

Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 9. Februar 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber verschiedene endothermische und exothermische Reaktionen der organischen Basen, von A. Colson (*Compt. rend.* 111, 884). Aus dem neutralen Oxalat in wässriger Lösung wird das Diisobutylamin durch Ammoniak und Trimethylamin verdrängt, obgleich nach den Messungen des Verfassers die Reaktion von beträchtlicher Wärmebildung begleitet sein muss. Zur Erklärung wird die Unlöslichkeit der ausgeschiedenen Base, die sich auf der Lösung schwimmend ansammelt, herangezogen.

Horstmann.

Ueber vermehrte Löslichkeit. Anwendung der Gefrierpunktbestimmungen zur Ermittlung der Vorgänge in Lösung, von Le Blanc und A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 385). Nach der Nernst'schen Theorie der gemischten Lösungen wird die Aenderung der Löslichkeit eines Stoffes in Gegenwart eines zweiten nicht durch veränderte Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern wesentlich durch die Wechselwirkung der beiden gelösten Stoffe bedingt. Wenn zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion zusammentreffen, so muss im Allgemeinen die Löslichkeit vermindert erscheinen, weil die elektrolytische Dissociation zurückgeht. In den selteneren Fällen, wo man vermehrte Löslichkeit beobachtet, muss dagegen eine Wechselwirkung anderer Art angenommen werden, wobei in erster Linie an Doppelsalzbildung zu denken ist. Die Verfasser haben nun für einige auffallende Beispiele die Annahme von Doppelsalzen in der Lösung vermittelst der Gefrierpunktmethodem zu bestätigen gesucht. Mit Bezug auf die vermehrte Löslichkeit von Blei- und Kaliumnitrat in gemischter Lösung hatte A. Noyes schon bei früherer Gelegenheit (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 732) bemerkt, dass die Gefrierpunkts-

änderung für eine Doppelsalzbildung spricht. Die betreffenden Versuche werden jetzt ausführlich mitgeteilt, und es wird hinzugefügt, dass sich auch Strontiumnitrat in derselben Weise verhält wie Bleinitrat. Durch die Gegenwart beider Nitrats wird die Löslichkeit des Kaliumnitrates erheblich vermehrt, nicht aber diejenige des Natriumnitrates, und dem entsprechend bewirken jene beiden Nitrats in Kaliumnitratlösung eine weit geringere Gefrierpunktsdepression als in Natriumnitratlösung. Der Unterschied weist eben auf eine Verminderung der Molekülzahl durch Doppelsalzbildung im Falle des Kaliumnitrates hin. — Ebenso darf die vermehrte Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Chlorwasserstoff oder des Cyansilbers in Cyankaliumlösung sehr wahrscheinlich durch Doppelsalzbildung erklärt werden. Denn bei Zusatz von Quecksilberchlorid zu Chlorwasserstofflösung oder von Cyansilber zu Cyankaliumlösung beobachtet man anfänglich nicht Erniedrigung, sondern Erhöhung des Gefrierpunktes, die erst bei grösseren Mengen oder bei geringeren Concentrationen in Erniedrigung übergeht. Die Einzelheiten der Erscheinungen suchen die Verfasser durch Annahme bestimmter Doppelverbindungen und durch die allmähliche Spaltung derselben unter veränderlichen Umständen zu erklären. Besondere Versuche zeigten, dass die elektrolytische Dissociation in der gemischten Lösung keine wesentliche Aenderung erfahren hat. — Endlich wurde gefunden, dass Jod, in Jodkaliumlösung aufgelöst, keine merkliche Aenderung des Gefrierpunktes hervorbringt, obgleich die zugesetzte Jodmenge eine Depression um 0.76° hätte hervorbringen können. Daher ist anzunehmen, dass alles gelöste Jod mit Jodkalium in Verbindung tritt, ohne dass sich die Anzahl der gelösten Moleküle ändert.

Horstmann.

Moleculartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation, von G. Ciamician (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 403). Verfasser hebt hervor, dass nach den vorliegenden Beobachtungen die Ionenspaltung der Elektrolyte in Lösung sehr wahrscheinlich als eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels betrachtet werden muss. Denn nur so ist es zu verstehen, dass das Wasser allein in solch' hervorragendem Maasse befähigt ist, gut leitende Lösungen zu bilden und dass die Unterschiede der geringen Leitfähigkeit in anderen Fällen deutlich auf einen Zusammenhang mit der Natur des Lösungsmittels hinweisen. Verfasser sucht sich eine Vorstellung von dem Vorgange der Ionenspaltung zu bilden, indem er annimmt, dass die Moleküle des Lösungsmittels sich in grösserer Anzahl um die Moleküle des gelösten Elektrolyten gruppieren und dabei polare Anziehungen auf die Ionen ausüben, die unter geeigneten Umständen zur Trennung der letzteren führen können. Er glaubt, dass eine ähnliche Vorstellung auch bei geschmolzenen Salzen anwendbar ist.

Horstmann.

Ueber den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen, von A. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 407). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 624.

Horstmann.

Specielle Fälle des Gleichgewichts eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systems. Ueber stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels, von E. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 430). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 724.

Horstmann.

Bestimmung von Moleculargewichten nach der Siedemethode, von E. Beckmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 437). Verfasser theilt jetzt ausführliche Versuchsreihen über die Erhöhung des Siedepunktes durch gelöste Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln mit, um dem Chemiker die Grundlage zur praktischen Anwendung der früher beschriebenen Methode (*diese Berichte* XXIII, Ref. 2) an die Hand zu geben. Aus den Beobachtungen ergibt sich das Moleculargewicht mit Hilfe der theoretisch (aus Verdampfungswärme und Siedepunkt nach van't Hoff's Formel) berechneten molecularen Erhöhung in allen normalen Fällen mit befriedigender Annäherung. Für die Praxis der Moleculargewichtsbestimmung, wo man sich mit einer Annäherung bis auf 5 pCt. begnügen kann, ist keinerlei Correction nothwendig. Zweckmässig ist es, mehrere Bestimmungen des Siedepunktes bei verschiedenen Concentrationen auszuführen und daraus einen Grenzwert für unendliche Verdünnung zu berechnen, da derselbe in der Regel dem wahren Moleculargewichte am nächsten kommt. Die gefundenen Werthe steigen meistens mit wachsenden Concentrationen langsam an, wie bei der Gefrierpunktmethode. Es rührt dies zum Theil daher, dass der Gehalt der Lösungen, welchem die Siedepunktserhöhung proportional gesetzt wird, in bequemster Weise auf 100 g Lösungsmittel, anstatt theoretisch correcter, auf ein constantes Volum der Lösung, bezogen wurde. Ausserdem bleiben jedoch Abweichungen, die auf andere Weise erklärt werden müssen. Die grössten Anomalien, die vermuthlich auf Bildung von Doppelmolekülen und deren allmählicher Dissociation beruhen, finden sich unter denselben Umständen, wie nach der Gefrierpunktmethode. Zu denjenigen Lösungsmitteln, welche die Bildung complexer Moleküle verhindern, sind nach den Ergebnissen der Siedemethode noch Ester, Aether und Aceton zu zählen. Ueber die Wirkungsweise der Lösungsmittel werden interessante Andeutungen gemacht. — Als bestgeeignetes Lösungsmittel für Moleculargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode empfiehlt sich der Aethyläther. Sein grosses Lösungsvermögen, die chemische Indifferenz und die Leichtigkeit, mit welcher die gelösten Stoffe daraus wiedergewonnen werden können, zeichnen

ihn vor den andern untersuchten Lösungsmitteln aus. Die Leichtflüchtigkeit und die Dissociationskraft sind für Bequemlichkeit und Sicherheit der Bestimmungen gleich vorthellhaft. Auch lässt die Grösse der molecularen Erhöhung nichts zu wünschen übrig.

Horstmann.

Die Hypothese van 't Hoff's vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie, von L. Boltzmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 474). Durch einfache Betrachtungen, welche sich an die entsprechenden der kinetischen Gastheorie unmittelbar anschliessen, gelingt es dem Verfasser, die Gesetze des osmotischen Drucks herzuleiten. Vorausgesetzt wird, dass die Moleküle des gelösten Stoffes (in verdünnter Lösung) nur selten untereinander in Wechselwirkung treten, und dass die mittlere lebendige Kraft des Schwerpunktes der gelösten Moleküle dieselbe sei wie für Gasmoleküle bei gleicher Temperatur. Alsdann folgt, dass der Druck auf eine für das gelöste Salz undurchlässige, für das Lösungsmittel aber durchlässige Scheidewand, welche die Lösung von reinem Lösungsmittel trennt, genau so gross ist, als ob die Salzmoleküle allein in Gasform bei derselben Temperatur den von der Salzlösung eingenommenen Raum erfüllten, und ferner, dass die treibende Kraft der freien Flüssigkeitsdiffusion als Differenz ebensolcher Druckkräfte angesehen werden darf. Dies sind eben die Gesetze des osmotischen Drucks, die van 't Hoff, Plank und Nernst mit so grossem Erfolge auf die verschiedensten Probleme angewendet haben.

Horstmann.

Zur Bestimmung von Löslichkeitscoëfficienten, von J. W. Doyer (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 481). Verfasser suchte die Absorptionscoëfficienten gasförmiger Stoffe nach einem Verfahren zu bestimmen, welches für die Dampfspannung von Lösungen schon öfter angewendet worden, indem er einen Luftstrom bis zur Sättigung durch die Lösung leitete, und die mitgeführte Menge des Gases maass. Die Lösung war in einen Kugelapparat vertheilt, so dass in der letzten Kugel die Zusammensetzung der Lösung merklich unverändert blieb. (Vergl. Will und Bredig, *diese Berichte* XXII, 1084). Die Methode hat u. A. den Vorzug, dass sie bei Stoffen angewendet werden kann, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig sind. Die mitgetheilten Versuche sind bei 60° angestellt und erstrecken sich auf Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin, Diäthylamin und Propylamin in wässriger Lösung von höchstens normaler bis $\frac{1}{10}$ normaler Concentration. Für Ammoniak stimmt das Resultat genügend mit älteren Angaben überein. In allen Fällen zeigte sich das Henry'sche Absorptionsgesetz mit befriedigender Annäherung gültig. Weitere Versuche mit anderen Lösungsmitteln werden in Aussicht gestellt.

Horstmann.

Ueber die Sulfurirung des Chinolins und des Phenols, von H. Fulda (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 490). Die mitgetheilten Versuche sind in ähnlicher Weise angestellt wie die von Giersbach und von Kessler über die Nitrirung des Benzols (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 692) und ergeben ähnliche Resultate, deren Einzelheiten im Originale nachgesehen werden mögen.

Horstmann.

Ueber die Molecularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen von R. Löwenherz (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 552). Nach der Berechnung des Verfassers, die sich zum grösseren Theile auf neue eigene Messungen des Brechungsvermögens von Aminen, Nitraten, Nitriten, Nitro- und Nitrosoverbindungen stützt, kann die Atomrefraktion des Stickstoffs in allen diesen Verbindungen gleich gross angenommen werden (im Durchschnitt = 2.87 für die n^2 -Formel und 5.38 für die $n - 1$ -Formel).

Horstmann.

Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, von R. Gartenmeister (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 524). Von sehr zahlreichen organischen Verbindungen ist die Constante der inneren Reibung durch Transpirationsversuche gemessen worden. Die Discussion der Resultate ergab mannigfache Beziehungen zu der Zusammensetzung und Constitution, die sich jedoch in Kürze noch nicht zusammenfassen lassen.

Horstmann.

Moleculartheorie der Diffusion und Elektrolyse, von Ed. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 564). Verfasser überträgt die Begriffe der mittleren Weglänge und Geschwindigkeit aus der kinetischen Gastheorie ohne Weiteres auf die Moleküle einer Lösung und gelangt so zu Bewegungsgleichungen für die Diffusion von Nichtleitern, für die Elektrolyse und für die Diffusion von Elektrolyten, die mit den von Nernst aus der Hypothese des osmotischen Drucks entwickelten vollkommen übereinstimmen. Für einige Substanzen wird die »Weglänge« aus der Diffusionsconstanten, resp. aus der Ionengeschwindigkeit berechnet.

Horstmann.

Ueber eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Moleculargewichtsbestimmung, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 573). Die Notiz bringt neue experimentelle Belege für die Gültigkeit der früher entwickelten Sätze über die Aenderung der Lösungstension durch gelöste Stoffe, und deren Anwendbarkeit zur Moleculargewichtsbestimmung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 609).

Horstmann.

Ueber den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Constitution, von E. Heilborn (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 578). Der Inhalt dieser vorläufigen Mittheilung ist durch die Ueberschrift hinlänglich bezeichnet.

Horstmann.

Ueber die Ausströmung der Gase durch eine enge Oeffnung bei verschiedenen Temperaturen, von W. Timofejev (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 586). Verfasser hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase durch enge Oeffnung mit steigender Temperatur abnimmt, wie es die Theorie verlangt.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. [23. Abhandlung]: **Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe,** von F. Stohmann und Kleber (*Journ. für prakt. Chem.* N. F. 43, 1). Die Untersuchung der Verbrennungswärme hydrirter Verbindungen mit ringförmiger Structur hat ein höchst bemerkenswerthes Resultat geliefert. Der Uebergang von Benzol-, Pyridin- oder Thiophenderivaten zur ersten Hydrirungsstufe derselben ist von einem beträchtlich grösseren Energiezuwachs begleitet als der weitere Uebergang zu den höher hydrirten Verbindungen. Die Aufnahme des ersten H_2 erhöht die Verbrennungswärme im Mittel der vorliegenden Beobachtungen um 68.7 Cal. (in Thiophenderivaten wahrscheinlich etwas weniger). Moleküle von freiem gasförmigem Wasserstoff würden demnach gerade mit ihrem vollen Energieinhalt in die Verbindungen aufgenommen. — Wenn dagegen weiter die Dihydro- in Tetra- und Hexahydroverbindungen übergehen, so erhöht sich die Verbrennungswärme für jedes aufgenommene H_2 nur um 45.3 durchschnittlich, d. i. um ca. 23 Cal. weniger als im ersten Falle. Gasförmige Wasserstoffmoleküle würden diesmal beim Eintritt in die Verbindung 23 Cal. verlieren. Die Differenz 45.3 Cal. ist ungefähr ebenso gross, wie sie die Verfasser zwischen Phenylacrylsäure und Phenylpropionsäure, zwischen Eruca- und Behensäure, zwischen Stilben und Dibenzyl etc. gefunden haben. Ob derselbe Werth sich in allen Fällen wiederfindet, wo die Aufnahme von H_2 unter Lösung einer gewöhnlichen Kohlenstoffbindung erfolgt, ist noch streitig. — Wird endlich der Atomring gesprengt oder die entstandene offene Kette ¹⁾ gespalten, so beträgt der Zusatz der Verbrennungswärme für jedes H_2 durchschnittlich 54.8 Cal. Das ist genau dieselbe Differenz, die in sehr zahlreichen anderen Fällen gefunden wird, wo eine einfache Kohlenstoffbindung unter Wasserstoffaufnahme sich löst. — Die Schlüsse der Verfasser stützen sich hauptsächlich auf Beobachtungen an den hydrirten Terephtalsäuren und deren Methyläthern. Andere minder vollständig untersuchte Reihen liefern jedoch werthvolle Bestätigung. Von dem Benzol zum Hexan, vom Toluol zum Heptan, von der Benzoëssäure zur Heptylsäure, von der Toluylsäure zur Octyl-

¹⁾ z. B. in der Reihe Hexahydroterephtalsäure : Korksäure : 2 Mol. Buttersäure. Streng genommen müsste mit der Korksäure die Orthophtalsäure verglichen werden. Die Unterschiede der stellungsisomeren Benzolderivate sind jedoch erfahrungsmässig so klein, dass sie hier nicht in Betracht kommen.

säure etc., ferner auch vom Pyridin zum Amylamin ist die gesammte Differenz der Verbrennungswärmen ebenso gross wie von der Terephtalsäure zur Korksäure, und die Zwischenstufen mit bekannter Verbrennungswärme (Hexahydrotoluol, Piperidin) ordnen sich mit den oben angegebenen Differenzen in die Reihen ein.

Die Neubestimmten Verbrennungswärmen sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt. Es mag daraus nur noch hervorgehoben sein, dass die $A_{1,4}$ -Dihydroterephtalsäure, die beständigste von allen Isomeren nach von Baeyer, erheblich kleineren Energieinhalt besitzt als die $A_{1,5}$ -Säure.

| Substanz | Formel | Verbrennungswärme bei constantem Druck pro Mol.-Gew. |
|---|---------------------|--|
| Terephtalsäure | $C_8 H_6 O_4$ | 770.9 Cal. |
| Terephtalsäure-Dimethyl | $C_{10} H_{10} O_4$ | 1112.4 » |
| $A_{1,4}$ -Dihydroterephtalsäure | $C_8 H_{18} O_4$ | 836.1 » |
| $A_{1,4}$ -Dihydroterephtalsäure-Dimethyl | $C_{10} H_{12} O_4$ | 1181.3 » |
| $A_{1,5}$ -Dihydroterephtalsäure | $C_8 H_8 O_4$ | 842.7 » |
| A , Tetrahydroterephtalsäure | $C_8 H_{10} O_4$ | 882.8 » |
| A , Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyl | $C_{10} H_{14} O_4$ | 1226.8 » |
| Cis-Hexahydroterephtalsäure | $C_8 H_{12} O_4$ | 928.6 » |
| Fum. Hexahydroterephtalsäure | $C_8 H_{12} O_4$ | 929.5 » |
| Fum. Hexahydroterephtalsäure-Dimethyl | $C_{10} H_{16} O_4$ | 1273.9 » |
| Normal-Hexan | $C_6 H_{14}$ | 991.2 » |
| α -Thiophensäure | $C_5 H_4 S O_2$ | 591.9 » |
| Tetrahydro- α -Thiophensäure | $C_5 H_4 S O_2$ | 700.4 » |

Horstmann.

Ueber Brechungs- und Farbenzerstreuungsvermögen einer Anzahl isomorpher zweiaxiger Krystalle, von Fr. L. Perrot (*Compt. rend.* 111, 967—969). Die untersuchten Salze sind: $ZnSO_4 + R_2SO_4 + 6H_2O$ ($R = K, Rb, Cs, NH_4, Tl_2$) und $MgSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$; Verfasser theilt die beobachteten Zahlen mit und hebt hervor, dass in der Reihe der Zinkdoppelsalze 1. mit steigendem Index die Doppelbrechung ($\alpha_D - \gamma_D$) sinkt (das Thalliumsalz ausgenommen) und 2. mit steigendem Moleculargewicht der Index zunimmt (das Ammoniumsalz ausgenommen).

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Ammoniakgases mit den Chloriden und Bromiden des Phosphors, von A. Besson (*Compt. rend.* 111, 972—974). Für das aus Phosphortrichlorid und Ammoniak er-

hältliche weisse Product findet Verfasser in Uebereinstimmung mit Rose die Formel $P\text{Cl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Leitet man Ammoniak langsam in eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, so fällt $P\text{Cl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ als weisser amorpher Niederschlag, welcher sich noch nicht bei 200° zersetzt. Aus Phosphorpentabromid gewinnt man eine ähnliche Verbindung von der Formel $\text{PBr}_5 \cdot 9\text{NH}_3$. Durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Phosphortrichlorid oder -bromid wird fester Phosphorwasserstoff P_2H erhalten.

Gabriel.

Ueber eine Reihe neuer, vom Nitrosoruthenchlorid sich ableitender Ammoniumverbindungen, von A. Joly (*Compt. rend.* 111, 969—972). Wenn man eine Lösung von $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot \text{OH} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$, welches aus Ammoniak und RuNOCl_3 entsteht (*diese Berichte* XXII, Ref. 545) mit viel Salzsäure eindampft, so scheidet sich ein wenig wasserlösliches rosenrothes Pulver ab, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt orangefarbene Kryställchen von $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ ergibt. Aus dem Chlorid gewinnt man mittelst Platinchlorids $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{PtCl}_4$ (krystallinisch). Die Mutterlauge, aus welcher das Salz $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ ausgefallen ist, besitzt die Farbe des Kaliumbichromates und giebt bei freiwilligem Verdunsten rothe oder orangegelbe, klinorhombische Prismen von $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, aus welchen ein Platinsalz $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (krystallinisch) gewonnen werden kann. — Mit Brom- und Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Bromide und Jodide. — Aus $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ wird mit Silbernitrat $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_3)_4$ und durch Kochen mit Salpetersäure $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot (\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ erhalten. Mittelst Schwefelsäure wurde aus dem Chlorid das Sulfat $4(\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot 6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aq}$ (gelbe Nadeln) gewonnen, welches durch wenig kaltes Wasser in $2(\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot 3\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (perlmutterglänzende Nadeln) übergeht. Das früher beschriebene $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt sich, wenn man es bei Anwesenheit eines geringen Ueberschusses Schwefelsäure umkrystallisirt, in orangerothe Krystalle von $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aq}$. Aus allen diesen Salzen entsteht beim Kochen mit Kali das Oxyd $\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_3$, welches im überschüssigen Alkali gelöst bleibt und durch Zusatz von Salzsäure in das Ausgangsproduct $\text{Ru} \cdot \text{NO} \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ zurückgeht.

Gabriel.

Eine Methode zur Gewinnung reiner Phosphorsäure, als Lösung oder in glasigem Zustande, von M. Nicolas (*Compt. rend.* 111, 974—975), besteht darin, dass man Calciumphosphat in einer Bleischaale unter Umrühren mit Flusssäure zusammenbringt, einige Stunden digerirt, die überschüssige Flusssäure verjagt und die Lösung der Phosphorsäure vom Fluorcalcium abfiltrirt u. s. w.

Gabriel.

Zur Chemie des Accumulators, von Mathias Cantor (*Monatsh. f. Chem.* 11, 433—451). Die im Accumulator stattfindenden chemischen Prozesse sind noch nicht genügend aufgeklärt; so herrscht beispielsweise über die Frage nach der Occlusion des Wasserstoffs noch keine Uebereinstimmung; während nämlich von Gladstone und Tribe, sowie von Frankland keine messbaren Mengen von Wasserstoff im reducirten Blei aufgefunden werden konnten, wird von anderen Seiten (Streinitz, Drzewiecki, Schoop) eine beträchtliche Aufnahme von Wasserstoff seitens des Bleis angenommen. — Verfasser hat deshalb eine quantitative Untersuchung der Reactionen, welche bei der Ladung und Entladung eines Accumulators verlaufen, mit geeigneten Apparaten (s. das Original) angestellt und Folgendes gefunden. Durch den Ladungsvorgang wird eine Aufnahme von Wasserstoff durch die negative Platte nicht bewirkt. Das in der Platte befindliche Bleioxyd geht in Sulfat über; der elektrische Wasserstoff reducirt das Bleisulfat zu Schwefelsäure und Blei; das frischreducirte Blei zersetzt dagegen die Schwefelsäure unter Bildung von Sulfat und Wasserstoff. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen beiden reciproken Processen ein stationärer Zustand hergestellt ist.

Gabriel.

Ueber einen allotropischen Zustand des Silbers, von A. J. A. Prange (*Rec. trav. chim.* IX, 121/133). Verfasser hat nach einer von Carey Lea angegebenen Methode (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 645) in Wasser lösliches Silber hergestellt und gefunden, dass die Flüssigkeit ein Colloïd in gelöstem Zustande enthält. Er hat ferner das Verhalten dieser Lösung bei der Einwirkung des Lichtes sowohl, wie bei erhöhter Temperatur studirt und gefunden, dass in beiden Fällen eine Abscheidung des gelösten Silbers erfolgt. Die grösste Concentration der Lösung, welche der Verfasser beobachtete, war die von 4.75 g im Liter. Um die Eigenschaften der zweiten von Lea beschriebenen Modifikation des Silbers studiren zu können, wurde zuvörderst das zur Herstellung des Präparates angegebene Verfahren in einer Weise abgeändert, welche es gestattet, grössere Mengen in kurzer Zeit rein zu erhalten. Die mit Hülfe von Eisensulfat und citronensaurem Natron gefällte Silbernitratlösung wurde durch Decantiren vom Niederschlage getrennt und letzterer in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Ammonnitrat scheidet sich das Silber ab, das durch Auswaschen mit Wasser unter Zusatz von Ammonnitrat gereinigt wird. Man wäscht alsdann auf dem Filter mit Alkohol aus und trocknet die Substanz im Exsiccator. Alle diese Operationen sind im Dunkeln vorzunehmen. Das so gewonnene Silber ist in Wasser nicht mehr löslich; es ist nicht ganz reines Silber, jedoch ist das Vorhandensein von Ag_2O ausgeschlossen, da die Substanz beim Glühen keinen Sauerstoff abgibt.

Freund.

Ueber die Messung von Dampftensionen nach der statischen und der dynamischen Methode, von G. W. A. Kahlbaum (Separat-abdr. aus: *Arch. d. Sciences phys. et nat.* XXIV [1890], p. 351—360). Vergleicht man die Resultate, welche für die Dampftensionen von Fettsäuren von Landolt u. A. gefunden wurden dadurch, dass sie den in der Barometerleere bei bestimmten Temperaturen durch die vergasteten Substanzen ausgeübten Druck maassen (statische Methode), mit denjenigen des Verfassers, welcher für bestimmte Drucke die Siedepunkte ermittelte (dynamische Methode), so findet man recht erhebliche, wenn auch mit gewisser Regelmässigkeit verlaufende, Abweichungen. Verf. unterwirft daher die alte Frage, ob beide Methoden der Dampftensionsbestimmung verschiedene oder übereinstimmende Resultate geben, einer neuen Prüfung und findet, dass für Wasser, Quecksilber und Isovaleriansäure eine sehr gute Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erlangten Resultate gewonnen wird.

Foerster.

Ueber die Einschliessung von Sauerstoff durch Silber, von B. Brauner (Separat-abdr. aus: *Bull. de l'Acad. royale de Belgique* 3. ser. XVIII [1889], p. 81—90). Die unter Ausschluss, beziehentlich Zurechnungziehung der etwa am Silber oder an den Glaswänden des das Silber enthaltenden Gefässes adhären den Luft angestellten Versuche des Verf. haben ergeben, dass die von geschmolzenem Silber occludirte Menge von Sauerstoff ausserordentlich gering ist, nämlich nur 0,0005 pCt. beträgt, also nur den sechsten bis zwölften Theil der in dem reinsten, nicht destillirten von Stas hergestellten Silber noch erhaltenen Verunreinigungen.

Foerster.

Cyan in der Gasfabrikation, von W. Leybold (Separat-abdr. aus: *Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*). Die Erfahrungen des Verfassers führen dahin, dass die stärkste Anreicherung an Berlinerblau in der Reinigungsmasse statt hat, wenn das Ammoniak vorher möglichst vollständig entfernt ist, die Masse also neutral ist. Im anderen Falle geht ein erheblicher Theil des Cyans in Rhodanammonium über. Auch die neuerdings nach dem Verfahren von Wilm und Knublauch auf nassem Wege erzielte vollkommene Ueberführung des Cyans in Berlinerblau verspricht eine gegen die bisherige wesentlich vortheilhaftere Verwerthung dieses schätzbaren Nebenbestandtheiles des Leuchtgases.

Foerster.