt zu braunem Arsen und Geuther'schem Natriumoxysulfarseniat.

III. Verhalten von Natriumsulfarseniat zu den Salzlösungen einiger Schwermetalle. a) Silbersalze. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:



Reaction I findet statt, wenn überschüssige, ammoniakalische Silberlösung benutzt wird; alle 3 Reactionen verlaufen gleichzeitig, wenn überschüssiges Silbernitrat angewandt wird.

b) Mercurichlorid giebt in der Kälte eine orangefarbene Fällung von $\text{Hg}_3(\text{AsS}_4)_2$.

c) Kupfervitriol liefert eine rothbraune Fällung von $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$.

d) Zinkvitriol. Tröpfelt man in die Lösung dieses Salz ein, solange sich die entstehende Fällung wieder löst, so scheidet sich bald $\text{NaZnAsS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Beim Vermischen von 3 Th. Zinkvitriol mit 2 Th. $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fällt in gelben Flocken $\text{Zn}_3(\text{AsS}_4)_2$.

Wendet man die genannten Metallsalze im Ueberschuss an, so entstehen die zugehörigen Sulfide.

Gabriel.

Der Siedepunkt der Lösungen gewisser Verbindungen als Anhalt zur Ermittlung der Moleculargewichte derselben, von H. W. Wiley (*Amer. Chem. Journ.* 11, 469). Unabhängig von Ernst Beckmann (*diese Berichte* XXII, Ref. 470) hat Verfasser Beziehungen zwischen dem Siedepunkte der Lösungen und dem Moleculargewichte der gelösten Verbindungen gesucht. Es hat sich ergeben, dass die

¹⁾ Der Sauerstoff wird nicht frei, sondern oxydirt Schwefel zu Schwefelsäure.

Producte aus den Moleculargewichten in die durch die Gewichtseinheit des gelösten Salzes hervorgebrachte Siedepunktserhöhung, für eine Anzahl Salze nahezu gleich seien. Diese Regelmässigkeit ist jedoch nur bei wasserfreien Salzen erkennbar gewesen, bei Krystallwasser haltenden trat sie nicht hervor.

Schertel.

Verbindungen des Ammoniaks mit metallischen Permanganaten, von T. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3], **3**, 508—510). Ausser der in *diesen Berichten* XIX, Ref. 740, beschriebenen violetten Silberverbindung, $\text{MnO}_4 \cdot \text{Ag} \cdot 2\text{NH}_3$, wurden erhalten: $(\text{MnO}_4)_2 \text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3$ als violetschwarzes Krystallpulver, $(\text{MnO}_4)_2 \text{Zn} \cdot 4\text{NH}_3$, violettes sehr feines Pulver, welches unter dem Mikroskope baumartige Verzweigungen zeigt, $(\text{MnO}_4)_2 \text{Ni} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, schwarze glänzende Krystalle, $(\text{MnO}_4)_2 \text{Cd} \cdot 4\text{NH}_3$, schwarze Krystalle oder violettes Pulver. Die Verbindungen des Zinks und Kupfers können einige Stunden unverändert aufbewahrt werden; die beiden anderen hinterlassen nach einigen Tagen ein braunes unlösliches Pulver, welches unter dem Hammer detonirt.

Schertel.

Ueber eine neue katalytische Erscheinung und über den Dimorphismus des Baryts, von G. Brügelmann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **29**, 123—126). Stellt man Baryumoxyd durch Glühen von Hydrat in Thon- oder Graphittiegeln dar, so erhält man es in Form von (wahrscheinlich hexagonalen) Nadeln mit dem spec. Gewicht 5.32; verwendet man Platintiegel, so ist das Oxyd regulär und hat das spec. Gewicht 5.74. Auch das aus dem Nitrat erhaltene Baryumoxyd tritt in dieser Form auf. Es liegt also Dimorphismus vor. Der Verfasser erblickt die Ursache desselben in einer katalytischen Wirkung entweder des Thons und Graphits oder, wahrscheinlicher, des Platins auf den entstehenden Baryt. Eine weitere Erklärung über den Vorgang wird nicht gegeben.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Einfluss der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen auf Richtung und Aenderung ihres Drehungsvermögens, von Philippe A. Guye (*Compt. rend.* **110**, 714—716). Nimmt man mit Le Bel und van't Hoff an, dass sich die 4 Valenzen des Kohlenstoffs nach den 4 Spitzen eines regulären Tetraeders erstrecken, und nennt man die 6 Symmetrieebenen der Verbindung CR_4