

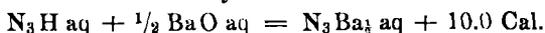
Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 8. Februar 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Bildungswärme des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 113, 672). Die Verfasser erhielten von Curtius Präparate von Diaminsulfat $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, und von dem Ammoniaksalz der Stickstoffwasserstoffsäure, $\text{N}_3\text{H} \cdot \text{NH}_3$, welche sie zu thermochemischen Untersuchungen verwendeten. Das krystallisirte Diaminsulfat löst sich in Wasser mit der Lösungswärme: -8.7 Cal. Die Lösung mit Baryt niedergeschlagen entwickelt $+25.7$ Cal., woraus sich für die Neutralisation der Base mit Schwefelsäure in wässriger Lösung ergibt: $\text{N}_2\text{H}_4 \text{ aq} + \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ aq} = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ aq} + 11.1$ Cal. Die Neutralisation der gelösten freien Base mit Chlorwasserstoff ergab direct gemessen 10.4 Cal. für 2HCl . Die Neutralisationswärme des Diamins pro Aequivalent ist demnach bedeutend kleiner als für Ammoniak und für Hydroxylamin, und ungefähr so gross wie für Ferrihydroxyd. — Die Verbrennung des Sulfats in der Bombe mit Beihülfe von Campher entwickelte 127.7 Cal. (Producte SO_4H_2 , N_2 und $2\text{H}_2\text{O}$.) Die Bildungswärme des Diamins in wässriger Lösung aus N_2 , H_4 und Wasser beträgt danach: -9.5 Cal.; die Verbindung ist endothermisch, wie nach ihren Eigenschaften zu erwarten war.

Die Messungen über die Stickstoffwasserstoffsäure sind weniger zuverlässig, weil nur kleine Substanzmengen verfügbar waren. Das Ammoniaksalz löste sich in Wasser mit der Lösungswärme: 7.1 Cal. Die Lösung wurde mit der äquivalenten Menge Baryt versetzt (entwickelt $+1.8$ Cal.), darauf im Vacuum über Schwefelsäure von Ammoniak befreit, endlich mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt (entwickelt 8.4 Cal.). Aus diesen Daten berechnet sich die Neutralisationswärme des Baryumsalzes



und, wenn man vollständige Verdrängung des Ammoniaks durch Baryt

voraussetzt, die Neutralisationswärme des Ammoniaksalzes 8.2 Cal. Die Zahlen sind bedeutend kleiner als für die Halogenwasserstoffsäuren. — Die Verbrennung des krystallisirten Ammoniaksalzes in comprimirtem Sauerstoff entwickelte für N_4H_4 : 163.3 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme der Verbindung berechnet sich danach zu: — 25.3 Cal. im festen Zustand, oder: — 32.3 Cal. gelöst. Die Bildungswärme der gelösten freien Säure N_3H ergibt sich gleich — 61.6 Cal.; sie ist stark negativ, im Einklang mit der explosiven Natur der Verbindungen.

Horstmann.

Ueber die Färbung der Cobaltlösungen und über den Zustand der Salze in diesen Lösungen, von A. Étard (*Compt. rend.* 113, 699). Verfasser hat die Löslichkeitscurven von CoJ_2 und $CoCl_2$ bestimmt. Dieselben bestehen nach ihm beide aus zwei Theilen, die unter einem Winkel zusammenstossen, ungefähr an der Stelle, wo die Lösungen mit steigender Concentration ihre Farbe ändern. Verfasser nimmt an, dass die beiden Theile verschiedenen und verschieden gefärbten Hydraten zugehören, und sieht in der Erscheinung einen neuen Beweis, dass der Farbenwechsel in der Lösung ebenfalls durch Aenderung des Hydratzustandes bewirkt wird.

Horstmann.

Ueber die Dampfspannung der Cobaltchlorürlösungen, von G. Charpy (*Compt. rend.* 113, 794). Die Curve der Dampfspannungen einer Cobaltchlorürlösung (32 pCt. $CoCl_2$) besteht nach den Beobachtungen des Verfassers aus zwei nahezu gradlinigen Stücken. Das erste reicht bis ca. 40^0 bei rother Farbe der Lösung, das zweite beginnt bei ca. 75^0 und gehört zu der blau gefärbten Lösung. Beide Theile sind durch ein gekrümmtes Curvenstück verbunden, auf welchem die Lösung Uebergangsfarben zeigt.

Horstmann.

Thermische Daten über die active Aepfelsäure und die Malate des Kaliums und Natriums, von G. Massol (*Compt. rend.* 113, 800).

Lösungswärmen:

$C_4H_6O_5$	— 3.3 Cal.
$C_4H_5RO_5$	— 5.8 »
$C_4H_4R_2O_5$	+ 1.5 »
$C_4H_5NaO_5$	— 1.7 »
$C_4H_4Na_2O_5$	+ 1.8 »

Neutralisation:

$C_4H_6O_5$ aq	+ ROHaq	. . .	13.4 Cal.
»	+ 2ROHaq	. . .	26.2 »
»	+ NaOHaq	. . .	12.4 »
»	+ 2NaOHaq	. . .	24.9 »

Horstmann.

Ueber die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen, von G. C. Schmidt (*Lieb. Ann.* 266, 266). Verfasser beschäftigt sich mit der Frage, ob die kritischen Temperaturen eines Flüssigkeitsgemisches gleich der nach dem Mischungsverhältniss berechneten arithmetischen Mittel der kritischen Temperatur der Bestandtheile sei, wie Pawlewski behauptet hatte. Die Beobachtungen des Verfassers (wie auch ältere Beobachtungen) bestätigen die Regel innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen, die wohl ziemlich weit gesteckt werden müssen.

Horstmann.

Die Ausdehnung des Chlors durch Licht zur Messung der Intensität stark brechbarer Strahlen verwendet, von A. Richardson (*Phil. Mag.* 32, 1891, 277). Verfasser hat die Beobachtung von Budde bestätigt, dass Chlorgas in blauem oder violettem Lichte eine Volumzunahme erfährt, die solange dauert wie die Belichtung. Er fand, dass die Ausdehnung der aktinischen Intensität des Lichtes, nach Bunsen und Roscoe's Methode mittelst Chlorsilberpapier gemessen, proportional gesetzt werden kann, und construirte daraufhin ein selbstregistrirendes »Chloraktinometer«.

Horstmann.

Ueber die Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung verdünnter Schwefelsäure, von A. W. Rücker (*Phil. Mag.* 32, 1891, 304). Es wird gezeigt, dass die Beobachtungen Pickering's innerhalb der Fehlergrenzen ebensogut durch eine continuirliche Curve dargestellt werden können, wie durch die in dem betreffenden Intervall von Pickering angenommenen fünf geradlinigen Abschnitte.

Horstmann.

Die neuen Theorien der Lösung, von James Walker (*Phil. Mag.* 32, 1891, 355). Kritische Bemerkungen gegen Pickering.

Horstmann.

Ueber eine neue Modification des Phosphors, von M. Vernon (*Phil. Mag.* 32, 1891, 365). Geschmolzener Phosphor erstarrt, wenn man Ueberschmelzung vermeidet, in einer Modification, die einen wohl definirten Schmelzpunkt bei 44.3° besitzt, und aus Benzollösung in den bekannten octaëdrischen Formen krystallisirt. Kühlt man aber die geschmolzene Masse (wiederholt) langsam ab, so dass sie vor dem Erstarren unterkühlt wird, so erhält man eine andere neue Modification, welche nicht bei einem constanten Schmelzpunkt, sondern allmählich mit steigender Temperatur (in der Nähe von 45°) flüssig wird, höheres spec. Gewicht besitzt (1.8272 statt 1.8177 bei 13°) und aus Benzollösung in rhombischen Prismen krystallisirt.

Horstmann.

Ueber Elektrostenolyse, von F. Braun (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 473). Mit dem Namen »Elektrostenolyse« belegt Verfasser die von ihm schon früher (vergl. *diese Berichte* XXIV, 252) beschriebene,

jetzt eingehend untersuchte Erscheinung, dass ein Strom, der innerhalb eines Elektrolyten einen engen Spalt passiren muss, dort Zersetzung (Metallabscheidung etc.) hervorbringt, wie sonst nur an den Elektroden. Elektrostenolyse wurde beobachtet in Lösungen von Silbernitrat, Bleiacetat und Bleinitrat, Goldchlorid, Cobaltnitrat, Palladiumnitrat, Platinchlorid, Eisensulfat. Keine Wirkung fand sich bei Salzen von Zink, Nickel, Kupfer (mit Ausnahme ammoniakalischer Lösung), Wismuth und der Alkalien, ebenso wenig bei Schwefelsäure und Salzsäure. Die Substanz der Wand des Spaltes scheint ohne Einfluss; sie bildet nur das Mittel, in bequemer Weise einen engen Flüssigkeitskanal herzustellen. Um eine Wirkung zu erhalten, darf der Querschnitt des Kanals eine gewisse Grösse nicht überschreiten, und die Stromdichte nicht eine gewisse Höhe erreichen. In thierischen und pflanzlichen Membranen, in Thonzellen, in Hydrophan findet keine Stenolyse statt. Der Vorgang erscheint dem Verfasser als directes Zerreißen der elektrolytischen Moleküle, wenn die treibende Kraft des Stromes eine bestimmte Höhe überschreitet.

Horstmann.

Ueber elektrocapillare Reactionen, von F. Braun (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 501). Aus den Versuchen des Verfassers schliesst derselbe, dass sich bei der Berührung von Kupfernitrats- und Natriumsulfidlösungen eine galvanische Combination:



bilde, welche die beobachtete Ausscheidung von metallischem Kupfer hervorbringt.

Horstmann.

Ueber die Erstarrungspunkte isomorpher Gemische, von Fr. W. Küster (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 577). Die Fortsetzung seiner Untersuchung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 449) lehrte den Verfasser noch mehrere Paare isomorpher Substanzen kennen, die sich beim Erstarren ihrer geschmolzenen Mischungen ähnlich verhalten, wie die zuerst untersuchten Gemische von Hexachlor- und Pentachlormonobrom- α -keto- γ -R-penten. Es krystallisirt nicht einer der Bestandtheile allein aus, wie aus normalen Lösungen, sondern stets ein Gemisch beider. Es gelten daher auch nicht die normalen Gefrierpunktsgesetze der Lösungen. Die Erstarrung beginnt vielmehr bei Temperaturen, die in der Nähe der nach der Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der Gemengtheile berechneten Mitteltemperatur liegen, bald etwas tiefer, bald etwas höher. Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Masse ist aber nicht immer, wie es zufällig in dem zuerst untersuchten Beispiel der Fall war, gleich der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches. Daher bleibt auch die Temperatur während der fortschreitenden Erstarrung nicht immer völlig constant, sondern sinkt allmählich. So verhielten sich Gemische von *m*-Chlor-

und *m*-Bromnitrobenzol, von Trichlor- und Tribromacetamid, von α -Monochlor- und α -Monobrom-Zimmtaldehyd, von Monochlor- und Monobromhydrochinondiacetat, endlich auch von Naphtalin und Dihydronaphtalin, obwohl in letzterem Falle Isomorphismus unwahrscheinlich ist. Dagegen bildet Acetanilid mit *p*-Nitroacetanilid eine Lösung mit anscheinend normaler Erniedrigung der Erstarrungstemperatur, obwohl krystallographischer Isomorphismus nicht ausgeschlossen scheint. Wie die benutzten Präparate dargestellt und die Erstarrungstemperaturen gemessen wurden, ist ausführlich beschrieben.

Horstmann.

Ueber die allotropen Zustände einiger Elemente, von E. Petersen (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 601. Auszug des Verfassers aus »*Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6 Række, naturvidensk. og math. Afdeling* VII, 3). Als entscheidendes Kennzeichen wahrhaft allotroper Zustände eines Elementes betrachtet der Verfasser das Vorhandensein messbarer Unterschiede in der Oxydationswärme, dem spec. Gewicht, der spec. Wärme und der Löslichkeit. Diese Eigenschaften hat er an einigen allotropen Modifikationen von Elementen neu gemessen oder kontrollirt, nach Methoden, die im Originale eingesehen werden können; darnach giebt er folgende Zusammenstellung, wobei bezüglich der Darstellung der einzelnen Modifikationen ebenfalls auf das Original verwiesen werden muss.

Zustandsform	Oxydationswärme	Atomvolum
Arsen,		
	(As, O ₅)	
α) stahlgraues, rhomboëdrisches	1568.3 K	13.1
β) schwarzgraues, amorphes	1548.4 »	15.94
γ) braunes, amorphes	1635.0 »	15.99
Schwefel,		
	(S, O ₂)	
α) rhombischer, in CS ₂ löslicher	710.8 K	15.9
β) monokliner, in CS ₂ löslicher	717.2 »	16.4
γ) amorpher, in CS ₂ unlöslicher	719.9 »	17.1
Selen,		
	(Se, O ₂)	
α) amorphes, in CS ₂ lösliches	572.5 K	18.4
β) monoklines, in CS ₂ lösliches	562.0 »	17.7
γ) krystallinisches, in CS ₂ unlösliches	558.2 »	16.5
Silber,		
	(Ag ₂ , O)	
α) mit Kupfer gefällt	59.0 K	10.3
β) mit FeSO ₄ gef., oktaëdr. und hexaëdrisches .	124.7 »	10.3

Zustandsform	Oxydationswärme	Atomwärme
Gold,		
	(Au ₂ , O ₃ , 3H ₂ O)	
α) aus AuCl ₃ , zusammenbackendes, helles . . .	131.9 K	10.17
β) aus AuHBr ₄ , dunkles, feines Pulver . . .	67.7 »	10.14
γ) aus AuBr, metallglänzend	37.9 »	10.00
Phosphor,		
	(P ₂ , O ₅ , Aq)	
α) gelber, krystallinischer	4060 K	17.0
β) rother, amorpher	> 4160 »	14.7
Kohlenstoff,		
	(C, O ₂)	
α) amorpher	965.3—969.8 K	7.7—8.0
β) Graphit	933.6 K	5.3
γ) Diamant	932.4—945.5 K	3.4

Es geht aus der Zusammenstellung hervor, dass eine allgemeine gültige Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Uebergang von einer zur anderen Modifikation nicht besteht. Verfasser glaubt daher, dass man verschiedene Arten von Allotropie unterscheiden müsse, die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen seien, wie er näher ausführt.

Horstmann.

Ueber die Leitungsfähigkeit eines Elektrolyten, von V. A. Julius (*Zeitschr. für physik. Chem.* VIII, 624). Verfasser bringt eine Correktion an einer von Riecke (vergl. *diese Berichte* XXIV, 65) aufgestellten Formel an.

Horstmann.

Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen [II. Abhandlung], von G. C. Schmidt (*Zeitschr. für physik. Chem.* VIII, 628). Nach seinen Beobachtungen über die Fettsäuren (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 517, man sehe übrigens auch die Bemerkung von Kahlbaum, *Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 140) hatte der Verfasser vermuthet, dass auch die Fettalkohole dem Dalton'schen Gesetze genügen würden. Die Beobachtung hat dies aber nicht bestätigt. Die Differenzen der Siedepunkte für gleiche Unterschiede des Druckes sind in der Reihe der Alkohole (Methyl, Aethyl, Propyl, Isobutyl und Isoamyl) nicht constant.

Horstmann.

Allgemeines zur neuesten Entwicklung der Wärmetheorie, von M. Planck (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 647). Vortrag des Verfassers auf der Naturforscherversammlung zu Halle, worin haupt-

sächlich von der Berechtigung, ideale reversible Prozesse bei thermodynamischen Betrachtungen einzuführen, und von dem Nutzen, den diese Einführung gewährt hat, die Rede ist.

Horstmann.

Analogien zwischen der Auflösung von Gas und Salz in einer zu beiden indifferenten Salzlösung, von J. Setschenow (*Zeitschr. für physik. Chem.* VIII, 657). Nach den Versuchen von Bodländer (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 517) findet der Verfasser für die Löslichkeit von Salzen in Salzlösung dasselbe Gesetz, welches er früher für die Löslichkeit von CO₂ aufgestellt hat (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IV, 117), so lange die Concentration des Lösungsmittels in mässigen Grenzen bleibt.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe von M. Wildermann (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 661). Die Messungen des Verfassers über die Geschwindigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe, die in Gemeinschaft mit Aisinmann angestellt sind, führten zu folgenden allgemeineren Resultaten, denen nur vereinzelte Ausnahmen entgegenstehen: Die Geschwindigkeitsconstante nimmt ab von den Jodiden zu den entsprechenden Bromiden und Chloriden, z. B.:

Aethyljodid	C = 0.00162	} bei 18°
Aethylbromid	C = 0.00092	
Aethylenbromid	C = 0.00120	bei 18°
Aethylenchlorid	C = 0.00017	bei 40°.

Die Abspaltung von einem Halogenwasserstoff geschieht bei den Dihalogenderivaten rascher als bei den Monoderivaten. Man vergleiche z. B. oben Aethylbromid mit Aethylenbromid, oder

Propylbromid	C = 0.00022	bei 39°
Propylenbromid	C = 0.00084	bei 18°.

(Temperatursteigerung erhöht immer die Geschwindigkeit). — Die Abspaltung verläuft bei den ungesättigten Halogenverbindungen bedeutend langsamer als bei den gesättigten. Der Einfluss, welchen Zusammensetzung und Constitution der Kohlenwasserstoffreste ausüben, muss durch umfassendere Versuche noch besser klargelegt werden.

Horstmann.

Mechanische Bestimmung der Verkettung der Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen, von G. Hinrichs (*Zeitschr. für physik. Chem.* VIII, 674). Es ist dem Ref. noch niemals gelungen, die Schlussfolgerungen des Verfassers zu begreifen. (Siehe auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 614 und 880.)

Horstmann.

Ueber die Spannung des gesättigten Wasserdampfes, von G. Hinrichs (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 680). Reklame für eine

Zustandsgleichung des Wasserdampfes, die Verfasser bereits 1873 aus den mechanischen Bedingungen des Problems« abgeleitet hat.

Horstmann.

Zur Theorie der chemischen Umsetzungsgleichungen, von E. Nickel (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 682). Verfasser verallgemeinert gewisse mathematische Betrachtungen, die Debus gelegentlich seiner Untersuchungen über das Schiesspulver angestellt hat. Es handelt sich darum, allgemein zu berechnen, in welchen Mengen eine Reihe von Verbindungen nebeneinander entstehen können, wenn die Menge der sie zusammensetzenden Elemente und das Zusammensetzungsverhältniss einzelner Verbindungen gegeben ist. Horstmann

Einwirkung des Schwefels auf Metalllösungen, von J. B. Sendrens (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 800—807). I. Einwirkung des Schwefels auf die Alkalien und alkalischen Erden. Auf die Lösungen der alkalischen Erden wirkt der Schwefel beim Kochen ebenso wie auf die der Alkalien unter Bildung von Polysulfiden und Hyposulfit. Die Menge des letzteren wächst mit der Verdünnung der Lösung und der Dauer des Kochens. Die Reaktionsgleichung $3MO + nS + Aq = 2MS_{n-2} + S_2O_3M + Aq$ hat nur für genügend concentrirte Lösungen Geltung. Ist die höchste Schwefelungsstufe gebildet, so zerlegt sich das Polysulfid in Hyposulfit und gleichzeitig wird Schwefelwasserstoff entbunden. II. Einwirkung des Schwefels auf die metallischen Oxyde in Gegenwart von Wasser. Wird Silberoxyd mit Schwefel zusammengerieben und mit Wasser übergossen, so beginnt die Einwirkung bereits bei gewöhnlicher Temperatur, vollzieht sich aber höchst langsam. Bei 90—100° ist sie in kurzer Frist beendet. Sie begreift die beiden Vorgänge: 1) $4Ag_2O + 4S + Aq = 3Ag_2S + Ag_2SO_4 + Aq$. 2) $3Ag_2SO_4 + 4S + 4H_2O = 4SO_4H_2 + 3Ag_2S$. — Kupferoxyd und Kupferoxydul verhalten sich wie Silberoxyd. Das gebildete Kupfersulfid, CuS , hat tiefblaue Farbe. Die Oxyde des Bleis, Quecksilbers, Wismuts, Nickels und Cadmiums werden im kochenden Wasser durch Schwefel ebenfalls angegriffen; es entsteht Schwefelmetall und Sulfat, welches nicht mehr zersetzt wird. Bei der Einwirkung des Schwefels auf Mangan und Magnesia entsteht nur Hyposulfit. Die Oxyde des Eisens, Zinks und Zinns werden nicht angegriffen. — Einwirkung des Schwefels auf die Salze bei Gegenwart von Wasser. Das Sulfat und Nitrat des Silbers wird in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in Ag_2S verwandelt, dasselbe, nur weit langsamer, vollzieht sich mit den entsprechenden Kupfersalzen. Die Sulfate, Nitrate und Chloride von Nickel, Kobalt, Cadmium, Blei und Quecksilber bleiben unverändert. Die essigsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden in ihren kochenden Lösungen sehr langsam

durch Schwefel zerlegt. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Essigsäure, und die Lösung enthält die Hyposulfite. Die Carbonate und Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden werden in der Kälte wenig, beim Kochen rasch durch Schwefel zerlegt. Kohlensäure tritt auf und wird sofort von Schwefelwasserstoff begleitet. Neben der Reaction $3\text{CO}_3\text{K}_2 + n\text{S} + \text{Aq} = 2\text{K}_2\text{S}^{n-2} + \text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2 + \text{CO}_2 + \text{Aq}$ findet auch die Zersetzung der Polysulfide durch Kohlensäure statt: $\text{K}_2\text{S}_n + \text{CO}_3\text{H}_2 = \text{CO}_3\text{K}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}_{n-1}$. Das Eintreten der letzteren Reaction ist Ursache, dass in geschlossenen Röhren die alkalischen Carbonate durch Schwefel sehr wenig, die Bicarbonate so gut wie gar nicht angegriffen werden. Die Carbonate der Metalle verhalten sich wie die entsprechenden Oxyde. — Kaliumchromat entfärbt sich durch Kochen mit Schwefel vollständig, es entstehen Chromoxyd und Schwefelwasserstoff. Natriumsilicat nimmt durch Kochen mit Schwefel die gelbe Farbe der Polysulfide an, Schwefelwasserstoff entwickelt sich und Hyposulfit geht in Lösung. Ebenso verhält sich Calciumsilicat. Auch Gläser werden unter gleichen Verhältnissen angegriffen. — Eine Einwirkung von Schwefel auf Wasser konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Frische, noch ungebrauchte Glasgefäße erleiden Angriff. Schbertel.

Die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, von A. Béchamp p. (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 836—840). Verfasser erinnert an eine im Jahre 1853 als Dissertation ausgeführte Untersuchung, worin er gezeigt hatte, dass reines ausgewaschenes Chlorsilber, unter Wasser an das Sonnenlicht gestellt, diesem Wasser die Fähigkeit ertheilt, aus Silbernitrat Chlorsilber zu fällen und Indigolösung zu bleichen. Das geschwärzte Chlorid wurde gewaschen, getrocknet und in einer Glasröhre erhitzt; es schmolz und schied sich in zwei Schichten: eine gelbe durchscheinende hornartige und eine schwarze poröse. (Ueber die Natur der letzteren scheinen bestimmte Aufschlüsse nicht erlangt worden zu sein.) 11.978 g Chlorsilber verloren während viertägigen Verweilens im Sonnenlichte 0.246 g an Gewicht. Schbertel.

Ueber die Veränderungen der Farbe des Kobaltchlorides von Engel (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 239—251). Von der Zahl der beschriebenen Hydrate des Kobaltchlorides scheinen nur die Hydrate: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tief violett), $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rosa) und $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tiefroth) zu bestehen. Die blaue Färbung, welche die Kobaltchloridlösung unter gewissen Umständen annimmt, ist nach Einigen durch die Bildung von Anhydrid in Lösung verursacht. Das wasserfreie Chlorid ist aber hellblau, während die Lösungen tiefblau, bisweilen indigblau sind. Schon Salzsäure von der Zusammensetzung $\text{HCl} + 6,5\text{H}_2\text{O}$ löst das Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit blauer Farbe. Weil nun Kobaltchlorid bei der Verbindung mit 6 Molekülen H_2O

21.19 Cal. entwickelt, also 3.5 Cal. für jedes Molekül Wasser, Salzsäure von der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei der Aufnahme von 4.5 Molekülen Wasser aber nur 1.1 Cal., so ist eine Entwässerung nicht wohl zu begreifen. Das Hydrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bleibt selbst im Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, wird aber, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, durch das Salzsäuregas sofort blau. Dieses Verhalten führt zur Annahme der Bildung eines blauen Chlorhydrates des Kobaltchlorides. Dafür spricht, dass die Löslichkeit des Kobaltchlorides unter dem Einflusse wachsender Mengen Salzsäure rapid wächst. Eine bei 0° gesättigte Lösung des Chlorides in Salzsäure enthält weniger Wasser, als nöthig ist, um Chlorid und Chlorwasserstoff in Lösung zu halten, wenn beide ihre gewöhnliche Löslichkeit noch besäßen. Erkältet man diese Lösung andauernd auf -23° , so scheiden sich lange blaue Krystalle aus, vielleicht ein Chlorhydrat $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Das Chlorhydrat scheint nur in einem Ueberschusse von Salzsäure beständig zu sein, denn versetzt man die blaue Lösung mit Chloriden, welche begierig Chlorhydrate bilden, wie wasserfreies Chlorzink, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, so wird die Lösung wieder rosafarbig. Auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorlithium zur rothen Lösung entwickelt sich gleichfalls blaue Färbung, die nur durch Bildung von Doppelchloriden, nicht durch Wasserentziehung, erklärt werden kann, denn wasserfreies Chlorlithium wie Chlorcalcium entwickeln bei der Aufnahme von Wasser weniger Wärme als das Anhydrid des Kobaltchlorides. Ein blaues Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist auch von Chassevent dargestellt worden. — Erwärmt man eine gesättigte Kobaltchloridlösung auf 100° , so entsteht darin, wie Wyruboff gezeigt hat, das violette Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die Lösung aber nimmt eine tief blaue Farbe an. Dieselbe kommt nach Ansicht des Verfassers zu Stande durch Superposition der Farbe des violetten Hydrates und der blauen Farbe einer gewissen Menge des Chlorhydrates des Chlorides. Die Gegenwart des letzteren wird wahrscheinlich erstens durch die Thatsache, dass das Chlorid durch Wasser zersetzt wird und die aus der heissen Lösung aufsteigenden Dämpfe stets Salzsäure enthalten; ferner durch die Beobachtung, dass die auf 100° erwärmte blaue Lösung des Kobaltchlorides nach Zusatz einer kleinen Menge wasserfreien Chlorzinks oder Quecksilberchlorides die violette Färbung des Hydrates $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ annimmt. — Da Alkohol mit Kobaltchlorid eine schon bekannte blaue Verbindung eingeht, so ist die Blaufärbung der Kobaltchloridlösungen auf Zusatz von Alkohol erklärt, ohne dass man eine Entwässerung anzunehmen braucht. — Mit Kobaltchlorid getränktes Papier wird beim Trocknen an der Luft blau. Potilitzin (*diese Berichte* XVII, 276a) glaubt, dass hier eine Entwässerung unter

dem Einflusse der Capillarität stattfindende. Verfasser hält dem entgegen, dass Krystalle des Hydrates $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ über Schwefelsäure unter einer Glasglocke unter Wasserverlust rosafarbig werden und dass andere poröse mit Chlorkobalt getränkte Körper, ungebranntes Porzellan, Kaolin, Asbestpapier sich nicht bläuen, nicht poröse dagegen wie eine Gelatinplatte blaue Farbe annehmen; auch gleicht die blaue Farbe des Papiers weder derjenigen des wasserfreien Chlorides noch des violetten Hydrates, $\text{CoCl}_2, \text{H}_2\text{O}$. Vielmehr dürfte man es mit einer Verbindung der Cellulose mit Kobaltchlorid oder einem Zersetzungsproducte derselben zu thun haben. Girard hat gezeigt, dass verschiedene Chloride die Cellulose in Hydrocellulose umwandeln und dass dieselbe frei gewordene Salzsäure festhält, selbst noch bei 140° . Die Zersetzung des Chlorkobaltes durch Cellulose lässt sich direct nachweisen. Wird mit demselben getränktes und durch Trocknen gebläutes Papier solange mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser weder eine Spur Kobalt noch Chlor nachweisbar ist, so enthält das Papier immer noch Kobalt und wird durch Schwefelammonium geschwärzt. Bringt man es nun in verdünnte Salzsäure, so wird ihm alles Kobalt entzogen. Das gleiche Verhalten zeigt Papier gegen Eisenchlorid.

Schertel.

Ueber die Hydrate des Kobaltchlorides und über die Farbenveränderung dieser Verbindung, von A. Potilitzin (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 264—266). Verfasser sieht die Ursache der Farbänderung des Hydrates $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und seiner Lösung in der Bildung eines wasserärmeren Hydrats, $(\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, unter dem Einflusse der Wärme oder wasserentziehender Substanzen (siehe *diese Berichte* XVII, 276a).

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen, von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), 44, 48—62) IX. Ueber die Luteorhodiumsalze [vergl.: Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen (*diese Berichte* XVII, Ref. 465); Ueber die Luteochromsalze, ebenda Ref. 467; Ueber die Luteokobaltsalze (XX, Ref. 459)]. Luteorhodiumnitrat $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3) \cdot 3\text{NO}_3$. Natriumroseorhodiumpyrophosphat wurde eine Woche lang auf 110° erhitzt. Das weisse Salz wurde gelb und grösstenteils in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Der nach dem Auswaschen verbliebene völlig weisse Rückstand wurde in salzsauerm Wasser gelöst und aus der Lösung durch halbverdünnte Salpetersäure gefällt. Der weisse krystallische Niederschlag war unter dem Mikroskop dem Roseonitrat ganz ähnlich, bestand aber, wie der Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei 100° auswies, zur Hälfte aus Luteonitrat. Durch dieses Erhitzen war das Roseosalz in Nitratopurpleonitrat übergegangen, welches in kaltem Wasser sehr schwer

löslich ist. Daher wurde das Gemenge nach dem Erhitzen auf dem Filter mit kaltem Wasser behandelt, bis das Filtrat durch Natriumpyrophosphat nicht mehr gefällt wurde; das Nitratnitrat bleibt bei dieser Behandlung fast völlig zurück, das wenige gelöste wird durch das Pyrophosphat nicht niedergeschlagen. Das seideglänzende Doppelsalz mit Natriumpyrophosphat wird mit der geringsten Menge salzsauren Wassers gelöst und wieder mit Salpetersäure gefällt. Das Salz stellt ein schneeweißes feines Pulver aus quadratischen Tafeln und Aggregaten derselben dar. Aus heissem Wasser scheidet es sich in millimetergrossen Krystallen derselben Art aus, durch verschiedene Pyramiden zugeschräfft. Concentrirte überschüssige Salpetersäure fällt aus der verdünnten Lösung zu sechsstrahligen Sternen verwachsene Nadeln. Es ist also den Luteo- und Roseonitraten des Chroms und Kobalts völlig gleich. Ein Theil des Salzes wird von 48 bis 49 Theilen Wasser gelöst. — Luteorhodiumchlorid $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)\text{Cl}_3$. Chloropurpureorhodiumchlorid wurde mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohre vier Tage lang auf $100-102^\circ$ erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Luteochlorid in ziemlich grossen Krystallen aus, fast völlig frei von Roseosalz. Aus heisser stark salzsaurer Lösung oder durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur verdünnten Lösung scheidet es sich wasserfrei in Form diamantglänzender rhombischer Nadeln aus; beim Verdunsten der ganz neutralen Lösung neben Vitriolöl krystallisirt es in schönen grossen, leicht verwitternden Krystallen mit 1 Mol. Wasser. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. — Luteorhodiumplatinchlorid. Aus sehr verdünnter Luteochloridlösung fällt neutrales Natriumplatinchlorid glänzende tetragonale Tafeln, die sich in der Mutterlauge in orangegelbes hexagonales Salz a) $2(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)\text{Cl}_3, 3\text{PtCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ verwandeln. Krystallisirt man dasselbe aus warmem salzsäurehaltigen Wasser um, so erhält man lange Nadeln des Salzes b) $2(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)\text{Cl}_3, 2\text{PtCl}_4, \text{H}_2\text{O}$. — Luteorhodiumbromid $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_3$ wird aus der Lösung des Chlorids oder Nitrats durch halbverdünnte Bromwasserstoffsäure als glänzender weisser Niederschlag gefällt. — Luteorhodiumsulfat, $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, bildet prachtvolle, mehrere Centimeter lange, farblose, diamantglänzende Nadeln. — Luteorhodiumorthophosphat $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3) \cdot \text{PO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. Gewöhnliches Natriumphosphat fällt die etwa zweiprocentigen Lösungen des Nitrats, Chlorids, Bromids und Sulfats erst auf Zusatz von Ammoniak. Es erscheint sofort ein reichlicher weisser Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit in lange, glänzende Nadeln verwandelt. Diese Reaction ist den Luteosalzen eigenthümlich und unterscheidet dieselben von den Roseosalzen. — Natriumluteorhodiumpyrophosphat $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_3 \text{Na}_2, 23\text{H}_2\text{O}$ wird selbst aus ganz verdünnten Lösungen neutraler Luteorhodiumsalze als prächtig seideglänzender, schneeweisser Niederschlag gefällt.

Ueber saure Luteo- und Roseonitrate, von S. M. Jörgensen, (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), 44, 63—66). Die bisher untersuchten Luteo- und Roseonitrate von Chrom, Kobalt und Rhodium werden aus ganz verdünnten Lösungen durch einen grossen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure langsam in Gestalt langer Nadeln ausgefällt, die häufig zu schiefen Kreuzen unter Winkeln von 60° und 120° oder zu sechsstrahligen Sternen verwachsen sind, während gewöhnlich die Luteo- und Roseonitrate in quadratischen Tafeln auftreten. Die in Nadeln krystallisirenden Nitrate sind die sauren salpetersauren Salze. — Saures Luteorhodiumnitrat ($\text{Rh}, 6\text{NH}_3$). $3\text{NO}_3, \text{HNO}_3$. Versetzt man eine Lösung von 1 g Luteonitrat in 100 cc Wasser auf einmal mit 400 cc concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich das Salz nach längerem Stehen unter Abkühlen als voluminöse Masse in langen farblosen Nadeln ab. Das Salz wird durch ein Bimsteinfilter unter Saugen von der Flüssigkeit getrennt, einmal mit concentrirter Salpetersäure gewaschen und trocken gesaugt. Wasser und verdünnter Weingeist zersetzen die sauren Nitrate sofort. — Saures Luteokobaltnitrat wird genau wie das Rhodiumsalz erhalten und zeigt genau dieselbe Zusammensetzung und Form. Es ist orangegelb. — Saures Luteochromnitrat ist citrongelb und wird bei 100° sowie auch durch absoluten Weingeist zersetzt. — Saures Roseorhodiumnitrat ($\text{Rh}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2$). $3\text{NO}_3, \text{HNO}_3$ ist farblos, das Kobaltsalz hat die gewöhnliche Farbe der Roseosalze, das Chromsalz diejenige des neutralen Salzes.

Schertel.

Ueber das Wismut des Handels und das gereinigte Wismut, nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), 44, 23—46). Der Verfasser widerlegt durch einige von ihm ausgeführte Analysen die Behauptung Classens, dass das Wismut des Handels mit ganzen Procenten von Kupfer, Eisen und Blei verunreinigt sei. Zwei Sorten Wismut, Handelswaare der sächsischen Blaufarbenwerke, enthielten insgesamt 0.128 pCt. und 0.127 pCt. der genannten Metalle und überdem noch 0.070 pCt. und 0.066 pCt. Silber. Drei Proben Wismut purissimum, welchem Classen Unreinigkeiten in ähnlichem Betrage zuschreibt, enthielten nur 0.02 bis 0.097 pCt. Eisen, Blei und Kupfer. Fällt man eine Wismutnitratlösung mit Wasser in nicht zu grossem Ueberschuss, so dass noch ziemlich viel Wismut gelöst bleibt, so bleiben auch die fremden Metalle fast vollständig in Lösung, wie durch Untersuchung des Subnitrates und der Lösung, aus welcher es ausfiel, dargethan wird.

Schertel.

Darstellung des krystallisirten Hydroxylamins, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 793—795). Wird Zinkchloridbhydroxylamin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 223) auf 120° erhitzt, so findet eine

reichliche Entwicklung von Gas statt, aus welchem sich in vorgelegten Condensationsgefässen Hydroxylamin verdichtet. Versetzt man dies wohlgetrocknete Zinkchloridbihydroxylamin mit frischdestillirtem entwässerten Anilin und destillirt man die Mischung aus dem Wasserbade unter 20 mm Druck, so geht eine stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche rasch zu grossen farblosen Blättern erstarrt. Die krystallische Masse wird auf einem Glaswollpfropfen in einer Röhre, zu welcher die Luft nur durch Chlorcalciumröhren Zutritt findet, abgesaugt und mit kleinen Mengen entwässerten Aethers von Anilin frei gewaschen. Die Krystalle bestehen aus wasserfreiem Hydroxylamin, welches begierig Wasser anzieht und sich verflüchtigt. — Zinkchloridbihydroxylamin wird in einen Glasballon gegeben und mit absolutem Aether bedeckt; die Abzugsröhre aus dem Ballon ist mit einer mit Kali gefüllten Trockenröhre verbunden. Mittels einer zweiten Röhre, welche durch den Hals des Kolbens in den Aether taucht, leitet man trockenes Ammoniakgas ein. Mit dem Eintritte des Ammoniakgases beginnt die Chlorzinkverbindung sich aufzublähen. Sobald die Reaction beendet ist, wird der Aether abgegossen und unter vermindertem Drucke abdestillirt. Als Rückstand bleibt reines Hydroxylamin.

Schertel.

Organische Chemie.

Mittheilung über die Darstellung von zweifach substituirtten Thiocarbamiden aus aromatischen primären Aminen und Schwefelkohlenstoff, von Emil A. Werner (*Chem. News* 64, 119.) Man erhält nahezu die theoretische Ausbeute nach folgendem Verfahren: Die Lösung des Schwefelkohlenstoffes und Amins in Alkohol oder gereinigtem Methylalkohol wird über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade erhitzt bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört. Das Gefäss ist mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Das Volumen des Alkohols soll nicht mehr als das dreifache des angewandten Amins betragen. Das Thiocarbamid, welches beim Abkühlen sich ausscheidet, wird entfernt und ein Drittel des Alkohols aus der Mutterlauge abdestillirt. Man giebt zu dieser eine neue Portion Schwefelkohlenstoff, lässt die Mischung wieder über Nacht stehen und verfährt wieder wie beim ersten Male. Man wiederholt dieses Verfahren bis man fünf- oder sechsmal Thiocarbamid ge-