

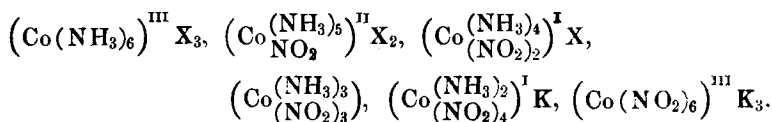
R e f e r a t e

(zu No. 9: ausgegeben am 29. Mai 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 267 — 330). Die sogen. Metallammoniakverbindungen kann man in zwei Klassen eintheilen, nämlich in solche, welche auf ein Metallatom sechs, und solche, welche auf ein Metallatom vier Ammoniakmoleküle enthalten. Von diesen ammoniakreichsten Verbindungen jeder Klasse leiten sich dann in bestimmter Weise neue Körperreihen ab. Zur ersten Klasse gehören drei je nach der Werthigkeit des Metallatoms den Formeln $M^{IV}(NH_3)_6X_4$, $M^{III}(NH_3)_6X_3$ und $M^{II}(NH_3)_6X_2$ entsprechende Unterabtheilungen. Der zweiten dieser Formeln entspricht das Luteokobaltchlorid; durch Austritt eines Moleküls Ammoniak entsteht daraus das Purpureokobaltchlorid. Dieser Uebergang ist aber gleichzeitig von einer Aenderung in der Function eines der Chloratome begleitet. Während dieselben im Luteokobaltchlorid sämmtlich als Ionen vorhanden sind, also in der Kälte mit Silbernitrat reagiren, ist dies für ein Chloratom im Praseochlorid nicht mehr der Fall; ähnlich finden wir in dem nach Austritt eines zweiten Moleküls Ammoniak entstehenden Praseokobaltchlorid nur noch ein Chloratom als Ion, während die beiden anderen z. B. nicht mehr durch concentrirte Schwefelsäure als Salzsäure abzuspalten sind, und Verbindungen vom Typus $M(NH_3)_3X_3$, wie das Hexakobaltamminnitrit $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ oder das Hexairidiumamminchlorid $Ir(NH_3)_3Cl_3$ enthalten überhaupt keine Säureionen mehr. Es bilden sich also stets Radicale, in welchen die Gesamtzahl der an das Metallatom enger angeschlossenen Moleküle oder einwerthigen Atome gleich 6 ist; diese Radicale besitzen je nach ihrer Zusammensetzung eine verschiedene chemische Function: das positive Luteoradical $(M(NH_3)_6)$ ist dreiwertig, das Purpureoradical positiv und zweiwertig u. s. f. und schliesslich ist das Radical $M(NH_3)_3X_3$ geradezu neutral. Ersetzen wir auch in

diesem noch ein Ammoniakmolekül durch ein negatives einwerthiges Radical, so wird der elektrochemische Charakter des ganzen einwerthig gewordenen Radicals ebenfalls negativ, bis es schliesslich, wenn alles Ammoniak durch negative Reste ersetzt ist, in ein dreiwerthig negatives, dem Luteoradical entgegengesetzt sich verhaltendes übergeht. Diese klaren Beziehungen kommen in der folgenden Reihe von Formeln wohlbekannter Verbindungen zum Ausdruck:



Körper von der Art des durch die letzte Formel ausgedrückten Kaliumkobaltinitrits, welche drei Alkaliatome an ein mit sechs negativen Resten verknüpftes Metallatom gebunden enthalten, giebt es in grosser Anzahl; es sei nur an die Klasse des rothen Blutlaugensalzes und viele Doppelchloride und -fluoride erinnert. In ganz gleicher Weise lässt sich auch, wenn man von den Metallammoniaksalzen der Typen $\text{M}(\text{NH}_3)_6 \text{X}_4$ und $\text{M}(\text{NH}_3)_6 \text{X}_2$ ausgeht, ein stetiger Uebergang zu den sogenannten Doppelsalzen erkennen. So gelangt man von $\text{M}(\text{NH}_3)_6 \text{X}_2$ zu $(\text{MX}_6)\text{R}_4$, der Reihe des gelben Blutlaugensalzes, von $\text{M}(\text{NH}_3)_6 \text{X}_3$ zu $(\text{MX}_6)\text{R}_2$, der Reihe des Kaliumplatinchlorids. Alle diese experimentell freilich zum Theil noch nicht ganz vervollständigten Reihen besitzen die hervortretende Eigenthümlichkeit, dass sie stets 6 Gruppen oder Atome mit einem Metallatome zu einem Radical verbunden enthalten. Diese Thatsache und die vorerwähnten Uebergänge finden in keiner der bisher aufgestellten Theorien über die Natur der Metallammoniakverbindungen oder der Doppelsalze eine ausreichende Erklärung.

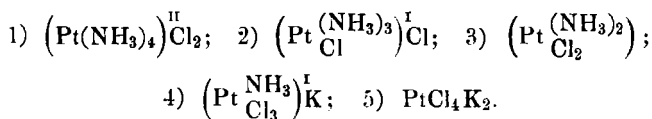
Die soeben besprochenen, gegenseitigen Beziehungen verschiedener Verbindungsreihen können noch weiter ausgedehnt werden. Ersetzt man im Luteokobaltchlorid ein Ammoniakmolekül durch Wasser, so erhält man Rosekobaltchlorid und durch Ersatz eines zweiten Ammoniakmoleküls durch Wasser das Tetramminrosekobaltchlorid (Jörgensen, *diese Berichte* 26, Ref. 148). Die so entstehenden Verbindungen sind gegenüber den Ausgangsubstanzen in ihrem chemischen Verhalten kaum verändert; alle drei Chloratome sind in ihnen als Ionen vorhanden. Ersetzt man schliesslich alle sechs Ammoniakmoleküle durch Wasser, so gelangt man zu den bei vielen Metallen am häufigsten auftretenden Hydratformen ihrer Salze: man wird danach zu schreiben haben: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{Cl}_3$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{Br}_3$ u. s. f. Auch Verbindungen, in denen ein Theil des Wassers im Radical durch elektronegative Reste ersetzt ist, sind bekannt; den oben erwähnten Tetramminroseosalzen $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2)\text{X}_3$ entsprechen Tetramminpurpureosalze wie

$\left(\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Co H}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right) \text{Cl}_2$. Ferner weiss man, dass in der kalt bereiteten, wässrigen Lösung des grünen Chromchlorids nur $\frac{2}{3}$ des Chlors durch Silbernitrat nachweisbar, also als Ionen vorhanden sind; wir werden damit die chemische Natur des gewässerten, grünen Chromchlorids durch die Formel $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right) \text{Cl}_2$, entsprechend dem Chrompurpureochlorid, auszudrücken haben, während dem violetten Chromchlorid die Formel $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ angehört. Auf die zahlreichen, interessanten Uebergänge, welche nun auch zwischen den Hydraten der Metallsalze und den Doppelsalzen existiren, kann hier nicht näher eingegangen werden. Es bedarf nur noch der Bemerkung, dass auch der mit dem Radical $(\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6)$ verbundene Rest seinerseits noch Wasser zu binden vermag; so ist es zu erklären, dass viele Sulfate mit 7 Mol. Wasser krystallisiren: der Rest SO_4 hält das siebente Wassermolekül gebunden. Vergleichen wir die Formel des Roseokobaltchlorids $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right) \text{Cl}_3$ mit derjenigen des Purpureokobaltchlorids $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right) \text{Cl}_2$, so zeigt sich, dass ein direct an Metall gebundenes Chloratom nicht als Ion auftreten kann, dass aber ein zwischen Metall- und Chloratom tretendes Wassermolekül jenes zum Ion macht. Die erste Bedingung für die Entstehung von Ionen wäre danach in der Bildung von Hydraten zu suchen, also im Vorhandensein von Salzen wasserhaltiger Metallradicale. Daraus würde in Uebereinstimmung mit den Thatsachen folgen, dass nur solche Lösungsmittel befähigt sind, elektrolytische Dissociation hervorzurufen, welche mit den Metallatomen zu Radicalen der genannten oder einer ähnlichen Art zusammentreten können. Hierbei muss man sich das Wasser so angeordnet denken, dass es sich eng an das Metallatom anschliesst, mit diesem zusammen das positive Ion bildend, und dass eine directe Bindung zwischen Metallatom und Säurerest nicht eintreten kann. Ein wasserfreies Salz ist danach an sich zur elektrolytischen Dissociation nicht befähigt; diese wird erst möglich, wenn sich zwischen Metallatom und Säurerest Wasser einschleibt; die so entstehenden Hydrate sind, wie erwähnt, entweder auch in fester Form beständig oder, wie etwa bei vielen Kalium- und Ammoniumsalzen, nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Wasser, also in der Lösung. Manchmal erfolgt die Trennung von Metall und Säurerest nur schwierig; dies scheint bei den Salzen von Cadmium und Quecksilber der Fall zu sein, und dadurch würde deren abweichendes Verhalten bezüglich des Leitvermögens erklärt sein. Gedanken, ähnlich den Auffassungen des Verf., welche eine Brücke zwischen der Hydrattheorie und der elektroly-

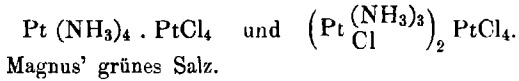
tischen Dissociationstheorie bilden könnten, sind, wenn auch nicht in so prägnanter Form, schon von Ciamician ausgesprochen worden (*diese Berichte* 24, Ref. 62).

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass eine sehr grosse Gruppe von Verbindungen existirt, in welchen, entsprechend dem Typus MA_6 , in gleicher Weise und unmittelbar an das Metallatom, 6 Mol. NH_3 oder H_2O oder sechs einwerthige Atome oder Reste zu besonderen Radicalen gebunden sind, und dass die Entstehung aller dieser Radicale auf die gleiche, dem Metallatom innewohnende Ursache zurückgeführt werden muss. Denken wir uns das Metallatom als Centrum des ganzen Systems, so ist die einfachste Annahme diejenige, dass die 6 von ihm gebundenen Moleküle oder Reste die 6 Ecken eines regulären Oktaeders einnehmen, in dessen Mittelpunkt sich das Metallatom befindet. Diese Annahme verlangt, dass, wenn wir von einem Radical mit 6 Mol. Ammoniak ausgehen, und zwei oder vier derselben durch andere gleichartige Reste oder Moleküle ersetzen, zwei isomere Körper entstehen, je nachdem im Oktaeder an zwei an einer Kante oder an zwei axial zu einander liegenden Ecken der Ersatz stattfindet. Dies erklärte die von Jörgensen entdeckte Isomerie der Praseo- und Violeokobaltsalze, $(Co_{X_2}^{A_4})X$, wo jedes A_2 1 Mol. Aethylen-diamin bedeutet, sowie der Platinammin- und der Platinsemidiamminsalze, $(Pt_{(NH_3)_2}^{X_4})$. Die drei negativen Reste in Verbindungen vom Typus $(MA_6)X_3$ hat man sich mit Rücksicht auf die vorhandene Gleichgewichtslage in einer der Hauptebenen des Oktaeders auf einer dieses ausserhalb umgebenden Sphäre zu denken. Nehmen wir das Rosekobaltchlorid an, so befinden sich in dem dasselbe darstellenden Oktaeder zwei verschiedene Hauptebenen: die eine enthält in allen 4 Ecken NH_3 , die andere in der vierten Ecke jedoch H_2O . Je nachdem nun die drei negativen Reste in der Ebene liegen, welche das Wassermolekül enthält, oder der darauf senkrechten, werden zwei isomere Reihen von Roseverbindungen existiren müssen, wie solche in der That in Gestalt der rosa- und der gelbgefärbten Roseosalze bekannt sind, von denen nur die ersteren in Purpureosalze übergehen.

Alle Beziehungen, welche bisher für die erste Klasse der vorliegenden Verbindungen mit dem Radical MA_6 aufgestellt wurden, finden sich in ähnlicher Form in der zweiten Klasse von Verbindungen wieder, welche das Radical MA_4 enthalten. Hier haben wir z. B. folgende vollständige Uebergangsreihe von Verbindungen:

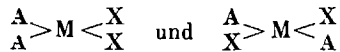


Die erste Verbindung ist das Platodiamminchlorid, die zweite das Platomonodiamminchlorid; dass ersteres das Chlorid eines zweibasischen, letzteres aber eines einbasischen Restes ist, folgt aus der Constitution der von beiden Verbindungen gebildeten Platinchlorürsalze:

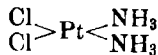


Die dritte Verbindung existirt in zwei isomeren Formen, dem Platosamminchlorid und dem Platosemidiamminchlorid, welche beide kein Chlor mehr als Ion enthalten. Verbindung 4) ist unlängst von Cossa (*diese Berichte* 23, 2503 und 26, Ref. 144) beschrieben worden, und das Endglied der Reihe ist das bekannte Kaliumplatinchlorür. Auch in dieser Klasse von Verbindungen kennen wir zahlreiche Körper, in welchen aus dem Radical $\text{M}(\text{NH}_3)_4$ durch vollständigen oder theilweisen Ersatz des NH_3 durch H_2O entstandene, neue Radicale enthalten sind.

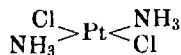
Den Uebergang des Radicals $\text{M}(\text{A})_6$ in MA_4 kann man sich so vorstellen, dass zwei axial im Oktaëder befindliche Reste verschwinden; die übrigbleibenden vier sind dann um das Metallatom in einer Ebene angeordnet. Verbindungen MA_2X_2 müssen dann in zwei raumisomeren Formen:



existiren. Dadurch findet die durch die Blomstrand-Cleve-Jørgensen'sche Formulirung ungenügend erklärte Isomerie von Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid eine willkommene Klärlegung. Aus dem von Jørgensen eingehend untersuchten Verhalten der genannten Verbindungen gegen Pyridin folgt, dass ihnen mit grosser Wahrscheinlichkeit die durch folgende Formeln wiedergegebene Configuration zukommt:



Platosemidiamminchlorid.



Platosamminchlorid.

Da aus diesen Körpern, denen sich noch eine grössere Anzahl geometrisch isomerer Platodiamminverbindungen anreicht, durch Zutritt von Cl_2 Platinisemidiammin- bzw. Platiniaminsalze entstehen, so ergibt sich unmittelbar auch deren Configuration.

Die vorstehenden Entwicklungen entsprechen nicht den Anschauungen, welche in der üblichen Valenzlehre zum Ausdruck gelangen. Um die Thatsachen zu begründen, denkt sich der Verf. um das Metallatom in einer ersten Sphäre die sechs damit direct verbundenen Complexe angeordnet, während die anderen, ausserhalb des so entstehenden Radicals befindlichen Reste in einer zweiten weiteren Sphäre liegen. Die in der ersten Sphäre befindlichen Moleküle oder

Reste, wie NH_3 , H_2O u. A., haben die Eigenschaft, die Wirkungsstellen der Affinitätskraft nach einer entfernten Sphäre zu verlegen; ist in der ersten Sphäre kein negativer Rest vorhanden, so besitzt das ganze Radical noch die Valenzzahl des Metallatoms; werden aber NH_3 - oder H_2O -Moleküle in der ersten Sphäre durch negative Reste ersetzt, so ist die Valenz des ganzen Radicals vermindert um die Zahl der eingetretenen einwerthigen negativen Reste. Stets tritt ein und dieselbe Zahl für die in der ersten Sphäre befindlichen Complexe in grossen Reihen von Verbindungen in den Vordergrund, und diese Zahl, die »Coordinationszahl«, ist von der Valenzzahl danach zu unterscheiden. Beide Werthe sind einander gleich beim Kohlenstoff, bei anderen Elementen aber von einander verschieden; auch den einzelnen Elementen kommen verschiedene Coordinationszahlen zu. Während diese Grösse für viele Metalle gleich 6 ist, hat der Stickstoff z. B. die Coordinationszahl 4. Da derselbe negativ und dreiwertig ist, muss das Radical NH_4 nach dem oben Gesagten einwertig und positiv sein. Auf diese Weise erklärt sich eine Anzahl von Fällen der wechselnden Valenz, und noch in mancher Hinsicht dürfte eine durch die Darlegungen des Verf. angebahnte Betrachtungsweise förderlich sein für die Erkenntniss der Constitution anorganischer Verbindungen und deren Systematik.

Foerster.

Neues System der Atomgewichte, zum Theil auf directe Moleculargewichtsbestimmungen gegründet, von A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 383). Aus seinen Gasdichtemessungen, verbunden mit anderen einwurfsfreien Daten, sucht Verf. ein neues System der Atomgewichte abzuleiten, welches zugleich besser als das bisherige mit dem System der elektrolytischen Aequivalente im Einklang sein soll.

Horstmann.

Ueber die Mischungen von Aether und Wasser, von L. Marchis (*Compt. rend.* 116, 388). Wenn man Wasser zu Aether mischt, so ändert sich die Dampfspannung nicht merklich, so lange sich das Wasser in dem Aether homogen löst, oder so lange sich zwei Schichten bilden. Erst wenn die an Wasser reichere Schicht allein übrig bleibt, steigt der Siedepunkt plötzlich.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Arragonits, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 116, 390.) Verf. hat die Lösungswärmen von Kalkspath und von Arragonit in verdünnter Salzsäure neu gemessen und gefunden, dass der Unterschied beider Zahlen nach Sinn und Grösse bisher irrig angenommen worden ist. Nach seinen Messungen würde die Umwandlung von Arragonit in Kalkspath von geringer Wärmebindung (0.3 Cal.) begleitet sein.

Horstmann.

Ueber die Atomgewichtsbestimmungen des Bleis von Stas, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 431). Die Stas'schen Atomgewichtsbestimmungen des Bleis ergeben nach dem Verf. gleichfalls

Werthe, die von der absoluten Menge des angewendeten Bleis abhängig erscheinen; sie sollen deshalb gleichfalls nicht zu einem zuverlässigen Mittelwerthe vereinigt werden können. (Vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 138 und unten).

Horstmann.

Ueber die Destillation von Wasser-Alkoholgemischen, von E. Sorel (*Compt. rend.* 116, 693.) Versuche über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Destillate von derjenigen des siedenden Gemisches, wobei darauf geachtet wurde, dass nicht durch Strahlung bereits in dem Dampfraum eine theilweise Condensation des Dampfes verursacht werde. Dieser Umstand muss natürlich auf das Zusammensetzungsverhältniss einwirken.

Horstmann.

Allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Daten der chemischen Analyse, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 695). Die Rechenmethode des Verf. gründet sich auf die Annahme, dass alle Atomgewichte annähernd ganze Zahlen seien; es werden die Abweichungen von den ganzzahligen Werthen berechnet. Verf. glaubt, dass dieselben sich schliesslich gleich Null ergeben werden.

Horstmann.

Sonderung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einfluss der elektrischen Entladung, von E. C. C. Baly (*Phil. Mag.* 35, 200). Beim Durchgang der Elektrizität durch verdünnte Gasgemische in Geissler'schen Röhren werden nach den Versuchen des Verf. die Bestandtheile gesondert, ähnlich wie bei der Elektrolyse. Aus einem Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff z. B. sammelt sich der letztere fast vollständig um die negative Elektrode, so dass man denselben bei geeigneter Form der Röhre durch Abschmelzen von der Kohlensäure getrennt erhalten kann. Die Qualität der Gase wurde durch das Spectroskop untersucht. — Mit der Sonderung scheint die Schichtung des Lichtes in den Geissler'schen Röhren zusammenzuhängen. Die Versuche des Verf. machen es wahrscheinlich, dass in reinen Gasen keine Schichtung eintritt.

Horstmann.

Bemerkungen über einige neue Bestimmungen der molecularen Refraction und Dispersion, von J. H. Gladstone (*Phil. Mag.* 35, 204). Die Bemerkungen beziehen sich auf Nickel- und Eisencarbonyl, auf Indium, Gallium, Schwefel und auf Sauerstoff. Stickoxydul und Aethylen im verflüssigten Zustande.

Horstmann.

Ueber Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen, von J. Shields (*Phil. Mag.* 35, 365). Die hydrolytische Dissociation der Alkalisalze einiger schwacher Säuren wurde mittelst der Methode der Methylacetatverseifung untersucht. Die katalytische Wirkung, die von dem freien Alkali ausgeht, gestattet einen Rückschluss auf die Menge des letzteren, da die Constante der Reaction aus directen Messungen bekannt ist. Besondere Versuche zeigten, dass die Gegenwart der re-

lativ kleinen Mengen des Methylacetats keinen Einfluss auf das hydrolytische Gleichgewicht hat. Aus den Beobachtungen ergibt sich, dass bei ca. 24° in $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen der genannten Salze folgende Mengen durch die Wirkung des Wassers in freie Säure und Alkali gespalten sind:

Cyankalium	1.12	pCt.
Natriumcarbonat	3.17	»
Kaliumphenolat	3.05	»
Borax	ca. 0.5	»
Natriumacetat	ca. 0.008	»

Die Zahlen sind im Allgemeinen bedeutend kleiner, als man bisher nach unsicheren Schätzungen angenommen hatte, so namentlich bei Borax. — Versuche mit Trinatriumphosphat bestätigten, dass dieses Salz in wässriger Lösung nicht besteht. Die Lösung wirkt, als ob sie ein ganzes Aequivalent NaOH in freiem Zustand enthielte. Das Salz Na_2HPO_4 dagegen zeigt nur geringe Spuren von hydrolytischer Dissociation. — Wenn der Betrag der Hydrolyse nicht sehr gross ist, so findet sich die Menge des freien Alkalis, in Uebereinstimmung mit der Theorie, annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Concentration.

Horstmann.

Bemerkungen zu einer kritischen Notiz des Hrn. Hinrichs über die Genauigkeit der von Hrn. Stas bestimmten Proportionalzahl zwischen Kaliumchlorat und Sauerstoff, sowie über das allgemeine Ergebniss seiner Arbeiten bezüglich des Gesetzes von Prout, von W. Spring, (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* 1893, 83). Verf. weist die Angriffe zurück, die Hinrichs (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 138 und 356) neuerdings im Interesse des Prout'schen Gesetzes gegen die Arbeiten von Stas gerichtet hat. Er betont, dass etwaige Zweifel nur allein durch neue Experimente von gleicher Vollkommenheit begründet werden könnten, nicht aber durch Speculationen, welche von vorgefasster Meinung beherrscht sind, und sich auf Extrapolationen stützen, die den Stas'schen Beobachtungen viel mehr zumuthen, als der Autor selbst gethan.

Horstmann.

Das periodische Gesetz, von G. C. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 14, 8). Verf. sucht wahrscheinlich zu machen, dass die Moleculargrösse diejenige Eigenschaft der Elemente ist, welche in den Atomgewichtsperioden regelmässig variirt, und von welcher alle übrigen periodisch veränderlichen Eigenschaften abhängig sind. Seine Ansichten über den Gegenstand sind übrigens nach eigener Aussage noch nicht genügend geklärt.

Horstmann.

Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen, von H. Kronberg (*Monatsh. f. Chem.* 14, 24). Die nicht

ganz neue Idee, das Verdunstungsvermögen zur Moleculargewichtsbestimmung gelöster Stoffe zu verwerthen, ist vom Verf. bisher praktisch noch nicht ausgeführt worden.

Horstmann.

Die spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, von C. Ludeking und J. E. Starr (*Sill. Journ.* 45, 200). Die spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, welches in einem Stahleylinder eingeschlossen war, bestimmten die Verf. zwischen 0° und 46° im Mittel zu 0.886.

Horstmann.

Magnetische Rotation der Schwefelsäure und Salpetersäure in wässriger Lösung, sowie der Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat, von W. H. Perkin (*Journ. chem. soc.* 1893, 57). Die Versuche wurden auf grössere Verdünnungen ausgedehnt (doch nicht viel weiter als etwa 1 g Mol. im Liter), um die Vermuthung Ostwald's zu prüfen, dass die Veränderlichkeit der magnetischen Rotation mit der elektrolytischen Dissociation in Zusammenhang stehe. Dieser Zusammenhang konnte nicht erkannt werden. Dagegen zeigten die darstellenden Curven, — wenn man dieselben nach Pickering's Methode mit dem biegsamen Draht untersucht und die Beobachtungsfehler klein genug annimmt —, die bekannten Knicke, die auf bestimmte Hydrate hinweisen.

Horstmann.

Notiz über die Brechungsindices und die magnetischen Drehungen der Schwefelsäurelösungen, von S. U. Pickering (*Journ. chem. soc.* 1893, 99). Verf. hat die Beobachtungen von Van der Willigen über das Lichtbrechungsvermögen der Schwefelsäurelösungen auf »Knicke« untersucht.

Horstmann.

Die Hydrattheorie der Lösungen. Einige Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser, von S. U. Pickering (*Phil. Mag.* 1893, 141). In Tafeln und Tabellen werden Gefrierge-
wichtsbeobachtungen mitgetheilt bezüglich verschiedener Alkylamine und deren wässrigen Lösungen. Zweck der Arbeit war hauptsächlich die Auffindung von krystallisirten Hydraten, deren Zusammensetzung aus dem Verlauf der Curven erschlossen wurde.

Horstmann.

Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten, von T. E. Thorpe (*Journ. chem. soc.* 1893, 262). Ausführliche Beschreibung der Methode, nach welcher die im folgenden Referat erwähnten dilatometrischen Messungen ausgeführt worden sind. Die Verbesserungen gegen früher bezwecken hauptsächlich, das Dilatometergefäss so klein zu machen, als mit der beanspruchten Genauigkeit verträglich war, und den Stiel zu verkürzen, sodass derselbe nicht mehr aus dem Bade herausragte. Letzteres wurde durch eine an passender Stelle angebrachte Erweiterung erreicht.

Horstmann.

Thermische Ausdehnung und spezifisches Volumen einiger Paraffine und Paraffinderivate, von T. E. Thorpe und L. M.

Jones (*Journ. chem. soc.* 1893, 273). Die Resultate der mit bekannter Sorgfalt durchgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Ausdehnung ist in der Abhandlung in üblicher Weise durch Interpolationsformeln angegeben.

Substanz	Sdp. C°.	Specifisches Gewicht		Molecular-Volum beim Sdp.
		bei 0°	beim Sdp.	
Pentan	36.3	0.64750	0.61200	117.6
Isopentan	30.4	0.63872	0.60857	118.3
Isohexan	62.0	0.67660	0.61744	139.3
Amylen	36.4	0.68499	0.64759	108.1
Isopren	35.8	0.69120	0.65450	103.9
Trimethylcarbinol	82.2	0.80716	0.71940	102.8
Dimethyläthylcarbinol	101.3	0.82690	0.72480	121.4
Inactiver Amylalkohol	131.4	0.82536	0.71362	123.3
Activer Amylalkohol	128.7	0.83302	0.72111	122.0
Methyläthylketon	80.6	0.82961	0.74422	96.7
Methylpropylketon	101.7	0.82585	0.72568	118.5
Diäthylketon	102.1	0.83350	0.73060	117.7
Propionsäureanhydrid	168.6	1.03360	0.84310	154.2
Methylsulfid	37.5	0.87022	0.82567	75.1
Isobutylbromid	149.6	1.76750	1.51470	142.6

Die specifischen Volume (Molecularvolume) bei den Siedepunkten zeigten sich in den meisten Fällen beträchtlich abweichend von den nach Kopp's Regeln berechneten Werthen. Sie konnten dagegen mit den von Lossen (*diese Berichte* 22, Ref. 641) aufgestellten Formeln, und ebenso mit dem Sterengesetz H. Schröder's in befriedigende Uebereinstimmung gebracht werden.

Horstmann.

Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht der betreffenden Metalle und der Grösse der Krystallwinkel isomorpher Reihen. Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Caesium-Salze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten, $R_2M(SO_4)_2, 6H_2O$, von A. E. Tutton (*Journ. chem. soc.* 1893, 337). Verf. hat an allen Doppelsalzen der genannten Reihe, die er in guten Krystallen erhalten konnte, sämmtliche Winkel mit möglichster Genauigkeit gemessen. Alle Messungen wurden mehrfach an Krystallen aus verschiedenen Züchtungen wiederholt, um zufällige Schwankungen thunlichst zu eliminiren. Es ergab sich, dass allgemein die Natur des zweiwerthigen Metalls (Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Cu) bei gleichem Alkalimetall keinen merkbaren Einfluss auf die Krystallgestalt ausübt, während die Vertauschung des Alkalimetalls nicht nur alle Winkel, sondern auch den ganzen Habitus der Krystalle deutlich verändert. Die Einwirkung steigt mit dem wachsenden Atomgewicht, so dass sich die Kaliumsalze von den Caesiumsalzen

am meisten unterscheiden, während die Rubidiumsalze in der Mitte stehen. Am schärfsten markirt sich der Einfluss in den Axenwinkeln.

Horstmann.

Isolirung zweier vorhergesagter Hydrate der Salpetersäure, von S. U. Pickering (*Journ. chem. soc.* 1893, 436). Die Gefrierpunktskurve in wässrigen Lösungen von Salpetersäure hat zwei Maxima, welche der Zusammensetzung NO_3H , $3\text{H}_2\text{O}$ und NO_3H , H_2O entsprechen. Die bei ersterem Maximum ausgeschiedenen Krystalle wurden auch durch Analyse als Trihydrat bestätigt.

Horstmann.

Ueber eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen, von W. Meyerhoffer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 165). Theoretische Betrachtungen, die einen Auszug nicht gestatten.

Horstmann.

Ueber die Flüchtigkeit des Mangans, von S. Jordan (*Compt. rend.* 116, 752—753). Verf. sieht durch die Untersuchung von Lorenz und Heusler (*diese Berichte* 26, Ref. 226) seine ältere Angabe (*Compt. rend.* vom 3. Juni 1879) über die Flüchtigkeit des Mangans bestätigt.

Gabriel.

Ueber Nitrokupfer, von P. Sabatier und J. B. Senderens (*Compt. rend.* 116, 756—758). Um Nitrokupfer Cu_2NO_2 (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 717—718) zu bereiten, leitet man über Kupfer, welches im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrome reducirt ist, bei $25-30^\circ$ Stickstoffdioxyd. Das unter erheblicher Erwärmung sich bildende, braune Nitrokupfer wird durch Wasserstoff bei 180° unter reichlicher Bildung von Ammoniak und Ammoniumnitrit zersetzt, durch Kohlenoxyd in der Hitze zu Kupfer reducirt, durch Schwefligsäure in die krystallisirte Verbindung von Schwefligsäure und Stickstoffdioxyd sowie in Kupfer (neben Oxyd und Sulfat) verwandelt, durch Chlor gegen 200° zu Kupferchlorid und -chlorür verbrannt, durch Ammoniak unter freiwilligem Erglühen zu Wasser, Ammoniaksalzen, Kupfer und Kupferoxydammoniak umgesetzt und durch Schwefelwasserstoff unter Wärmeentwicklung und Bildung von Wasser, Schwefel und hellblauem Kupfersulfür zersetzt. Somit verhält sich das Nitrokupfer wie ein Gemisch von Kupfer und Stickstoffdioxyd.

Gabriel.

Ueber die hygroscopischen Eigenschaften mehrerer Textilstoffe, von Th. Schlösing (Sohn) (*Compt. rend.* 116, 808—812). Die Beziehungen zwischen dem Wassergehalt verschiedener Textilstoffe und der Luftfeuchtigkeit bezw. der Temperatur ist aus der dem Original beigegebenen Curventafel zu ersehen.

Gabriel.

Versuch einer allgemeinen synthetischen Methode; Bildung von Nitrokörpern, von Raoul Pictet (*Compt. rend.* 116, 815—817). Nachdem der Verf. gezeigt hat (*diese Berichte* 26, Ref. 1), dass

chemische Reactionen bei genügend niedrigen Temperaturen nicht eintreten, um sich mit zunehmender Temperatur in bestimmter Reihenfolge zu entwickeln, versucht er nunmehr unter Anwendung bestimmter Temperatur gewisse Reactionen auszuführen. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Nitrirung von Naphtalin, Toluol und Phenol. Verf. findet, dass die Nitrirung des Naphtalins unterhalb -60° unter Anwendung des elektrischen Funkens oder gegen -50 bis -55° ohne letzteren viel γ -Dinitronaphtalin¹⁾ (neben α -Dinitro- und α -Nitronaphtalin) ergibt, während bei gewöhnlicher Temperatur oder um 0° fast nur α -Nitronaphtalin entsteht. — Wird Toluol bei -55° nitrirt, so entsteht 5.5 mal so viel p -Nitrotoluol, als wenn die Nitrirung bei 0° verläuft. — Nitrirt man Phenol bei -67° unter Zuhilfenahme des elektrischen Funkens, so bildet sich 5 mal mehr p -Nitrophenol als bei -40° .

Gabriel.

Ueber Eisenchlorobromid, von C. Lenormand (*Compt. rend.* 116, 820—823). Man erhält FeCl_2Br , wenn man 2 g Eisenchlorür mit 10 ccm Brom im Rohr 48 Stunden lang auf 100° erhitzt; dabei sublimirt das Chlorobromid auf die oberen Theile der Rohrwandung in Form von dunkeln, braunrothen, grün schillernden Krystallen, welche an der Luft zerfließen, sich in den üblichen Mitteln leicht lösen, an der Luft und beim Erhitzen Brom abgeben, sich aber bei Gegenwart von Bromdampf sublimiren lassen. Eine Lösung des Chlorobromids entsteht, wenn man überschüssiges Brom in eine neutrale Lösung von Eisenchlorür eingießt, das Ganze 8 Tage stehen und dann zur Entfernung des Ueberschusses des Halogens über Natronlauge verweilen lässt.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Kobalts, von Ed. Donath (*Monatsh. f. Chem.* 14, 93—108). Wird eine Kobaltsalzlösung mit concentrirter (33—40 procentiger) Alkalilauge versetzt, so löst sich die anfangs entstandene Fällung beim Erwärmen im Ueberschuss des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe zum Theil wieder auf. Auch aus kobaltoxydulhaltigem Kobaltschwamm gewinnt man durch Behandlung mit starker Alkalilauge eine tiefblaue Flüssigkeit. Nach Cl. Winkler's Untersuchungen nahm man in dieser blauen Lösung eine als Säure auftretende, höhere Oxydationsstufe des Kobalts an, welche anfangs CoO_5 , später CoO_3 formulirt wurde. Verf. zeigt nunmehr, dass diese blaue Lösung nichts anderes ist als eine Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge, da sich sowohl bei der jodometrischen Bestimmung (mit Jodkalium und Salzsäure) wie bei der oxydimetrischen Titration (mit Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure) disponibler Sauerstoff nicht nachweisen liess. Die von Cl. Winkler benutzte Methode zur Bestim-

¹⁾ γ -Dinitronaphtalin ? Ref.

mung des disponiblen Sauerstoffs, welche auf der Oxydirbarkeit der Schwefligsäure beruht, hat sich im vorliegenden Falle als nicht empfehlenswerth erwiesen.

Gabriel.

Ueber den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen, von W. Omeljansky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, (1), 647—663). Die Messungen erstrecken sich auf die Geschwindigkeit der Reactionen: 1) von Isobutylalkohol auf Essigsäureanhydrid in Benzollösung, 2) von Triäthylamin auf Aethyljodid in Acetonlösung. Da diese beiden Reactionen zu den Reactionen »zweiter Ordnung« gehören, so stände zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit k der Verdünnung v umgekehrt proportional, mithin das Product $kv = \text{const.}$ wäre. Das Product kv nimmt jedoch anfangs rasch ab und erreicht seinen Grenzwert bei der ersten Reaction ($kv = 0.68$) erst bei einer Verdünnung von 1:15, bei der zweiten Reaction ($kv = 1.21$) erst bei einer Verdünnung von 1:100.

Grosset.

Ueber gewisse ternäre Legirungen. VI. Legirungen, welche Aluminium mit Blei oder Wismuth und Zinn oder Silber enthalten, von Alder Wright (*Proc. Roy. Soc.* 52, 11—27). Fortsetzung der Arbeit, deren Plan in *diesen Berichten* 23, Ref. 759 mitgetheilt ist.

Schertel.

Die Bedingungen für Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure, von V. H. Veley (*Proc. Roy. Soc.* 52, 27—55; *Chem. News* 66, 175ff.). Die Untersuchung ist im Anschluss an eine frühere Arbeit des Verf.: Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle, *diese Berichte* 24, Ref. 522, ausgeführt. — Reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure zersetzt sich beim Erhitzen und zwar treten in einer Säure, welche im ccm 1.350 g NO_3H enthält, bereits bei 58° merkliche, bei 100° beträchtliche Mengen N_2O_3 auf. Säure mit 1.189 g NO_3H im ccm giebt beträchtliche Mengen N_2O_3 bei 120° , solche mit 1.076 g bei 150° , mit 0.518 g bei 195° ; sehr verdünnte bleiben unverändert. — Leitet man Stickoxydgas in Salpetersäure ein, so entsteht eine blaugrüne Flüssigkeit, welche von einigen als blosse Lösung des Gases in der Salpetersäure, von den anderen als salpetrige Säure angesehen wird ($2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{HNO}_2$), welche beim Erwärmen wieder zerfällt: $3\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (vergl. Montemartini, *diese Berichte* 24, Ref. 300). Sind diese Reactionen wirklich umkehrbar, so muss sich für jede Concentration und Temperatur ein Gleichgewichtszustand einstellen, $\frac{p}{q} = \text{Constant}$, worin p die Masse der Salpetersäure, q diejenige der salpetrigen Säure bedeutet. Das Ergebnis verschiedener Versuchsreihen wird in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Die Reaction zwischen Stickoxydgas und Salpetersäure ist verschieden je

nach Temperatur und Concentration. In concentrirteren Säuren mit 0.3457 g HNO_3 und mehr im ccm, entsteht zuerst Stickstoffperoxyd und dann Salpetrigsäure, in schwächeren bildet sich letztere sofort. 2. Nur in den schwächeren Säuren mit 30 pCt. HNO_3 und darunter ist die Reaction zwischen Stickoxydgas und Salpetersäure eine umkehrbare. Der mittlere Werth von $\frac{p}{q} = 9$, aber um 3—4 pCt. in jedem Sinne wechselnd je nach den Versuchsbedingungen. 3. In verdünnteren Säuren steigt anfänglich die Menge der gebildeten salpetrigen Säure mit steigender Temperatur, nimmt aber später ab, in stärkeren Säuren nimmt sie gleichförmig ab. 4. Die verhältnissmässige Menge der gebildeten Salpetrigsäure wächst mit Abnahme der Concentration, die absolute Menge dagegen wird geringer. — Um die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung zu bestimmen, wurde das Verhältniss zwischen N_2O_3 und HNO_3 in den Lösungen festgestellt, dieselben einer während des Versuches constanten, bei den verschiedenen Versuchsreihen zwischen 10—31° schwankenden Temperatur ausgesetzt und in gewissen Fristen Proben genommen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit zeigte sich proportional der Masse der vorhandenen salpetrigen Säure. Die Curve, welche die Zersetzung als Function der Masse darstellt, ist eine hyperbolische. Weiterhin ist die Zersetzungsgeschwindigkeit abhängig von dem Verhältniss der Masse der salpetrigen Säure zu derjenigen der Salpetersäure. Die Zersetzungsgleichung ist identisch mit der für die Zersetzung der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser (Veley, *diese Berichte* 21, Ref. 825) geltenden. — Nach Angabe des Verf. ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Permanganat gegen das Ende eine verlangsamte. Deshalb wurde die Lösung mit Permanganat übersättigt, mit Schwefelsäure angesäuert und nachdem sie $\frac{1}{2}$ Stunde in verstöpselter Flasche gestanden, der Ueberschuss an Permanganat jodometrisch bestimmt.

Schertel.

Ueber die Dissociation der Elektrolyte in Lösungen, nachgewiesen durch colorimetrische Bestimmungen, von H. M. Verno (*Chem. News* 66, 104 ff.). An etwa 35 gefärbten Salzen wurde die Veränderung der Farbe im Verhältniss zur Verdünnung colorimetrisch untersucht. Die Ergebnisse waren: 1. Fast bei allen untersuchten Lösungen trat durch Verdünnung eine beträchtliche Verminderung der Farbenintensität ein, welche vermuthlich eine Folge der Dissociation war. Ausnahme dieser Regel bildeten nur einige Chromsalze, welche bei allmählicher Verdünnung keine Minderung der Farbenwirkung zeigten. Im Allgemeinen erfahren Ferrisalze die grösste Verminderung der Farbenintensität, dann die Salze des Kobalts, Urans, Nickels, Kupfers. Die Salze organischer Säuren erfahren durch Verdünnung die grösste Verminderung der Farbe, weni-

ger die Chloride, noch weniger die Nitrate, am wenigsten die Sulfate. 2. Mit Ausnahme der Chromsalze erfahren alle Salze durch Erwärmung eine Verstärkung der Farbe, und zwar Eisensalze die meiste, Kupfersalze die geringste; ferner wird die Farbe der Chloride mehr, diejenige der Nitrate und Sulfate weniger vertieft. Ferner ist hier noch der Grad der Verdünnung von Einfluss, insofern die Sulfate in $\frac{n}{10}$ -Lösungen am stärksten, in $\frac{n}{100}$ -Lösungen am schwächsten durch Erwärmung beeinflusst werden, während die Chloride in normalen Lösungen am meisten Veränderung zeigen.

Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfocyanaten, von von H. M. Vernon (*Chem. News* 66, 177 ff.). Die Bildung gefärbter Lösungen durch Mischung verschiedener Salze war der Vorwurf einer ausgedehnten Arbeit, durch welche Gladstone ermitteln wollte, ob die Menge eines in Lösung gebildeten Salzes von der Masse der in Reaction tretenden Salze abhängig sei (*Philos. Trans.* 1855, 179). Da nach den Ergebnissen der Arbeit die Reaction der Ferrisalze mit den Sulfocyaniden nicht nach dem Gesetze der Massenwirkung zu verlaufen schien, so wurde das Studium derselben von dem Verf. wieder aufgenommen. Entgegen der Annahme Gladstones ergab sich, dass die Lösungen von Ferricyanat ihre Farbe nicht proportional der Verdünnung verändern, sondern in weit höherem Grade, weil sie Dissociation erfahren. Diejenigen Lösungen, welche einen grossen Ueberschuss an Eisensalz oder Sulfocyanat enthalten, sind die beständigsten, diejenigen, welche gleiche Aequivalente beider Salze enthalten, die wenigst beständigen. Die Menge von Ferrisulfocyanat, welche sich mit einem Ueberschuss von Ferrisalz in Lösung befindet, nimmt durch Verdünnung nach dem Gesetze der Massenwirkung ab; nicht so in Lösungen mit Ueberschuss von Sulfocyanat. Bestimmt man die Farbenreactionen von Ferrichlorid, Nitrat, Sulfat, Tartrat, Citrat und Acetat mit den Lösungen der Sulfocyanate des Kaliums, Ammoniums, Natriums, Lithiums, Calciums und Baryums, so ergibt sich, dass die Menge des gebildeten Ferrisulfocyanates proportional dem Producte aus zwei Constanten ist, deren eine von der Natur der Säure des Eisensalzes abhängig, während die andere durch die Natur der Basis des Sulfocyanates bedingt ist. Die Färbungsconstanten der Säuren verhalten sich nahezu wie ihre relativen Affinitäten, für die Basen liess sich eine solche Beziehung nicht feststellen. Mischungen von Sulfocyanaten und den Ferrisalzen einbasischer Säuren gewinnen durch Erwärmen eine tiefere Färbung, solche mit den Ferrisalzen mehrbasischer Säuren vermindern ihre Farbenintensität.

Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfocyaniden, von J. H. Gladstone (*Chem. News* 67, 1—3). Durch die Abhandlung

werden einige Behauptungen Vernon's (siehe vorstehendes Referat) über Gladstone's Arbeit richtiggestellt.

Schertel.

Ueber die Reactionen der Ferrisalze mit Sulfoeyaniden, von H. M. Vernon (*Chem. News* 67, 66). Erwiderung auf Gladstone's Bemerkungen.

Schertel.

Die Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Sauerstoffsalze, von W. R. Hodgkinson und J. Young (*Chem. News* 66, 199). Werden Nitrate in einer Röhre dem Strome von trockener schwefliger Säure ausgesetzt, so werden meist schon bei gewöhnlicher Temperatur farbige Oxyde des Stickstoffs ausgetrieben und die Sulfate, (Ag_2SO_4 , K_2SO_4) gebildet. Aehnlich verhalten sich Kaliumchlorat und Baryumchlorat, aus welchen unter 60° Unterchlorsäure ausgetrieben wird. Bei etwas höherer Temperatur erfolgte ein Aufblitzen in der Röhre und weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid wurden bemerkbar, gemischt mit Chlor. Spuren von Feuchtigkeit begünstigen die energischere Bildung von Schwefelsäure. Aus Chromaten und Permanganaten wurden die Sulfate der alkalischen Basen, sowie von Chrom und Mangan erhalten.

Schertel.

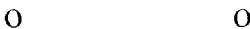
Das Fortschreiten der Explosion in Gasen, von H. B. Dixon (*Chem. News* 67, 39). Eine Reihe von Schlüssen, welche aus den Beobachtungen über das Fortschreiten der Explosionswelle in Gasmischen abgeleitet sind, wird mitgeteilt. Dieselben sind in einem Auszuge nicht wiederzugeben.

Schertel.

Die Constitution der magnetischen Oxyde, von St. H. Emmens (*Chem. News* 67, 42). Mit Annahme des vierwerthigen Eisenatoms bezeichnet der Verf. die Constitution des Magneteisen-



steines durch die Formel $\text{Fe} : \text{Fe} : \text{Fe}$, welche die stark



magnetischen Eigenschaften der Verbindung zur Anschauung bringen soll, deren die angeblichen Componenten FeO und Fe_2O_3 entbehren. Ferner soll diese Formel, weil der Polymerisation fähig, die von Moissan zuerst beobachtete Existenz zweier Modificationen des Magneteisens erklären (schwerlich aber die Bildung des magnetischen Oxydhydrates auf nassem Wege).

Schertel.

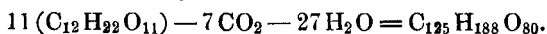
Ueber das wahrscheinliche Spectrum des Schwefels, von J. Sweetman James (*Chem. News* 67, 40). Auf einigen Photographieen des Wasserstoffspectrums fanden sich Gruppen von Linien, die dem Wasserstoff fremd sind und in ihrer ganzen Anordnung eine grosse Analogie zur Gruppe B des Sonnenspectrums, welches dem Sauerstoffe angehört, zeigten. Verf. vermuthet deshalb, dass sie das Spectrum des Schwefels darstellen.

Schertel.

Kryoskopische Untersuchungen von Caramel, von A. Sabanejew und J. Antuschewitsch (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 23—31). Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 190—200° im Luftbade dargestelltes Caramel wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert, tagelang der Dialyse unterworfen und die Lösung zuletzt in luftverdünntem Raume verdunstet. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen des dialysirten Caramels ergaben z. B. die folgenden Daten (vergl. Ref. 385):

P.	C.	M.
4.164	0.03	2621
28.189	0.20	2680
8.275	0.057	2753

Sodann wurde auch mehrfach durch Alkohol aus wässriger Lösung gefälltes Caramel kryoskopisch untersucht. Als Schlussfolgerung ihrer Untersuchung führen S. und A. an, dass dialysirtes Caramel, sowie auch durch Alkohol gefälltes kein Kohlenwasserstoff ist. Bei der Bildung desselben aus Zucker entweicht Kohlensäure und die Zusammensetzung lässt sich annähernd durch die Formel $C_{125}H_{188}O_{80}$ ausdrücken, für welche ausser den kryoskopischen Daten die Analysen des Caramels selbst, sowie seines Baryumsalzes und die folgende Bildungsgleichung sprechen:



Beim Erwärmen und Einwirken des Lichtes erleiden die Caramellösungen eine Aenderung, bei welcher die Depression **zunimmt**. Es tritt ein Hydratations-Process ein, wobei Substanzen mit geringererem Moleculargewicht entstehen. Die dialysirten Caramel-Lösungen unterliegen einem besonderen Gährungsprocesse, der der Schleimsäuregährung analog ist. Hierbei sinkt die Depression, indem, infolge eines Dehydratationsprocesses, Producte mit viel geringererem Moleculargewicht entstehen. Das Caramelen von Gélis ist dialysirtes Caramel, dessen Lösungen durch Erwärmen eine Aenderung erlitten haben. Graham's Caramel, das zweimal langsamer als Eiweiss diffundirt, ist das Product einer besonderen Gährung von dialysirtem Caramel.

Jaweiu.

Ueber die Bedingungen der Bildung übersättigter Lösungen, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 73—75). Bereits früher (*diese Berichte* 22, Ref. 531) hatte Verf. darauf hingewiesen, dass übersättigte Lösungen von solchen Körpern gebildet werden, welche unter den Versuchsbedingungen in verschiedenen Modificationen oder Hydraten auftreten können. Strontiumchlorat z. B., das leicht übersättigte Lösungen giebt, erscheint auch in mehreren Hydraten (*diese Berichte* 22, Ref. 833). Umgekehrt dürfen aber auch Körper, denen die Fähigkeit zur Bildung übersättigter Lösungen

abgeht, keine besonderen Modificationen oder verschiedene Verbindungen mit Wasser bilden. Solche Körper sind nach den Untersuchungen des Verf. die bromsauren Salze des Calciums, Strontiums und Baryums. Baryumbromat, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, verliert sein Hydratwasser vollständig bei 170° (nach Rammelsberg bei 200°), Strontiumbromat, $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 120° und Calciumbromat, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 180° . An der Luft sind alle drei Salze beständig und verwittern weder über Schwefelsäure, noch im Vacuum (wie Rammelsberg angiebt). Selbst nach tagelangem Stehen über Phosphorsäureanhydrid war der Gewichtsverlust der Salze ein ganz unbedeutender. Aus dem Verhalten dieser Bromate zieht Verf. den allgemeinen Schluss, dass übersättigte Lösungen nur solche wasserhaltige Salze bilden können, die in trockner Luft bei Zimmertemperatur eine bedeutende Dissociationsspannung besitzen. Wasserhaltige Salze, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und in der Leere nicht verwittern, können auch bei derselben Temperatur keine übersättigten Lösungen bilden.

Jawein.

Zur Frage über die Structur der Nitroverbindungen und der Stickstoffoxyde, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 75—79). Die aromatischen Nitroverbindungen werden bekanntlich als Derivate der Salpetersäure und des fünfwerthigen Stickstoffs mit der Gruppe $\text{N}^{\text{V}}\text{O}_2$ betrachtet. Nach Verf. müssen nun die Nitroverbindungen der Fettreihe als Derivate der salpetrigen Säure und des dreiwertigen Stickstoffs mit dem Reste

NO_2 von der Structur $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ angesehen werden. Die Nitrole und

Nitrolsäuren erscheinen dann als Derivate der untersalpetrigen Säure, die gleichfalls den dreiwertigen Stickstoff, aber mit dem Reste $\text{N}:\text{O}$ enthalten.

Jawein.

Ueber die beiden Modificationen des Jodmonochlorids, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 97—101). Nach Stortenbekers Angaben (*diese Berichte* 22, Ref. 127) erhielt Verf. beide Modificationen und bestätigte dabei die äusserst schwierige Darstellung der Modification βClJ , die in Gegenwart sogar einer Spur von Jodtrichlorid niemals auftritt. Es muss daher das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis die Dämpfe des Trichlorids vollständig von dem Monochlorid verdrängt sind; darauf wird zugeschmolzen. In einem zugeschmolzenen Rohre ist das β -Jodmonochlorid sehr beständig und lässt sich darin nur durch Abkühlen auf -15 bis -20° in die Modification αClJ überführen. Wird aber letztere bei 40° geschmolzen und nur auf -10° abgekühlt, so erscheinen wieder die Krystalle von βClJ . Die Umwandlungswärme von βClJ in αClJ beträgt 0.273 Cal. Im geschmolzenen Zustande beträgt die Umwandlungswärme sowohl der α -, als auch der β -Modification in das

krystallinische α ClJ im Mittel 2.319 resp. 2.322 Cal. Es existirt also im flüssigen Zustande nur ein einziges Jodmonochlorid (*diese Berichte* 25, Ref. 846). Das specifische Gewicht des flüssigen Jodchlorids, sowohl des α ClJ, als auch des β ClJ ist 3.2856 bei 16° und 3.2402 bei 34°. Beide Modificationen absorbiren begierig trockenes Aethylen, geben aber ganz dieselben Reactionsproducte.

Jawein.

Organische Chemie.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren [II. Abhdlg.], von Alex. Crum Brown und James Walker (*Lieb. Ann.* 274, 41—71; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 95). Verf. haben in ihrer ersten Abhandlung (*diese Berichte* 24, Ref. 36) gezeigt, dass man bei der Elektrolyse der Aethylkaliumsalze normaler zweibasischer Säuren als Hauptproduct Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe nach der Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \text{COO} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_{2x} \text{CO}_2\text{R} + 2\text{CO}_2$ (z. B. Bernsteinsäureester aus dem Aethylkaliummalonat) erhält. Es ist ihnen jetzt gelungen, auf demselben Wege zu den Estern der symmetrischen alkylsubstituirten Bernsteinsäuren zu gelangen. So haben sie schliesslich erhalten 1. aus Aethylkaliummethylmalonat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{K}$, die Para- und Anti-*s*-dimethylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 193° resp. 120—121° und der elektrolytischen Dissociationsconstante $K = 0.0208$ bezw. 0.0138; 2. aus dem Aethylkaliumsalz der Aethylmalonsäure die Para- und Anti-*s*-diäthylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 192° resp. 130° und $K = 0.0235$ bezw. 0.0347; 3. aus dem Aethylkaliumsalz der Dimethylmalonsäure die Tetramethylbernsteinsäure mit dem Schmp. 195° (u. Zerf.) und $K = 0.0311$. Dagegen bildete sich bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure statt des erwarteten Aethylesters der Tetraäthylbernsteinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$, eine Verbindung, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$, (Sdp. 170° bei 12 mm Druck, $d_{40}^{13.5} = 1.0082$, schwach ätherisch riechend, wasserunlöslich), welche durch Bromwasserstoffsäure bei 110° zerlegt wurde, nach der Gleichung $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 + \text{HBr} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$; letzterer Körper riecht in der Wärme campherähulich, schmilzt bei 84.5°, krystallisirt aus Benzol und Ligroin in monosymmetrischen Prismen und scheint ein Furfuranderivat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, zu sein.

[25*]