

## R e f e r a t e

(zu No. 14; ausgegeben am 25. September 1893).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes**, eine Replik von E. Petersen (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 88—91). Verf. hält gegenüber Krüss und Schmidt (*diese Berichte* 26, Ref. 264 u. 475) an seinen in *diesen Berichten* 25, Ref. 849, zum Ausdruck gebrachten Anschauungen fest.

Schotten.

**Ueber die Indifferenz des Aetzkalks**, von V. H. Veley (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 821—833). Kohlendioxyd verbindet sich mit gebranntem Kalk in erheblicher Menge erst bei einer Temperatur von etwa 350°. Mit unvollkommen hydratisirtem Kalk verbindet sich das Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringem Maass und selbst mit Kalkhydrat,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , erst dann ausgiebig, wenn dem letzteren noch etwa 10 pCt. Wasser zugesetzt sind. Aehnlich wie das Kohlendioxyd verhält sich das Schwefeldioxyd, welches übrigens bei 350° zu einem kleinen Theil zersetzt wird, indem Schwefel sublimirt. Auch nitrose Dämpfe werden von gebranntem Kalk nicht absorhirt.

Schotten.

**Ueber den Siedepunkt des Stickoxyduls bei atmosphärischem Druck und über den Schmelzpunkt des starren Stickoxyduls**, von W. Ramsay und J. Shields (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 833—837). Flüssiges Stickoxydul hat als Kälte erzeugendes Mittel vor starrer Kohlensäure oder einem Gemisch von Kohlensäure und Aether den Vorzug vollkommener Durchsichtigkeit und dass es im evacuirten Raum lange im flüssigen Zustand erhalten werden kann, ohne erheblichen Verlust durch Verdunstung. Der Siedepunkt wurde zu  $-89.8^\circ$ , der Schmelzpunkt zu  $-102.3^\circ$  bestimmt.

Schotten.

**Ueber die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn**, von C. H. H. Walker (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, I., 845—852). Zinn löst sich bei niederer Temperatur ( $0-21^\circ$ ) in Salpetersäure unter Bildung von Stanno- und Stannisalz. Dabei ist

die Menge des vorhandenen Zinns kaum von Belang. Bei Anwendung sehr verdünnter Säure (14 pCt.  $\text{HNO}_3$ ) fällt die Menge des gebildeten Stannosalzes nur wenig mit steigender Temperatur, während bei Anwendung 30—40 procentiger Säure sich die Menge schon bei etwa  $21^\circ$  bzw. bei  $13^\circ$  auf 0 reducirt. Unter übrigens gleichen Bedingungen fällt die Menge des Stannosalzes mit der Concentration der Säure. Der gelblich-weiße Niederschlag, der sich bei der Behandlung von Zinn mit concentrirter Salpetersäure von gewöhnlicher Temperatur bildet, ist ein basisches Zinnnitrat von wechselnder, der Formel  $\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  nahe kommender Zusammensetzung. — Die Bestimmung des Stannosalzes wurde durch Titration mit Jodlösung ausgeführt, sobald das Zinn vollkommen in Lösung gegangen war.

Schotten.

**Ueber die Darstellung von Chlor und Soda durch Elektrolyse**, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11, 963—964). Die Verf. suchen durch Rechnung zu beweisen, dass die Prozesse von Greenwood und Le Sueur bei den heutigen Preisen für Chlorkalk und Soda gewinnbringend sind.

Schertel.

**Weitere Mittheilungen über die Bildung von Stickoxydulgas**, von W. Smith (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 10—12). (Vergl. diese Berichte 26, Ref. 268.) Die Mechanik der Reaction beim Erhitzen der vom Verf. vorgeschlagenen Mischung von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat wird im Hinblick auf frühere Arbeiten von Veley (diese Berichte 16, 2489 und *Philos. Trans.* 1888, 257) besprochen.

Schertel.

**Die Darstellung der Salpetersäure**, von O. Guttman (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 203—206). Ein neuer Condensationsapparat aus thönernen Röhren mit Wasserkühlung wird beschrieben. Mit Hülfe desselben werden 97—98 pCt. der theoretischen Säuremenge gewonnen. Die Säure enthält 96 pCt. Monohydrat. — Um die Quantität der Untersalpetersäure zu vermindern, wird auf die Retorte ein Injector aus Thon aufgesetzt, durch welchen in der Richtung der nach dem Condensator eilenden Dämpfe gepresste Luft eingeblasen wird. Dadurch wird Stickoxyd oxydirt und die Untersalpetersäure mittels der Wasserdämpfe in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt. Gleichzeitig wird durch den Injector der Druck in der Retorte vermindert.

Schertel.

**Die rothe Färbung der Calciumchloratlösung**, von T. L. Bailey und P. H. Jones (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 232). Durch Versuche wird dargethan, dass die rothe Färbung durch einen geringen Mangangehalt und nicht durch eisensaures Calcium bedingt sei.

Schertel.

**Ueber die Einwirkung von Aetzkali und Aetznatron auf reines Gold und Silber**, von W. Dittmar (†) und D. Prentice (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 248—251). Die Schmelzungen wurden

theils unter Zutritt von Luft, theils im Wasserstoffstrome ausgeführt; die Entwässerung des Alkalis war nach etwa 10 Minuten vollendet. Schmelzendes Kali wirkt im Wasserstoffstrome nur sehr schwach auf Gold, weit mehr, wenn auch noch nicht erheblich, bei Zutritt der Luft. Schmelzendes Natron greift Gold nicht an. Silber wird von schmelzenden Alkalien besonders bei Luftzutritt merklich angegriffen, durch Kali mehr als durch Natron.

Schertel.

Ueber das Halbhydrat des Calciumsulfats, von A. Potilitz in (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 207—210). Dieses Hydrat,  $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kann sowohl durch unvollständige Entwässerung von Gyps, als auch durch Addition von Wasser zum wasserfreien Salz gewonnen werden. Das wasserhaltige Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (das zu den Versuchen durch Fällen des Chlorids mit Schwefelsäure und Trocknen über Schwefelsäure dargestellt war) beginnt an der Luft sein Wasser merklich bei  $62-65^\circ$  zu verlieren, zwar langsam, aber ununterbrochen, bis der Verlust auf 15.6 pCt. gestiegen, d. h. bis das Halbhydrat,  $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entstanden ist. In einem Versuche mit 1.6 g Salz waren dazu 12 Tage nöthig. Die selbe Grenze wurde bei  $98^\circ$  in  $16\frac{1}{2}$  Stunden erreicht. Lässt man bei  $130^\circ$  resp.  $150^\circ$  und  $170^\circ$  vollständig entwässertes Calciumsulfat an der Luft liegen, so absorbiert es anfangs schnell (im Laufe einiger Stunden) so viel Wasser, bis die Gewichtszunahme 6.2 pCt. erreicht, was gleichfalls dem Halbhydrate,  $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entspricht. Letzteres unterliegt dann nur einer sehr langsamen Aenderung, indem sein Gewicht an trüben Tagen etwas zu-, an klaren wieder abnimmt. In mit Wasserdampf gesättigter Luft (unter einer beständig mit Thau bedeckten Glasglocke) absorbiert das Halbhydrat mehr Wasser, und zwar desto mehr bei je niedrigerer Temperatur die Entwässerung von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausgeführt worden war. Hatte die Temperatur  $98^\circ$ ,  $115-120^\circ$ ,  $165-170^\circ$  und  $185-190^\circ$  betragen, so wurden von dem Halbhydrat (unter der Glasglocke) im Laufe von etwa 25 Stunden 6.1 resp. 6.0; 3.0 und 2.2 pCt. Wasser absorbiert. Geglühter Gyps, der an freier Luft keine Gewichtszunahme erleidet, absorbierte darunter 1.3 pCt. Wasser. Bei längerem Liegen unter der Glocke gingen die vier Proben des Halbhydrats schliesslich alle in das gewöhnliche Salz  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über. Im Gyps ist also nicht alles Krystallisationswasser mit gleicher Festigkeit gebunden, denn beim Erwärmen scheiden sich  $\frac{3}{4}$  desselben oder  $3\text{H}_2\text{O}$  aus  $2(\text{CaSO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  relativ leicht aus und lassen sich nur schwer wieder addiren. Auch die Additionsfähigkeit des Halbhydrats zu Wasser ist verschieden und zwar in Abhängigkeit von der vorherigen Entwässerungstemperatur des Gypses. Dasselbe folgt aus den kalorimetrischen Bestimmungen. Die Bildungswärme des Hydrats  $2(\text{CaSO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus wasserfreiem Gyps beträgt 9.30 und aus dem Halbhydrate

$2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  6.1 Cal. Es werden folglich bei der Addition des ersten Wassermoleküls 3.2 und der folgenden drei nur je 2.03 Cal. entwickelt.

Jawein.

**Zur Frage der übersättigten Gypslösungen**, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1] 201—207). Die Eigenschaften des Halbhydrats  $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (s. das vorhergehende Referat) können nach Verf. die Sonderheiten der übersättigten Gypslösungen erklären. Dieses Halbhydrat ist es, das sich beim Lösen von wasserfreiem Gyps zunächst bildet und dann in Lösung geht. Es ist leichter löslich als das Dihydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in welches es im Wasser allmählich übergeht, wodurch dann die Concentration der Lösung vermindert wird. Die Geschwindigkeit dieses Ueberganges, also die Existenzdauer der übersättigten Lösung hängt von der Temperatur ab, bei welcher der zum Versuch benutzte Gyps entwässert worden war. Verf. betrachtet eine übersättigte Gypslösung als Lösung eines Gemisches von Hydraten verschiedener Zusammensetzung und möglicher Weise von verschiedener Modification des Calciumsulfats.

Jawein.

**Eine Modification des Raoult'schen Gesetzes über die Dampfspannungen der Lösungen**, von G. Guglielmo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1893, I. Sem. 290—295). Für concentrirtere Lösungen nimmt, wie sich zeigen lässt, das Raoult'sche Gesetz die Form:  $\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{p_1}{p + p_1} \cdot \frac{0.4343}{\log H - \log H_1} \cdot \frac{D}{d}$  an, wo  $p$  und  $p_1$  die Gewichte des Lösungsmittels und des gelösten Körpers,  $H$  und  $H_1$  die Dampfspannungen des Lösungsmittels und der Lösung,  $D$  und  $d$  die Dichte der Lösung und des Lösungsmittels,  $\delta$  die Dampfdichte des Lösungsmittels und  $\delta_1$  die Dampfdichte des gelösten Körpers bezogen auf Luft unter einem Druck gleich dem osmotischen Druck der Lösung bedeuten. Es wird also vorausgesetzt, dass auch in concentrirter Lösung die gelösten Substanzen den Gasgesetzen folgen, und für die Berechnung obiger Formel sind nur die bei der üblichen Ableitung des Raoult'schen Dampfdruckgesetzes sonst mit Rücksicht auf die grosse Verdünnung der betrachteten Lösungen vorgenommenen Vereinfachungen unterlassen worden. Da sich zeigen lässt, dass obige Formel auch für den Fall anwendbar bleibt, dass der gelöste Körper flüchtig ist, indem man dann natürlich nur die Partialtension des Lösungsmittels als die Dampftension der Lösung für  $H_1$  einzusetzen hat, so konnte obige Formel mit Hülfe der vom Verf. früher ausgeführten Messungen der Dampftensionen von Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Aether, Benzol in Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Aether (*diese Berichte* 25, Ref. 719), sowie auch ferner auf Grund der an Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff ermittelten Dampftensionen (*diese Berichte* 26, Ref. 82) geprüft werden.

Dabei ergab sich, dass obige Formel in den meisten Fällen für  $\delta_1$  Werthe liefert, welche den von der Theorie verlangten näher kommen, als die nach der Raoult'schen Formel berechneten.

Foerster.

**Ueber die Atombrechung des Bors**, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 312—319 und *Gazz. chim.* 23, 1, 452—462). Die Atombrechung des Bors wurde aus den am Borchlorid und -bromid, sowie am Borsäuretriäthyl-, -triisobutyl-, -triisomyl- und -triallyläther gemachten Messungen der Brechungsindices berechnet. Sie ergab sich für die untersuchten Verbindungen als sehr constant; für die  $n$ -Formel wurde als mittlerer Werth 5.40, für die  $n^2$ -Formel 3.08 gefunden. Bei der Berechnung dieses Werthes konnten auch die früheren Bestimmungen für das Brechungsvermögen des Borsäureanhydrids mit herangezogen werden, da sich aus diesen nach der  $n^2$ -Formel ein mit den übrigen annähernd übereinstimmender Werth für die Atomrefraction des Bors berechnen lässt, während sich dieselbe nach der  $n$ -Formel aus dem Brechungsvermögen des Borsäureanhydrids zu 4.44 ergibt.

Foerster.

**Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen**, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 358—361). Es wurden bei Untersuchung einiger Borverbindungen folgende Werthe für die Dichte bei  $0^0$  und das Molecularvolumen bei der gleichen Temperatur erhalten:

	Dichte	Molecularvolumen
Borchlorid . . . . .	1.43386	81.94
Borbromid . . . . .	2.64985	94.72
Borsäureäthyläther . . .	0.88633	164.72
Borsäureisobutyläther . .	0.86437	266.09
Borsäureisomyläther . .	0.87112	312.24
Borsäureallyläther . . .	0.94209	193.19

Es zeigt sich auch hier, dass einer Differenz von  $\text{CH}_2$  in der Zusammensetzung eine solche von etwa 16 im Molecularvolumen entspricht, wie dies von Horstmann früher schon für andere Reihen bei  $0^0$  angegeben wurde (*diese Berichte* 19, 1588). Hinsichtlich der weiteren Besprechung der erhaltenen Zahlen sei auf das Original verwiesen.

Foerster.

**Ueber die Hypothese der Färbung der Ionen**, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 369—376). Reine Violursäure besitzt, wenn sie in ganz neutralem, reinen Wasser gelöst ist, keine Spur einer röthlichen, sondern nur eine schwach gelbliche Färbung, während ihr Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz lebhaft roth gefärbt erscheinen und zwar in Lösungen von äquivalenter Concentration gleich intensiv, wie aus Absorptionsmessungen hervorgeht. Es ist nun sowohl die freie Säure eine verhältnissmässig starke — in ihrer Affinitätsgrösse etwa der Lävulinsäure entsprechende

— mithin auch ziemlich stark in Lösung dissociirte Säure, als auch besitzen die Lösungen ihrer Salze einen ziemlich hohen Dissociationsgrad. Die letzteren haben die gleiche Färbung und doch enthalten sie, wie aus dem Aussehen der Lösung der freien Säure hervorgeht, ein gemeinsames, ungefärbtes Ion. Die von Ostwald (*diese Berichte* 25, Ref. 556) gemachte Beobachtung, dass Salze, welche das gleiche gefärbte Ion enthalten, in verdünnter Lösung das gleiche Spectrum darbieten, verlangt also nicht nothwendig den Schluss, dass dieses Spectrum von den Ionen herrühre. Andererseits lässt sich auch wiederum zeigen, dass eine Aenderung im Dissociationsgrade einer Lösung von violursauren Salzen, etwa durch geeigneten Zusatz der Nitate der gleichen Basen, keine entsprechende Aenderung in der Intensität der Färbung der Lösung herbeiführt. Daraus folgt, dass die Färbung einer Lösung auch nicht von dem nicht dissociirten Antheil des gelösten Salzes herrührt, sondern vielmehr einfach nur im Zusammenhange mit der gesammten gelösten Salzmenge steht; sie ist mithin, wie Verf. bereits früher (*diese Berichte* 25, -Ref. 151) betont hat, unabhängig von der elektrolytischen Dissociation der gelösten Substanzen.

Foerster.

**Ueber den osmotischen Druck**, von A. Naccari (*Gazz. chim.* 23, 1, 535—537). Ein Referat über diese Arbeit ist aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* bereits in *diesen Berichten* 26, Ref. 395 erschienen (vergl. auch das folgende Referat).

Foerster.

**Ueber den osmotischen Druck**, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 416—420). Naccari hat vor Kurzem einen Versuch beschrieben (vergl. das vorhergehende Referat), von welchem er glaubte, dass er gegen die Theorie der Analogie des Gaszustandes und des Zustandes in verdünnter Lösung spräche. Brachte er nämlich in eine Zelle mit halbdurchlässiger Wand eine einprocentige Zuckerlösung, und tauchte er dann diese Zelle in Wasser oder in eine Zuckerlösung von beliebiger Concentration, so musste er in einem mit dem Innern der Zelle in Verbindung stehenden offenen Manometer in jedem Falle eine Quecksilbersäule von anderer Höhe anwenden, um dem osmotischen Druck das Gleichgewicht zu halten und das Volumen der Zuckerlösung in der Zelle constant zu erhalten. Dann würde zu jedem beliebigen Druck das gleiche Volumen gehören, es würde also das Boyle'sche Gesetz für gelöste Stoffe nicht gelten. Der Verf. zeigt nun, dass diese Deutung des Versuchs auf einem Missverständniss beruht, dass Naccari nur in dem Fall, in welchem er die Zelle in reines Wasser tauchte, durch Erhöhung des Quecksilberdruckes im Manometer dem osmotischen Druck der Zuckerlösung in der Zelle einen gleichen Gegendruck gegenüberstellte; in jedem anderen Falle, in welchem die Zelle in eine Zuckerlösung von irgend welcher Concentration taucht, wird, wenn man durch Regulirung der Queck-

silberhöhe im Manometer, das Volumen der Lösung in der Zelle constant hält, durch das mit der Zelle in Verbindung stehende Manometer nur die Differenz zwischen dem osmotischen Druck der Zuckerlösungen innerhalb und ausserhalb der Zelle gemessen, und diese Differenz kann allerdings jeden beliebigen und auch einen negativen Werth annehmen. Schliesst man aber auch das äussere Gefäss und versieht es mit einem Manometer, so gelangt man zu einer Versuchsanordnung, welche sehr deutlich die volle Analogie zwischen osmotischem Druck und Gasdruck zu zeigen gestattet.

Foerster.

Das Phenanthren als Lösungsmittel bei den Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, von F. Garelli und A. Ferratini (*Gazz. chim.* 23, 1, 442—452).

Beziehungen zwischen der Lothar Meyer'schen und der Mendelejeff'schen Periode. Ueber die Anordnung der specifischen Gewichte der einfachen Körper im periodischen System der chemischen Elemente, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 23, 1, 509—517 und 518—523). Referate über vorstehende Arbeiten siehe diese Berichte 26, Ref. 394 und 395.

Foerster.

Ueber das specifische Inductionsvermögen der Körper und über die Refractionsconstanten des Lichtes, von St. Pagliano (*Gazz. chim.* 23, 1, 537—552). Auf Grund der Versuchsergebnisse von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) sowie von Tereschin (*Wiedem. Ann.* 36) und von Anderen berechnet Verf., dass in analogen Verbindungsreihen häufig, wenn auch nicht allgemein, die Dielektricitätsconstante abnimmt, wenn das Molecularvolumen zunimmt. Es zeigt sich, dass die Ausdrücke  $\frac{D-1}{D} \cdot \frac{N}{U}$

oder  $\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$  für Reihen analoger Verbindungen zu nahezu constanten Werthen führen; in ihnen bedeutet D die Dielektricitätsconstante, N die Atomzahl im Molekül, M das Moleculargewicht und U das Molecularvolumen. Die Constanz der nach obigen Ausdrücken erhaltenen Werthe zeigte sich grösser als für die mit Hülfe des Ausdrucks  $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d}$  berechneten Zahlen. Die für verschiedene Verbindungsreihen nach den Formeln des Verf. gefundenen Constanten erweisen sich unter einander weniger verschieden als die nach dem älteren Ausdrucke berechneten. Die weitere Discussion, welche der Verf. bezüglich seiner Formeln anstellt, lässt sich nicht gut im Auszuge wiedergeben.

Foerster.

Ueber das Mangansulfid, von U. Antony und P. Donnini (*Gazz. chim.* 23, 1, 560—567). Wird das rosa gefärbte Mangansulfid aus verdünnter Lösung gefällt, unter Ausschluss von Luft abfiltrirt, bei 70° im Kohlensäurestrom bis zu constantem Gewicht getrocknet

und schliesslich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit, so erscheint es bei starker Vergrösserung krystallisirt und besitzt genau die Zusammensetzung  $MnS$ . Dieselbe kommt auch dem grünen Mangansulfid zu, sowohl wenn es durch längeres Verweilen von rosa Mangansulfid unter Schwefelammonium und nachherige in der oben angegebenen Weise erfolgte Reinigung dargestellt ist, als auch, wenn es durch Erhitzen von rosa Mangansulfid gewonnen wurde. Diese Umwandlung, welche bei  $300-320^{\circ}$  schon erfolgt, ist also keineswegs auf eine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Mangansulfids zurückzuführen, und auch nicht auf einen Uebergang eines amorphen Stoffes in einen krystallisirten, da beide Modificationen sich als krystallisirt erwiesen haben, wie es ja für die grüne schon lange festgestellt ist. In wie weit bei dieser Umwandlung eine Aenderung des specifischen Gewichtes statt hat, liess sich noch nicht mit Sicherheit ermitteln.

Foerster.

**Annähernde Bestimmung des Aequivalentes seltener Erden durch Titration**, von G. Krüss und A. Loose (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 161—165). Um sich ein ungefähres Urtheil darüber zu verschaffen, ob in einer Reihe von Erdfractionen das Aequivalentgewicht zu- oder abnimmt bezw. constant bleibt, kann man so verfahren, dass man zu der nicht zu stark sauren Erdlösung einen möglichst geringen Ueberschuss von zehntelnormaler Oxalsäurelösung setzt und nach dem Abfiltriren der ausgefällten Oxalate im Filtrat den Ueberschuss an Oxalsäure mit Permanganat zurücktitrirt. Ein nennenswerther Fehler durch die mögliche Löslichkeit der Erdoxalate ist hierbei nicht zu befürchten. Geht man bei der Berechnung der Aequivalentgewichte von der bisherigen allgemeinen Annahme aus, dass die ausgefällten Erdoxalate neutrale Salze sind, so gelangt man zu Zahlen, welche von den gewichtsanalytisch ermittelten nicht unerheblich abweichen. Es hat sich gezeigt, dass obige Annahme nicht genau ist, und dass die gefällten Erdoxalate schwach basisch sind. Dieselben enthalten nämlich auf 17 Basisäquivalente 16 Säureäquivalente, wenn man von den noch stärker basischen Ytterbin- und Yttriumoxalaten absieht. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache giebt obige Methode im Allgemeinen annähernd genaue Zahlen.

Foerster.

**Ueber einige neue Alkaliborate**, von A. Reischle (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 166—177). Wird eine kohlenstofffreie, wässrige Lösung von Lithiumoxyd mit wechselnden Borsäuremengen versetzt und in vacuo eingedampft, so scheidet sich stets dasselbe Salz in dünnen, hexagonalen Platten von der Zusammensetzung  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$  ab. Da bei  $110^{\circ}$  nur  $16H_2O$  entweichen, und der Rest erst über  $160^{\circ}$  abgeschieden wird, so ist das Salz als  $(BO_3)_2Li_2H_4 + 14H_2O$  aufzufassen. Wird Lithiumoxyd in alkoholischer Lösung mit Borsäure



versetzt, so scheidet sich ein krystallinisches, Krystallalkohol enthaltendes Salz aus, welchem nach Entfernung des letzteren die Formel  $\text{LiBO}_2$  zukommt. Das Rubidiumborat,  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ist bereits bekannt; ein wasserfreies, krystallinisches Salz entsteht aus alkoholischer Lösung und hat, abgesehen von leicht auszutreibendem Krystallalkohol, die dem wasserfreien Borax entsprechende Zusammensetzung  $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; es wird festgestellt, dass auch Borax unter ähnlichen Bedingungen erhalten werden kann. Die Cäsiumborate sind in Wasser so leicht löslich, dass ihre Reindarstellung Schwierigkeit bereitet. Aus alkoholischer Lösung wurde das auch in Alkohol reichlich lösliche, feinkrystallinische Salz  $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$  erhalten. Dasselbe lässt sich nicht, wie die anderen beschriebenen Alkaliborate, in die vier von Le Chatelier (*diese Berichte* 25, Ref. 102) aufgestellten Klassen von Boraten einreihen.

Foerster.

**Ueber normale Sulfophosphate**, von E. Glatzel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 186—226). Auf trockenem Wege wurden nach den Gleichungen:  $3\text{R}^{\text{I}}\text{Cl} + \text{P}_2\text{S}_5 = \text{R}_3^{\text{I}}\text{PS}_4 + \text{PSCl}_3$  bezw.  $3\text{R}_2^{\text{I}}\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5 = 2\text{R}_3^{\text{I}}\text{PS}_4$  eine Anzahl von normalen Sulfophosphaten durch Erhitzen von Metallchloriden oder -sulfiden mit überschüssigem Phosphorpentasulfid dargestellt. Die Sulfophosphate von K, Na, Ca, Sr und Ba konnten freilich auf diese Weise nicht erhalten werden, doch gelang die Darstellung von Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismuth-, Kupro-, Silber-, Mercuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat. Dieselben sind krystallinisch und von schwarzer oder gelber Farbe, nur das Mangansalz ist grün, Zink- und Cadmiumsalz sind weiss und das Merkurisalz ist orangeroth. Die Flamme wird durch diese Salze fahl gefärbt. An der Luft verbrennen sie mit Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Hinterlassung verschiedenartiger Rückstände. Beim Erhitzen unter Luftabschluss lassen sich das Mercuri- und Arsensulfophosphat unzersetzt destilliren, das Blei-, Stanno-, Thallo-, Wismuth-, Silber- und Antimonsulfophosphat leicht umschmelzen, während die Sulfophosphate von Mn, Zn, Fe, Ni, Cd und Cu sich mehr oder weniger leicht in Metallsulfide und Phosphorpentasulfid zersetzen. Das aus dem Nickelsalz dabei entstehende Schwefelnickel bildet metallglänzende, messinggelbe Kryställchen. Die Sulfophosphate sind in verdünnten Säuren nicht löslich und lassen sich dadurch von beigemengten Sulfiden trennen. Von starken Säuren, besonders leicht von einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, werden sie zersetzt und durch Kalilauge und Ammoniak zum grössten Theil nicht verändert. Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid, bezw. Stannisulfid, Cuprichlorid oder -sulfid und Merкуроchlorid entstehen statt der entsprechenden Sulfophosphate Schwefelkies (*diese Berichte* 23, 37), Stanno-, Cupro- und Merkurisulfophosphat. Foerster

**Einige Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen**, von O. T. Christensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 227 bis 233). Der Verf. hat in Erkenntniss der neuerdings von Werner (*diese Berichte* 26, Ref. 351) ausführlich untersuchten Analogie der Metallammoniakverbindungen mit wasserhaltigen Salzen und mit Doppelsalzen Versuche darüber angestellt, ob das flüssige Ammoniak Reactionen, ähnlich solchen, wie sie durch Wasser unter Umständen bewirkt werden, veranlassen könne. Er fand, dass das sonst so stabile violette Chromchlorid durch flüssiges Ammoniak bei einer dem Siedepunkte des letzteren naheliegenden Temperatur sich sehr lebhaft verändert, indem es in eine rothe Masse übergeht. Dieselbe besteht neben geringen Mengen von Luteochromchlorid im Wesentlichen aus Purpureochromchlorid. Die Reaction ist an ziemlich enge Temperaturgrenzen gebunden und hört sowohl bei  $-70^{\circ}$  bis  $77^{\circ}$  wie bei  $0^{\circ}$  auf. Lässt man flüssiges Ammoniak auf Kaliumchromchlorid,  $3 \text{ KCl}, \text{CrCl}_3$ , einwirken, so wird Chlorkalium abgeschieden, und an seine Stelle tritt Ammoniak unter Bildung von Chromammoniakverbindungen. Auch Eisenchlorid reagirt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether mit flüssigem Ammoniak unter sofortiger Bildung einer orangefarbenen Ammoniakverbindung, deren Reindarstellung aber bisher nicht gelang, da sie bei steigender Temperatur stetig Ammoniak entwickelt. Alle diese Versuche zeigen die grosse Analogie der oben genannten Arten von Verbindungen auf das Deutlichste:

Foerster.

**Ueber die Einwirkung der Haloïdsäuren in Gasform auf Molybdänsäure**, von E. F. Smith und V. Oberholtzer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 236—246). Die von Debray aufgefundene, durch Ueberleiten von Salzsäuregas über erhitzte Molybdänsäure bei  $150-200^{\circ}$  entstehende, sehr flüchtige Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{ HCl}$  oder  $\text{MoO}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2$  eignet sich, wie Péchard gezeigt hat (*diese Berichte* 25, Ref. 216), sehr gut zur Trennung der Molybdänsäure von der Wolframsäure. Dies wird von den Verf. bestätigt, welche auch sehr kleine Verunreinigungen an Molybdänsäure in Wolframverbindungen nach dieser Methode auffinden konnten (vergl. H. Traube, *diese Berichte* 25, Ref. 47). Leitet man Bromwasserstoffgas über erhitzte Molybdänsäure, so entstehen rothe, dem Kaliumpermanganat ähnlich gefärbte, in Wasser unter Wärmeentwicklung farblos lösliche Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$  und eine gelbe, beim Erkalten in Nadeln erstarrende Flüssigkeit  $\text{MoO}_3 \cdot 3 \text{ HBr}$  oder  $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{Br}_3$ . Die letztere zerfliesst an der Luft, krystallisirt aber wieder im Vacuum über Schwefelsäure. Sie entsteht auch, wenn man über das Oxybromid  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  Bromwasserstoffgas leitet. Hierbei muss durch Nebenreactionen Wasser entstehen, welches dann im Sinne der Gleichung:  $\text{MoO}_2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HBr} = \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{ HBr}$

zur Entstehung des genannten Körpers führt. Auch die violettrothe Verbindung kann neben  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  erhalten werden, wenn man  $\text{MoO}_3$  unter Ausschluss von Luft im Bromstrom erhitzt. Jodwasserstoff reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung mit Molybdänsäure, doch zeigen die erhaltenen, nicht flüchtigen, blauen Producte je nach der Darstellungsweise wechselnde Zusammensetzung. Erhitzt man dieselben auf  $105^\circ$ — $120^\circ$  oder setzt man sie der Luft aus, so entweicht alles Jod, und es hinterbleibt ein blaues Product  $\text{Mo}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , aus welchem das Wasser erst bei Rothgluth unter Hinterlassung von braunem  $\text{Mo}_4\text{O}_{10}$  entweicht. Ein gleich zusammengesetztes Oxyd entsteht, wenn man 4 Th. Molybdänsäure mit 1 Th. Jodkalium erhitzt; das erhaltene Product ist stahlblau, metallglänzend und krystallinisch. Im Strome von Fluorwasserstoffgas geht Molybdänsäure bei  $300^\circ$ — $400^\circ$  vollständig in ein flüchtiges Product  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Fl}_4$  über, welches in eigenthümlich roth gefärbten, flachen Nadeln sublimirt. Daneben entsteht in geringer Menge ein farbloses, flüssiges Reactionsproduct, welches jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Foerster.

Zur Kenntniss der Palladiumsulfide, von P. Petrenko-Kritschenko (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 247—250). Palladiumsulfid wurde aus einer Palladiumoxydsalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei  $150^\circ$  im Kohlensäurestrom getrocknet. Bei der Analyse des so dargestellten Präparates wurden Zahlen erhalten, welche von den für die Formel  $\text{PdS}$  berechneten erheblich abweichen. Wird Kaliumpalladiumcyanür im Schwefelwasserstoffstrom auf  $150^\circ$  erhitzt, so findet Zersetzung statt; bei weiterem Erhitzen erfolgt bei etwa  $240^\circ$  eine neue Reaction. Zwei Palladiumsulfidpräparate, von denen das eine bei  $190^\circ$ , das andere bei  $290^\circ$  dargestellt war, zeigten verschiedene Zusammensetzung; das letztere erwies sich als reicher an Metall und zwar um so mehr, je langsamer die Erwärmung stattgefunden hatte. Verf. glaubt, dass unter den verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedenartig zusammengesetzte Gemische von  $\text{PdS}_2$  und  $\text{Pd}_2\text{S}$  entstehen.

Foerster.

Behelfe zum Schmelzen und zur richtigen Dichtebestimmung des Tellurs, von E. Püwoznik (*Sonderabdr. aus der Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen* 1892). Um Tellur im Laboratorium zu schmelzen, bringt man es unter allen Umständen zweckmässig in eine Wasserstoffatmosphäre, da auch das durch schweflige Säure gefällte Tellur stets noch tellurige Säure einschliesst, welche sein Zusammenschmelzen verhindert. Ein Theil des Tellurs setzt sich dabei an den über dem Regulus befindlichen Theilen der Glasröhre in Tropfen an, ein anderer, durch Dissociation von Tellurwasserstoff entstandener Antheil erscheint an einer ent-

ferneren Stelle des Rohrs in Gestalt sechsseitiger Säulen, welche einen Kantenwinkel von  $60^{\circ}$  besitzen. Die Dichte des geschmolzenen Tellurs wurde bei  $18.2^{\circ}$  zu 6.2459, also sehr nahe dem von Berzelius beobachteten Werthe 6.245 gefunden.

Foerster.

**Ueber Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden**, von E. Příklad (Monographien des Museums für Geschichte der Oesterr. Arbeit, Heft 2, 1893). In der vorliegenden interessanten Monographie werden zunächst die Tellur führenden Erze genannt, und dann werden im Wesentlichen die von A. Löwe und die später von v. Schrötter ausgearbeiteten Methoden zur Aufarbeitung der Tellurerze eingehend beschrieben, welche technisch allein Anwendung finden. Die Scheidung des Tellurs vom Selen geschieht am besten durch partielle Fällung mit schwefliger Säure, durch welche das Selen zuerst abgeschieden wird; dass Tellur bleibt um so vollständiger in der Lösung, je mehr Salzsäure dieselbe enthält. Auch wenn man Tellur bei dunkler Rothgluth im Wasserstoffstrom schmilzt (vergl. das vorhergehende Referat), entweicht darin vorhandenes Selen als Selenwasserstoff. Ausser im Oesterreichischen Generalprobiramte und im Wiener Polytechnicum wurden bis vor einiger Zeit auch in der Hütte zu Zalathna erhebliche Mengen Tellur aus den Erzen gewonnen und zumeist an Vertreter der Wissenschaft abgegeben. Gegenwärtig werden alle Tellurerze in der Königl. Ungarischen Central-Gold-, Silber- und Bleihütte in Schemnitz aufgearbeitet. Es werden drei Arten Rohrtellur mit 28, 40 bezw. 60 pCt. Tellur hergestellt, doch steht zu erwarten, dass ganz neuerdings auch bedeutend reinere Rohrtellursorten in den Handel kommen werden, da man seit Kurzem von der Fällung des Tellurs durch Zink zu derjenigen mittels schwefliger Säure übergegangen ist.

Foerster.

**Bemerkung über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Kohle**, von R. J. Friswell (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 9—10). Uebergießt man feingepulverte, bituminöse Kohle mit ihrem doppelten Gewicht 49-procentiger Salpetersäure, so findet eine heftige Reaction statt, und es wird, je nach der Art der angewandten Kohle die ganze Menge oder der grösste Theil derselben in eine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz verwandelt, welche durch Salzsäure wieder gefällt, nach dem Trocknen als glänzendschwarze Masse von muscheligem Bruch erscheint. Dieselbe ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in tiefbraunen Flocken aus. Beim Erhitzen bläht sich die Substanz auf und giebt einen Rückstand, dessen Volumen das des ursprünglichen Körpers übertrifft (vergl. über ein ähnliches Verhalten des Graphits: Luzi, *diese Berichte* 24, 4085). Der Körper ist stickstoffhaltig; bei der Destillation mit

Zinkstaub treten Cyan und Blausäure, sowie pyridinartig riechende Körper auf; er ist sehr wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Foerster.

**Eigenschaften alkoholischer und anderer Lösungen von Quecksilberchlorid und anderen Chloriden**, von S. Skinner (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 27). Die durch gelöstes Quecksilberchlorid hervorgebrachte Erhöhung des Siedepunktes von Alkohol wurde proportional der zugesetzten Menge des Salzes gefunden; bei den Chloriden von Lithium, Magnesium und Calcium zeigte sich, dass die Beziehung zwischen Siedepunktserhöhung und Salzmenge keine einfache, sondern eine solche höheren Grades war.

Foerster.

**Masrit, ein neues Egyptisches Mineral und das mögliche Vorkommen eines neuen Elementes in demselben**, von H. Droop Richmond und Hussein Off (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 87). Masrit ist ein Alaunmineral, welches 1 bis 4 pCt. Kobalt enthält, und aus welchem die Verf. eine kleine Menge eines Oxydes von bisher unbekanntem Eigenschaften isolirt haben. Das diesem Oxyd entsprechende Element, »Masrium«, giebt ein schwerlösliches Oxalat, ist sonst dem Beryllium in vieler Hinsicht ähnlich und ergab ein Atomgewicht  $R^{II}$  etwa = 228.

Foerster.

**Die Bildung von Trithionat durch die Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Sulfit und Thiosulfat**, von W. Spring (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 91—92). Werden zu einer durch Eis abgekühlten Lösung von 50.4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und 49.6 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  25.4 g Jod, also die Hälfte der zur vollständigen Oxydation nöthigen Menge, hinzugefügt, und die Lösung nach Zusatz von 95-procentigem Alkohol fortgesetzt sorgfältig gekühlt, so scheiden sich Krystalle aus, welche Natriumtrithionat enthalten, während das Hauptproduct der Reaction auch unter diesen für die Trithionatbildung besonders günstigen Bedingungen aus Natriumsulfat besteht. Verf. neigt zu der Ansicht, dass die Entstehung des Trithionats möglicherweise auf eine vorangehende Bildung von Tetrathionat zurückzuführen sei, welches sich alsdann nach der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  umsetzt. Die Behauptung von Colefax (*diese Berichte* 25, Ref. 369), dass bei der Einwirkung von Natriumsulfit und -thiosulfat kein Trithionat entstehe, ist daher nicht uneingeschränkt richtig.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit und Thiosulfat**, von A. Colefax (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1083—1087). Wenn Jod auf ein Gemenge gleicher Moleküle Sulfit und Thiosulfat einwirkt, so entsteht, sowohl bei Anwendung von Kalium- wie von Natriumsalzen, primär kein Trithionat, sondern dasselbe bildet sich secundär durch Einwirkung von Tetrathionat und Sulfit, ähnlich wie dies auch Spring (vergl. das vorher-

gehende Referat) für möglich hält. Die Reactionsproducte sind vielmehr Sulfat und Tetrathionat, und zwar erfolgt die Oxydation des Sulfits durch Jod zu Sulfat nur wenig rascher als diejenige von Thio-sulfat zu Tetrathionat.

Foerster.

**Die Bestimmung der Temperatur des Dampfes, welcher aus siedenden Salzlösungen aufsteigt**, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 92—94; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 495—508). Bei den Versuchen des Verf. wurde es sorgfältig vermieden, dass auf der Kugel des im Dampf befindlichen Thermometers oder auf den umgebenden Gefässwänden sich Theile des Dampfes condensirten. Da auch eine lebhaftere Erneuerung des entweichenden Dampfes nothwendig ist, um die Wärmestrahlung der Thermometerkugel möglichst belanglos zu machen, da aber andererseits ein starkes Sieden der Lösungen wegen der damit verbundenen Concentrationsänderungen nicht anging, so wurde ein gut regulirter Dampfstrom von aussen in die siedende Flüssigkeit eingeleitet; dabei kann die Temperatur der kochenden Lösung selbst beliebig lange sehr constant gehalten werden. Bei solcher Versuchsanordnung ergab sich, dass die Temperatur des Dampfes, welcher aus einer kochenden Lösung entweicht, dieselbe ist, wie diejenige der Lösung selbst. Dies Ergebniss stimmt, im Gegensatz zu denen anderer Forscher, deren Versuche nicht einwandfrei waren, mit der Ansicht überein, zu welcher Faraday und Magnus schon auf Grund von freilich auch nicht ganz zweifelfreien Beobachtungen gelangten.

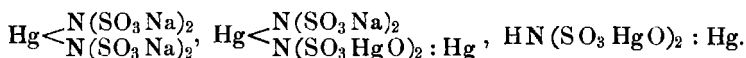
Foerster.

**Bemerkung über eine Beobachtung von Gerlach über den Siedepunkt von Glaubersalzlösungen**, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 94—96). Gerlach beobachtete bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Siedetemperaturen von Salzlösungen (*diese Berichte* 20, Ref. 673), dass eine Glaubersalzlösung, welche ein Magma von Krystallen des wasserfreien Salzes enthielt, bei 82°, unter Umständen auch schon bei 72° siedet, während der entweichende Dampf 100° heiss war. Diese Beobachtung, welche der Verf. bestätigen konnte, erklärt sich dadurch, dass an den Wänden des Gefässes die Lösung ins Sieden geräth, und der Dampf durch die Kanäle des Krystallmagmas schon entweicht, während der innere Theil der Lösung, welcher in Berührung mit der Thermometerkugel ist, in Folge des mangelhaften Austausches der Wärme durch Strömung noch erheblich kälter ist. Dass der Dampf nicht heisser als 100° gefunden wird (vergl. das vorhergehende Referat), folgt ohne Weiteres aus der von Gerlach gewählten Versuchsanordnung.

Foerster.

**Ueber Imidosulfonate**, von E. Divers und T. Haga (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 147—151; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 943—988). Bringt man krystallisirtes Natriumnitrit und Natriumcarbonat mit

wenig Wasser in eine Flasche und leitet unter Umschütteln, zuletzt unter Kühlung, durch das Magma einen raschen Strom von schwefliger Säure, welchen man verlangsamt, wenn die Lösung neutral, und den man unterbricht, wenn die Lösung eben deutlich sauer geworden ist, so geht zunächst eine Reaction im Sinne der Gleichung vor sich:  $2\text{NaNO}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{SO}_2 = 2\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 3\text{CO}_2$ . Das so entstandene nitrosulfosaure Natrium setzt sich aber alsbald in Dinatriumimidodisulfat und Natriumbisulfat um, und letzteres giebt mit dem Natriummetasulfid schweflige Säure und Natriumsulfat. Man vertreibt nun die schweflige Säure durch einen Luftstrom, macht schwach alkalisch, dampft bei gelinder Wärme ein und scheidet durch Krystallisation das schwerer lösliche Sulfat vom Dinatriumimidodisulfat. Das letztere,  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet grosse rhombische Prismen von schwach saurer Reaction, welche in vacuo langsam ihr Wasser verlieren. Wird die Lösung des Salzes mit Natronlauge versetzt oder mit Soda- oder Natriumacetatlösung eingedampft, so entsteht Trinatriumimidodisulfat,  $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , welches dünne, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen bildet, sehr stabil ist und in vacuo 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, während das letzte derselben erst in der Hitze entweicht. Aus der Lösung des Dinatriumimidodisulfats fällt Chlorkalium das schon bekannte schwerlösliche Kaliumsalz; mit Ammoniak entsteht ein Natriumammoniumdoppelsalz, und nur aus sehr concentrirter Lösung erhält man Triammoniumimidodisulfat, während durch Ammoniak bei Gegenwart von Natronsalzen ausschliesslich Trinatriumimidodisulfat sich bildet. Von den Ammoniumsalzen vereinigt sich trockenes Diammoniumimidodisulfat mit trockenem Ammoniak zu wasserfreiem Triammoniumsalz, Rose's Sulfatammon. Auf nassem Wege wurde auch ein mit Trikaliumimidodisulfat isomorphes Triammoniumsalz mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Durch Zusatz von Barytlösungen zu Alkaliimidodisulfaten entsteht Baryumimidodisulfat oder Doppelsalze mit jenen. Bleiessig fällt die basischen Salze  $(\text{HOPb})_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  und  $\text{HO}(\text{HOPb})_4\text{N}(\text{SO}_3)_3$ . Fügt man Silbernitrat zu der Lösung von Trinatriumimidodisulfat, so werden nach einander die in ihrem Aeusseren sehr verschiedenen Verbindungen  $\text{AgNa}_2\text{N}(\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{NaN}(\text{SO}_3)_2$  und  $\text{Ag}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  gefällt. Mit Quecksilberlösungen wurden folgende, gut definirte Doppelsalze erhalten:



Reine, nicht basische Mercuri- oder Merкуроimidodisulfate konnten nicht dargestellt werden. Die Imidodisulfate besitzen noch die Eigenschaft des Ammoniaks, dass in ihnen der dreierwerthige Stickstoff in fünfwerthigen überzugehen vermag. So ist z. B. das aus Diammoniumimidodisulfat und Natriumnitrat entstehende Doppelsalz ent-

sprechend der Formel  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NO}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{=} \\ \text{=} \\ \text{=} \\ \text{=} \\ \text{=} \\ \text{=} \end{array} \begin{array}{c} (\text{SO}_3 \text{NH}_4)_2 \\ \text{Na} \end{array}$  constituirt zu denken.

Beim Erhitzen schmilzt und siedet Diammoniumimidisulfonat fast unzersetzt gegen 357°, während das entsprechende Kali- oder Natronsalz viel höhere Hitzegrade vertragen, vorausgesetzt, dass die Feuchtigkeit der Luft sorgfältig ausgeschlossen wird. Ist letzteres nicht der Fall, so findet über 130° langsame Hydrolyse statt. Von den anderen untersuchten Imidisulfonaten zersetzen sich die Blei-, Silber- und Quecksilbersalze durch Hitze weit leichter als die Alkalisalze, das Baryumsalz explodirt.

Foerster.

**Eine Abänderung der Beckmann'schen Siedepunktsmethode zur Moleculargewichtsbestimmung gelöster Substanzen**, von J. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 151—153; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 989—1002). Die der Beckmann'schen Siedepunktsmethode anhaftenden experimentalen Schwierigkeiten, welche in der Inconstanz der Angaben eines in eine siedende Flüssigkeit tauchenden Thermometers bestehen, lassen sich dadurch überwinden, dass man einen gut regulirten Strom von dem Dampfe des Lösungsmittels durch die siedende Flüssigkeit hindurchleitet. Diese einfache Einrichtung führt eine sehr vollkommene Constanz des Siedepunktes (bis auf 0.001°) herbei und gewährt daneben den Vortheil, dass die Bestimmung des Siedepunktes einer Lösung erfolgt, kurz bevor man ihre Zusammensetzung bestimmt. Die nach diesem abgeänderten Siedepunktverfahren ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen haben zu sehr befriedigenden Resultaten geführt. Die Beobachtungen Beckmann's, dass der Unterschied der Farbe von Jodlösungen in Aether oder in Schwefelkohlenstoff einem Unterschiede im Molecularzustande des gelösten Jods nicht entspräche, und dass ferner die Moleculargröße des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels genau = S<sub>8</sub> ist, konnten auch vom Verf. nach seiner Arbeitsweise voll bestätigt werden.

Foerster.

**Bemerkung über die Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat**, von T. E. Thorpe und G. H. Perry (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 161; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 925—926). Wirkt Jod auf Kaliumchlorat, so findet der Hauptsache nach ein einfacher Austausch im Sinne der Gleichung  $2\text{KClO}_3 + \text{J}_2 = 2\text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$  statt; verfährt man beim Erhitzen der Mischung sorgfältig, so gelingt es, sämtliches vorhandene Jod in Kaliumjodat überzuführen.

Foerster.