

Referate

(zu No. 14; ausgegeben am 21. September 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Constitution der wässerigen Weinsäurelösungen, von Aignan (*Compt. rend.* 112, 951). Verfasser vergleicht direct den osmotischen Druck von Weinsäure- und von Zuckerlösungen, indem er die Weinsäurelösungen in ein Osmometer bringt und dieses in eine Zuckerlösung taucht. Seine Resultate stimmen mit der Annahme, dass die Weinsäurelösung polymere Moleküle enthalte.

Horstmann.

Diskussion der Experimente von Biot bezüglich der Weinsäure in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kali oder Natron, von Aignan (*Compt. rend.* 112, 1009). Aus seinen Versuchen über die Aenderung des Drehungsvermögens wässriger Weinsäurelösungen glaubt Verfasser auf sprungweise Richtungsänderungen der darstellenden Kurve schliessen zu dürfen, durch die Bildung saurer Tartrate veranlasst. Biot hatte diese Erscheinung nicht beobachtet.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 1237). Die Untersuchung erstreckt sich auf die Verbrennungswärme und auf die Einwirkung von Wasser und Alkalien.

Horstmann.

Ueber die specifischen Wärmen einiger Lösungen, von W. Timofejew (*Compt. rend.* 112, 1261). Lösungen von Quecksilberchlorid und Cadmiumjodid in Aethyl- und Methylalkohol (letzteres Salz auch in Wasser) wurden auf ihre spec. Wärme zwischen 10 und 50° untersucht.

Horstmann.

Ueber die Elektrolyse des Chlorbaryums rein und mit Chlornatrium gemischt, von C. Limb (*Compt. rend.* 112, 1434). Der Strom scheidet aus dem geschmolzenen Salze wohl Chlor, aber

kein metallisches Baryum ab. Es entsteht indessen auch kein Baryumoxyd in erheblicher Menge, sondern wahrscheinlich ein Subchlorid, was die Analyse des Verfassers zu bestätigen scheint. Horstmann.

Wirkung der Wärme auf die Lösungen der Chromoxydsalze; grüne Chromoxydsalze, von A. Recoura (*Compt. rend.* 112, 1439). Aus seinen calorimetrischen Untersuchungen schliesst Verfasser, dass die durch Erhitzen grün gewordenen Lösungen der Chromoxydsalze (Sulfat) mehr freie Säure enthalten als die gewöhnlichen violetten Lösungen. Es bildet sich ein basisches Salz, wie schon van Cleef aus Diffusionsversuchen geschlossen, aber nicht durch einfache Dissociation, sondern infolge davon, dass das Chromoxyd in eine andere Modification mit geringerer Sättigungscapacität übergeht.

Horstmann.

Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen, von H. Jahn (*Sitzungsber. Berl. Ak.* 1891, 237). Durch Versuche mit Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Gemischen derselben wurde zunächst bestätigt, dass die elektromagnetische Drehung nahezu proportional mit der Stromstärke wächst, und dass sich aus der Drehung von Lösungen die Constante der specifischen Drehung der gelösten Substanz annähernd berechnen lässt. Alsdann wurden diese Constanten für eine Reihe von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten, Sulfaten und Carbonaten der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, sowie des Cadmiums und Mangans ermittelt. Dieselben erwiesen sich für Salze mit gleichem negativen Bestandtheil meistens annähernd gleich gross, während die Vertauschung zweier bestimmter Säureradiale annähernd constante Unterschiede hervorbrachte. Diese Unterschiede sind jedoch verschieden von denen, welche sich nach Perkin zwischen organischen Verbindungen derselben Radiale (z. B. zwischen Chloriden und Bromiden) finden. Die Verschiedenheit lässt sich nicht durch elektrolytische Dissociation erklären, da die Constante der spec. Drehung von Salzen in alkoholischer Lösung, die nicht leitet, nicht anders gefunden wird als in wässriger Lösung. Die weiteren Untersuchungen, welche sich auf den Zusammenhang der Drehung mit den magnetischen und optischen Eigenschaften der betreffenden Lösungen beziehen, haben vorläufig kein Interesse für den Chemiker.

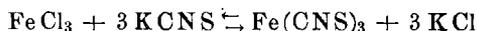
Horstmann.

Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk, von H. Kayser (*Ann. Phys. Chim.*, N. F., 43, 544). Die Versuche des Verfassers bestätigen, dass die Diffusion von Kohlensäure und von Wasserstoff durch Kautschuk, im Gegensatze zu anderen Fällen (siehe z. B. das folgende Referat), mit steigender Temperatur zunimmt, obwohl die Absorptionscoefficienten auch hier abnehmen. Horstmann.

Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol, von J. Müller (*Ann. Phys. Chim.*, N. F., 43, 554). Die Diffusion von Ammoniak durch Wasser und durch Alkohol wächst mit steigender Temperatur nahezu proportional mit dem Absorptionscoëfficienten.

Horstmann.

Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden, von G. Magnanini (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 1). Auszügliche Mittheilung über photometrische Versuche, die Reaction von Ferrisalzen und Rhodankalium betreffend. Es ergab sich, dass die Färbung des Reactionsgemisches durch Ueberschuss der beiden reagirenden Stoffe in gleichem Verhältniss verstärkt wird. Daraus schliesst Verfasser, dass ein chemisches Gleichgewicht nach dem Schema:



bestehe. Doppelsalzbildung, wie sie Krüss und Moraht annehmen, scheint ihm nicht theilhaftig zu sein.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus IV, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 6). Die Bildung farbiger Mischkrystalle aus farbigen und farblosen Salzen, und namentlich der continuirliche Uebergang von farblos zu intensiver Färbung, geben nach dem Verfasser ein wichtiges und sehr überzeugendes Kriterium für wahren Isomorphismus ab. Zum Versuche eignen sich vortrefflich die stark gefärbten Salze der Mangansäure und Uebermangansäure. Dieselben können zur Vergleichung grosser Gruppen von Salzen dienen, indem man von dem Satze Gebrauch macht, dass zwei Salze unter einander isomorph sind, wenn beide mit demselben dritten Salze isomorphe Mischungen bilden können. Die Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Perchlorate, die Sulfate, Seleniate und Chromate der Alkalien und des Silbers, und bestätigten im Wesentlichen die angenommenen Isomerieverhältnisse. Die reichhaltigen und ausführlichen Bemerkungen über die einzelnen Fälle können im Auszuge nicht wiederholt werden. — Mit den Sulfaten und Seleniaten zeigten sich nach der Färbemethode isomorph auch die gleich zusammengesetzten Wolframate und Molybdate des Kaliums. Dagegen besteht kein Isomorphismus mit den Telluraten.

Horstmann.

Reactionsgeschwindigkeit zwischen Metallen und Haloiden, von A. Schükarew (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 76). Verfasser liess Chlor, Brom und Jod in wässriger Lösung bei Gegenwart der Kaliumsalze auf einige Metalle (Zn, Al, Fe, Sn) einwirken und maass die während bestimmter Zeit verbrauchte Menge der Haloide.

Horstmann.

[43*]

Ueber eine Beziehung zwischen den Affinitäts- und den Theilungscoefficienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln, von P. Aulich (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 105). Mittheilung aus einem älteren Briefe des Verfassers an den Herausgeber, wodurch dem Ersteren Prioritätsansprüche in Betreff eines in folgender Mittheilung von Nernst behandelten Gegenstandes gesichert werden sollen.

Horstmann.

Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum, von W. Nernst (*Zeitschrift f. physikal. Chem.* VIII, 110). Ueber den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 65 und 519) nach anderer Quelle berichtet worden. Folgende Sätze seien hier noch hervorgehoben: Das Henry'sche Absorptionsgesetz gilt nach van 't Hoff, wenn ein Stoff in Lösung und im Gaszustand gleiche Moleculargrösse besitzt, d. h. ohne Hypothese gesprochen, wenn bei gleicher Concentration des Stoffes der Gasdruck und der osmotische Druck gleich gross sind. Unter dieser Bedingung ist also $c = kp$, wo c die Concentration in der Lösung, p den Partialdruck des löslichen Gases über der Lösung und k den Löslichkeits-(Absorptions-)coefficienten bedeutet. Unter derselben Bedingung vertheilt sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln nach einem constanten Verhältniss, unabhängig von der Concentration (Vertheilungssatz). Denn die beiden Lösungen sind miteinander im Gleichgewicht, wenn jede mit dem löslichen Stoff im Gaszustand unter gleichem Partialdruck im Gleichgewicht wäre. Es ist $c_1/c_2 = k_1/k_2$. Die Constante k_1/k_2 nennt Verfasser den Theilungscoefficient. — Wenn mehrere Stoffe gleichzeitig vorhanden sind, so gelten dieselben Sätze für jede einzelne Molekülgattung, und zwar auch dann, wenn die verschiedenen Molekülgattungen nicht chemisch unabhängig sind, sondern durch beliebige Vorgänge auseinander entstehen können. Das chemische Gleichgewicht, welches solche Vorgänge hervorbringt, wird in jedem Medium durch das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung geregelt. Die Constanten dieses Gesetzes für verschiedene Medien sind aber nicht unabhängig von einander. Ist für einen bestimmten Vorgang die Constante für den Gaszustand gegeben und die Löslichkeitscoefficienten der beteiligten Stoffe für irgend ein Lösungsmittel, so lässt sich die Coaffinitätsconstante für dieses Lösungsmittel leicht berechnen, und ebenso für ein zweites Lösungsmittel, wenn die Theilungscoefficienten für die beteiligten Stoffe bekannt sind. Durch die Einführung der Löslichkeits- resp. Theilungscoefficienten wird also dem Einfluss des Lösungsmittels Rechnung getragen. Der öfter gehörte Vorwurf gegen die neuere Lösungstheorie, dass sie den Einfluss des Lösungsmittels aufser Acht lasse, ist nicht gerechtfertigt. Wenn

z. B. gesagt wird, das Wasser besitze in exceptionellem Maasse die Fähigkeit, gelöste Stoffe elektrolytisch zu dissociiren, so heisst das mit anderen Worten, die Löslichkeitscoefficienten der Ionen in Wasser besitzen eine exceptionelle Grösse. »Vielleicht wird Manchem letztere Annahme weniger ungeheuerlich erscheinen als erstere.« Horstmann.

Die Farbenänderung von Salzlösungen, von D. Isaachsen (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 145). Verfasser fand die Angabe von E. Wiedemann, dass die Curve der Leitfähigkeit des Kupferchlorids in wässriger Lösung mit steigender Temperatur bei ca. 60° eine plötzliche Krümmungsänderung erfährt, nicht bestätigt. Eine Erklärung des Farbenwechsels der Lösung kann also auf das elektrische Verhalten nicht gegründet werden. Auch ergibt sich bei 0° nach dem Gefrierpunkt und bei 100° nach dem Siedepunkt gleiches Moleculargewicht des gelösten Salzes. Die Farbenänderung rührt also auch nicht von einer Aenderung des Moleculargewichtes her. Horstmann.

Zur Lehre von der Verdunstung, von C. Schall und L. Kossakowsky (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 158). Historische Einleitung und Beschreibung der Beobachtungsmethode. Die Resultate folgen in einer Fortsetzung. Horstmann.

Ueber die molecularen Aenderungen der Metalle nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit, von H. Le Chatelier (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 183). Verfasser hat die Leitfähigkeit einiger Metalle und Legirungen bei veränderlicher Temperatur untersucht, um Aufschlüsse zu erlangen über die Ursache, welche die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Metalle beim Erhitzen bedingt. Horstmann.

Die Grösse des Druckes bei coexistirenden Phasen von Mischungen, besonders bei Salz- und Säurelösungen, von D. J. van der Waals (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 189). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 265) sucht Verfasser nachzuweisen, dass man die gegenseitige Einwirkung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff nicht ausser Acht lassen darf, wenn die Eigenschaften der Lösungen und namentlich die Abweichungen von den einfachen Gesetzen vollständig erklärt werden sollen. Auch für verdünnte Lösungen genügt die Annahme elektrolytischer Dissociation allein noch nicht. Diese Annahme erscheint aber auch nach der Theorie des Verfassers nothwendig. Horstmann.

Die Formel der elektrolytischen Dissociation, von J. D. van der Waals (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 215). In dieser Mittheilung wird näher der Einfluss besprochen, welchen die gegenseitige Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und

der gelösten Stoffe auf den Gang der elektrolytischen Dissociation haben muss. Dass ein solcher Einfluss angenommen werden muss, schliesst Verfasser namentlich daraus, dass die elektrolytische Leitfähigkeit desselben Stoffes in verschiedenen Flüssigkeiten bei gleicher Concentration verschieden gross ist, ferner dass die Dissociationswärme bald positiv, bald aber auch negativ sein kann, endlich dass die Leitfähigkeit mit abnehmender Concentration öfters ein Maximum erreicht, während die elektrolytische Dissociation an sich continüirlich zunehmen sollte. Diese Erscheinungen werden aus der Moleculartheorie zu erklären versucht.

Horstmann.

Zur Praxis der Bestimmung von Moleculargewichten nach der Siedemethode, von E. Beckmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 223). Verfasser hat das Siedegefass seines Apparates mit einem Mantel umgeben, in welchem das reine Lösungsmittel siedend erhalten wird. Es wird dadurch eine raschere Einstellung auf constante Temperatur erreicht und es genügen ebenso geringe Mengen wie bei der Gefriermethode. Vor Allem aber wird es möglich, höher siedende Lösungsmittel zu verwenden, wie z. B. Controlversuche mit Anilin beweisen.

Horstmann.

Anzeige des allgemeinen Gesetzes, nach welchem die Temperatur des Zustandswechsels unter jeglichem Druck in ein-facher Weise von der chemischen Constitution der Körper bestimmt wird, von G. Hinrichs (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 229). Eine auszügliche Inhaltsangabe ist nicht möglich.

Horstmann.

Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässriger Lösung, von J. Traube (*Lieb. Ann.* 265, 27). Auf die Resultate dieser Arbeit und die Bedeutung, welche sie für die Theorie der Lösungen haben soll, hat Verfasser bereits mehrfach in *diesen Berichten* XXIII, 3525, 3589, XXIV, 741 hingewiesen.

Horstmann.

Absorptionsspectralanalyse sehr verdünnter Lösungen, von O. Knoblauch (*Habilitationsschrift*, Erlangen 1891). Nach den spectralanalytischen Untersuchungen des Verfassers zeigen sehr verdünnte Lösungen farbiger Salze im Allgemeinen kein anderes Absorptionsspectrum als concentrirtere. Da nun »der stärkste Eingriff, den ein Molekül erleiden kann, der Zerfall in Ionen«, nach des Verfassers Ansicht sicherlich eine Aenderung der Absorption herbeiführen müsste, so scheint ihm sein Resultat im Widerspruch mit der Dissociationshypothese. An Chromsalzen wurde allerdings eine Aenderung des Spectrums mit wachsender Verdünnung beobachtet, welche durch hydrolytische Zersetzung erklärt wird. — Ferner giebt das Natriumsalz des Eosins noch bei äusserster Verdünnung eine andere Lage der

Absorptionsstreifen als das Kupfersalz. Da nun nach seiner Annahme bei solcher Verdünnung die el. Diss. vollständig sein müsste und da alsdann das freie negative Ion, welches in beiden Salzen dasselbe ist, die Absorption verursachen müsste, so sieht er auch hierin einen entscheidenden Beweis gegen die Dissociationslehre. Horstmann.

Ueber Neutralisationswärmen, von E. Wiedemann (*Sitzungsber. d. physikal. Acad. Societät*, Erlangen 1891). Verfasser bemerkt, dass man die Gleichheit der Neutralisationswärmen verschiedener Säuren auch ohne die Dissociationstheorie erklären könne, wenn man die Annahme macht, dass die Vertauschung zweier Säureradicale in Säuren und in Salzen dieselbe Energiedifferenz bedingt. Auf das abweichende Verhalten der schwachen Säuren ist kein Bezug genommen. Horstmann.

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, von M. Le Blanc, *Habilitationsschrift*, Leipzig 1891 (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, S. 299). Verfasser hat versucht, diejenigen elektromotorischen Kräfte zu bestimmen, welche eben hinreichen, um in verschiedenen Salzlösungen Zersetzung hervorzubringen. Als Zeichen der Zersetzung wurde ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke bei continuirlich wachsender elektromotorischer Kraft, am Galvanometer beobachtet, angenommen. Es war in allen Fällen mehr oder minder deutlich ein solches Ansteigen zu erkennen. Aus seinen Beobachtungswerthen zieht Verfasser den Schluss, dass eine primäre Zersetzung des Lösungswassers viel häufiger anzunehmen ist, als bisher anerkannt war. Das gelöste Salz wird nur elektrolytisch, wenn seine Ionen sich leichter von ihren elektrischen Ladungen trennen als die Ionen des Wassers. Im andern Falle werden die letzteren an dem einen oder dem anderen, oder an beiden Polen primär abgeschieden. Dies macht sich an den Beobachtungen namentlich dadurch bemerklich, dass bei vielen Lösungen die nöthige elektromotorische Kraft einen bestimmten gleich grossen Maximalwerth besitzt. Wie die interessante Folgerung im Einzelnen näher begründet und vertheidigt wird, muss im Original nachgesehen werden. Horstmann.

Weitere Beobachtungen über den »schwarzen Schwefel« von Magnus, von Fr. Knapp (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 305 — 320). Der sogenannte schwarze Schwefel von Magnus wird zweckmässig und mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 0.68 pCt. so dargestellt, dass ein mit Hilfe von Aether bereitetes inniges Gemisch von zehn Tropfen oder 0.38 g Mandelöl und 100 g Schwefelblüte in kleinen Portionen in einen auf Rothgluth erhitzten Tiegel eingetragen und der jeweilig entstandene schwarze Rückstand durch geeignete Regulirung der Flamme und fortwährende Unterhaltung eines Schwefeldampfes vor Anbrennen geschützt wird. Beim Glühen unter Luftabschluss verflüchtigen sich in den ersten Stunden etwa 70 pCt. des Körpers und

erst nach etwa 12 stündigem Erhitzen selbst kleiner Mengen gelangt man zu einem einigermaassen constanten Gewicht von etwa 5.5 pCt. des ursprünglichen. Das ursprüngliche Präparat enthält daher den Schwefel jedenfalls in zwei verschiedenen Zuständen, einen Theil als integrierenden Bestandtheil des Verkohlungsproductes, einen anderen im freien Zustand. Der freie, chemisch nicht gebundene Schwefel, kann unmöglich der gewöhnliche gelbe sein; er stellt vielmehr eine besondere Modification dar, die, leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar, doch im Uebrigen ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigt. Die Temperatur seiner Umwandlung in Dampf liegt hoch über dem Siedepunkte des gelben Schwefels; der Dampf ist farblos, nicht braun; er entwickelt beim Erhitzen unter Luftzutritt schon vor Eintritt der sichtbaren Glühhitze schwefelige Säure, ohne alle Feuererscheinung. Bekannt ist die Fähigkeit des Magnus'schen Schwefels, mit passenden Substraten eine blaue Farbe zu geben. Eine charakteristische Eigenthümlichkeit des blaufärbenden Schwefels ist, dass er stets nur in Gesellschaft eines anderen Körpers (schwefelhaltige Kohle, Schwefel-eisen) auftritt, dem er fest anhaftet. Dieser Umstand und der leichte Uebergang in gelben Schwefel im freien Zustand erschweren die Reindarstellung des blaufärbenden Schwefels und die Feststellung seiner Natur (vergl. auch *diese Berichte* XXI, Ref. 602). Schotten.

Ueber eine neue Methode zur Messung elektromotorischer Kräfte und elektrischer Widerstände, von St. Pagliani (*Gazz. chim.* XXI, 449—454). Das Princip der Methode ist das folgende: Man bestimmt das Verhältniss der zu messenden elektromotorischen Kraft und einer solchen von bekannter Grösse dadurch, dass man ein auf letztere bezogenes Voltameter in einen von dem Stromkreise der ersteren abgezweigten Stromkreis einschaltet und nun den Widerstand im Hauptstromkreis so regulirt, dass am Voltameter gewisse Erscheinungen auftreten. Statt eines Elektrometers oder Galvanometers dient nämlich eine rein chemische Vorrichtung als Voltameter. Dieselbe besteht aus einer mit Jodkaliumlösung gefüllten Glasröhre; in die Enden derselben sind die Elektroden in Gestalt eines Kupferdrahtes als Kathode und eines etwa 0.25 mm starken Platindrahtes als Anode in geeigneter Weise eingeführt. Die geringste elektrolytische Zersetzung wird an dieser Anode leicht bemerkt, da man der die Füllung der Röhre darstellenden 20—25 procentigen Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister hinzugefügt hat. Man ändert nun den Widerstand im Schliessungskreise, durch welchen der von der zu messenden elektromotorischen Kraft gelieferte Strom hindurchfliesst, so lange bis in dem oben beschriebenen Voltameter soeben eine Jodausscheidung erfolgt. Die untersuchte elektromotorische Kraft wird sich nun zu einer anderen von bekannter Grösse verhalten wie

die Widerstände, welche in beiden Fällen im Hauptstromkreis vorhanden waren, um im Voltmeter den Beginn der Blaufärbung hervorzurufen. Zur Hervorbringung einer elektromotorischen Kraft von bekanntem Werthe wurden ein und mehrere Daniell'sche Elemente benutzt. Es zeigte sich, dass bei der Anordnung des Apparates eine elektromotorische Kraft von nicht unter 0.6 Volt gemessen werden konnte. Es erhellt, dass man nach dieser Methode auch, *mutatis mutandis*, elektrische Widerstände messen kann.

Foerster.

Katalytische Wirkung der Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodwasserstoff, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 476—490). Die Reaction zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodwasserstoffsäure wird durch anwesende Mineralsäuren nicht in demselben Sinne beeinflusst wie die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 541). Während in diesem Falle auf vermehrten Säurezusatz die Beschleunigung der Reaction sehr viel rascher zunahm als dieser, wird dieselbe bei der Reaction zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodwasserstoffsäure durch vermehrten Säurezusatz zwar gesteigert, aber die Geschwindigkeit wächst, wenn freilich auch nur um ein Geringes, langsamer als jener. In der eben beschriebenen Weise wirken alle untersuchten Säuren, von denen besonders der Einfluss der Salzsäure und derjenige der Schwefelsäure sehr genau studirt wurden. Die durch Säurezusatz bewirkte Beschleunigung ist bei Salzsäure und Salpetersäure ihren Affinitätscoefficienten entsprechend die gleiche und ist auch bei den anderen zur Untersuchung herangezogenen Säuren, wie solches stets beobachtet ist, um so grösser, je grösser deren Affinität ist.

Foerster.

Ueber die Herstellung und die Sublimation des Antimontrichlorids, von C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* IX, 301—304). Die Herstellung des Präparates erfolgte in der gewöhnlichen Weise, doch hat der Verfasser einen einfachen Apparat mit Hülfe eines Siedekolbens construiert, welcher sich selbst regulirt und die Darstellung grösserer Mengen von Antimontrichlorid gestattet.

Freund.

Ueber die Zersetzung des Kaliummanganats durch die Ammoniumsalze, von J. W. Retgers (*Rec. trav. chim.* X, 1—3). Fügt man zu einer Lösung von mangansaurem Kali eine stark ammoniakalische Lösung von Ammonsulfat oder einem anderen Ammonsalz, so bildet sich Kaliumpermanganat unter Abscheidung von Braunstein. Der Vorgang erklärt sich dadurch, dass aus dem Kaliummanganat durch das Ammonsalz freie Mangansäure abgeschieden wird, die unfähig ist, sich mit Ammoniak zu vereinigen und sofort zerfällt.

Freund.

Eine neue Reihe von Fluorverbindungen des Molybdäns. [Vorläufige Mittheilung], von A. Piccini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1891, I. Sem. 267). Löst man in der Wärme normales Kaliumoxyfluormolybdat in neutralem, etwa 4procentigem Wasserstoffsperoxyd, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten rein gelbe, glänzende Blättchen ausscheidet. Der neuen Verbindung kommt die Formel $\text{MoO}_3\text{Fl}_2, 2 \text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ zu. Beim Erhitzen über 120° giebt sie Sauerstoff ab unter Bildung von $\text{MoO}_2\text{Fl}_2, 2 \text{KFl}$, und ihre schwefelsaure Lösung reducirt Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung. In Wasser löst sich die Verbindung in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich; auch in Flusssäure löst sie sich mit gelber Farbe, verhält sich also anders als die Fluoroxypertitanate, welche sich farblos in Flusssäure auflösen. Die Reaction der Fluoroxymolybdate und -wolframate mit Wasserstoffsperoxyd wird weiter studirt, und nähere Mittheilungen darüber stehen in Aussicht.

Foerster.

Untersuchungen über das Nickeltetracarbonyl, von L. Mond und R. Nasini (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* VIII, 145 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1891, I. Sem., 411—418). Das von L. Mond in Gemeinschaft mit Langer und Quincke zuerst dargestellte Nickeltetracarbonyl (*diese Berichte* XXIII, Ref. 628 und XXIV, 2248) ist von den Verfassern in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften studirt worden. Die aus der Dampfdichte früher gefundene Moleculargröße $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde auch durch die Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung der benzolischen Lösungen bestätigt. Es wurde ferner gefunden $d_{0^\circ} = 1.35613$; der mittlere kubische Ausdehnungscoefficient ist zwischen 0° und $36^\circ = 0.001853$, sodass die Dichte beim Siedepunkt $= 1.25406$, also das Molecularvolumen $= 136.04$ ist. Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Nickeltetracarbonyls. Berechnet man nämlich aus demselben die Atomrefraction des Nickels unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass der Antheil, den die Gruppe CO an der Molecularrefraction nimmt, kein anderer sei als der, den dieselbe sonst für sich in Anspruch nimmt, so findet man für die n-Formel den Werth 24.09, für die n²-Formel den Werth 15.67, für den Strahl H_z. Diese Zahlen sind also sehr wesentlich höher als diejenigen, welche aus früheren Beobachtungen am Nickelsulfat und Nickelchlorid berechnet und von den Verfassern durch neue Bestimmungen bestätigt sind. Dieselben schwanken für die n-Formel um den Werth 10, für die n²-Formel um den Werth 4.0—4.5. Noch geringer sind die Zahlen, welche von Kundt u. A. für den Brechungsexponenten des metallischen Nickels gefunden worden sind, nämlich 6.12 bezw. 3.13. Es liegt also hier eine Bestätigung der Annahme vor, dass mit steigender Valenz eines Elementes auch sein Brechungsvermögen zunimmt,

indem das sonst zweiwerthig auftretende Nickel im Nickeltetracarbonyl die von Mendelejew für dasselbe (Gruppe VIII) vorausgesagte Achtwerthigkeit besitzt.

Foerster.

Ueber einige Mineralien von Leadhills, von N. Collie (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 60, 121). Bei Gelegenheit von Analysen der in der Gegend von Leadhills in den südlichen Hochlanden von Schottland vorkommenden Bleimineralien wurden zwei neue Mineralien aufgefunden, nämlich ein Pyromorphit, welcher sowohl Kupferoxyd als auch Vanadinsäure enthielt, und ein Arragonit, in welchem ein Theil des Calciumcarbonates durch Bleicarbonat ersetzt ist.

Foerster.

Ueber Cuprijodid und die Einwirkung von Jodiden auf Kupfersalze, von D. J. Carnegil (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 61, 2). Wird Cuprijodid mit Jod und Wasser einige Minuten in einer fest verschlossenen Flasche bei 80° behandelt, so wird eine Lösung erhalten, welche 0.82 g Cuprijodid in 100 ccm enthält. Das Salz in festem Zustande zu gewinnen, gelang nicht. Durch Digestion von Kupfer mit Baryumjodid wurde das wohl definirte Salz, CuJ_2 , 2CuO , $4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Der Verfasser sucht die Erklärung dafür, dass concentrirte Lösungen von Cuprijodid weder aus löslichen Jodiden und Kupfersalzen noch aus Jodwasserstoff und Kupferhydroxyd erhalten werden, in dem Umstande, dass Jodwasserstoffsäure und Jodide für Jod besondere Affinität besitzen, und dass die Ausscheidung festen Jods in einer Lösung von Cuprijodid das Gleichgewicht stört. Eine absolute Unbeständigkeit kommt dem Cuprijodid nach Ansicht des Verfassers nicht zu.

Foerster.

Ueber die aus den Absorptionsspectren sich ergebenden Beziehungen des Eisens zum Kobalt, von W. J. Russel und W. J. Ortman (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 62, 14—15). Löst man Eisen- bzw. Kobaltchlorid in starker Salzsäure, so werden die breiten Absorptionsbänder, welche man sonst beobachtet, in schmalere Banden aufgelöst. Die so erhaltenen Spectren zeigen, wie durch eine Abbildung dargestellt ist, sehr grosse Aehnlichkeit, indem mehrere Banden fast genau zusammenfallen. Eisenchlorür giebt ein solches Spectrum nicht. Die Mengen von Eisen bzw. Kobalt, welche gelöst sein müssen, um gleiche Intensität der Spectren zu erreichen, sind nahezu gleich.

Foerster.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 13, 354). Nach E. H. Keiser soll in die Atomgewichtsbestimmung des Verfassers eine Fehlerquelle damit hineingeleitet worden sein, dass die zum Trocknen des Wasserstoffes benutzten Kalistückchen Luft enthalten. Verfasser bestimmte den Luftgehalt des Kalis

und fand denselben so gering, dass dadurch das Atomgewicht des Sauerstoffes von 15.896 nur auf 15.898 erhöht worden wäre (siehe *diese Berichte* XXIV, 238 und Ref. 441). Schertel.

Allotropisches Silber. III. Blaues Silber, lösliche und unlösliche Formen, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3] 41, 482—489; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 296 und 521). In zwei Litern Wasser werden 40 g Natriumhydroxyd und die gleiche Menge Dextrin gelöst und zu der klaren Lösung 28 g Silbernitrat in wenig Wasser allmählich zugegeben. Die Lösung erscheint dann tief schwarz, in Verdünnung roth. Durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Silber gefällt; durch Auswaschen auf dem Filter gehen nur Spuren in Lösung, dieselbe tief roth färbend. Eine geringe Menge Natriumphosphat fällt aus der alkalischen Lösung das Silber mit der Farbe des Kupferrubins, die durch längeres Waschen in Grün übergeht. Wird der Niederschlag auf Papier gestrichen und getrocknet, so nimmt er lebhaften Metallglanz an. Der Niederschlag enthält organische Substanz, welche nicht ausgewaschen werden kann. — Eine Lösung von Gallusgerbsäure in alkalischen Carbonaten giebt mit Silbernitrat eine vollkommene Lösung, der vorigen ähnlich. Verdünnte Säuren fällen daraus das Silber, welches zu einer stark metallglänzenden Masse von bläulich stahlgrauer Farbe eintrocknet. Auch diese Formen des allotropischen Silbers sind fähig, vor dem Uebergange in den krystallinen Zustand in Uebergangszuständen zu verharren. Verfasser hält es für möglich, dass wir in den allotropischen Formen das Silber in freien Atomen vor uns haben. Schertel.

Verbindungen der Oxyde des Phosphors mit Schwefelsäureanhydrid, von R. H. Adie (*Chem. Soc.* 1891, 230—233). Lässt man phosphorige Säure, H_3PO_3 , möglichst langsam in kleinen Antheilen auf eine etwa 2 mm starke Schicht von Schwefeltrioxyd fallen, welches durch eine Kältemischung abgekühlt wird, so vereinigen sich beide unter Entbindung von schwefliger Säure zu $H_3PO_4 \cdot 3SO_3$, einer zähen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Eine Ausscheidung von Schwefel findet nur statt, wenn die phosphorige Säure zu rasch zugegeben wird und die Temperatur zu schnell steigt. — Wirft man Phosphor in dünnen Platten auf flüssiges Schwefelsäureanhydrid, so entwickelt sich schweflige Säure und weisse Flocken scheiden sich aus. Der Analyse gemäss lässt sich der weissen Verbindung die Formel $3P_2O_4, 2SO_3$ zuschreiben. Nach mehrwöchigem Stehen oder beim Erhitzen auf 60° zerfällt sie zu Phosphorsäureanhydrid und Schwefeldioxyd. Im Lichte wird sie rasch geschwärzt. Schertel.

Einwirkung von Phosphorylchlorid auf Phosphorpentoxyd, von G. N. Huntley (*Chem. Soc.* 1891, 202—208). Eine Mischung von Phosphoryltrichlorid und Phosphorpentoxyd wurde in einer ge-

schlossenen Röhre auf 200° erhitzt. Die Untersuchung des Reactionproductes führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Es wurde kein Beleg dafür gefunden, dass eine Verbindung PO_2Cl oder irgend ein Polymeres hiervon besteht. Die Vermuthung von Gustavson, *diese Berichte* IV, 853, ist sonach unbegründet. 2. Die Reaction zwischen Phosphoryltrichlorid und Phosphorpentoxyd bei 200° ist nicht durch die Gleichung $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{POCl}_3 = 3 \text{PO}_2\text{Cl}$ ausgedrückt, sondern ist weit complicirter. 3. Es werden mindestens zwei Verbindungen gebildet; die eine wurde als Pyrophosphorylchlorid, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, erkannt, die andere ist vielleicht eine Mischung, aber von constanter Zusammensetzung und kann durch keine einfachere Formel als $\text{P}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_5$ ausgedrückt werden. — Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass die moleculare Depression des Erstarrungspunktes für Phosphoryltrichlorid 0.48° betrage und nicht, wie Raoult angiebt, 0.63° .

Schertel.

Einige Betrachtungen über die chemischen Vorgänge beim Bleichen mit Hypochlorit, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Soc. Chem. Ind.* IX, 450—453). Untersucht man eine Bleichflüssigkeit bekannter Zusammensetzung, nachdem sie bis zur Erschöpfung auf die zu bleichende Masse eingewirkt hat, so findet man in dem Ausfall an Chloriden ein Maass für eingetretene Bildung von Chlorsubstitutionsproducten. Die Versuche der Verfasser zeigen, dass Chlorkalk am meisten Chlor zur Bildung von Chlorsubstitutionproducten abgibt (26—29 pCt.), weniger das Natriumhypochlorit (21 bis 27 pCt.), am wenigsten Magnesiumhypochlorit (13—16 pCt.). Eine aus Chlormagnesium durch Elektrolyse bereitete Bleichflüssigkeit schien kein Chlor zur Chlorirung abzugeben, weil nach der Erschöpfung der gesammte Chlorgehalt als Chlorid wiedergefunden wurde. — In einem mit Chlorkalk gebleichten Papierstoffe wurde auch die Gegenwart einer chlorhaltigen Verbindung, eines öligen Productes, nachgewiesen. Die Gegenwart einer solchen Verbindung von etwas sauren Eigenschaften kann von praktischer Bedeutung sein. Die Chlorirung greift bei höherer Temperatur weiter um sich als bei niederer; es kann deshalb bei niedriger Temperatur an der bleichenden Substanz gespart werden. — Zur Bestimmung der freien Basis im Bleichkalk empfehlen die Verfasser das Hypochlorit durch Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören und die freie Basis acidimetrisch zu ermitteln.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffhyperoxyd, von R. Engel (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 17—19). E. Schöne (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 18, 140) und Brodie haben beobachtet, dass es bisweilen längerer Zeit bedarf, bis die Entfärbung von Kaliumpermanganat durch Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von

Schwefelsäure eintritt. Die Zersetzung wird augenblicklich eingeleitet durch eine Spur Manganoxydulsulfat, welches durch Permanganat zu Manganoxydsulfat oxydirt wird und mit Wasserstoffhyperoxyd zerfällt. Die Verzögerung der Reaction zwischen Permanganat und Wasserstoffhyperoxyd findet immer statt, wenn das letztere oder die Schwefelsäure so frei von reducirenden Beimengungen sind, dass sie nicht Ursache zur Bildung von Manganoxydsalz werden können.

Schertel.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung, von N. Menschutkin (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 559—587). Die Methode und die ersten Ergebnisse der Untersuchung über die Geschwindigkeit der Esterbildung ist in diesen Berichten XXI, Ref. 41 mitgetheilt. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe ergeben sich, wenn die Geschwindigkeitsconstante für die Bildung des essigsäuren Methyls gleich 100 angenommen wird:

Aethylenchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	10.1
Dichloräthylalkohol, $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	2.3
β -Dichlorhydrin des Glycerins, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	4.5
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0.3
Cyanmethylalkohol, $\text{CN}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	41.2
Cyanäthylalkohol, $\text{CNCH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	8.0
Cyanisopropylalkohol, $\text{CN}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}>\text{CH}\cdot\text{OH}$	2.7
Monoacetin des Glycols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{O}\overset{\text{C}}{\text{H}}_2\text{C}$	
$\text{OH}\cdot\text{HC}$ 	11.9
Glycolsäureäther, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$	23.5
Milchsäureäthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{OC}$	
$\text{CH}_3>\text{CH}\cdot\text{OH}$	5.0

Die Beziehungen zwischen diesen und den früheren Ergebnissen werden vom Verfasser erörtert.

Schertel.

Darstellung völlig reinen Wasserstoffhyperoxydes, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 24—25). Baryumhyperoxyd wird in einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1.10) gelöst und mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, welcher das Hyperoxyd aufnimmt. Man trennt die Lösungen mittelst eines Scheidetrichters, bringt den Aether in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, welches Wasserstoffsperoxyd aufnimmt. Der Aether wird von Neuem mit der ursprünglichen Lösung des Baryumhyperoxydes geschüttelt bis dieselbe nach fünf- bis sechsmaligem Ausschütteln erschöpft ist. Die so gewonnene Lösung von Hyperoxyd ist völlig neutral, frei von festen Bestandtheilen und trübt Silberlösung nicht.

Schertel.

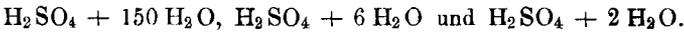
Ueber das Wasserstoffsperoxyd, welches bei der Elektrolyse von wässriger Schwefelsäure erhalten wird, von W. Kurilow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 235—242). Kurilow bestimmte die Quantitäten von Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsperoxyd, S_2O_7 , welche bei der Elektrolyse von Schwefelsäure durch Ströme von verschiedener Stärke auftreten. Die Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds erfolgte durch Titriren mit Chamäleonlösung. Das Schwefelsperoxyd wurde durch überschüssiges Eisenoxydul zerstört und der Ueberschuss des letzteren mit Chamäleon zurücktitirt. Die gefundenen Daten führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Elektrolyse eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser liefert zu geringe Quantitäten Wasserstoffsperoxyd, als dass sich hierauf eine Darstellungsmethode des letzteren gründen liesse.

2. Sowohl Wasserstoffsperoxyd, als auch Schwefelsperoxyd treten an beiden Polen auf.

3. Die Bildung beider Producte ist durch die Concentration bedingt. Schwefelsperoxyd tritt erst bei einer 10procentigen Schwefelsäure auf.

4. Gemische, die annähernd 3, 47 oder 73 pCt. Schwefelsäure enthalten, zeigen ein Maximum der Wasserstoffsperoxydbildung; der genannte Procentgehalt entspricht annähernd den Hydraten:



Grosset.

Die Verbindungsform der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente, von H. Flawitzky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 101—126). Die ausführlichen theoretischen Betrachtungen des Verfassers lassen sich nicht in Kürze referiren und muss daher auf das Original verwiesen werden.

Grosset.

Ein Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei, von Robert Otto und Dietrich Drewes (*Arch. d. Pharm.* 229, 179—181). Jodmagnesiumlösung, hergestellt durch Behandeln von Magnesiumcarbonat mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, wurde bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und in die siedende Flüssigkeit so viel trockenes Jodblei, als sich lösen wollte, eingetragen. Das heisse Filtrat schied honiggelbe Krystalle ab, die bei 140° das Krystallwasser verlieren und die Zusammensetzung $PbJ_2, 2MgJ_2 + 16H_2O$ besitzen. An der Luft zerfliesst es bald.

Freund.