

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 11. Juli 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Gesetze der Elektrolyse, von A. Chassy (*Compt. rend.* 114, 998). Verfasser stellt den Satz auf: »Wenn man eine beliebige Substanz elektrolysiert, so entwickelt sich immer ein Äquivalent Wasserstoff oder die entsprechende Quantität des positiven Radicals«, und glaubt damit etwas Neues gesagt zu haben.

Horstmann.

Ein neuer Fall von anormaler Löslichkeit, von F. Parmentier (*Compt. rend.* 114, 1000). Verfasser hat gefunden, dass das Aetherbromid ($C_4H_{10}O \cdot Br_3$, Schmp. 22° , Schützenberger) ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die früher von ihm untersuchten Phosphor- und Siliciummolybdänsäuren (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 188). Wird die feste Substanz bei niedriger Temperatur mit Aether übergossen, so löst sie sich rasch auf. Doch geht nur eine begrenzte Menge des Aethers in die Lösung ein. Der Rest schichtet sich fast rein oben auf. Das Verhalten ist offenbar dasselbe wie bei zwei Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Aether), die sich gegenseitig nicht unbegrenzt lösen. Die untere Schicht ist als Lösung von Aether in Aetherbromid, die obere als Lösung von Aetherbromid in Aether anzusehen. Auffallend wird die Erscheinung nur dadurch, dass als Lösungsmittel in der unteren Schicht ein Körper fungiert, der bei gleicher Temperatur für sich allein fest ist. Doch erklärt sich dies Verhalten leicht nach den Gesetzen der Gefrierpunktniedrigung.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. Elemente des kritischen Punktes der Kohlensäure, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 114, 1093). Um labile Zustände möglichst zu vermeiden, waren bei den Messungen

stets hinlängliche Quantitäten des betreffenden Gases im flüssigen und im gasförmigen Zustand gleichzeitig vorhanden. Das Volum der beiden Phasen wurde an derselben Gasmenge mehrmals gemessen bei verschiedenem Verhältniss der flüssigen zur gasförmigen Substanz. Wenn die Gesamtmenge der Substanz bekannt ist, so genügen diese Messungen, um die Dichte der flüssigen und der gasförmigen Phase zu berechnen. Man kann sich indessen auch auf diese Weise dem kritischen Punkte nur bis auf einige Zehntel Grade nähern, weil die Zustände der Substanz immer weniger stabil werden. Die Messungen sind nur für Kohlensäure durchgeführt. Bei der kritischen Temperatur 31.35° fand sich der Druck gleich 72.9 Atm. und die Dichte gleich 0.464. Die Einzelheiten der Beobachtungen sind in einer Tabelle mitgetheilt.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus VI, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 385). Verfasser wiederholte und bestätigte die merkwürdige Beobachtung Lehmann's, dass Salmiak, mit Eisenchlorid und anderen Chloriden der Schwermetalle innig vermischt, zusammenkrystallisiren kann. Aus weiter ausgedehnten Versuchen schliesst er, dass die Erscheinung ziemlich vereinzelt dasteht, und wahrscheinlich mit einer eigenthümlichen Molecularstruktur des Salmiaks zusammenhängt (vergl. indessen die neueren Beobachtungen Lehmann's über künstliche Färbung von Krystallen, *diese Berichte* XXIV, Ref. 889). Die Mischkrystalle zeigen stets auffallend starke, optische Anomalien (die Salmiakwürfel bestehen aus 4 stark doppelbrechenden Sektoren), viel stärker als jemals bei wirklich isomorphen Gemischen. Ueberhaupt scheine keinerlei Beziehung der Mischbarkeit zur Isomorphie zu bestehen und es erwachse glücklicherweise aus der Erscheinung keine Gefahr für die altbewährten Regeln des Isomorphismus. — Weiterhin folgen einige Bemerkungen gegen Muthmann (vergl. *diese Berichte* XXIV, 886), betreffend die Isomorphieverhältnisse des Tellur und die Stellung desselben in dem periodischen System.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Doppelverbindungen I, von R. Behrend (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 405). Verfasser giebt einige Messungen über die Löslichkeit einer Doppelverbindung zweier Alkyl-derivate des Hydroxylamins in Alkohol bei Gegenwart eines Ueberschusses der Bestandtheile, und sucht dieselben nach den Gesetzen der Massenwirkung zu deuten.

Horstmann.

Versuche über die innere Reibung wässriger Natronsalz-lösungen organischer Säuren, von C. Lauenstein (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 415). Die Arbeit bezweckte den Zusammenhang zwischen der inneren Reibung verdünnter Lösungen und der Constitution der gelösten Stoffe eingehender zu erforschen. Es liessen sich aber noch keine in weiterem Umfange gültigen Regeln auffinden.

Horstmann.

Ueber die von Bunsen aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionscoefficienten der Gase zu berechnen gestatten, von F. Henrich (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 435). Vermittelt der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Verfasser Formeln, welche die Abhängigkeit des Absorptionscoefficienten von der Temperatur etwas besser darstellen, als die von Bunsen gegebenen. Die Arbeit war jedenfalls für seinen Sohn Ferdinand, der ihn dabei unterstützte, eine gute Rechenübung.

Horstmann.

Ueber Lösungen von begrenzter Mischbarkeit, von H. Pfeiffer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 444). Wenn man zwei nicht vollkommen mischbare Flüssigkeiten (Amylalkohol, Isobutylalkohol, Essigester etc. einerseits, Wasser andererseits) mit einer dritten mischt, die beide zu lösen vermag (Aethylalkohol), so bleibt das Gemisch homogen im Allgemeinen nur über einer bestimmten Temperatur (Mischtemperatur), welche von der Natur und dem Mengenverhältniss der Bestandtheile abhängt. Zusatz von Salzen ändert diese Mischungstemperatur. Auf diese Erscheinungen richteten sich die Versuche des Verfassers, doch haben sie bis jetzt noch kein abgeschlossenes Resultat ergeben.

Horstmann.

Zur Theorie der Lösungen, von J. H. van't Hoff (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 477). Lothar Meyer glaubte neuerdings (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch.*, Berlin 1891, 993) auf seine Bedenken gegen van't Hoff's Theorie der Lösungen zurückkommen zu müssen, da seine frühere Warnung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 137) unbeachtet geblieben. Der neue Angriff wird nun vom Verfasser gründlich und energisch abgewiesen. Es wird gezeigt, dass in der That bei sachgemässer Betrachtung eine gefährliche Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Grössen des osmotischen Druckes nicht besteht. Die vorhandenen Differenzen sind auf die Durchlässigkeit der gebrauchten Membrane für die betreffenden Salze zurückzuführen. Beschränkt man sich auf die Fälle, wo keine Diösmose eintritt, so findet man vortreffliche Uebereinstimmung der Beobachtung über den osmotischen Druck (von Pfeffer und von A die) einerseits, den Gefrierpunkt und das Leitvermögen andererseits, wie durch mitgetheilte neue Messungen bestätigt wird. — Andere Schwierigkeiten mehr allgemeiner Natur, die Lothar Meyer empfindet, werden auf irrthümliche Auffassung zurückgeführt.

Horstmann.

Ueber die Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters, von S. Arrhenius (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 487). Durch Zusatz von Nichtleitern zu Elektrolyten in wässriger Lösung wird das Leitvermögen immer vermindert, theils weil die innere Reibung zu-

nimmt, theils weil sich der Dissociationsgrad ändert. Verfasser discutirt den Betrag beider Einflüsse an der Hand des mitgetheilten Beobachtungsmaterials.

Horstmann.

Nachtrag zu meiner Arbeit: Theorie der Lösungswärme und des osmotischen Druckes, von C. Dieterici (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 45, 589). Anlässlich der Veröffentlichung von Lothar Meyer (siehe oben) hebt der Verfasser hervor, dass die Ueberlegungen van't Hoff's und seine eigenen Betrachtungen nur gültig sein können, wenn die benutzten Membrane eine vollständig reversible Ueberführung von Wasser in die Lösung und umgekehrt gestatten. Thatsächlich sei diese Bedingung wohl niemals streng erfüllt, allein trotzdem sei der von van't Hoff theoretisch definirte osmotische Druck als eine reale physikalische Grösse zu betrachten, da derselbe z. B. bei dem Lösungsprocess, wo keine Membran mitwirkt, entscheidend eintrete. — Die Bemerkung, dass in verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Verminderung des Dampfdruckes die osmotischen Drucke sich umgekehrt verhalten wie die Molecularvolumen, ist in vollem Einklang mit van't Hoff's Theorie.

Horstmann.

Ueber den sogenannten osmotischen Druck, von Lothar Meyer (*Ann. Phys. Chem.* 46, N.F. 166). Gegenüber der oben referirten Bemerkung von Dieterici betont der Verfasser, dass sich seine Ausstellungen hauptsächlich gegen die Bezeichnung der von van't Hoff eingeführten Grösse als »osmotischen« Druck richten. »Moleculardruck« oder der von Dieterici gebrauchte Ausdruck »Diffusionsdruck« schienen ihm besser geeignet, da die osmotischen Erscheinungen nach seiner Ansicht viel verwickelter seien als die Vorgänge, auf welche sich van't Hoff's Betrachtungen erstrecken. — Die übrigen Bedenken, die Verfasser nochmals berührt, dürften durch die oben referirte Abhandlung van't Hoff's erledigt sein.

Horstmann.

Ueber Phosphoroxysulfid, von T. E. Thorpe und A. E. Tutton (*Zeitschr. für anorgan. Chem.* I, 5—9). Erhitzt man Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so schmelzen die beiden Substanzen zunächst und bilden getrennte Flüssigkeitsschichten. Bei ungefähr 160° jedoch tritt eine heftige Reaction ein, und die Mischung wird fest; eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Die feste Substanz ist ein Additionsproduct von der Formel $P_4 O_6 S_4$. Dasselbe entsteht nach der Gleichung: $P_4 O_6 + 4 S = P_4 O_6 S_4$. Es kann in grossen, schön geformten Krystallen gewonnen werden durch Sublimation im luftleeren Raum oder durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Das Phosphoroxysulfid schmilzt bei ungefähr 102° und siedet beständig bei 295°; das destillirte Oxysulfid besitzt eine blassgelbe Farbe und sublimirt im Vacuum in farblosen rechteckigen Prismen oder niedrigen

Aggregaten. Die Substanz zerfliesst rasch an der Luft und riecht dann nach Schwefelwasserstoff; durch Wasser erfährt sie Zersetzung im Sinne der Gleichung: $P_4O_6S_4 + 6H_2O = 4HPO_3 + 4H_2S$. Die dabei gebildete Metaphosphorsäure geht leicht bei dem Erwärmen mit Wasser in Orthophosphorsäure über. Unter Umständen wird das Phosphoroxysulfid auch als ein farbloses Glas erhalten, welches später krystallisch wird.

Mylius.

Ueber die Herstellung molybdänfreier Wolframate, von Carl Friedheim und Richard Meyer (*Zeitschr. für anorgan. Chem.* I, 76—81). Zur Reinigung der Wolframsäure von Molybdänsäure, welche darin vielfach übersehen worden ist, eignen sich die bisher angegebenen Methoden nicht, da sie entweder, wie diejenige von Rose (mit der Abänderung von Traube) nur für die Analyse berechnet sind oder fehlerhafte Resultate geben. Dem Verfasser gelang die Reinigung selbst grosser Mengen Wolframsäure folgendermassen: Das nach dem bisher üblichen Verfahren gewonnene Natriumwolframat wird in kaltem Wasser bis zur Sättigung gelöst, in der Kälte mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das durch Krystallisation erhaltene Parawolframat einmal umkrystallisirt, wodurch man bereits den Molybdängehalt des Ausgangsproductes um $\frac{1}{6}$ herabmindert. Die Hälfte des erhaltenen Salzes wird in siedend-heisser Lösung mit Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt und das erhaltene gelbe Wolframsäurehydrat mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Dasselbe wird nun, in Wasser gut aufgerührt, in möglichst kleinen Antheilen in die siedende Lösung der anderen Hälfte des Salzes eingetragen, bis eine Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Nach Zusatz von etwas Salzsäure erhitzt man die filtrirte Lösung zum Sieden, fällt wiederholt mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, wobei sich noch etwas Sulfid abscheidet, oxydirt die blaue Lösung mit wenigen Tropfen Bromwasser und neutralisirt mit Natronhydrat, worauf das reine Parawolframat durch Krystallisation erhalten wird. Durch Fällen desselben mit Salzsäure kann reine Wolframsäure gewonnen werden.

Mylius.

Ueber eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Caesiums, von H. L. Wells, mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften, von S. L. Penfield (*Zeitschr. für anorgan. Chem.* I, 85 bis 103). Die Versuche erstrecken sich auf die Darstellung folgender Caesiumverbindungen:

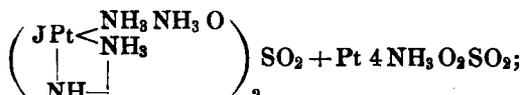
- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Cs J ₃ | 6. Cs Cl ₂ J |
| 2. Cs Br J ₂ | 7. Cs Br ₃ |
| 3. Cs Br ₂ J | 8. Cs Cl Br ₂ |
| 4. [Cs Cl J ₂] | 9. Cs Cl ₂ Br |
| 5. Cs Cl Br J | 10. [Cs Cl ₃]. |

Die Glieder dieser Reihe liessen sich mit Ausnahme von 4 und 10 isoliren. Da diese acht Trihalogenverbindungen viel weniger löslich sind als die normalen Halogenide, so bietet ihre Darstellung keine besondere Schwierigkeit dar. Sie krystallisiren sehr gut, besitzen schöne Farben, und einige zeigen einen unerwarteten Grad von Beständigkeit. Die Verbindungen gehören dem rhombischen Krystallsystem an und bilden eine isomorphe Gruppe, deren Glieder hinsichtlich ihrer Axenverhältnisse und Winkel geringe Verschiedenheiten zeigen. Cs J_3 und Cs Br_3 werden durch Auflösen von Jod resp. Brom in der Lösung von Caesiumjodid resp. -bromid erhalten; sie bilden braunrothe Blättchen. Die intermediären Körper wurden aus Cs Br und Cs Cl auf ähnliche Weise gewonnen, wobei bisweilen alkoholische Lösungen zur Anwendung kamen. Die jodhaltigen Verbindungen schmelzen beim Erhitzen zwischen 208 und 246° , die bromhaltigen werden ohne zu schmelzen in der Wärme weiss; das überschüssige Halogen wird dabei in Freiheit gesetzt und die einfachen Halogenverbindungen bleiben zurück. Die Tribalogenide dürfen nach der Ansicht des Verfassers nicht als Verbindungen des dreiwertigen Caesiumatoms betrachtet werden, sondern werden als eine besondere Art von Doppelsalzen aufgefasst; über die Polyhalogenverbindungen anderer Reihen werden weitere Versuche in Aussicht gestellt. Mylus.

Ueber einige ammoniakalische Platinverbindungen, von Oskar Carlgren und P. T. Cleve (*Zeitschr. für anorgan. Chem.* I, 65—75). Nach Cleve's Untersuchungen wirkt Ammoniak auf die Jodoplatin-Diaminverbindungen ein und giebt eigenthümliche Producte, welche Cleve als anhydrobasische Salze von Diplatindiamin betrachtete. Das Jodid $\text{J}_2 \text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2 \text{J} \\ (\text{NH}_3)_2 \text{J} \end{array} \right.$ giebt z. B. durch Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $\text{Pt}_2 \text{J}_4 \text{N}_8 \text{H}_{22} \text{O}$ und das Jodonitrat ein Product $\text{Pt}_2 \text{J}_2 \text{N}_8 \text{H}_{22} \text{O} (\text{NO}_3)_2$. Cleve hat diese Verbindungen später eingehender untersucht. Nachher hat Jörgensen die Ansicht ausgesprochen, dass die fraglichen Substanzen nicht Diplatinverbindungen, sondern Salze des zweiwertigen Radicales $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\} \text{NH}$ sind. Die Verfasser finden, dass diese

Auffassung mit dem Verhalten der Verbindungen gut übereinstimmt. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat $\text{J Pt} \left\langle \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2 \text{NO}_3 \\ \text{N}_2 \text{H}_4 \end{array} \right\rangle + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, (welche schon von Jörgensen studirt worden war), haben sie zwei verschiedene Salze erhalten: 1. ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Pt}_3 \text{J}_2 \text{N}_{12} \text{H}_{32} (\text{SO}_4)_3$; es bildet sternförmig gruppirte, in Wasser schwer lösliche farblose Krystalle, welche mit Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Silbernitrat sich in wohldefinierte

noch complicirtere Verbindungen umsetzen; daraus folgt, dass die Verbindung ein Doppelsalz darstellt von Platodiaminsulfat und einem jodhaltigen Sulfat, entsprechend der rationellen Formel



2. eine in schwach gelben platten Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 150° Krystallwasser verliert und die Zusammensetzung $\text{PtSO}_3 + 3(\text{Pt}4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3) + 4\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Es liegt also ein Doppelsalz von Platosulfit und Platodiaminsulfat vor. Des Weiteren wurden Versuche angestellt über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Platodiaminsalze; es wurde gefunden, dass sich das Erstere ganz wie die Halogene addirt und Hydroxyloplatodiaminsalze $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2$ liefert. Das Chlorid bildet tafelförmige farblose monosymmetrische Krystalle, (in 206 Theilen kalten und 49 Theilen kochenden Wassers löslich), das Bromid wohl entwickelte kurze Prismen, das Jodid mikroskopische sechsseitige Prismen; wie das Bromid ist es auch in heissem Wasser schwer löslich. Das Nitrit erscheint in leicht löslichen Nadeln, welche bei dem Erhitzen heftig detoniren, ebenso wie das Nitrat. Das Sulfat wurde im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande mit 4 Mol. Wasser in farblosen Nadeln gewonnen; ausser diesen Salzen wird noch das Chromat $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ beschrieben, welches citronengelb ist und beim Erhitzen heftig verpufft.

Mylius.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. [I. Mittheilung], von A. Piccini (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 51—64). In dieser Mittheilung werden einige Verbindungen beschrieben, welche sich dem schon früher erwähnten Körper, $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (*diese Berichte* XXIV, Ref. 618) an die Seite stellen lassen. Dieselben sind Oxydationsproducte der fluormolybdänsauren Salze und enthalten ein Sauerstoffatom mehr als diese. Sie werden mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd gewonnen. Die Verbindungen haben den Charakter der Superoxyde, sie verlieren den aufgenommenen Sauerstoff als solchen bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur und werden durch übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung unter Abgabe von Sauerstoff reducirt. Fluoxypermolybdänsaures Kalium, $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt bei dem Auflösen von fluoxymolybdänsaurem Kali, $\text{MoO}_2\text{Fl} \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in warmer Wasserstoffsperoxydlösung in gelben, glänzenden Blättchen aus. Die Substanz geht bei vorsichtigem Erhitzen im Vacuum wieder in das ursprüngliche Salz über; sie löst sich unzersetzt mit gelber Farbe in Wasser und auch in Fluorwasserstoffsäure; die aus diesem Lösungsmittel durch Umkrystal-

lisiren gewonnenen Blättchen gehören dem monoclinen System an. Sie sind geometrisch isomorph mit dem Salze $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2 \text{KFH}_2\text{O}$, welches trimetrisch krystallisirt. Fluoxypermolybdänsaures Rubidium, $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2 \text{RbFH}_2\text{O}$, durch Zusammenbringen einer Lösung von Rubidiumchlorid in wässrigem Wasserstoffsperoxyd mit einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von Molybdänsäure gewonnen, stellt gelbe Blättchen oder Prismen dar, welche mit dem Kaliumsalz isomorph sind. Mit diesem hat es die grösste Aehnlichkeit und geht bei dem Erhitzen auf Rothgluth in Rubidiummolybdat über. Fluoxypermolybdänsaures Caesium, $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2 \text{CsFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde analog dem Rubidiumsals erhalten und ist diesem ganz ähnlich. Triammoniumfluopermolybdat, $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Fl}$. Nach Analogie von Mauro's Ammoniumfluoxymolybdat wurde die Verbindung erhalten aus einer wasserstoffsperoxydhaltigen Lösung von Ammoniummolybdat in Fluorwasserstoffsäure durch Hinzufügen von Chlorammonium. Bei dem Eindampfen der Lösung wurden mehr oder weniger stark entwickelte gelbe Prismen gewonnen, welche in Wasser leicht löslich sind, bis 100° sich nicht verändern und bei weiterem Erhitzen an der Luft Molybdänsäureanhydrid liefern. Ueber andere hierhergehörige Verbindungen soll später berichtet werden. (Vergl. auch Péchard, *diese Berichte* XXIV, Ref. 389.) Mylius.

Ueber die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefässen, von G. Lunge und Ernst Schmid. (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1892, 7—10). Die Verfasser sprechen sich nach der Anstellung ihrer Versuche dahin aus, dass die Verwendung des Aluminiums zu Feldflaschen etc. wohl zu versuchen sei, im Gegensatz von Lübbert und Roscher, nach welchen eine derartige Verwendung des Metalles völlig ausgeschlossen erscheint; am bedenklichsten scheint der Umstand zu sein, dass das Metall durch Flüssigkeit (schon durch Wasser) besonders an einzelnen Punkten besonders stark oxydirt wird, sodass schliesslich eine Durchbohrung des Materials zu befürchten ist. Es wird in einer Tabelle der Gewichtsverlust mitgetheilt, welche Aluminiumbleche bei der Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten in 6 Tagen durch Oxydation erlitten haben; daraus geht hervor, dass das Aluminium von Kaffee, Thee, Bier und Branntwein sehr wenig, von sauren Flüssigkeiten aber etwas stärker angegriffen wird; bemerkenswerth ist die kräftige Wirkung von Salicylsäurelösung, während der Angriff von Phenollösung sehr gering ist. Es wird endlich darauf aufmerksam gemacht, dass die Angabe der Lehrbücher, das Aluminium werde von Salpetersäure wenig oder gar nicht angegriffen, irrig ist; für technische Zwecke, bei denen es mit Säure in Berührung kommt, lässt es sich daher nicht verwenden.

Ein Vorlesungsversuch, von Clemens Winkler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 82). Um die oxydirende Wirkung des Ozons zu veranschaulichen, welches sich aus einer Mischung von gepulvertem Kaliumpermanganat und Schwefelsäure entwickelt, bläst man mit Hilfe der Spritzflasche einen Strahl Aether auf den Fussboden und bringt mit diesem Strahl einen in die ozonhaltige Mischung getauchten Glasstab in Berührung. Sogleich entflammt sich der Aether in seiner ganzen Ausdehnung, um bald wieder zu verlöschen. Auch brennbare Stoffe, welche mittels des Dochtes einer Lampe aufgesaugt werden, lassen sich auf diese Weise entzünden.

Mylius.

Zur Kenntniss des Titaniums, von L. Lévy (*Ann. Chim. Phys.* [6] XXV, 433—519). Der grössere Theil der Arbeit findet sich bereits in *diesen Berichten* XX Ref. 24, 687, XXI Ref. 79, 706, XXII Ref. 221, XXIII Ref. 551 mitgetheilt. Als neu und zur Ergänzung dienend ist anzuführen: 1. Darstellung des krystallisirten Titaniums. Troost und Hautefeuille haben krystallisirtes Silicium durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf geschmolzenes Silicium erhalten. In den heissesten Theilen des Apparates zerfällt das Tetrachlorid in Trichlorid und Chlor, welches mit dem Silicium wieder Trichlorid bildet. An den weniger heissen Stellen des Apparates zerfällt dieses in Tetrachlorid und krystallisirendes Silicium. In einer passenden Vorrichtung, deren Beschreibung hier übergangen werden muss, wirkten die Dämpfe von Titanchlorid auf amorphes Titan, welches in einem Graphitschiffchen zwischen zwei Asbestpfropfen sich in einer Porcellanröhre befand. Nach mehrstündiger Erhitzung fand man auf den Asbestpfropfen eine starke Ablagerung von amorphem Titan, wodurch augenscheinlich wird, dass der Vorgang dem oben beschriebenen entsprechend verlief; an den Wänden fand man krystallisirtes Titantrichlorid und auf dem Metalle im Schiffchen sah man einige kleine sehr glänzende Krystalle, aber in ungenügender Menge. Man liess daher Titanchlorid auf andere Metalle, auf Magnesium, Aluminium, Kupfer, Silicium und Bor reagieren. In allen Fällen wurden die glänzenden Krystalle erhalten, am reichlichsten mit dem Silicium, welches durch das Titanchlorid theilweise in Siliciumtrichlorid verwandelt wurde. Die Krystalle der verschiedenen Darstellungen gehörten nach den Messungen von Richard dem regulären Systeme an (Oktaëder mit Würfelflächen, Combinationen mit Pentagonododekaëdern u. s. w.). Dieselben sind hell stahlfarbig, sehr hart und schwer angreifbar durch chemische Reagentien. Nur mit Silicium wurde hinreichendes Material zur Analyse erhalten, welches aber wechselnden Siliciumgehalt zeigte. Doch wurden auch Krystalle gefunden, welche aus 98.63 pCt. Ti und 1.37 pCt. Si bestanden. Derivate des Titanchlorides. Lässt man Titanchlorid bei 110° in geschlossenem Rohre auf Quecksilberäthyl einwirken, so erfolgt

Reaction nach der Gleichung $2 \text{TiCl}_4 + 2 \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2 \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Ti}_2\text{Cl}_2$. Steigert man die Temperatur bis auf 180° , die Dissociationstemperatur des Quecksilberäthyls, so reducirt das freiwerdende Quecksilber das Titanchlorid vollständig und man findet metallisches Titan neben Quecksilber und Quecksilberchlorid. — Die Titanate des Phenyls. Titanchlorid wirkt lebhaft auf Phenol, welches in Benzin gelöst ist. Während Arno Schuhmann (*diese Berichte* XXIa 1079) die Chlorwasserstoffverbindung des Titansäurephenylesters darstellte, erhielt Verfasser durch lange fortgesetztes Durchleiten von Wasserstoffgas den reinen Ester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$. Derselbe krystallisirt anscheinend rhomboëdrisch mit der Farbe des Kaliumbichromates. Bei 150° erleidet er Zersetzung. Leitet man Chlor über die Verbindung, so erhitzt sie sich, es bildet sich Dichlorphenol und Titantetrachlorid. Aehnlich wirken Brom und Jod. Wasser zersetzt die Verbindung zunächst unter Bildung eines gelben sauren Titanates, vollständige Verseifung vollzieht sich nur sehr langsam. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenyltitanat zu einer öligen Masse, die in allen Reagentien unlöslich und identisch ist mit dem Producte, welches durch Behandlung der Sulfotitansäure mit Phenol oder von Titanchlorid mit Phenylschwefelsäure erhalten wird. Pikrinsäure und Titanchlorid reagiren aufeinander unter Bildung der Verbindungen $2 \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_4 [\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2]_4$ und $\text{TiO}_4 [\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3]_4$, mit Salicylsäure wurden ponceaurothe Krystalle von $\text{TiO}_4 [\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]_2$ erhalten. — Bei der Bestimmung der Titansäure durch Kochen der schwach sauren verdünnten Lösung ist die Gegenwart der Sulfate von Zink, Kupfer, Aluminium und Magnesium ohne störenden Einfluss.

Schertel.

Studium der Ammoniumchromate zur Darstellung des Protoxydes des Ammoniaks (oder Trihydrazin), von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 174—180).

Die Cromosulfate, von C. F. Cross (*Chem. News* 65, 147).

Beziehungen zwischen den Atomgewichten, von Henry A d k i n s (*Chem. News* 65, 123).

Ueber die Reduction des Kaliumplatin-Sulfostannats und über ein neues Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins, das Kalium-Sulfoplatosat, von R. Schneider (*Journ. prakt. Chem.* [2] 45, 401—411). Leitet man über Kaliumplatin-sulfostannat (siehe Pogg. Ann. 138, 612) bei dunkler Rothglut Wasserstoff und behandelt den Rückstand mit Wasser, so erhält man eine gelbrothe, rasch braun werdende Lösung, aus welcher Salzsäure ohne Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefelplatin, aber kein Zinn fällt. Die Reduction erfolgt nach der Gleichung $\text{K}_2\text{S} \cdot 3 \text{PtS} \cdot \text{SnS}_2 + 4 \text{H}_2 = 4 \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{S} \cdot \text{PtS} + 2 \text{Pt} + \text{Sn}$. Bei der Behandlung mit Wasser löst

sich Kaliumsulfoplatosat und bräunt sich rasch durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung eines Oxysulfosalzes: $3 K_2 PtS_2 + 3 O = K_2 PtO_3 + 2 K_2 PtS_2$.
Schertel.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen, von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 45, 260—274). X. Ueber die Rhodosochromsalze. Aus der Lösung, aus welcher das Luteochromchlorid sich ausgeschieden hat (*diese Berichte* XVII, Ref. 467), wird nach mehrmonatlichem Stehen, wenn die Flüssigkeit durch Zusatz von überschüssigem, festem Salmiak bei den wechselnden Temperaturen gesättigt bleibt, das Chlorid eines neuen Salzes erhalten werden, welches der Verfasser Rhodosochromchlorid nennt. Zur Darstellung wird die tiefrothe Lösung von dem mit Rhodosochloridkrystallen durchsetzten Salmiakkuchen scharf abgossen, und darauf die Salzmasse mit nicht zu vielem salzsauren Wasser geschüttelt, so dass eine gesättigte Lösung entsteht, welche das Rhodosochlorid nicht aufnimmt. Man wiederholt dieses, bis aller Salmiak ausgewaschen ist, giest von den abgeschiedenen Krystallen die Lösung ab und wäscht dieselbe durch eine Mischung von 1 Vol. conc. Salzsäure mit 3 Vol. Wasser salmiakfrei. Zur völligen Reinigung löst man in reinem Wasser und schüttelt wieder mit festem, in Wasser klar löslichem Salmiak aus. Das Rhodosochromchlorid erscheint unter dem Mikroskope in schief abgeschnittenen flachen Prismen von rein carmoisinrother Farbe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(HO)_3 \cdot (Cr_2 \cdot 6 NH_3) \cdot Cl_3 \cdot 2 H_2O$. Sie verwittern neben Schwefelsäure und zersetzen sich allmählich bei 100° . 1 Theil des Salzes bedarf 10.6 Theile Wasser zur Lösung. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz und alles Chrom wird als Oxyhydrat abgeschieden. Dieselbe Zersetzung tritt nach längerer Zeit in der Kälte ein. Die frisch bereitete 4 procentige Lösung wird gefällt: von Salpetersäure sofort, durch Bromwasserstoff sowie durch festes Jodkalium (siehe unten). Natriumdithionat fällt vollständig als carmoisinrothes kaum krystallisches Salz, ähnlich Fluorsiliciumwasserstoff und Quecksilberchlorid. Natriumpyrophosphat liefert einen hell carmoisinrothen, in kleinem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Dinatriumphosphat fällt erst nach Zusatz von wenigem Ammoniak glänzende, bräunlich carmoisinrothe rhomboidale Tafeln. Von gleichem Ansehen ist die durch Rhodanammonium bewirkte Fällung. Ferrocyankalium und Ferricyanalkalium erzeugen reichliche Niederschläge. Ammoniak löst das Rhodosochlorid ohne Veränderung. Näher beschrieben werden folgende Verbindungen: Rhodosochromgoldchlorid, $(HO)_3 [Cr_2 \cdot 6 NH_3] \cdot Cl_3 \cdot 2 Au Cl_3 \cdot 2 H_2O$, fällt aus der Chloridlösung durch Wasserstoffgoldchlorid als rothbrauner Niederschlag in halbcentimeterlangen Nadeln. Rhodosochromplatinchlorid, a) $2 (HO)_3 \cdot [Cr_2, 6 NH_3] \cdot Cl_3 \cdot 3 Pt Cl_4 \cdot 6 H_2O$,

wird erhalten, wenn man eine zweiprocentige Rhodosochloridlösung in das gleiche Volumen einer 5 procentigen Natriumplatinchloridlösung einfiltrirt. Blassrothe mikroskopisch feine Nadeln. b) $(\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_3, \text{PtCl}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, wird aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorides als etwas dunkler rothgefärbter Niederschlag gewonnen. Rhodosochrombromid, $(\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3] \cdot \text{Br}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$. Rhodosochromjodid, $(\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3] \cdot \text{J}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$, prachtvoll glänzender carmoisinrother Niederschlag. Rhodosochromnitrat, $(\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NO}_3] \cdot 3 \text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$, blasscarmoisinrother Niederschlag dünner Nadeln. Rhodosochromsulfat. a) Saures, $2(\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3] (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}, 3 \text{H}_2\text{O}$, glänzender carmoisinrother Niederschlag, welcher aus der mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzten Chloridlösung durch Weingeist gefällt wird. b) Normales, $[(\text{HO})_3 \cdot (\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3)]_2 \cdot 3 \text{SO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$, dunkel carmoisinrother Niederschlag, welcher aus der mit Ammoniumsulfat versetzten Chloridlösung durch Rühren an den Wänden entsteht. Rhodosochromchromat, $[(\text{HO})_3 \cdot (\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3)]_2 \cdot 3 \text{CrO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$, rothbraun glänzender Niederschlag. Rhodosochrompersulfid, $[(\text{HO})_3 \cdot (\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3)]_2 \cdot \text{S}_{11}, 4 \text{H}_2\text{O}$. Wird eine klare Lösung von 2 g Rhodosochlorid mit 100 ccm gewöhnlichem Schwefelammonium versetzt und in die Mischung rothgelbes Schwefelammon tropfenweise eingerührt, so entsteht der grobkristallische rothbraune bis zinnoberrothe Niederschlag, welcher als complexes Persulfid, $\text{S}_5 \cdot \overset{\text{III}}{\text{R}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{S}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{R}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{S}}_5$, betrachtet werden kann, worin $\overset{\text{III}}{\text{R}} = (\text{HO})_3 \cdot [\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3]$ bedeutet. Saures Rhodosochromoxalat, $[(\text{HO})_3 \cdot (\text{Cr}_2, 6 \text{NH}_3)]_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{C}_2\text{O}_4\text{H} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{array} \right\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn die Lösungen äquivalenter Mengen Rhodosochlorid und Ammoniumoxalat gemischt und Oxalsäurelösung und Weingeist in die Mischung einfiltrirt werden. Es bildet kleine glänzende, carmoisinrothe, ungemein scharf ausgebildete kurze Prismen und kurze Tafeln, die in Wasser löslich sind und durch Salpetersäure als Rhodosonitrat abgeschieden werden. Ein von Cleve beschriebenes Salz gleicher Zusammensetzung ist hochroth, in kaltem Wasser kaum löslich, und tritt als Zersetzungsproduct des Chlorotetramminchromchlorides auf.

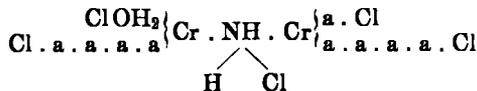
Schertel.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen III., von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 45, 274–280). Wird Rhodosochromchlorid mit halbverdünnter Salzsäure gekocht, so löst es sich reichlich mit bläulich violetter Farbe und die Lösung scheidet beim Erkalten Chlorotetramminchlorid ab, welches durch alle Reactionen constatirt wurde, während die Mutterlauge Chromchlorid und Salmiak enthält. Entsprechend verhält sich das Rhodosobromid gegen Bromwasserstoff. Sonach sind die beiden Chromatome der Rhodoso-

salze verschieden gebunden, und es muss in dem Chloride dieser Reihe ein Rest von Chlorotetramminchlorid vorhanden sein, der sich als solches wieder abscheidet, weil das Chlor sich mit dem Chrom in der Purpureostellung verbindet. Da dem Chlorotetramminchlorid die Constitution $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array} \right.$ zukommt (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 682), so ist anzunehmen, dass der monovalente Rest $\text{Cr} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array} \right.$ mit dem zweiten Chromatome des Rhodoschlorides durch Sauerstoff verbunden ist, also:

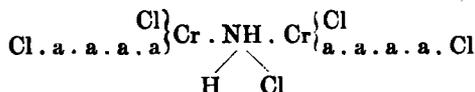


Die beiden Chromatome sind darin trivalent. Das dem anderen Chromatome entsprechende Chlorid, welches nicht isolirt werden konnte, muss ein Hydroxyl enthalten, welches, weil das Salz neutral reagirt, nicht an Ammoniak gebunden sein kann. Auch die asymmetrischen Rhodo- und Erythrochromsalze, $\text{HO} \cdot [\text{Cr}_2, 5\text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_3$ (*diese Berichte* XV, 1561 a und 2214 b) werden durch Salzsäure in ähnlicher Weise zersetzt, indem sie beim Kochen glatt in Chloropurpleochlorid, $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array} \right.$, übergehen. Die beiden Chromatome können nicht direct aneinander gebunden sein, weil die Gruppierung $\text{—Cr} \begin{array}{c} \text{III} \\ \text{—} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} \text{III} \\ \text{—} \end{array}$ den Chromoxydulverbindungen entspricht. Das Verhalten dieser Verbindungen wird aber erklärlich, wenn die die divalente Imidgruppe das verbindende Glied bildet:



Durch Kochen mit Salzsäure scheidet sich die eine Hälfte des Chroms sofort als Chloropurpleochlorid aus, während die entstehende Ammoniakgruppe den Chlorotetramminrest in Chloropurpleochlorid überführt (*diese Berichte* XXII, Ref. 683). Das mit dem Imidradical verbundene Chloratom verhält sich verschieden von den vier anderen, welche Metallammoniumchloride bilden, und kann leicht durch blosse Einwirkung von Ammoniak unter Bildung basischer Salze gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Auch die Existenz zweier isomerer Reihen wird verständlich, weil die Gruppe $\text{Cl} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl OH}_2 \\ \text{Cr} \end{array} \right\}$ sowohl als Rest des Chlorotetramminchlorides, als auch als Rest des Pentamminroseochlorides, $\text{Cl} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \cdot \text{OH}_2 \\ \text{Cr} \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] \end{array} \right.$, aufgefasst werden kann. Das letztere verliert beim Erhitzen OH_2 als Wasser und geht in eine Chloropurpleoverbindung über, während ersteres auch bei hohen

Temperaturen OH_2 behält. Die Erythrohaloidsalze gehen beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust glatt in Rhodosalze über. Es scheint sich also der Pentamminrest in den Chlorotetramminrest zu verändern und dieser den Rhodosalzen eigenthümlich zu sein. Denn ginge beim Erhitzen der Chlorotetramminrest in den Pentamminroseorest über, so müsste dieser OH_2 verlieren und die Verbindung



entstehen, was nicht eintritt.

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen, von Odin T. Christensen (*Journ. für prakt. Chem.* (2) 45, 213—222; 357—376). Die Rhodanchromammoniakverbindungen sind in einigen Beziehungen den Doppelcyaniden ähnlich und behaupten daher eine Stellung zwischen den Doppelsalzen und Metallammoniaken, weshalb ihre nähere Kenntniss Werth gewinnt. Die erste Verbindung der Reihe ist von Morland (*Journ. Chem. soc.* 13, 252) dargestellt worden; das Ammonium-Diaminchromrhodanid $\text{Cr} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot (\text{SCN})_3$. NH_4SCN ist von Reinecke (*Liebig's Ann.* 126, 113) untersucht worden. Denselben entspricht keines der bekannten Kobaltammoniakderivate, wohl aber das von Erdmann dargestellte Ammoniumdiaminkobaltnitrit (*Journ. für prakt. Chem.* 97, 385; siehe auch Blomstrand, *Chemie der Jetztzeit* 355): $\text{Co} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_2$. Ammonium-Diaminrhodanid (Reinecke's Salz) wird gleichzeitig mit Morland's Salz erhalten, wenn man zu 200 g Rhodan ammonium, welche in einer Porzellanschale geschmolzen sind, 40 g feingepulvertes Kaliumdichromat in kleinen Antheilen einträgt. Die erkaltete rothe Schmelze behandelt man mit kleinen Mengen kalten Wassers unter stetem Umrühren und giesst mit jeder Portion die aufgerührten unlöslichen Salze in ein Becherglas ab. Sobald alles sich im Becherglase befindet, lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit von dem rothen Pulver scharf ab, bringt dieses auf ein Filter und wäscht mit kleinen Antheilen kalten Wassers so lange, bis das Filtrat roth abläuft. Das Rohproduct ist ein Gemisch von Morland's und Reinecke's Salz. Es wird zur Trennung beider auf dem Filter mit kaltem Wasser behandelt, welches Reinecke's Salz auflöst. Aus dem Filtrate wird das Ammonium-Diaminchromrhodanid durch langsames Zufügen einer concentrirten Salmiaklösung unter Umrühren gefällt. Der Niederschlag ist krystallisch und glänzend; unter dem Mikroskope erscheint er in rechteckigen Tafeln, die häufig zerrissen sind. Er enthält 1 Mol. Wasser (das von Reinecke durch Krystallisiren aus Wasser dargestellte Salz ist wasserfrei), welches bei 100° entweicht, aber bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft wieder auf-

genommen wird. Verfasser vermuthet, dass dasselbe wie bei den Roseosalzen als Radical OH_2 ^{IV} gebunden sei (siehe *diese Berichte* XVII, 456). Das schwerlösliche Morland'sche Salz lässt sich in Ammonium-Diaminchromrhodanid überführen, wenn man es unter Erwärmen in Ammoniakwasser (0.96) löst und in die heisse Lösung eine kalt gesättigte Salmiaklösung einrührt. — Ammonium-Diaminchromrhodanid giebt mit den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen unlösliche Niederschläge, nur der Cadmiumniederschlag ist schwer löslich. Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe geben nur in concentrirter Lösung leicht lösliche Fällungen, ebenso Chlorbaryum, Chlorkalium, Chlornatrium und Rubidiumchlorid. Aus den Lösungen der Salze der meisten stickstoffhaltigen organischen Basen werden durch Ammonium-Diaminchromrhodanid Niederschläge bewirkt, in welchen das NH_3 der Ammoniumgruppe durch die organische Basis ersetzt wird; besonders bilden die Alkaloide solche schwer lösliche Verbindungen. Mit mehreren Metallammoniaksalzen bildet Reinecke's Salz, ähnlich wie Erdmann's Salz, Fällungen. Die Reactionen von Morland's Salz (vermuthlich $\text{Cr}_4\text{NH}_3(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$) sind denen von Reinecke's Salz ähnlich. Durch Kochen mit Wasser, besonders mit schwach alkalischem, wird letzteres, sowie seine Derivate vollständig zersetzt. — Dargestellt wurden die Verbindungen mit Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Aethyl- und Amylamin, Anilin, Ortho- und Para-Toluidin, sowie mit einer grösseren Anzahl Alkaloiden und Metallammoniaken, deren nähere Beschreibung aus der Originalabhandlung zu ersehen ist. Das Verhalten des Ammoniumdiaminchromrhodanids gegen organische Basen bietet die Möglichkeit, diese aus den Pflanzenextracten zu fällen. Beachtenswerth erscheint auch die Löslichkeit der Verbindungen in kaltem Weingeist. Von den Verbindungen der Amine der Fettreihe sind diejenigen der primären Amine in kaltem Weingeist leicht, diejenigen der secundären Amine schwer, der tertiären Amine sehr schwer löslich. Bei den aromatischen Aminen scheint das gleiche einzutreten. Von den untersuchten Verbindungen organischer Basen sind ferner in kaltem Weingeist jene schwer löslich, welche das Stickstoffatom an drei Kohlenstoffatome oder mit drei Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten. — Bei der Darstellung von Reinecke's und Morland's Salzen entweicht Ammoniak und das hexavalente Chrom geht in trivalentes über. Bezüglich der Constitution der beiden Salze weist der Verfasser darauf hin, dass nach Klason's Untersuchungen Rhodanwasserstoff leicht aus der Form HNCS in HSCN übergeht. In dem letzteren Moleküle könnte der Schwefel wie in gewissen Sulfinen oder wie der Sauerstoff der Gruppe OH_2 ^{IV} in den Roseosalzen (Jörgensen, *diese Ber.* XVII, Ref. 465; XXIII, Ref. 682) leicht tetravalent

auftreten und die Gruppe $\overset{\text{IV}}{\text{HSCN}}$ als divalentes Radical an Stelle von $\overset{\text{V}}{\text{NH}_3}$ in die Metallammoniakverbindungen eingehen. Es müsste dann die dem Ammoniumtetraminchromrhodanid (Morland's Salze)

entsprechende Säure als $[\text{Cr} \cdot 4\overset{\text{IV}}{\text{NH}_3}(\text{HSCN})](\text{SCN})_3$ aufgefasst und von einer Pentaminverbindung abgeleitet werden, in welcher NH_3 durch HSCN ersetzt ist. Das Salz würde dem Chlorpurpureochlorid $\text{Cr} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ entsprechen, welchem es auch durch seine geringe Löslichkeit ähnlich ist. Die dem Ammonium-Diaminchromrhodanid entsprechende Säure, das Wasserstoff-Diaminchromrhodanid kann aus einem Tetraminsalze abgeleitet werden, in welchem ein NH_3 durch $\overset{\text{IV}}{\text{HSCN}}$, ein anderes durch $\overset{\text{IV}}{\text{OH}_2}$ ersetzt ist:

$[\text{Cr} \cdot 2\overset{\text{IV}}{\text{NH}_3}, (\overset{\text{IV}}{\text{HSCN}}, \overset{\text{IV}}{\text{OH}_2})](\text{SCN})_3$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd, von Kubel (*Arch. d. Pharm.* 230, 173—182). Eine Lösung von Magnesiumacetat besitzt die Eigenschaft, das Magnesiumoxyd beim Erwärmen zu hydratisiren, wobei ein Theil des Hydrats in Lösung geht. Aehnlich verhält sich Bleioxyd. Verfasser hat eine Reihe von Versuchen über die Menge der gelösten Hydroxyde bei verschiedener Concentration der Acetatlösung angestellt. Freund.

Ueber Negrier's Verfahren und Apparat zur Concentration von Schwefelsäure, von A. Kretzschmar (*Chem. Ztg.* XVI, 418). Bei dem Négrier'schen Verfahren wird die Concentration der Schwefelsäure nicht in Platin, sondern in Porzellanschalen bewirkt, welche sich in einem besonders construirten Ofen befinden. In der Mittheilung werden die Resultate angegeben, welche unter Anwendung jenes Verfahrens erzielt worden sind. Freund.

Schwarzer Phosphor, von F. A. Flückiger (*Arch. d. Pharm.* 230, 159—168). Nach einer Zusammenstellung der über den schwarzen Phosphor in der Litteratur sich findenden Angaben kommt der Verfasser auf die Versuche zurück, die er vor längerer Zeit über die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor angestellt hat. Es wurde damals dabei eine schwarze Substanz gewonnen, welche Verfasser für ein Phosphoroxydammoniak ansprach. Bei Wiederholung dieser Versuche hat es sich ergeben, dass, wenn man Phosphor mit starkem, wässrigen Ammoniak erwärmt, der erstere sich schwärzt und an Menge abnimmt. In der Flüssigkeit lassen sich die Ammoniaksalze der wasserstoffärmeren Säuren des Phosphors nachweisen. Bei länger fortgesetzter Behandlung mit Ammoniak wurde schliesslich ein

schwarzes Pulver erhalten, welches nicht mehr nach Phosphorwasserstoff roch, sich nicht mehr entzündete und luftbeständig erwies. — Dieses Pulver ist nun nichts anderes, als Arsen. Verfasser kommt daher zu dem Schluss, dass es schwarzen Phosphor nicht giebt, sondern dass der farblose Phosphor zuweilen Arsen gelöst enthält.

Freund.

Erklärung zu der Abhandlung von W. Spring und Ed. Bourgeois: Ueber die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natron, von Robert Otto (*Arch. d. Pharm.* 230, 1). Es wird mitgetheilt, dass die früheren Schlussfolgerungen auf Grund der Versuche des Herrn Holst gezogen worden sind. Bei Wiederholung derselben haben sich jedoch die Angaben des Betreffenden als unrichtig erwiesen. (Vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 189).

Freund.

Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit, von W. Feit und K. Kubierschky (*Chem. Ztg.* 1892, XVI, 335—339). Die Verfasser haben durch besondere Versuche ermittelt, dass die Löslichkeit von Chlorrubidium in einer Lösung von Chlormagnesium — bei steigendem Gehalt an letzterem — schneller abnimmt, als die Löslichkeit von Chlorkalium. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass der im Stassfurter Betrieb gewonnene künstliche Carnallit reicher an Rubidium und auch an Cäsium ist, wie das natürliche Mineral. Verfasser beschreiben eingehend das Verfahren, welches sie angewandt haben, um, vom künstlichen Carnallit ausgehend, die seltenen Alkalien in einer Fraction anzureichern. Es gelang ihnen aus dem Material, welches nur einige Hundertelprocent an Chlorrubidium enthält, zuerst ein Salz mit 1.5 pCt. und aus diesem ein Product mit 9.5 pCt. Rubidiumchlorid herzustellen. Die weitere Verarbeitung erfolgte durch Ausfällen des Rubidiums mit Zinnchlorid in Form der Verbindung Rb_2SnCl_6 , Zersetzen der letzteren durch schwaches Glühen mit Natriumcarbonat und Auslaugen des Rückstandes. Aus der Lösung, welche neben Chlorrubidium auch Chlornatrium und etwas Cäsiumchlorid enthält, wird das Rubidium als schwer lösliches Bitartrat abgeschieden. Einen anderen Theil des angereicherten Salzes haben die Verfasser nach der von Redtenbacher vorgeschlagenen Methode, welche in der fractionirten Krystallisation der Alaune besteht, verarbeitet.

Freund.

Ueber die Wirkung der elektrischen Entladung auf Gase und Dämpfe, von C. Lüdeking (*Phil. Mag.* 33, 521). Verfasser hat versucht, eine Elektrolyse in Gasen beim Durchgang des elektrischen Funkenstroms direct nachzuweisen, durch getrennte Untersuchung der Producte, die an beiden Polen auftreten. In der That konnten im Wasserdampf Wasserstoff und Sauerstoff, im Jodwasserstoff Wasser-

stoff und Jod, welches sich am positiven Pol in fester Form absetzt, nachgewiesen werden. In organischen Verbindungen, die Kohlenstoff abschieden, blieb es unentschieden, ob nicht Zersetzung durch die Wärme mitspielte.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme des Alkohols, der Ameisensäure und der Essigsäure, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 114, 1145). Um die oft gebrauchten thermochemischen Daten der drei genannten Verbindungen endgültig festzustellen, haben die Verfasser die Messungen der Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe wiederholt und folgende Zahlen, für ein Formelgewicht der flüssigen Substanzen bei constantem Druck, erhalten:

Aethylalkohol . . .	325.7 Cal.
Ameisensäure . . .	62.5 >
Essigsäure . . .	209.4 >

Horstmann.

Ueber die Substitutionen an Kohlenstoff und an Stickstoff, von Matignon (*Compt. rend.* 114, 1197). Die Nitrirung des Guanidins, wobei die Nitrogruppe an Stickstoff tritt, entwickelt etwas weniger Wärme als die Substitution von NO_2 an Kohlenstoff. Verfasser verallgemeinert diese Erfahrung und bringt sie mit der grösseren Explosivität der Verbindungen, die Stickstoff an Stickstoff gebunden halten, in Zusammenhang.

Horstmann.

Ueber die Bibrommalonsäure, von G. Massol (*Compt. rend.* 114, 1200). Lösungs- und Neutralisationswärmen der Säure und ihrer Kaliumsalze werden mitgeteilt.

Horstmann.

Ueber die Zähigkeiten der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, von A. Handl und R. Pribram (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 529). Polemische Bemerkungen gegen Gartenmeister (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 65).

Horstmann.

Chemische Formwirkung, von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 540). **Ueber mehrbasische Säuren**, von demselben (ebendas. IX, 553). Abdruck aus den Verh. d. K. sächs. Ges. der Wissenschaften, nach welchen bereits über den Inhalt berichtet wurde (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 890).

Horstmann.

Studien zur Energetik, von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 563). Die interessanten Betrachtungen des Verfassers, die auf Erweiterung und Vertiefung der Energielehre hinielen, lassen sich im Auszuge hier nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Farbe der Ionen, von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 579). Nach der Lehre von der elektrischen Dissociation

muss die Farbe gelöster Salze bei hinlänglicher Verdünnung, wenn die Ionenspaltung vollständig geworden, eine rein additive Eigenschaft sein; speciell müssen die Absorptionsspectren von Salzen, die ein gemeinsames farbiges Ion enthalten, identisch werden, wie auch das zweite, ungefärbte Ion zusammengesetzt sein mag. Da diese Folgerung mit einzelnen neueren Beobachtungen im Widerspruch schien, hat Verfasser eine eingehende Untersuchung durchgeführt, wobei die subjectiven Messungen durch photographische Aufnahmen der Absorptionsspectren controllirt wurden. An etwa 300 Beispielen fand sich obiger Satz bestätigt, und darf darum dessen Gültigkeit nicht mehr bezweifelt werden. Störungen, die im Falle schwacher Säuren oder Basen durch Hydrolyse bewirkt waren, konnten durch geeigneten Ueberschuss eines der Bestandtheile beseitigt werden. In anderen Fällen scheinbarer Ausnahme hatte sich das betreffende Salz unlöslich ausgeschieden, bildete aber in feinsten Vertheilung eine Pseudolösung; durch die verminderte Leitfähigkeit war dieses Verhalten erkennbar.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen vermittelt Löslichkeitsversuchen, von A. A. Noyes (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 603). Die Beeinflussung der Löslichkeit eines Salzes durch die Gegenwart eines zweiten gestattet nach der Nernst'schen Theorie Schlüsse auf den Betrag der elektrolytischen Dissociation, worauf Verfasser bereits in früheren Abhandlungen hingewiesen. Die Untersuchung beansprucht erhöhtes Interesse, weil das elektrische Leitvermögen bei stark dissociirten Substanzen in concentrirteren Lösungen kein genaues Maass für den Dissociationsgrad mehr abzugeben scheint. Die Beobachtungen wurden an gesättigten Lösungen von Thalliumchlorür und von Bleichlorid in Gegenwart von Chloriden ein- und zweiwerthiger Metalle angestellt. Die beiden parallelen Versuchsreihen ergaben im Wesentlichen übereinstimmende Resultate, so dass Störungen durch etwaige Doppelsalzbildung u. dgl. ausgeschlossen erscheinen. Es ergab sich, dass die Chloride der einwerthigen Alkalimetalle (Na, K und auch Am) bei gleicher Verdünnung untereinander gleich stark dissociirt sind, ebenso die Chloride der meisten zweiwerthigen Metalle (Mg, Ca, Ba, Zn, Mn und Cu). Die Dissociation der letzteren Chloride beträgt etwa 5 pCt. weniger, als die der erstgenannten. Eine Ausnahmestellung nimmt das Cadmiumchlorid ein, welches bedeutend weniger dissociirt scheint. Der Dissociationsgrad wurde in 4 verschiedenen Concentrationen untersucht und es stellt sich bezüglich der Salze mit einwerthigen positiven Ionen heraus, dass das Gesetz der Massenwirkung befriedigend erfüllt ist. Bei den mehrwerthigen Metallionen entsteht eine Schwierigkeit daraus, dass man nicht weiss, ob die Spaltung in zwei oder in drei Theile ge-

schiebt. Eine Berechnung der Versuche ist nur mit Hilfe von angenähert richtigen Annahmen möglich. Doch gelang es dem Verfasser, die Löslichkeit des Bleichlorids in Gegenwart verschiedener zweiwerthiger Metalle nach den Beobachtungen an Thalliumchlorür befriedigend voraus zu berechnen.

Horstmann.

Zur Thermochemie des Hydroxylamins und des Hydrazins, von Jul. Thomsen (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 633). Verfasser berichtigt eine Bemerkung von Bach (vergl. *diese Berichte* IX, Ref. 493) über die Bildungswärme des Hydroxylamins, und weist darauf hin, dass die von Bach gefundene Bildungswärme des Hydrazins gegenüber dem von Berthelot angegebenen Werthe wahrscheinlich darum zu hoch ist, weil sie auf unrichtiger Auffassung der betr. Reaction beruht.

Horstmann.

Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand, von M. Planck (*Zeitschr. phys. Chem.* IX, 636). Verfasser sucht die Missverständnisse zu beseitigen, welche Arrhenius kürzlich zu polemischen Bemerkungen gegen ihn veranlasst haben (vergl. *diese Berichte* IX, Ref. 495), indem er nochmals seinen Standpunkt präcisirt.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen XXVII: Hydrirung geschlossener Ringe und die Constitution der Camphersäure von thermochemischem Standpunkte, von F. Stohmann u. Cl. Kleber (*Journ. pr. Chem.* N. F. 45, 475). Verbrannt wurden diesmal eine Anzahl von Di- und Tetracarbonsäuren, theils mit offener, theils mit geschlossener Kette, deren Constitution, wie sie aus der beschriebenen Darstellung folgt, im Original näher nachgesehen werden möge. Es ergab sich zunächst, dass die stellungsisomeren Säuren, welche Derivate des Tri-, Tetra- oder Hexamethylenringes sind, nur geringe Verschiedenheiten der Verbrennungswärme aufweisen. Die erhebliche Verschiedenheit, welche zwischen Fumar- und Maleinsäure besteht, ist verwischt. Man kann daher weiteren Rechnungen meist ohne Gefahr folgende Durchschnittswerthe zu Grunde legen:

Trimethyldencarbonsäuren . .	483.6 Cal.
Tetramethyldencarbonsäuren . .	642.5 >
Pentamethyldencarbonsäuren . .	776.0 >
Hexamethyldencarbonsäuren . .	929.0 >

Die Säuren können hiernach nicht als wahre Homologe, weder der Fumarsäure, noch der Maleinsäure aufgefasst werden: die normale Differenz von 156.6 Cal. zeigt sich nicht regelmässig. Vielmehr ergibt sich, dass beim Aufsteigen in der Reihe bis zur Tetramethylenverbindung eine Aufspeicherung von Energie stattfindet. Erst bei der Penta- und Hexamethylensäure ist die Spannung nicht mehr vorhan-

den, welche diese Abweichung bedingt; bei der Tetramethylensäure erscheint sie am grössten. Noch deutlicher treten diese Verhältnisse hervor, wenn man den Energieverlust betrachtet, der bei der Sprengung der Ringsysteme durch Anlagerung von H_2 bedingt wird. Die Vergleichung der betreffenden Messungen ergibt folgende Energieverluste

bei dem Dimethylenringe	33.1 Cal.
» » Trimethylenringe	37.1 »
» » Tetramethylenringe	39.9 »
» » Pentamethylenringe	16.1 »
» » Hexamethylenringe	14.3 »

— Die Verbrennungswärme der Camphersäure wurde gleich 1244.3 Cal. gefunden. Diese Zahl genügt den bekannten Regelmässigkeiten, wenn man die Camphersäure als ein Derivat des Hexamethylens (nach Kachler, Wreden, Armstrong oder Oddo) ansieht. Sie scheint dagegen nicht vereinbar mit der Annahme einer offenen Kette (Kekulé), eines Tetramethylenderivats (Brühl, Ballo) oder einer Ketoxycarbonsäure (Friedel).

Horstmann.

Beiträge zur Chemie des Nickels, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 114, 1149—1154). Nach den neuesten Untersuchungen beträgt das Atomgewicht der Nickels 58.6. Verfasser hat den nämlichen Werth erhalten bei der Analyse des Nickelsulfates, welches aus neutraler Lösung auskrystallisirt und bei 440° im Stickstoffstrom entwässert war; das getrocknete Salz hinterliess, als man es bis auf lebhaft Rothgluth erhitzt hatte, Nickeloxydul, aus dessen Menge sich das Atomgewicht des Nickels bei zwei Versuchen zu 58.57 resp. 58.72 berechnete. Wurde das so erhaltene, grünlichgelbe Oxydul im Wasserstoffstrom reducirt und im Stickstoffstrome erkaltet gelassen, so ergab sich das Atomgewicht zu 58.5 resp. 58.53. — Wenn man das eben erwähnte Oxydul für sich oder im Stickstoffstrome bis auf beginnende Hellrothgluth erhitzt, so verliert es beträchtlich an Volumen, ballt sich zusammen, färbt sich deutlicher und dunkeler grün und verliert gleichzeitig 4—5tausendstel seines Gewichtes, indem Sauerstoff entweicht. (Aehnlich verhält sich Cobaltoxyd.) Dies dunkelgrüne Product zeigt eine merkwürdige Eigenschaft: wenn man es im fein zerriebenen Zustande bei dunkeler Rothgluth durch Wasserstoff reducirt, bis sich anscheinend nicht mehr Wasser bildet, so hält das Metall merkliche Mengen von Sauerstoff zurück, welche durch weiteres Erhitzen mit Wasserstoff nicht mehr oder vielleicht äusserst langsam entfernt werden können. Ueberlässt man aber das Product nunmehr 24 Stunden lang sich selbst, und erhitzt es dann wieder im Wasserstoffstrom, so liefert es wieder eine erhebliche Wassermenge; dieselbe Erscheinung wiederholt sich meist 2—3 Mal. bis das Product ein

constantes Gewicht annimmt. Das dunkelgrüne, stark geglühte Nickeloxydul scheint also einen Theil des Sauerstoffs gewissermaassen im occludirten Zustande zu enthalten. Löst man das nickeloxydulhaltige reducirte Metall in verdünnter warmer Schwefelsäure, so bleibt Nickeloxydul als sehr feines hellgelbes Pulver zurück. Diese Occlusion liess sich stets an dem durch Weissgluth erhitzten Nickeloxydul, dagegen weder an dem schwach geglühten, grünlich gelben Nickeloxydul noch an dem stark geglühten Cobaltoxydul beobachten. Das durch Reduction des stark geglühten Oxyduls erhältliche Metall ballt sich in der Hitze nicht zu einer metallisch glänzenden Masse zusammen, sondern stellt ein dunkelgraues, glanzloses Pulver dar. Gabriel.

Ueber weichen Schwefel aus Schwefeldampf, von Jules Gal (*Compt. rend.* 114, 1183—1184). Wenn man Schwefeldampf auf Wasser (oder Salpetersäure, Salzsäure, Sodalösung, unzweckmässig Ammoniak) leitet, so erhält man weichen Schwefel in hellgelben Blättchen; sie erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige Tröpfchen, die sich zu netzförmigen Gebilden vereinigt haben, und bestehen aus einem Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel; die Menge des letzteren wächst mit der Temperatur des Schwefeldampfes. Gabriel.

Ueber einige basische Nitrats, von G. Rousseau und G. Tite (*Compt. rend.* 114, 1184—1186). Die nachstehenden Verbindungen wurden erhalten, indem man das betr. neutrale Nitrat mit 6 Mol. Wasser im Rohr auf Temperaturen von 100—350° unter Zusatz von Marmorstückchen erhitzte (vergl. auch *diese Berichte* XXV, Ref. 309). 5 NiO . N₂O₅ . 4 H₂O (grüne Krystalle); 5 ZnO . N₂O₅ . 6 H₂O (feine Nadeln), 5 CdO . 2 N₂O₅ . 8 H₂O (Blätter), 2 CaO . N₂O₅ . 2 H₂O (Nadeln). Das letztere Salz wurde unter Zusatz von Kalk, nicht von Marmor, bereitet; es ist übrigens, wie Berthelot (*Compt. rend.* 114, 1254) mittheilt, gleichzeitig von Werner dargestellt worden, der es genau untersucht hat und seine Beobachtungen demnächst veröffentlichen wird. Gabriel.

Ueber ein Hydrosilicat des Cadmiums, von G. Rousseau und G. Tite (*Compt. rend.* 114, 1262—1264). Wenn man das feste Hydrat des Cadmiumnitrats im geschlossenen Rohre auf etwa 300° erhitzt, so überzieht sich die Rohrwandung mit einem krystallinischen Sublimat, welches sich durch Behandlung mit siedendem Alkohol in seine beiden Bestandtheile, basisches Cadmiumnitrat (s. vorher) und Cadmiumhydrosilicat 2 (CdO SiO₂) 3 H₂O zerlegen lässt. Letzteres Salz, (dessen Kieselsäure aus der Gefässwand stammt), besteht aus mikroskopischen, zu Schuppen vereinten Nadeln, löst sich in Salzsäure unter Abscheidung von pulveriger Kieselsäure, verliert bei

Dunkelrothgluth nur wenig Wasser, schmilzt bei Orangerothgluth, verliert darauf unter Aufschäumen Wasser und viel Cadmiumoxyd und hinterlässt nach langem Erhitzen nur Kieselsäure. Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des Arsencyanids, von E. Guenez (*Compt. rend.* 114, 1186—1189). 7 g staubfeines Arsen werden mit 22.9 g Jodcyan und 60—70 ccm Schwefelkohlenstoff im zugschmolzenen, kohlensäuregefüllten Kolben etwa 20—30 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, indem man ihn alle 7—8 Stunden erkalten lässt und alsdann tüchtig schüttelt. Dann wird das Product zur Entfernung des Jodarsens in einem Extractionsapparat mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, wonach Arsencyanid AsCy_3 als hellgelbes krystallinisches Pulver hinterbleibt. Man bewahrt es in kohlensäuregefüllten Gefässen auf. Es wird durch Wasser augenblicklich in Cyanwasserstoff und Arsenigsäure verwandelt, zerfällt durch Hitze in Cyan, Paracyan und Arsen und setzt sich mit Jod zu Jodcyan und Jodarsen um. Gabriel.

Zerfall der Verbindung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak durch Hitze; Chlorphosphorstickstoff und Phospham, von A. Besson (*Compt. rend.* 114, 1264—1267). Die Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot 8 \text{NH}_3$ (*diese Berichte* XXIV, Ref. 67—68) verliert beim langsamen Erhitzen zunächst etwas Ammoniak; erhitzt man bei etwa 5 cm Druck weiter, so sublimiren zwischen 175—200° Krystalle von Chlorphosphorstickstoff PCl_2N , welche stark lichtbrechend sind, bei 106° schmelzen und aromatisch riechenden Dampf liefern. Ist PCl_2N entwichen, so verflüchtigt sich von 200—300° Salmiak und verbleibt schliesslich ein weisser, schwach grauer Rückstand von Phospham PN_2H . Letzteres entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und zerfällt vollständig bei heller Rothgluth im Vacuum oder im Stickstoffstrom, indem Phosphor frei wird. — Verfasser schliesst aus seinen Beobachtungen, dass Gerhardt's Chlorphosphamid $\text{PCl}_3(\text{NH}_2)_2$ nicht existirt, dass Gerhardt kein reines, sondern bereits theilweise zerlegtes Phospham PN_2H in Händen gehabt hat, dass Liebig's PN_2 nicht als Endproduct der Reaction auftritt, und dass Gladstone's $(\text{PCl}_2\text{N})_2$ vom Schmp. 210° ein Polymeres des oben beschriebenen Chlorphosphorstickstoffs darstellt. Gabriel.

Ueber Strontiumphosphate, von L. Barthe (*Compt. rend.* 114, 1267—1269). Das käufliche Strontiumphosphat enthält beträchtliche Mengen Carbonat. — Verfasser beschreibt folgende Salze: $3\text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ wird als schwach bläuliche, colloïdale Fällung erhalten, wenn man eine kalte ammoniakalische Lösung von Natriumphosphat in eine kalte ammoniakalische Lösung von Strontiumchlorid giesst. $\text{H}_2\text{O}(\text{SrO})_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ fällt als colloïdale, nach wenigen Stunden körnig, krystallinisch werdende Fällung aus, wenn bei höchstens 50° eine

schwach angesäuerte Lösung von Chlorstrontium in eine eben solche Lösung von Natriumphosphat gegossen wird. $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird in mehr oder weniger kugelförmigen Krystallen erhalten, wenn man das Distrontiumphosphat mit verdünnter Phosphorsäure in Berührung bringt und die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt.

Gabriel.

Ueber die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen, von Br. Lachowicz (*Monatsh. f. Chem.* 13, 357 bis 370). Die Untersuchung des auf verschiedenen Wegen dargestellten Eisenphosphates hat ergeben, dass ein Salz von der Formel FePO_4 nur zufällig erhalten wird, während sich gewöhnlich ein Niederschlag von grösserem oder geringerem Gehalt an Phosphorsäure bildet. Diese Beobachtung, sowie der Umstand, dass der anfänglich weisse Niederschlag beim längeren Behandeln mit Wasser braun wird, liessen vermuthen, es könne das Wasser die Zusammensetzung der Fällung beeinflussen. In der That zeigte es sich, dass das Wasser, obgleich es sehr wenig Eisenphosphat auflöst, es in ungemein grösserer Menge zersetzt; es wurde oft beobachtet, dass die Menge des zersetzten Salzes bei gleicher Temperatur von der Wassermenge abhängt, und dass die Zersetzung nicht weiter fortschreitet, wenn die in Lösung gegangene Phosphorsäure nicht entfernt wird; durch eine genügende Wassermenge wird dem Eisenphosphat die Säure zuletzt wohl völlig entzogen werden. Die Anwesenheit von Salzen ruft eine Aenderung in der Einwirkung des Wassers hervor: die einen Salze befördern die Zersetzung, die anderen hemmen sie sogar, wiederum andere wirken lösend ein; so wird das Eisenphosphat durch alkalisch reagirende Salze viel stärker, und durch Sulfate etwas stärker, als durch reines Wasser zersetzt; die Chloride der Alkalien scheinen die zersetzende Wirkung des Wassers zu unterdrücken und mehr lösend auf das Phosphat einzuwirken. — Die Huminsäuren wirken lösend auf das Phosphat ein, doch wird der grösste Theil der Phosphorsäure, die in Lösung geht, durch die zersetzende Wirkung des Lösungsmittels ausgeschieden.

Gabriel.

Die Structur und Chemie der Flamme, von A. Smithells und H. Ingle (*Journ. Chem. Soc.* 1892, 204—216). Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von Teclu (*diese Berichte* XXV, Ref. 105) theilen die Verfasser mit, dass sie sich seit mehreren Jahren mit demselben Gegenstand beschäftigt haben, und beginnen ihre Untersuchungen zu schildern, in welcher sie unter Anwendung von bestimmten Kohlenwasserstoffen an Stelle der bisher verwendeten Gasgemische und durch Analysiren der Verbrennungsproducte die in den verschiedenen Regionen der Bunsen-Flamme verlaufenden Verbrennungsprocesse studirt haben. Die Verfasser geben auch eine Uebersicht der bereits über den Gegenstand erschienenen Abhandlungen.

Schotten.

Notiz über die Structur der leuchtenden Flamme, von A. Smithells (*Journ. Chem. Soc.* 1892, 217—226). Nach einer Besprechung der einschlägigen Litteratur tritt der Verfasser in die Erörterung des Gegenstandes selbst ein an der Hand einer Beobachtung, nach welcher ein Draht ring von dem Durchmesser des Brennerrohrs etwa einen Centimeter über der Brennermündung in eine kleine, mit leuchtendem Kern brennende Bunsen-Flamme wagerecht hineingehalten die Flamme unter geringer Vergrößerung nichtleuchtend macht. Verfasser gelangt auf Grund dieses Experimentes zu dem Schluss, dass die Flamme eines Kohlenwasserstoffes nicht deshalb leuchtet, weil der Wasserstoff eher verbrennt, als der Kohlenstoff, sondern dass die Abscheidung des Kohlenstoffes in Folge einer Zersetzung durch die Hitze eintritt, in der Weise, dass der Kohlenwasserstoff in Kohlenstoff und Wasserstoff oder aber in Kohlenstoff und einen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoff zerfällt; denn, wäre die erstere Annahme zutreffend, so würde der in die Flamme gehaltene Draht ring den Zutritt von Sauerstoff vermindern und die leuchtende Region vergrössern oder das Entweichen unverbrannten Kohlenwasserstoffes veranlassen, während entsprechend der Annahme des Verfassers der Draht ring die Hitze der Flamme verringert und der Kohlenwasserstoff durch die Flammenregion hindurchgeht, bis er genügend Sauerstoff vorfindet, um als bis dahin unzersetzt in dem Flammenmantel zu verbrennen.

Schotten.

Ueber das Leuchten von Kohlengas-Flammen, von O. Lewes (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 322—339). Verfasser hat durch Versuche festgestellt, dass sich aus einer leuchtenden Flamme, und zwar besonders aus der Spitze des inneren, nicht leuchtenden Conus erhebliche Mengen Acetylen absaugen lassen, während eine Bunsenflamme nur Spuren davon liefert. Er unterscheidet danach an einer leuchtenden Flamme 3 Zonen: in der inneren Zone, in welcher die Temperatur bis auf 1100° steigt, entsteht, von anderen Umsetzungen abgesehen, aus Methan Acetylen, welches in der zweiten, eine Temperatur von $1100 - 1300^{\circ}$ erreichenden Zone unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt wird. Die Flamme wird leuchtend, indem der aus dem Acetylen abgeschiedene Kohlenstoff durch die Hitze seiner eigenen Verbrennung, wie der Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zum Glühen gebracht wird. In der dritten, der äusseren Zone, wirkt die Luft verdünnend und abkühlend, so dass das Leuchten aufhört. Dass eine Flamme allein durch Beimischung eines indifferenten Gases (wie Stickstoff, Kohlensäure, Wasserdampf) zum Leuchtgas nichtleuchtend werden kann, ist bekannt. Verfasser hat nun, indem er gemessene Mengen Leuchtgas mit Stickstoff gemischt durch verschieden hoch erhitzte Platinröhren streichen liess und die jeweilig abgeschie-

denen Mengen Kohle wog, festgestellt, dass die Fähigkeit des verdünnenden Stickstoffs, die Flamme nicht-leuchtend zu machen, mit steigender Temperatur abnimmt. Bei einer normalen Bunsenflamme sind nun seines Erachtens Sauerstoff und Stickstoff von ungefähr gleicher Bedeutung für das Zustandekommen des Nichtleuchtens: der Sauerstoff lässt das verdünnte Gas verbrennen, bevor eine Zersetzung des Methans unter Bildung von Acetylen eingetreten ist, der verdünnende Stickstoff macht für die Bildung von Acetylen eine höhere Temperatur erforderlich und eine höhere Temperatur auch für die Zersetzung des Acetylens, wenn sich solches gebildet hat; wird aber dem Gas mehr Luft zugeführt, als im normalen Bunsenbrenner, so übersteigt der Einfluss des Sauerstoffs denjenigen des Stickstoffs. Die Temperaturen, welche eine 6 Cubikfuss Gas in der Stunde verbrauchende Bunsenflamme, leuchtend und durch Verdünnung nichtleuchtend gemacht, erreicht, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Leuchtend	Nichtleuchtend gemacht durch		
		Luft	Stickstoff	Kohlensäure
0.5 Zoll über dem Brenner .	135°	54°	30°	35°
1.5 Zoll über dem Brenner .	421°	175°	111°	70°
Spitze des inneren Conus . .	913°	1090°	444°	393°
Mitte des äusseren Conus . .	1328°	1533°	999°	770°
Spitze des äusseren Conus . .	728°	1175°	1151°	951°
Seite des äusseren Conus, gleich hoch mit der Spitze des inneren	1236°	1333°	1236°	970°

Während ferner, wie oben schon angedeutet, ein Ueberschuss von Luft, welcher die Flamme mit grünlichem inneren Conus brennen lässt, am Boden des inneren Conus eine nur niedrige Temperatur hervorbringt, verursacht er in den übrigen Theilen der Flamme durch eine viel energischere Oxydation ein erhebliches Steigen der Temperatur:

	Blauer innerer Conus	grünlicher innerer Conus
Spitze des inneren Conus	1090°	1575°
Mitte des äusseren Conus	1533°	1630°
Spitze des äusseren Conus	1175°	1545°
Seite des äusseren Conus	1333°	1511°

Die Fähigkeiten der verschiedenen Gase, im Gemisch mit Leuchtgas eine Bunsenflamme nicht-leuchtend zu machen, sind in der folgenden Tabelle miteinander verglichen:

1 Vol. Gas erfordert	0.5	Vol. Sauerstoff,
»	»	1.26 » Kohlensäure,
»	»	2.27 » Luft,
»	»	2.30 » Stickstoff,
»	»	5.11 » Kohlenoxyd,
»	»	12.4 » Wasserstoff.

Die Tabelle zeigt also, dass ein Gas, welches durch seine Verbrennung die Temperatur steigert, in viel grösserer Menge beige-mischt sein muss, um die Flamme nicht-leuchtend zu machen, als wie ein indifferentes Gas.

Schotten.

Der Einfluss des Arsens, Antimons und Siliciums auf Dehnbarkeit, absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers, von W. Hampe (*Chem. Ztg.* 1892, 726—728). Legirungen von Kupfer mit Arsen (0.216—0.808 pCt. As) und Antimon (0.260—0.529 pCt. Sb) liessen sich zu ebenso feinen Drähten ziehen wie gutes Kupfer. Der feinste Draht hatte 0.030 mm Dicke, 1 km desselben wog 6.594 g. Nur die Legirung mit 0.808 pCt. As zeigte sich um ein wenig härter; die Grenze der Ziehbarkeit war mit einem Drahte von 0.035 mm Dicke erreicht. Siliciumkupfer mit 0.526 pCt. Si liess sich wie reines Kupfer ziehen; solches mit 3.472 pCt. Si (von gelbrother Farbe) ist zwar erheblich härter, kann aber trotzdem noch zu Drähten von nur 0.030 mm Durchmesser verarbeitet werden. Die absolute Festigkeit des Kupfers wird durch jede der drei Beimengungen erhöht (Siliciumkupfer mit 3.47 pCt. Si hat die absolute Festigkeit des besten Stahls), die elektrische Leitungsfähigkeit dagegen beträchtlich erniedrigt. Diese Resultate sind in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen des Verfassers (siehe *Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate* 1873, 21, 218; 1874, 22, 93; 1876, 24, 6). Die Darstellung des Siliciumkupfers geschah durch Zusammenschmelzen von Flussspath, Kieselsäure, Kohle und Kupfer oder Kupferoxyd. Zwar vermag Kohle bei Gegenwart von Kupfer allein Kieselsäure zu reduciren; weit vollständiger aber in Anwesenheit von Flussspath, weil dieser die nicht reducirte Kieselsäure zu einer Schlacke löst, in welcher das Siliciumkupfer zu einem Regulus sich vereinigen kann: $2\text{CaF}_2 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{C} + x\text{Cu} = \text{SiF}_4 + 2\text{CaSiO}_3 + 2\text{CO} + \text{Cu}_x\text{Si}$.

Schertel.

Untersuchungen über Haloïddoppelsalze, von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* 14, 81—182). Die Anschauung der Structur der Haloïddoppelsalze, zu welcher die vergleichende Betrachtung dieser Verbindungen den Verfasser geführt hat, ist in *diesen Berichten* XXII, Ref. 537 mitgetheilt worden. Zur weiteren Rechtfertigung und zur Aufklärung einiger noch dunkler Punkte hat derselbe durch seine Schüler eine grosse Anzahl solcher Doppelsalze untersuchen lassen.

I. Ueber die Haloïddoppelsalze des Zinns von George M. Richardson. Verbindungen von Zinnchlorür mit Chlorkalium. Monokaliumchlorostannit, $\text{KSnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wenn eine Chlorkaliumlösung mit der Lösung eines grossen Ueberschusses von Zinnchlorür vermischt wird, scheidet sich das Doppelsalz in weissen haarfeinen Krystallen aus. Dasselbe ist an der Luft beständig. Von heisser Salzsäure oder einer heissen Chlorkaliumlösung wird es klar gelöst; aus diesen Lösungen krystallisirt aber Dikaliumchlorostannit $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung entsteht immer, wenn ihre beiden Componenten in etwa gleichen Verhältnissen gemischt werden oder wenn Chlorkalium im Ueberschusse ist. Sie bildet grosse weisse orthorhombische Krystalle und erfährt bei längerem Stehen an der Luft keine Oxydation. Werden grössere Mengen dieses Salzes in heisser Salzsäure gelöst und die Lösung rasch abgekühlt, so entsteht ein weisser krystallischer Niederschlag, welchem nach wenigen Augenblicken grössere Krystalle des soeben beschriebenen Salzes folgen. Entfernt man vorher den fein krystallischen Niederschlag, so findet man seine Zusammensetzung $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge nimmt er noch ein Molekül Wasser auf. — Verbindungen von Zinnchlorür mit Chlorammonium. Monoammoniumchlorostannit, $\text{NH}_4\text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird wie das völlig entsprechende Kaliumsalz erhalten. Das Diammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus den gemischten Lösungen der beiden Componenten beim Stehen aus und ist isomorph mit dem Kaliumsalze. Das Salz mit nur 1 Molekül Wasser konnte nicht dargestellt werden — Messungen an den beiden isomorphen Ammonium- und Kaliumsalzen mit $2\text{H}_2\text{O}$ ergaben dieselben Krystallformen, welche Rammelsberg an den Verbindungen fand, welchen er die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuschreibt. Die Ergebnisse der von Rammelsberg ausgeführten Analyse des Ammoniumsalzes sind, zumal eine Wasserbestimmung fehlt, mit der Formel des Salzes mit 2 Mol. Wasser wohl in Einklang zu bringen; in Bezug auf das Kalisalz nimmt Verfasser an, dass Rammelsberg das wasserreichere gemessen und das wasserärmere analysirt habe, da ja beide Salze zusammen vorkommen. Die von Poggiale beschriebenen, nach I. Remsen's Anschauung unnormalen Salze $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnten nicht erhalten werden. Dargestellt wurden ferner die Salze $\text{KSnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{SnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sowie isomorphe Gemische von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{SnCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sorgfältige Messungen der Krystalle sind ausgeführt worden.

II. Ueber die Haloïddoppelsalze des Bleies, von Charles H. Herty. Kaliumjodoplumbit $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Vorschrift

von Boullay, welcher zuerst im Jahre 1827 dieses Salz dargestellt hat (*Ann. Chim. Phys.* [2] 84, 366) führt nicht gleich zum Ziele. Die Darstellung gelingt, wenn eine heisse Lösung von 15 g Jodkalium in 15 cc Wasser zu einer kalten Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 cc Wasser gegossen, die Mischung umgerührt und abgekühlt wird. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln und wird durch Wasser und absoluten Alkohol zersetzt. — Das von Boullay beschriebene zweite Salz K_4PbJ_6 konnte auf keine Weise erhalten werden; ebensowenig das von Ditte angeblich dargestellte Salz $K_2PbJ_4 \cdot 4H_2O$ (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, 226) und das von Berthelot beschriebene $K_2PbJ_4 \cdot 2H_2O$. Obgleich die gegebenen Vorschriften genau befolgt und ausserdem noch eine Reihe weiterer Versuche angestellt worden sind, wurde stets nur das oben beschriebene Kaliumjodoplumbit gewonnen. Das weitere von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, 289) beschriebene Salz $K_4Pb_3J_{10} \cdot 6H_2O$ scheint ein Gemisch von $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ mit Jodkalium zu sein. — Natriumjodoplumbit $NaPbJ_3$ ist eine sehr leicht lösliche zerfliessliche Verbindung. Kaliumbromoplumbit $KPbBr \cdot H_2O$. Trägt man eine bei 20° gesättigte Bleinitratlösung tropfenweise unter Umrühren in eine bei 20° gesättigte Kaliumbromidlösung, bis der Niederschlag nicht mehr gelöst wird, und lässt in Ruhe stehen, so erhält man farblose tafelförmige Krystalle, welche während einiger Tage zu beträchtlicher Grösse wachsen und der oben angegebenen Formel entsprechen. (Berthelot schrieb dem von ihm dargestellten, aber als noch nicht rein betrachteten Doppelsalze die Formel $3PbBr_2 \cdot 2KBr$ zu). — Kaliumchloroplumbit $KPbCl_3$ wird erhalten, wenn man in eine kalt gesättigte, zum Sieden erbitzte Chlorkaliumlösung eine kalt gesättigte Bleinitratlösung tropfenweise einträgt. Das Salz krystallisirt beim Abkühlen. — Es scheinen also nur solche Halogendoppelsalze des Bleies zu bestehen, welche normal im Sinne von Remsen's Theorie sind.

III. Ueber einige Halogendoppelsalze des Mangans, von Charles E. Saunders. Manganchlorür $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. Dieses Salz, welches 2 Mol. Wasser weniger enthält, als das gewöhnliche Chlorür, wurde erhalten, als eine beträchtliche Menge des gewöhnlichen Manganchlorürs in eine concentrirte wässrige Lösung von Chlorlithium oder Chlormagnesium eingetragen, ein wenig abgedampft und dann abgekühlt wurde. Das Salz bildet rothe, centimeterlange schlanke Prismen des monoklinen Systems, welche bisweilen zu gekreuzten Zwillingen verwachsen sind. — Bisher noch nicht beschrieben war auch das Salz $KMnCl_3 \cdot 2H_2O$, welches entsteht, wenn eine heisse Lösung von Manganchlorür, die genügend concentrirt ist, um beim Erkalten Krystalle abzuscheiden, mit Chlorkalium gesättigt wird. Nach dem Abkühlen krystallisirt das blassrothe Doppelsalz meist in strahligen Gruppen. Isomorphe Mischungen des Doppelbromides

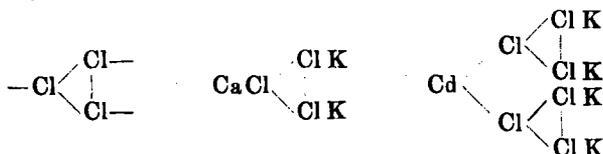
mit dem Doppelchloride scheinen zu bestehen. — Von den bisher beschriebenen Ammoniumchloromanganiten $\text{NH}_4\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hautz), $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg, Pickering), und $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (v. Hauer), hat nach den zahlreichen Versuchen des Verfassers nur v. Hauer's Salz wirklichen Bestand. Es besteht auch nur ein Rubidiumdoppelsalz $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; dasselbe tritt in Formen des triklinen Systemes auf. Die Versuche, ein dem Kaliumdoppelsalze entsprechendes Rubidiumdoppelsalz darzustellen, führten nicht zum Ziele. Die drei von Godeffroy beschriebenen Cäsiumsalze konnten nicht erhalten werden; das von ihm angegebene Darstellungsverfahren liefert nur die Verbindung $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche im orthorhombischen Systeme krystallisirt. Trägt man in die Lösung des beschriebenen Salzes noch mehr Caesiumchlorid ein und verdampft etwas, so scheiden sich blasse trikline Krystalle des dem Rubidiumsalze entsprechenden Salzes $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. — Wird eine Lösung von 2 Mol. Manganbromid und 1 Mol. Magnesiumbromid in 70 procentigem Alkohol eingedampft, so krystallisirt beim Abkühlen ein rothes, an der Luft zerfliessliches Doppelsalz von der Formel $\text{Mn}_2\text{MgBr}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Das entsprechende Doppelchlorid konnte nicht rein erhalten werden.

IV. Ueber einige Halogendoppelsalze des Antimons, von Charles E. Saunders. Godeffroy hat in *diesen Berichten* VII, 375, ein Doppelsalz des Antimontrichlorides mit Caesiumchlorid beschrieben, für welches er aus dem Mittel »von 5 beinahe übereinstimmenden Versuchen« (d. i. 30.531 pCt. Sb, 33.419 pCt. Cl) die Formel $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CsCl}$ berechnet. Im folgenden Jahre (*diese Berichte* VIII, 9) bezeichnet er diese Formel als eine irrige und ersetzt sie durch $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$ (mit 9.83 pCt. Sb und 25.77 pCt. Cl). Nach der von Godeffroy gegebenen Vorschrift erhielt Verfasser ein blassgelbes Salz in Nadeln, Prismen oder unregelmässigen Tafeln, welche in Folge von Zwillingungsverwachsung hexagonal erscheinen können. Die sämtlichen Darstellungen und die aus verschiedenen Darstellungen durch Umkrystallisiren erhaltenen Präparate gaben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (Sb 25.03; Cl 33.31) sehr gut übereinstimmten. Dieses Salz war auch das einzige, welches erhalten werden konnte, obwohl Versuche zur Darstellung noch anderer unternommen worden sind. — Auch Rubidium soll nach Godeffroy ein Doppelsalz $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ bilden, wenn eine Lösung von Antimontrichlorid und Rubidiumchlorid in verdünnter Salzsäure eingeengt wird. Während die von Godeffroy aufgestellte Formel 12.60 pCt. Sb und 33.54 pCt. Cl verlangt, enthielt das vom Verfasser nach Godeffroy's Vorschrift dargestellte Salz in fünf verschiedenen Präparaten 23.73 bis 23.96 pCt. Sb und 36.88—36.99 pCt. Cl. Das Salz wurde darauf aus verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisirt und in den ver-

schiedenen Krystallisationen das Verhältniss zwischen Antimon und Rubidium bestimmt. Als Ergebniss wurde im Mittel von drei fast identischen Bestimmungen $\text{Sb}:\text{Rb} = 1:2.296$ gefunden, so dass die complicirte Formel $\text{Sb}_{10}\text{Rb}_{23}\text{Cl}_{33}$ sich herausstellt. Das Salz erleidet erst bei 230° langsame Zersetzung, es ist optisch zweiaxig, genaue Bestimmung des Systems war der Beschaffenheit der Krystalle wegen unmöglich. — Fügt man zu der Lösung des beschriebenen Salzes einen grösseren Ueberschuss von Antimonchlorür, so erhält man durch Eindampfen blassgelbe Krystalle eines durchaus veränderten Habitus. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $\text{Rb}_5\text{Sb}_3\text{Cl}_{14}$. Ist der Ueberschuss an Antimontrichlorid sehr beträchtlich, so krystallisirt ein farbloses, scheinbar orthorhombisches Salz mit glänzenden Flächen, die sich aber an der Luft bald mit einem weissen Ueberzug bedecken. Die Formel desselben ist RbSbCl_4 .

V. Ueber einige Halogendoppelsalze des Wismuth, von C. Pliny Brigham. Dikaliumchlorowismutit, $\text{K}_2\text{BiCl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$. Werden 3 Mol. Wismuthoxyd in Salzsäure gelöst und die Lösung mit 2 Mol. Chlorkalium versetzt und eingedampft, so sollen nach Arppe rhombische Krystalle des Salzes K_3BiCl_6 sich ausscheiden. Verfasser erhielt aber nach dieser Vorschrift vierseitige Krystalle der eingangs verzeichneten Zusammensetzung. Zwei gegenüberstehende Kanten sind abgestumpft, so dass die Form sechseitig erscheint. Arppe's Salz konnte nicht erhalten werden. — Monokaliumchlorowismutit. Löst man $2\frac{1}{2}$ Mol. Wismuthoxyd und 2 Mol. Chlorkalium in Salzsäure und dampft sie zur Syrupconsistenz, so erhält man concentrisch vereinigte Krystallnadeln der Verbindung $\text{KBiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Kaliumwismuthalaun, $\text{KBi}(\text{SO}_4)_2$. Als zum Zwecke der Analyse Monokaliumchlorowismutit bis zur Austreibung der Chlorwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wurde, traten beim Abkühlen nadelförmige Krystalle auf, die sich auf Zusatz von Wasser wieder lösten und theils in Nadeln, theils in glänzenden Tafeln auf's Neue sich ausschieden. Dieses wasserfreie Doppelsalz, welches der Verfasser nicht sehr passend den Alaunen anreicht, ist in kaltem reinen Wasser unlöslich und wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bismutylsulfat, $(\text{BiO})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzt. Antimon bildet eine entsprechende Verbindung nicht. — Das von Godeffroy beschriebene Salz $\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ scheint nicht zu bestehen. Fügt man zu einer Lösung von Chlorrubidium in wenig kalter verdünnter Salzsäure tropfenweise eine Lösung von Chlorwismuth in Salzsäure, so bildet sich jedesmal ein voluminöser krystallischer Niederschlag — nach Godeffroy soll beim Mischen beider Substanzen keine Fällung entstehen — welcher die Zusammensetzung Rb_3BiCl_6 besitzt. Löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und dampft ein, so erhält man durchsichtige reguläre Krystalle derselben Zusammensetzung. —

Aus der Lösung von 1 Mol. Wismuthoxyd und 2 Mol. Chlorrubidium in Salzsäure krystallisirt beim Abdampfen das Salz $Rb_{23}Sb_{10}Cl_{53}$. — Monorubidiumchlorowismutit, $RbBiCl_4 \cdot H_2O$, entsteht unter ähnlichen Bedingungen als das analoge Kaliumsalz. — Versetzt man eine gesättigte Lösung von Chlorcaesium in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer Lösung von Wismuthchlorid, so erhält man nicht Godeffroy's Salz, $BiCl_3 \cdot 6 CsCl$, sondern einen Niederschlag zweier verschiedener Salze, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter warmer Salzsäure trennen lassen. Zuerst scheiden sich gelbliche langgestreckte Pyramiden des Salzes $Cs_3 Bi_2 Cl_9$ ($2 BiCl_3 \cdot 3 CsCl$) aus, dann folgen dünne durchsichtige Tafeln von der Zusammensetzung $Cs_3 BiCl_6$. — Bei dieser, sowie bei den vorhergehenden Arbeiten sind über die befolgten analytischen Methoden genaue Angaben gemacht. Die Krystalle sind, wo es anging, gemessen und die gefundenen Werthe angeführt worden. Als wichtigstes Ergebniss dieser Untersuchungen erscheint der Nachweis, dass von den in der Litteratur erwähnten Halogendoppelsalzen, welche nicht nach der von Remsen aufgestellten Regel zusammengesetzt sind, sehr viele überhaupt nicht existiren. Zur Erklärung der Constitution der beiden Salze $CuCl \cdot 2KCl$ (Mitscherlich) und $CdCl_2 \cdot 4KCl$ (v. Hauer), deren Existenz durch G. M. Richardson bestätigt worden ist, wird die Hypothese gemacht, dass das Chlor in demselben dreiwertig aufträte und zwar so, dass drei Atome desselben eine trivalente Gruppe bilden. Man hätte danach



Auch die Salze $Cs_3 Sb_2 Cl_9$ und $Rb_{23}Sb_{10}Cl_{53}$ lassen in ähnlicher Weise sich darstellen.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung des käuflichen Amylens, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892 [1] 92 bis 113). Um die Unsicherheit zu beseitigen, die noch über die wahre Zusammensetzung des Amylens herrscht, unterwarf der Verfasser dasselbe einer erneuten Untersuchung und gelangte zu dem Resultat, dass im käuflichen Amylen kein Propyläthylen vorhanden ist und dass der