

Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 13. November 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. VI. Mittheilung. Die sogen. »Phosphormolybdänsäuren« und ihre »Salze«, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 275 bis 297). Der Verf. hat auf dieselbe Weise, auf welche er über die Natur der Arsenmolybdänsäuren eine Vorstellung gewonnen hat (*diese Berichte* 26, Ref. 148) auch für die Phosphormolybdänsäuren zu Constitutionsformeln zu gelangen gesucht. Zu diesem Zwecke hat er zunächst die Einwirkung von Molybdänsäure auf Alkaliphosphate untersucht. Lässt man in kochender, wässriger Lösung auf 1 Mol. KH_2PO_4 weniger als 1 Mol. MoO_3 einwirken, so scheiden sich bei geeigneter Concentration amorphe weisse Substanzen aus, während überschüssige Phosphorsäure in Lösung bleibt. Aehnliches beobachtet man, wenn man 1 Mol. MoO_3 anwendet, doch scheidet sich hier schliesslich eine mikrokrySTALLISCHE Verbindung $\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$, ab, welcher die Constitution $(\text{OH})_2 \cdot \text{P} \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OK}$ zukommt, entsprechend der analogen Arsenverbindung. Die anderen Niederschläge sind als Gemenge dieser Verbindung mit Kaliummolybdat aufzufassen. Steigert man die auf 1 KH_2PO_4 zugesetzte Menge von MoO_3 , so färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich die bekanntlich unlösliche Verbindung $3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$ aus. Wendet man Dikaliumphosphat an und lässt auf 1 Mol. K_2HPO_4 1 Mol. MoO_3 einwirken, so entstehen die beiden bekannten, farblosen, schön krystallisirten Verbindungen $5\text{K}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 11$ (bezw. 20) H_2O und $3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von 2 Mol. MoO_3 bildet sich zunächst auch die erste dieser Verbindungen, darauf aber entstehen die beiden neuen Körper: $2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ (mikrokrySTALLINISCH) und $2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (büschelförmig angeordnete, seideglänzende Prismen). Letztere Verbindung, sowie die beiden oben erwähnten und schon früher bekannten Körper entstehen auch, wenn man $2\frac{1}{2}$ Mol. MoO_3 in die

siedende Lösung von 1 Mol. K_3PO_4 einträgt. Erhöht man den Zusatz von Molybdänsäure, so entstehen, ebenso als wenn man auf 1 Mol. K_2HPO_4 mehr als 2 Mol. MoO_3 anwendet, die gelbgefärbten, molybdänsäurereichen Verbindungen. Behandelt man die Verbindung $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ mit Salpetersäure, so geht sie zunächst in $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3$ und alsdann in $2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ über, ein Vorgang, welcher durch Hinzufügen von Basis wieder rückgängig gemacht werden kann; weiter aber als bis zu der letzteren Verbindung kann die Entziehung des Kalis nicht getrieben werden ohne tiefere Zersetzung des Moleküls. Daraus folgt, dass 2 Atome Kali im Molekül der Verbindung anders gebunden sein müssen, als die anderen. Daraufhin werden für die Constitution der genannten drei Verbindungen Constitutionsformeln aufgestellt, hinsichtlich derer auf das Original verwiesen wird. Die Einwirkung der Molybdänsäure auf Natriumphosphate erfolgt ganz so, wie diejenige auf Kaliphosphate. Die Verbindungen $Na_2O, P_2O_5, 2MoO_3$ und $2Na_2O, P_2O_5, 4MoO_3$ konnten freilich aus den Lösungen nicht isolirt erhalten werden, doch wurden $3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 14H_2O$ und $K_2O, Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 6H_2O$ ganz so, wie die entsprechenden Kaliverbindungen erhalten. Fügt man überschüssige Molybdänsäure zu kochenden Natriumphosphatlösungen, so färben auch diese sich gelb unter Bildung sehr molybdänsäurereicher Verbindungen. Sättigt man Na_2HPO_4 -Lösung mit MoO_3 , so werden auf 1 Mol. Na_2HPO_4 6 Mol. MoO_3 aufgenommen, und aus der Lösung krystallisirt $3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3, 26H_2O$ in gelben Rhomboëdern aus. Eine Lösung von 1 Mol. NaH_2PO_4 vermag noch mehr Molybdänsäure, nämlich 10 Mol. MoO_3 aufzunehmen; es krystallisiren dann die Verbindungen $5Na_2O, P_2O_5, 48MoO_3, 100$ (bezw. 111) H_2O rhomboëdrisch und $3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3, 25H_2O$ prismatisch aus. Daneben aber müssen auch angesichts des Verhältnisses von $Na_2O:P_2O_5$ in NaH_2PO_4 die freien Phosphormolybdänsäuren entstehen, und diese scheiden sich in der That in isomorpher Mischung mit obigen Salzen zusammen aus, ähnlich wie Borwolframsäure mit ihrem Natriumsalz zusammenkrystallisirt. Nach den ganzen Ergebnissen der vorstehenden Arbeit scheinen Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den Reihen mit $5MoO_3$ und $18MoO_3$ liegen, nicht zu existiren, während bei den Arsenmolybdaten auch die Verbindung $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3, 5H_2O$ erhalten werden konnte. Foerster.

Notiz über das Natriumplatincyänür, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 298—299). Natriumplatincyänür, $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$, aus dem schwerlöslichen Kupferplatincyänür durch Zersetzung mit reiner Natronlauge dargestellt, bildet nach 1- bis 2maligem Umkrystallisiren glänzende, farblose, luftbeständige Nadeln und Säulen, welche bei $120-125^{\circ}$ wasserfrei wer-

den. Vom Kaliumplatincyanür unterscheidet sich das Natriumsalz durch das gänzliche Fehlen einer Fluorescenz seiner Oberfläche und dadurch, dass es durch Chlor keine Veränderung erleidet unter den Bedingungen, unter welchen das Kaliumsalz leicht in die Verbindung $3(2 \text{ K Cy} \cdot \text{Pt Cy}_2 + 3 \text{ H}_2 \text{ O}) \cdot \text{Cl} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ übergeht. Foerster.

Ueber ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 300 bis 302). In der Nähe von Batum wurde in einem an Magneteisen reichen Schlich in kleiner Menge Gold gefunden, welches 8—9 pCt. Palladium bei fast vollkommener Abwesenheit irgend eines anderen Platinmetalles enthielt. Bei dieser Gelegenheit weist der Verf. auf die schon wiederholt beobachtete Thatsache hin, dass Palladium, welches ja im reinen Zustande bei wiederholtem Eindampfen mit Königswasser vollkommen in Pd Cl_2 übergeht, bei Gegenwart von anderen Metallen, wie Gold und Platin, ganz oder zum grössten Theil, auch bei mehrfachem Eindampfen mit Königswasser, als Pd Cl_4 in der Lösung vorhanden bleibt. Foerster.

Bemerkung über den rothen Phosphor, von W. Muthmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 303—304). Rother Phosphor ist, wie Retgers (*diese Berichte* 26, Ref. 473) fand, krystallinisch. Er ist dies jedoch nicht unter allen Umständen, und es giebt auch einen amorphen rothen Phosphor, welcher sich von dem krystallinischen durch seine schön orangerothe Farbe unterscheidet. Man erhält beide Arten rothen Phosphors neben einander, wenn man in einer Kohlen-säureatmosphäre gewöhnlichen Phosphor in einer aufrecht stehenden Glasröhre 24 Stunden auf 230° erhitzt. Alsdann setzt sich am oberen Theile der Röhre die amorphe Modification als Sublimat an, während die unten verbleibenden (unreineren) Theile aus krystallinischem, rothem Phosphor bestehen. An diese Thatsachen erinnert der Verf. nur, da sie bereits vor längerer Zeit durch ein eingehenderes Studium von Troost und Hautefeuille (*Compt. rend.* 78, 748) klargelegt sind. Foerster.

Ueber quecksilberhaltige Goldkrystalle, von Th. Wilm (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 325—334). Löst man fein vertheiltes, durch Eisenvitriol gefälltes Gold in stark verdünntem Natriumamalgam auf, so entstehen, wenn man alsdann das überschüssige Amalgam durch Salpetersäure vollständig beseitigt, quecksilberhaltige Goldkrystalle, welche oft mehrere Millimeter lange Nadeln und Prismen bilden. Dieselben enthielten wechselnde Mengen an Quecksilber, 9.67 bis 11.45 pCt. Hg, während in einem mit halbfestem Natriumamalgam hergestellten Präparate nur 5.45 pCt. Hg vorhanden waren; beim Glühen entweicht aus den Krystallen alles Quecksilber. Wenn man die Auflösung von Gold in Natriumamalgam mit Wasser in Berührung lässt,

so nimmt das Wasser, während sich das Natrium darin auflöst, eine tiefviolette Farbe an, ohne jedoch sich irgendwie zu trüben. Beim Erwärmen oder auf Salzsäurezusatz scheidet diese Lösung, indem sie sich entfärbt, ein sehr feines, schwarzes Pulver ab, welches allem Anschein nach aus reinem Golde besteht und nach dem Glühen auch ganz das Aussehen desselben besitzt. Diese schwarze Goldmodifikation lässt sich nicht mehr amalgamiren.

Foerster.

Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. I. Mittheilung, von A. Rosenheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 352—373). Es ist bekannt, dass vielfach organische und anorganische Säuren in der Lösung sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften gegenseitig beeinflussen; doch sind dergleichen Aenderungen in den Eigenschaften einer Säure durch diejenige einer anderen bisher lediglich vom physikalischen Standpunkte aus untersucht worden. Verf. hat es unternommen, der chemischen Seite der Frage näher zu treten, indem er die Verbindungen zu isoliren sucht, deren Entstehung offenbar die Aenderungen in den Eigenschaften der Componenten bedingt. Zunächst wurde das Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure studirt. Wolframsäure wird durch eine wässrige Oxalsäurelösung reichlich aufgenommen, doch bleibt dabei die Oxalsäure stets im grossen Ueberschuss, und eine Verbindung beider entsteht nicht. In einer heissen Lösung von Kaliumoxalat löst sich Wolframsäure auf, und aus der von anfangs ausfallendem Wolframsäurehydrat befreiten Lösung krystallisiren weisse Täfelchen des Salzes $K_2O, WO_3, C_2O_3 + H_2O$. Da dasselbe zwar sauer reagirt, aber Vanadinsäure nicht reducirt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 803), wodurch andernfalls angezeigt wäre, dass die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen nicht beide durch Metalle oder Radicale ersetzt wären, so ist das Salz neutral und als nach der Formel $KOOC.COO.WO_2.OK + H_2O$ constituirt anzusehen. Es entsteht, indem zunächst saures Kaliumoxalat und Kaliumwolframat in Lösung sich bilden, um alsbald unter Wasseraustritt sich zu vereinigen, also durch »Condensation« (vergl. C. Friedheim, *diese Berichte* 26, Ref. 148). Das entsprechende Natronsalz (+ 3 H_2O) und Ammoniumsalz wurden ebenfalls erhalten; sie unterscheiden sich vom Kaliumsalz durch ihre erheblich grössere Löslichkeit. Auch auf saure Oxalate wirkt Wolframsäure ein, indem sie ihnen Basis entzieht und Biwolframat bildet, welches sich jedoch mit dem Oxalat nicht condensirt, sondern in Mischung mit diesem auskrystallisirt. Entsprechend ihrer geringeren Stärke vereinigt sich Molybdänsäure leicht mit freier Oxalsäure zu der von Péchar d dargestellten Verbindung $C_2H_2O_4, MoO_3 + 2H_2O$; dieselbe reducirt Vanadinsäure nicht, es kommt ihr also die Con-

stitution $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Mo O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ zu. Sättigt man die heisse, wässrige

Lösung von Ammoniumoxalat mit Molybdänsäure, so scheiden sich beim Erkalten schwer lösliche Krystallkrusten von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2 \text{O}, 2 \text{Mo O}_3, \text{C}_2 \text{O}_3$ neben leichter löslichen Nadeln der Verbindung $(\text{NH}_4)_2 \text{O}, \text{Mo O}_3, \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ ab. Nach ähnlichen Ueberlegungen, wie es die obigen waren, ist die Constitution des

letzteren Körpers: $\begin{matrix} \text{COO} \cdot \text{Mo O}_2 \cdot \text{O N H}_4 \\ \text{COO N H}_4 \end{matrix} + \text{H}_2 \text{O}$ und die des er-

steren: $\begin{matrix} \text{COO} \cdot \text{Mo O}_2 \cdot \text{O N H}_4 \\ \text{COO} \cdot \text{Mo O}_2 \cdot \text{O N H}_4 \end{matrix}$. Sättigt man Kaliumoxalatlösung mit

Molybdänsäure, so erhält man grosse Mengen Kaliumtrimolybdat und nur eine geringe Ausbeute an der in glänzenden Prismen krystallisirenden Verbindung $\text{K}_2 \text{O}, \text{Mo O}_3, \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$. Dieselbe lässt sich jedoch ebenso wie der Körper $\text{K}_2 \text{O}, 2 \text{Mo O}_3, \text{C}_2 \text{O}_3$ leicht durch Vereinigung von Oxalsäure mit den Lösungen der geeigneten Molybdate synthetisch gewinnen. Von entsprechenden Natriumverbindungen wurde nur das Salz $\text{Na}_2 \text{O}, (\text{NH}_4)_2 \text{O}, 2 \text{Mo O}_2, 2 \text{C}_2 \text{O}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ aus 1 Mol. saurem Ammoniumoxalat und 1 Mol. einer Schmelze von Natriumdimolybdat in grossen Prismen gewonnen. Auch die sauren Oxalate geben mit Molybdänsäure wohlcharakterisirte Verbindungen; so wurden die Salze $(\text{NH}_4)_2 \text{O}, 2 \text{Mo O}_3, 2 \text{C}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ und $\text{K}_2 \text{O}, 2 \text{Mo O}_3, 2 \text{C}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ in prismatischen Krystallen erhalten. Da sie Vanadinsäure nicht reduciren, kommt ihnen die Constitution $\text{ROOC} \cdot \text{COO} \cdot \text{Mo O}_2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ zu. Während Vanadinsäure durch Oxalsäure oder saure Oxalate sofort reducirt wird, löst sie sich, als Hydrat oder nach vorsichtiger Röstung als Anhydrid angewandt, in den Lösungen neutraler Oxalate mit tiefgelber Farbe. Aus diesen krystallisiren neben sauren Vanadaten, gelbe lange Prismen der Oxalovanadate, von denen die Salze $3 (\text{NH}_4)_2 \text{O}, \text{V}_2 \text{O}_5, 4 \text{C}_2 \text{O}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$, $3 \text{K}_2 \text{O}, \text{V}_2 \text{O}_5, 4 \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ und $3 \text{Na}_2 \text{O}, \text{V}_2 \text{O}_5, 4 \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ dargestellt wurden. Dieselben werden als Condensationsproducte von der Constitution $(\text{RO})_2 \text{V}_2 \text{O}_2 \cdot (\text{OOC} \cdot \text{COOR})_4 + x \text{H}_2 \text{O}$ aufgefasst. In allen vorbeschriebenen Verbindungen spielt die anorganische Säure ganz oder nach theilweiser Sättigung mit Alkali die Rolle einer Basis. Daher geben mit den besprochenen anorganischen Säuren nur starke organische Säuren ähnliche Reactionen wie Oxalsäure; in dieser Richtung treten besonders die α -Oxysäuren hervor. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid, von E. F. Smith und V. Lenher (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 374—380). Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2 , reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig mit trockenem Ammoniakgas. Es entsteht, indem Salmiak- und Wasserdämpfe entweichen, ein schwarzes

Product, welches metallisches Molybdän enthält; zur Entfernung des Salmiaks bedarf es dabei beträchtlicher Erwärmung. Steigert man dieselbe bis zur Rothgluth, so ändert sich damit der Charakter des Reactionsproductes nicht wesentlich. Dasselbe enthielt ausser Wolfram stets Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, doch war die Zusammensetzung der erhaltenen Präparate keineswegs die des erwarteten Molybdänylamids.

Foerster

Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid, von E. F. Smith und Owen L. Shinn (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 381 bis 383). Wolframylchlorid, WO_2Cl_2 , wird zum Unterschiede von Molybdänylchlorid (vergl. das vorhergehende Referat) durch trocknes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, sondern erst beim Erwärmen. Das dabei entstehende Reactionsproduct hat die gleiche Natur, wie die aus Molybdänylchlorid erhaltenen Präparate; es ist von schwarzer Farbe und enthält metallisches Wolfram.

Foerster.

Die Sublimationsproducte des Arsens, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 403—439). Nach eingehender kritischer Besprechung der bisherigen Angaben über die verschiedenen Modificationen des Arsens kommt der Verf. zu dem Schluss, dass wir eine sichere Kenntniss über das silberweisse, hexagonale Arsen, nicht aber über ein amorphes Arsen besitzen; das bisher vielfach für amorph gehaltene Arsen, welches bei dessen Sublimation am weitesten ab von der Erhitzungsstelle als schwarzer Spiegel sich ansetzt, ist nach den Beobachtungen des Verf. krystallinisch, vielleicht regulär. Dasselbe ist selbst in feinsten Vertheilung rein schwarz und undurchsichtig und unterscheidet sich dadurch von derjenigen Modification des Arsens, welche sich bei Zersetzung von Arsenwasserstoff im Marsh'schen Apparat als Arsen Spiegel absetzt, und welche die Arsenflecken bildet. Diese Niederschläge sind in dünnen Schichten braun und durchsichtig und sind ferner dadurch vor dem schwarzen Arsen ausgezeichnet, dass sie in Jodmethylen, Xylol und concentrirter Kalilauge in der Hitze löslich sind, während dieses darin unlöslich ist; ausserdem erfolgt die Reduction von Silberlösungen erheblich langsamer durch das schwarze Arsen als durch die Substanz der Arsenflecken. Hinsichtlich der Natur der letzteren ist der Verf. zu der Ansicht gelangt, dass sie gar kein reines Arsen sind, sondern fester Arsenwasserstoff, AsH , welcher sich alsdann aus dem gasförmigen Arsenwasserstoff nach der Gleichung $AsH_3 = AsH + H_2$ bilden würde. Dieser Anschauung gegenüber muss jedoch bemerkt werden, dass sie wohl im Widerspruch steht zu der Thatsache, welche van't Hoff auch bei 310° messend verfolgt hat, dass nämlich beim Zerfall von Arsenwasserstoff eine Druckvermehrung eintritt, wie sie die Zersetzungsgleichung $AsH_3 = As + H_3$ verlangt (vergl. Nernst, *Theoretische Chemie*, S. 446).

Was die Existenz weiterer Modificationen des Arsens anbelangt, so konnte Verf. das gelbe Arsen von Bettendorff nicht erhalten; sicher bekannt sind nach ihm nur die beiden eingangs erwähnten krystallinischen Modificationen des Arsens, zu welchen vielleicht noch eine dritte, wahrscheinlich monokline Modification hinzukommt, in welcher sich das Arsen als Arsenolamprit gelegentlich in der Natur vorfindet.

Foerster.

Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 462—464). Der Verf. hat seine vor Kurzem ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Kobalts (*diese Berichte* 26, Ref. 477) dadurch controlirt, dass er das elektrolytisch abgeschiedene Kobalt sich mit ganz neutralem, schwefelsaurem Silber umsetzen liess und das abgeschiedene Silber wog. Dasselbe erwies sich bis auf Spuren frei von Kobalt, so dass diese Bestimmung durchaus einwandfrei ist; sie hat das früher erhaltene Resultat vollkommen bestätigt.

Foerster.

Zur Geschichte der complexen Säuren werden von F. Kehrmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 465—466) einige polemische Bemerkungen gegen Friedheim gemacht.

Foerster.

Ueber die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege, von C. Häussermann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 392—394). Der Verf. bespricht die in jüngster Zeit in Bezug auf die technische Ausführung der Elektrolyse von Kochsalz gemachten Vorschläge und stützt sich dabei besonders auf eine Arbeit von Cross und Bevan (*diese Berichte* 26, Ref. 570; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, 963). Als Material für haltbare Zellwandungen wird, wie er glaubt, die neuerdings von Pukall (*diese Berichte* 26, 1159) beschriebene hart gebrannte Thonmasse von hervorragender Wichtigkeit werden. Aus Allem geht hervor, dass das Problem der elektrolytischen Gewinnung von Natronhydrat und Chlor aus Kochsalz im Grossen und Ganzen als gelöst bezeichnet werden kann; zuerst ist dasselbe in grossem Maassstab von der chemischen Fabrik Griesheim angewandt worden.

Foerster.

Die Siedepunkte von Salzlösungen, von H. D. Richmond (*Analyst* 18 (1893), 142). Der Verf. hat die Siedepunkte einer Anzahl von Kochsalzlösungen bestimmt, deren Concentration von 7.6 pCt. NaCl bis zur Sättigung anstieg. Mit grossem Befremden liest man, dass der Verf. glaubt, eine directe Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem molecularen Gehalt der untersuchten Lösungen entdeckt zu haben und verspricht, falls es seine Zeit erlaubt, auch bei anderen Salzlösungen auf eine etwa vorhandene ähnliche Gesetzmässigkeit fahnden zu wollen.

Foerster.

Ueber die Eigenschaften von Wasserstoffsperoxydlösungen, von H. P. Talbot und H. R. Moody (*Technology Quarterly*, Vol. V

(1892), 123—135). Die Wasserstoffsperoxydlösung des Handels, welche Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Baryum, Calcium, Aluminium und Magnesium in oft nicht unbeträchtlicher Menge enthalten kann, reinigt man vortheilhaft dadurch, dass man sie zunächst mit 10procent. Alkohol und alsdann mit Baryumhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Man filtrirt rasch, fällt das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure und filtrirt aufs Neue; nunmehr sind nur noch sehr wenige feuerbeständige Verunreinigungen im Wasserstoffsperoxyd vorhanden. Zweckmässig concentrirt man diese Lösung durch Destillation unter einem auf 30 bis 40 mm verminderten Druck; man gelangt so, wie auch schon Hanriot gefunden hat, zu ziemlich concentrirten Lösungen, welche auch, wenn sie einen Zusatz mehrerer Procente Säure enthalten, ziemlich haltbar sind. So verlor eine Lösung, welche das 180fache ihres Volumens an disponiblen Sauerstoff enthielt, bei 0° und bei Gegenwart von 3.7 pCt. H_2SO_4 in 37 Tagen 25.6 pCt. ihres Wasserstoffsperoxyds. Dasselbe geht bei der Destillation auch zum kleinen Theil in das Destillat mit über, hierin hat man, falls in der ursprünglichen Lösung kein Kieselfluorwasserstoff war, eine Methode, um zu einer sehr reinen, freilich stark verdünnten Wasserstoffsperoxydlösung zu gelangen.

Foerster

Zur Theorie der Lösungen, von B. Pawlewski (*Anz. der Akad. d. Wissensch. in Krakau* 1893, 180—182). Aus der Theorie der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen lässt sich ableiten, dass zwei Körper, welche chemisch auf einander nicht wirken, ein Gemisch geben, welches niedriger schmilzt als jeder der Bestandtheile. Wenn der Schmelzpunkt eines solchen Gemisches unter der gewöhnlichen Temperatur liegt, so werden, wenn die beiden Theile des Gemisches vorher bei dieser Temperatur fest waren, sie bei ihrer Berührung sich verflüssigen. Solche Gemische sind Campher (Menthol oder Benzophenon) und Chloralhydrat, Campher (Menthol oder Benzophenon) und Chloressigsäure, Menthol und Borneol, Borneol (Benzophenon) und Thymol, Benzophenon und *p*-Toluidin, Borneol und Chloressigsäure, Diphenylmethan und Naphtalin.

Foerster.

Ueber eine lösliche, colloïdale Modification des Baryumsulfats, von G. Buchner (*Chem.-Ztg.* 17, 878). Als Verf. eine 40procent. Baryumacetatlösung und eine 60procent. Aluminiumsulfatlösung in solcher Menge zusammenbrachte, dass zwischen ihnen eine glatte Umsetzung eintreten konnte, erhielt er den Niederschlag von Baryumsulfat nicht, sondern es entstand eine kleisterartige, durchsichtige Flüssigkeit, welche erst auf Wasserzusatz Baryumsulfat abschied. Brachte man die ursprüngliche, dickliche Flüssigkeit auf ein Filter, so konnte im Filtrat durch Wasserzusatz schwefelsaurer Baryt gefällt werden; der Rückstand auf dem Filter wurde nach einigem

Stehen milchweiss. Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass in der anfänglichen Flüssigkeit eine colloïdale Modification von Baryumsulfat vorgelegen hat.

Foerster.

Zur Fabrication von Sauerstoff aus Calciumplumbat, von G. Kassner (*Chem.-Ztg.* 17, 1242). Die Darstellung von Sauerstoff aus bleisauerm Kalk (*diese Berichte* 23, Ref. 192) kann entweder dadurch geschehen, dass man die Verbindung durch starke Hitze zersetzt, oder dadurch, dass man den bleisaueren Kalk bei Gegenwart von wenig Feuchtigkeit unter 100° zunächst mit Kohlensäure sättigt und alsdann aus dem dadurch entstehenden Gemisch von Bleisuperoxyd und kohlensaurem Kalk bei Rothgluth im Strom von Wasserdampf Sauerstoff in Freiheit setzt. Hierzu ist keine so hohe Hitze erforderlich, wie im ersten Fall, und man kann bei mässiger Steigerung der Temperatur noch Kohlensäure als Nebenproduct gewinnen. In beiden Fällen dienen die aus Bleioxyd und Kalk bestehenden Rückstände zur Regeneration des bleisaueren Kalks, welche durch Einblasen von Luft leicht bewerkstelligt wird.

Foerster.

Ueber einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 335—340; *Amer. Journ. of Science* 46, 180—186). Unabhängig von anderen, denselben Gegenstand gleichzeitig bearbeitenden Forschern (Classen und Zahorsky, *diese Berichte* 26, Ref. 478; Friedrich, *ebenda* 26, 1434) ist der Verf. dazu gelangt, einige Doppelsalze des Bleitetrachlorids darzustellen, ohne jedoch dieses selbst zu gewinnen. Es werden die Salze $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, K_2PbCl_6 , Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6 beschrieben; dieselben krystallisiren wasserfrei in gelben Octaëdern, gehören also nach Zusammensetzung und Eigenschaften in die Reihe des Kaliumplatinchlorids und der Doppelfluoride vom Typus $\text{R}_2\text{R}'\text{Fl}_6$. Zu ihrer Darstellung wurde sehr einfach verfahren, indem Chlor in eine wässrige oder salzsaure Lösung von Bleichlorid und dem betreffenden Alkalichlorid eingeleitet wurde, wobei es nur für die Gewinnung des Ammonium- und des Kaliumsalzes nöthig war, bei 0° zu arbeiten. Die Abscheidung der Salze aus ihrer Lösung erfolgte auf Grund der Thatsache, dass durch Anwesenheit von überschüssigem Alkalichlorid oder Salzsäure oder Bleichlorid in der Lösung ihre Löslichkeit (das Kaliumsalz macht eine Ausnahme) stark vermindert wird; das Cäsiumsalz ist unter diesen Umständen fast unlöslich. Durch Wasser, wie durch überschüssige, kochende Salzsäure werden alle vier genannten Salze zersetzt, das Cäsiumsalz am schwersten. An der Luft sind sie durchaus beständig, beim Erhitzen auf weit über 100° verlieren sie Chlor und werden weiss.

Foerster.

Ueber einige eigenthümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 346

bis 351; *Amer. Journ. of Science* 46, 190—195). Lässt man eine Lösung von wechselnden Mengen von Jodblei und Jod in überschüssiger gesättigter Jodkaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so erscheinen neben Jodkaliumkrystallen glänzende, schwarze, tetragonale Prismen eines luftbeständigen, aber durch Wasser oder Alkohol leicht zersetzlichen Salzes, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $K_3Pb_2J_8 \cdot 4H_2O$ entspricht; es konnte noch nicht frei von beigemeugtem Jodkalium erhalten werden. In grösserer Reinheit gelingt es, das entsprechende Bromid $K_3Pb_2Br_8 \cdot 4H_2O$ darzustellen, welches nicht mehr luftbeständig ist und nur in einer Atmosphäre von Bromdampf haltbar ist; dasselbe bildet braune Prismen und ist mit dem Jodid isomorph. Beide Salze krystallisiren zusammen und bilden auffallender Weise gelegentlich hellrothe Mischkrystalle. Da in diesen stets bei wechselndem Verhältniss von Bromid und Jodid die Atomzahlen von K:Pb:(BrJ) sich wie 3:2:8 verhalten, so ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass Bromid und Jodid entsprechende Zusammensetzung haben. Beide Salze haben unter den bisher bekannten Doppelhalogeniden kein Analogon.

Foerster.

Beiträge zur Charakterisirung des Portlandcementes, von R. und W. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 433—445). In der vorliegenden Arbeit, deren Einzelheiten eine Wiedergabe in kurzem Auszuge nicht gestatten, werden an der Hand zahlreicher Bestimmungen an richtig hergestellten Cementen diejenigen Grenzwerte des specifischen Gewichts im geblühten und ungeblühten Zustande, des Glühverlustes, der Alkaliabgabe an Wasser, der reducirenden Wirkung auf Permanganat und des Magnesiagehaltes festgestellt, welche von einem als normal zu bezeichnenden Portlandcement nicht überschritten werden dürfen.

Foerster.

Zur Kenntniss des Färbvorganges, von G. Spohn (*Dinglers Polyt. Journ.* 287, 210—212.) Die Theorie der Färberei beschreibt die Aufnahme des Farbstoffes von der Faser entweder als einen mechanischen Vorgang, als Ablagerung des Farbstoffes in oder auf der Faser ohne chemische Veränderung der beiden (auch Witts Lösungstheorie bedeutet nichts anderes), oder als chemische Verbindung der Fasersubstanz mit der färbenden. Verf. hat einige Fälle der Baumwollfärberei untersucht. Erzeugt man Bleichromat auf der Faser, so zeigt das Mikroskop die Bleichromatkrystalle rein mechanisch auf der Faser befestigt; denn selbst die stärkste Vergrösserung lässt keine Veränderung der an der Faser liegenden Krystallflächen (etwa nach Art des Abschmelzungsprocesses oder in Bezug auf Farbe) beobachten. Grösse und Form der Krystalle war dieselbe, gleichgiltig, ob sie mit der Faser in Verbindung waren oder nicht. Auch Asbest lässt sich auf gleiche Weise färben, doch haften auf ihm

nur kleinere Krystalle, während die grossen zwischen den Fasern lose eingestreut erscheinen. Für die chemische Theorie werden vorzugsweise jene Fälle herangezogen, bei welchen die Färbung homogen erscheint, weil die einzelnen Farbstoffpartikelchen optisch nicht unterschieden werden können. Alizarin wird bekanntlich von ungebeizter Baumwolle nicht aufgenommen; mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird schön roth gefärbt, während gefälltes Alizarin gelbbraun ist. Trotzdem muss auch diese Färbung als rein mechanische betrachtet werden, weil reine Thonerde mit Alizarin dieselbe rothe Farbe annimmt, wie mit Thonerde gebeizte Baumwolle und weil mit Thonerde imprägnirter Asbest durch Alizarin ebenso roth gefärbt wird. Das Alizarin wirkt lediglich auf die in der Faser aufgespeicherte Beize und die Faser ist nur der Farbstoffträger, welcher mit dem durch die Einwirkung des Alizarins auf die Beize erzeugten, farbigen Niederschlage mechanisch verbunden ist. Es finden chemische Prozesse zwischen Beize und Farbstoff in der Faser statt, die Substanz der Faser jedoch theilhaftig sich an denselben nicht.

Schertel.

Einwirkung der Wärme auf das Zinkpermanganat, von T. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 105—109). Zinkpermanganat, im Vacuum neben Phosphorsäureanhydrid zur Krystallisation gebracht, bildet violetschwarze, lange Nadeln, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten, von welchen 5 Mol. bei 100° unter theilweiser Zersetzung des Salzes entweichen. Wenig über 100° beginnt das Salz Sauerstoff zu entwickeln, bei 130—140° ist diese Entbindung sehr lebhaft. Wird das Salz rasch erhitzt, so stösst es rothe Dämpfe von Mangantrioxyd aus. Um dieses aufzufangen wurde das Zinksalz mit geschmolzener und gepulverter Borsäure vermischt und in Portionen von 1—2 g in horizontalen Röhren erhitzt. Mit Hilfe einer Pumpe wurden die Dämpfe durch concentrirte, mit etwas Oleum versetzter Schwefelsäure gesaugt, welche die Wasserdämpfe, aber nur Spuren der Manganverbindung aufnimmt und zuletzt das Mangantrioxyd in mit Porcellanstückchen gefüllten Glasröhren aufgesammelt. Es bildet eine kermesrothe Masse, welche im zugeschmolzenen Rohre beliebig lange sich hält. In dem rothen Dampf scheint das Trioxyd nicht als Gas, sondern als feinsten Staub enthalten zu sein. Die mit ungenügenden Mengen ausgeführte Analyse ergab Uebereinstimmung mit dem von Franke beschriebenen Oxyde (*diese Berichte* 20, Ref. 537). Das von demselben beobachtete Mangantetroxyd konnte ebensowenig wie von Thorpe und Hambly (*diese Berichte* 21, Ref. 344) aufgefunden werden.

Schertel.

Ueber die Tetrachromate von Kalium und Ammonium, von G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 156). Verf. weist darauf hin, dass das von G. C. Schmidt (*diese Berichte* 25, 2917) beschriebene

tetrachromsaure Kalium von ihm bereits im Jahre 1881 (*diese Berichte* 14, 672) mit Angabe der Krystallform beschrieben worden sei.

Schertel.

Ueber das dem Atakamite entsprechende Kupferoxybromid, von J. Dupont und H. Jansen (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 193). Erhitzt man eine verdünnte, wässrige Lösung von Kupferbromid im geschlossenen Rohre auf 225°, so erhält man kleine Mengen grüner, ziemlich grosser Krystalle von Kupferoxybromid $\text{Cu}_4\text{Br}_2\text{O}_4\text{H}_6$. Dieselben bilden rhombische Tafeln vom spec. Gew. 4.39. Aus Kupferchloridlösungen erhält man auf gleiche Weise Atakamitkryställchen. Das Oxybromid verliert bis 200° zwei Drittel seines Wassergehaltes, steigert man die Temperatur, so beobachtet man erst bei 250° weiteres Entweichen von Wasser. Die Verf. stellen deshalb die Constitutionsformel $\text{Br} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ auf in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Berthelots, dass dem thermischen Verhalten nach ein Theil des Wassergehaltes nicht einfaches Krystallwasser sein könne.

Schertel.

Ueber die natürlichen Manganoxyde (2. Abhandlung), Polianite und Pyrolusite, von A. Gorgeu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 496 bis 502; vergl. *diese Berichte* 23, 322). Genaue Analysen des Polianit von Platten und der Pyrolusite von Platten, Giessen, Horhausen, Ilmenau, Volo und Adrianopel werden gegeben. Das in denselben enthaltene Oxyd des Mangans ist constant von der Zusammensetzung MnO_2 . Alle untersuchten natürlichen Hyperoxyde enthalten geringe Mengen Phosphorsäure (0.05—0.45 pCt.), welche durch verdünnte Schwefelsäure oder kochende Salpetersäure nicht ausgezogen werden kann und daher vermuthlich mit der manganigen Säure verbunden ist.

Schertel.

Ueber ein krystallisirtes basisches Kupferseleniat und eine entsprechende Kobaltverbindung, von Bogdan (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 384—386). Erhitzt man eine Lösung von neutralem Kupferseleniat im geschlossenen Rohre auf 240—250°, so bilden sich smaragdgrüne, durchsichtige prismatische Kryställchen des Salzes $3\text{CuO} \cdot 2\text{SeO}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$. Dieselben verlieren ihr Wasser bei 250° und zersetzen sich gleichzeitig, indem Selen frei wird. Nach gleichem Verfahren wurde ein basisches Kobaltsalz $4\text{CoO} \cdot 3\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in kleinen rothen, spiesigen Krystallen dargestellt.

Schertel.

Ueber ein Oxyjodid des Calciums, von Tassilly (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 629). Man erhitze eine Lösung von 20 g Jodcalcium in 40 g Wasser, gebe nach und nach 1 g Aetzkalk hinzu, erhitze noch einige Augenblicke und lasse dann erkalten. Man erhält lange Nadeln der Verbindung $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Ueber das scheinbare Diffusionsvermögen gewisser Gase durch Kautschukmembranen, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.*

[3] 9, 404—409). Kautschuk verhält sich gegen Schwefeldioxyd wie Campher. Eine dünne, 0.3 mm starke Kautschukplatte hat in etwa 80 Minuten aus einer Atmosphäre von reiner schwefliger Säure 7.3 pCt. seines Gewichtes d. i. das Vierundzwanzigfache seines Volumens aufgenommen. Verf. füllte ein 5 mm weites, etwa 75 cm langes, an einem Ende mit einer dünnen Kautschukplatte verschlossenes Glasrohr mit Quecksilber, stellte es mit dem offenen Ende in einen Quecksilbertrog und liess reine schweflige Säure eintreten, so dass das innere Quecksilberniveau mit dem äusseren gleich stand. Nach etwa 4 Stunden war das Quecksilber in der Röhre 624 mm hoch gestiegen. Kohlensäure wandert weit langsamer durch eine Kautschukmembran. Die Erklärung dieser Erscheinung ist bereits gegeben. Vergl. Fehlings Handwörterbuch über Diffusion. Schertel.

Ueber den Einfluss einiger organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen, von Freundler (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 409—413). Bei einer Untersuchung des Rotationsvermögens der Weinsäureester vom Typus

$$\begin{array}{c} \text{RO}_2\text{C} \cdot \text{CHOCOR}' \\ \text{RO}_2\text{C} \cdot \text{CHOCOR}' \end{array}$$

Radiale Methyl, Aethyl u. s. w. darstellen, wurden die Messungen sowohl mit den flüssigen oder im Zustande der Ueberschmelzung befindlichen Aethern, als auch mit den Lösungen derselben in Aceton, absolutem und 94 procent. Alkohol, Benzol, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid ausgeführt. Dabei ergab sich, dass die sauerstofffreien unter den genannten Lösungsmitteln den algebraischen Werth des Rotationsvermögens beträchtlich herabdrücken, während die sauerstoffhaltigen einen nahezu gleichen oder nur wenig schwächeren Werth geben. So ergab Diacetylweinsäureäthylester (überschmolzen) als normale Rotation $[\alpha]_D = +5^\circ$; die etwa 5 procent. Lösung desselben in

Aceton	abs. Alkohol	94 proc. Alkohol	Chloroform	Benzol	Kohlenstofftetrachlorid
+ 0° 4'	+ 0° 20'	+ 1° 20'	- 10° 19'	- 10° 53'	- 7° 49'

Ganz entsprechend verhielten sich die vier anderen untersuchten Verbindungen. Mit steigender Temperatur wächst der algebraische Werth des Rotationsvermögens besonders in der Chloroformlösung (bei 20° $[\alpha]_D = -10^\circ 9'$, bei 24° = -8° 37' für die oben genannten Ester), vielleicht in Folge der Dissociation molecularer Verbindungen. Das Rotationsvermögen der Lösungen in Aceton nimmt mit wachsender Concentration langsam ab, der algebraische Werth der Rotation der Lösungen in Chloroform wächst mit der Zunahme der Concentration. Schertel.

Schmelzen der Titaneisenerze im Hochofen, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 456—465). Es wird berichtet über Versuche von Rossi, Titaneisenerze ohne Beimischung anderer Eisenerze mit

solchen Zuschlägen zu verschmelzen, dass die Titansäure bei möglichst niedriger Temperatur verschlackt wird. Man erhielt aus einer Beschickung von 50 Erz, 21 Kalk und 50 Koke gut fließende Schlacken mit 14—22 pCt. SiO_2 und 35—40 pCt. TiO_2 , 15 pCt. Al_2O_3 , Kalk und Magnesia als Rest. Das erschmolzene Roheisen enthielt 2.90 pCt. gebundenen Kohlenstoff und 0.07 pCt. Titanium.

Schertel.

Raffinage des Rohwismuths, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 465—468). Bei Matthey in London wird die Raffination des Wismuths nur auf trockenem Wege ausgeführt. Die Edelmetalle, hauptsächlich Gold, werden dem Wismuth wie dem Blei durch Zink entzogen. Der Zinkschaum, welcher alles Gold und Kupfer enthält, wird mit Salpetersäure gelöst, so dass ausser dem Golde noch etwas Wismuth als Oxyd im Rückstande bleibt. Beim Schmelzen desselben mit etwas Borax scheidet sich das Gold rein ab. Zur Abscheidung des Bleies benützt man den Umstand, dass Legirungen von Blei und Wismuth später erstarren, als reines Wismuth. Durch eine Reihe von Krystallisationen gelingt es, das Blei vollständig zu entfernen. Einen Kupfergehalt entzieht man dem Wismuth, indem man es mit Schwefelnatrium auf eine den Schmelzpunkt des Metalles wenig übersteigende Temperatur erhitzt. Arsenik wird durch Schmelzen des Wismuths in einem offenen Kessel weggeraucht. Man lässt die Temperatur gegen Ende bis 500° steigen. Auf antimonhaltigem Wismuth bildet sich, wenn es zur dunklen Rothglut erhitzt wird, eine ölige Haut, reich an Antimonoxyd. Von Zeit zu Zeit rührt man mit einem nassen Holze um und entfernt die gebildeten Krusten. Es gelingt, das Antimon vollständig zu entfernen.

Schertel.

Verwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrication, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 632). In England soll in die zähflüssige Masse ein Strom von reinem Sauerstoff von etwa 2 Atm. Pressung eingeleitet und dadurch eine raschere Verbindung der Bestandtheile des Gemenges und ein besserer Fluss erzielt werden. (Mit jedem indifferenten Gase würde wohl das Gleiche erreicht werden. D. Ref.)

Schertel.

Ueber die Entschweflung von Gusseisen, Stabeisen und Stahl, von Knörtzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 633—649). Es wird berichtet über die Versuche, welche Stead über Saniters Verfahren angestellt hat und über die Controverse zwischen Stead und Hilgenstock.

Schertel.

Ueber die Uebersättigung von Lösungen des Sauerstoffes in Wasser, von C. A. Seyler (*Chem. News* 67, 87). Werden Wasserproben in nahezu gefüllten Flaschen versendet, so verursacht die Steigerung der Temperatur um etwa 10° keine Verminderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff. Die Gaslösung befindet sich im

Zustande der Uebersättigung und giebt den Ueberschuss an Sauerstoff erst ab, wenn sie in halbvollem Gefässe heftig geschüttelt wird. Analytische Belege werden mitgetheilt. Schertel.

Neues Verfahren der Darstellung von Natrium- und Kaliumferrocyanid, von H. N. Warren (*Chem. News* 68, 100). Schwefelcyankalium oder -Natrium werden mit Zinkeisen (eine durch Einwirkung von Eisenchlorür auf Zink entstehende spröde Legirung mit 15—20 pCt. Eisen) zur Rothglut erhitzt. Es bildet sich Schwefelzink und das Ferrocyanid. Schertel.

Ueber Eisennitrid, von G. T. Fowler (*Chem. News* 68, 152). Die Arbeit führte zur Bestätigung der Versuche von Stahlschmidt (*Pogg. Ann.* 125, 37). Schertel

Ueber das Vorkommen von Cyanstickstoffitan in Ferromangan, von F. W. Hogg (*Chem. News* 68, 163). Aus dem kohlenstoffhaltigen Rückstande, welcher bei der Zersetzung des Ferromangans mit Kupferchlorid oder verdünnter Salpetersäure bleibt, können mikroskopische Kryställchen von Cyanstickstoffitan ausgewaschen werden. Dieselben sind nur $\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{1000}$ Zoll lang, so dass, wenn im Kubikzoll ihr Gewicht 0.03 g beträgt, ihre Zahl auf mindestens 360000 sich beläuft. Die Krystalle zeigen hohen Metallglanz. Schertel.

Magnetische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes, von Prof. Dewar (*Chem. News* 67, 210—211). Das magnetische Moment des flüssigen Sauerstoffes ist = 1000, wenn das des Eisens = 1000000 gesetzt wird. Flüssige atmosphärische Luft wird von den Magnetpolen ebenso angezogen wie Sauerstoff; es findet keine Scheidung der Gemengtheile statt. Schertel.

Ueber die Volumzusammensetzung des Wassers, von A. Scott (*Chem. News* 67, 243). Aus dem Volumverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden, ist in einer Reihe von 12 Versuchen, in welchen Sauerstoff aus Silberoxyd und Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff angewandt wurde, der mittlere Werth 2.00245 ± 0.00007 ermittelt worden. Aus diesem und dem von Lord Rayleigh für das Verhältniss der Dichtigkeiten gefundenen Werthe 15.882 ergibt sich als Atomgewicht des Sauerstoffes 15.862. Schertel.

Flammenspectra bei hohen Temperaturen, von W. N. Hartley (*Chem. News* 67, 279). Die Elemente und Verbindungen wurden auf einer Kyanitunterlage einer Wasserstoffflamme ausgesetzt, welche mit comprimirtem Sauerstoff verbrannt wurde. Linien- und Bänderspectren wurden erhalten. Alle untersuchten Metalle mit Ausnahme des Platins erwiesen sich flüchtig, ganz besonders Mangan; selbst ein für rein gehaltenes Iridium hatte nach etwa 2 Stunden merklichen Gewichtsverlust erlitten. Schertel.

Die schwarze Modification des Antimontrisulfides, von C. A. Mitchell (*Chem. News* 67, 291). Eine Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Darauf wird die Flüssigkeit mit dem suspendirten Niederschlage zum Sieden erhitzt, während ein Strom Kohlensäure eingeleitet wird. Ein Theil des Sulfides wird gelöst, während der andere in die schwarze Modification übergeht. Schertel.

Die Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin und Quecksilber, von H. N. Warren (*Chem. News* 67, 303). Metallisches Platin vereinigt sich in Rothglut mit Silicium (Graphitmodification) momentan zu einem spröden Regulus. Rascher noch findet die Vereinigung von amorphem Silicium mit Platinschwarz unter einer Decke von Fluorsiliciumkalium statt. Wird Gold oder Silber in feiner Vertheilung mit Fluorkieselkalium und metallischem Natrium erhitzt, so erhält man in hohen Temperaturen wohl geschmolzene, spröde Massen. Quecksilber konnte nicht mit Silicium vereinigt werden. Schertel.

Canfieldit, ein neues Germaniummineral und die chemische Zusammensetzung des Argyrodites, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 46, 107—113). Das Mineral ist dem Verf. von Hrn. F. A. Canfield aus Bolivia gebracht worden ohne nähere Angabe des Fundortes. Vor dem Löthrohr zeigte es das Verhalten des Argyrodites. Den Angaben Th. Richters wird als charakteristisch noch hinzugefügt, dass der Beschlag auf Kohle unter der Lupe ein eigenthümlich glattes Aussehen habe, als ob er auf der Oberfläche geschmolzen wäre, und dass in der Nähe der Probe zahlreiche kleine, theils durchsichtige, theils milchweisse Kügelchen zu sehen sind, gemengt mit winzigen Silberkügelchen. Weitere Versuche bestätigten die Anwesenheit des Germaniums. Das Mineral ist sehr gut krystallisirt (das von Freiberg nur wenig deutlich); und zwar in den Formen des tesserale Systems. Auf einigen Stufen befanden sich Octaëder von 7 mm axialem Durchmesser. Bei manchen waren die Ecken durch Dodekaëderflächen abgestumpft, andere zeigten Zwillingsbildung auf den Octaëderflächen. Das spec. Gew. wurde = 6.2657 — 6.270 gefunden. Die Analyse des Minerals ergab S = 17.04, Ge = 6.55, Ag = 76.05, Fe, Zn = 0.13, Unlöslich = 0.29. Daraus berechnet sich die Formel $Ag_3GeS_6 = 4Ag_2S \cdot GeS_2$. Mit dieser stimmt auch Winkler's Analyse des Freiberg Mineral überein. Trotz dieser Uebereinstimmung macht Verf. aus dem Mineral eine neue Species, weil das undeutlich krystallisirte von Freiberg als monoklin beschrieben worden ist und weil es das spec. Gew. 6.085 — 6.111 besitzt (nach des Verf. eigener Bestimmung aber 6.162). Zu erwähnen ist noch, dass die beim Erhitzen des Germaniumsulfids im Wasserstoffstrome entstehenden glänzenden Schüppchen von GeS_2 , welche unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte dunkelbraun

erscheinen, stark pleochroisch sind, und die Richtung der stärksten Absorption rechtwinklig zur längsten Axe der Tafeln steht.

Schertel.

Mackintoshit, ein neues Thorium- und Uraniummineral, von C. E. Hidden, mit Analysen von W. F. Hildebrand (*Americ. Journ. of Science* [3] 46, 98—104). Ein Mineral, welches zu Thorogummit (vgl. diese Berichte 23, Ref. 321) in naher genetischer Beziehung steht, wurde auf derselben Lagerstätte (Llano County, Texas) und eingebettet theils in Thorogummit, theils in Cyrtolit aufgefunden. Dasselbe ist schwarz, spaltet nicht nach bestimmten Richtungen, hat die Härte 5.5 und das spec. Gew. 5.438. Es krystallisirt tetragonal. Aus der Analyse lässt sich die Formel $3\text{SiO}_2, \text{UO}_2, 3\text{ThO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ zusammenstellen. Durch Oxydation des Uranoxyduls zu Uranoxyd und Aufnahme von 3 Mol. Wasser geht es in Thorogummit über.

Schertel.

Ueber Amidophosphorsäure, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 15, 198—214). Die Schwierigkeit, Amidorthophosphorsäuren darzustellen, liegt zum Theile in der Unmöglichkeit, die Zersetzung der aus der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Oxychlorid entstehenden Producte mittels Wasser zu regeln. Deshalb wurden die Aether der Phosphorsäure zum Ausgange gewählt. Diphenylamidophosphat, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. 1 Mol. Phosphoroxychlorid und 2 Mol. Phenol werden in einer mit Rückflusskühler verbundenen Flasche zum Sieden erhitzt, bis keine Entbindung von Salzsäure mehr stattfindet. Ohne zuvor das Diphenylphosphorylchlorid aus der Mischung abzuscheiden, verdünnt man mit absolutem Alkohol und giebt unter Abkühlung langsam alkoholisches Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaction. Das Product wird mit mehreren Volumen Wasser vermischt, wodurch Chlorammonium gelöst und das krystallinische Amidophosphat ausgeschieden wird, gemischt mit öligen Amidophosphaten. Man saugt diese auf dem Trichter ab, wäscht mit Wasser, trocknet auf einer porösen Platte und krystallisirt mehrmals aus Alkohol oder Chloroform. Man erhält ein Drittel der theoretischen Ausbeute. Die Verbindung schmilzt bei 148° und erstarrt als krystallinische Masse. Bei 180° beginnt Entwicklung von Ammoniak, die bei 230° lebhaft wird und von einer Sublimation der unveränderten Substanz begleitet wird. — Phenylamidophosphorsäure, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$, konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden. Wird das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, so entsteht das saure Ammoniaksalz der Phenylphosphorsäure, welches aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in perlglänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei $140\text{—}145^\circ$ mit Zersetzung schmelzen. Silbernitrat erzeugt eine Fällung von flachen,

auseinander strahlenden Prismen des neutralen, wasserfreien Silbersalzes $\text{PO} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OAg})_2$. — Phenylamidophosphorsaures Ammonium, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONH}_4$, wird durch Verseifung des Diphenyläthers mit wässrigem Ammon erhalten. Das in Wasser schwer lösliche Silbersalz bildet Schüppchen oder lange, schmale Tafeln mit Perlglanz. Das Baryum- und das Bleisalz krystallisiren in Schuppen. — Amidophosphorsäure, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{OH})_2$. Alkalien verseifen den Diphenyläther, verwandeln ihn aber nur sehr langsam in Phosphat. Säuert man die abgekühlte Lösung in Kalilauge mit starker Essigsäure an, so fällt Alkohol das saure Kaliumsalz, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OK} \cdot \text{OH}$, in Gestalt sechsstrahliger, wasserfreier Sterne oder in Rhomboëdern. In warmer wässriger Lösung zersetzt es sich rasch. — Das saure Natriumsalz, $\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{ONa} \cdot \text{OH} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$, fällt als schwarzes, sandiges Pulver, welches bisweilen aus hexagonalen Tafeln oder Prismen ohne Pyramiden, bisweilen aus Doppelpyramiden ohne Prismen besteht. Das neutrale Salz krystallisirt in Büscheln von Nadeln und wird durch Kohlensäure in das saure Salz verwandelt. Das neutrale Salz ist ungemein löslich in Wasser. — Eine grosse Anzahl saurer und neutraler Salze der Amidophosphorsäure wurde dargestellt und untersucht. Dieselben gehen mit Wasser in der Kälte langsam, beim Kochen besonders auf Zusatz einer Säure sehr rasch in Orthophosphate über. Alle sauren Salze werden beim Glühen zu Metaphosphaten, alle neutralen zu Pyrophosphaten. Davon macht nur das neutrale Silbersalz, $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{OAg})_2$, eine Ausnahme. Dasselbe verliert bei 180° die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak. Der braune Rückstand kann über dem Gebläse geschmolzen werden, wodurch wenig Sauerstoff frei und etwas Silber gebildet wird. Die geglühte Masse bildet ein gelbes, in Ammoniak lösliches Glas, vermuthlich das Silbersalz der Pyrimidophosphorsäure. — Erhitzt man das neutrale Silbersalz über der Lampe, ohne dass es längere Zeit auf 180° erwärmt war, so treten andere Reactionen ein, deren Untersuchung im Gange ist. — Die freie Amidophosphorsäure wird gewonnen, wenn man das Bleisalz in wenig Eiswasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung filtrirt man in das fünffache Volum Alkohol, wodurch die Säure krystallinisch gefällt wird. Sie ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und besitzt einen süsslichen Geschmack. Sie fällt Silber nur auf Zusatz von Ammoniak. An der Luft verändert sie sich nur sehr langsam, wird teigig und giebt dann mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Sie reagirt mit den gebräuchlichen Indicatoren sauer; die sauren Alkalisalze reagiren neutral. Die Uebergänge sind nicht scharf.

Schertel.

Die Hydrate des Manganosulfates, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 15, 225–248). Von jedem der verschiedenen

Hydrate des Manganosulfates wurde die Löslichkeit für eine Reihe von Temperaturen bestimmt. Bei den Hexa-, Penta-, Tetra- und Trihydraten beobachtet man eine mit dem fallenden Wassergehalte abnehmende Löslichkeit. Die Löslichkeit des Monohydrates nimmt mit steigender Temperatur ab, über 117° kann nur noch das wasserfreie Salz bestehen, dessen Löslichkeit gleichfalls mit steigender Temperatur fällt, so dass es ungefähr bei 180° unlöslich würde.

Schertel.

Ueber die Existenz von Doppelsalzen in Lösung, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 15, 337—347.) Die Versuche wurden mit organischen Lösungsmitteln und solchen Doppelsalzen angestellt, deren eine Componente in der Flüssigkeit so gut wie unlöslich war. Die Lösungen des löslichen Salzes wurden in constanter Temperatur in Berührung mit dem unlöslichen gebracht. Hatte sich ein Doppelsalz in Lösung gebildet, so mussten die gelösten Mengen in stöchiometrischen Verhältnissen stehen. Quecksilberchlorid und Chlornatrium vereinigen sich in Aceton zu der Verbindung HgCl_2NaCl , in Essigäther zu $(\text{HgCl}_2)_2\text{NaCl}$. Auch das entsprechende Lithiumsalz scheint in Essigäther existenzfähig zu sein, aber nicht das Kaliumquecksilberchlorid. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Das Moleculargewicht des Wasserstoffhyperoxydes und Benzoylhyperoxydes, von W. R. Orndorff und J. White (*Americ. Chem. Journ.* [2] 44, 347—356). Uebereinstimmend mit Carrara (*diese Berichte* 25, Ref. 901) wurde das Moleculargewicht des Wasserstoffhyperoxydes aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung = $34(\text{H}_2\text{O}_2)$ gefunden. Das Moleculargewicht des Benzoylhyperoxydes ergab sich aus der Gefrierpunktsdepression ungefähr gleich 242, der Molecularformel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_2$ entsprechend; zu dem gleichen Ergebnisse führte für Benzoylperoxyd die Bestimmung der Siedepunkte seiner Lösungen.

Schertel.

Ueber das Natriumsalz der Ueberchromsäure, von C. Häussermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 70—72). Fügt man zu in Wasser vertheiltem Chromhydroxyd bei etwa 10° allmählich Natrium-superoxyd, so löst sich das Chromhydroxyd unter heftiger Reaction auf und aus der decantirten, braunen Flüssigkeit scheiden sich bei längerem Stehen braunrothe, anscheinend monocline Krystalle von überchromsaurem Natron aus, $\text{Na}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15} + 28(?)\text{H}_2\text{O}$. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird von heissem zersetzt; es giebt das Krystallwasser über Schwefelsäure und beim Erwärmen ab; bei 170° verpufft es lebhaft. Die Ueberlegungen bezüglich der Structur des Ueberchromsäureanhydrids siehe im Original.

Schotten.

Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft, von R. Ernst (*Journ.*

f. prakt. Chem. 48, 31—45). Der Verbrennungsprocess scheint fast allein von der Temperatur abhängig zu sein, während die Dauer der Berührung der Luft mit der Kohle, wie sie durch die Länge der Kohleschicht und durch die Geschwindigkeit des übergeleiteten Luftstroms geregelt werden kann, ohne Belang sein dürfte. Der Anfang der Bildung von Kohlensäure liegt bei ungefähr 400°; bei dieser Temperatur entstehen aber auch schon geringe Mengen Kohlenoxyd. Während die Bildung von Kohlensäure schnell bis zu einem Maximum von 20 pCt. in den Abgasen steigt bei einer Temperatur von 700°, zeigen sich bei dieser Temperatur immer noch nur geringe Mengen von Kohlenoxyd (2.7 pCt.), während der Sauerstoff vollständig verbraucht wird. Oberhalb 700° bildet sich allmählich immer mehr Kohlenoxyd und weniger Kohlensäure, bis bei 995° nur noch Kohlenoxyd (34—35 pCt.) auftritt, neben Stickstoff. Bei 1092° ist die Zusammensetzung des Gases noch dieselbe. Es ist nicht möglich, durch langsames Ueberleiten der Luft oder durch eine lange Kohleschicht bei verhältnissmässig niedriger Temperatur beträchtliche Mengen Kohlenoxyd zu erhalten und andererseits folgt für die Generatorgasbereitung, dass eine Temperatur von ungefähr 1000° die unerwünschte Bildung von Kohlensäure fast ausschliesst. Dass bei der angegebenen Temperatur von etwa 1000° nicht erst Kohlensäure gebildet und dann zu Kohlenoxyd reducirt wird, lässt sich daraus folgern, dass die Abgase frei von Kohlensäure sind, während beim Ueberleiten von reiner Kohlensäure über Kohle bei 850° 61 pCt., bei 1062° noch 2.1 pCt. Kohlensäure unzersetzt durch das Rohr gehen. Eine rationelle Heizung verlangt mithin, dass nicht die ganze, zur vollkommenen Verbrennung der Kohle nothwendige Luft direct den Kohlen zugeführt werde, sondern zunächst nur soviel, wie zur reichlichen Bildung von Kohlenoxyd erforderlich ist. Die obigen Resultate erklären auch die bekannte Beobachtung, dass glühende Kohlen bei mässiger Hitze, also etwa 700°, ohne Flamme verbrennen, während sie bei grösserer Hitze, also etwa 1000°, eine Flamme zeigen, weil sich dann Kohlenoxyd bildet, welches bei genügendem Luftzutritt zu Kohlensäure verbrennt. — Die Resultate des Verf. stimmen im Wesentlichen mit den von W. Hempel (*Sitzungsber. d. Vereins z. Beförderung des Gewerbfleisses* 1891, S. 83) erhaltenen überein.

Schotten.

Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 185—188). Nach Berthelot (*diese Berichte* 25, Ref. 492) ist es für die vortheilhafte Herstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse angesäuerter Sulfate wesentlich, an der Anode eine hohe Stromdichte zu verwenden, der Kathode aber zur Verminderung des Leitungswiderstandes eine grosse Oberfläche zu geben. Verf. hat das Verfahren derart verbessert, dass durchschnittlich 65 pCt. der dem Stromverbrauch

entsprechenden Menge von überschwefelsaurem Ammonium erhalten werden, wodurch das genannte Salz ein leicht zugängliches Oxydationsmittel wird. Es kann in saurer, alkalischer und neutraler Lösung angewendet werden und gestattet, berechnete Mengen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, da die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung $2 \text{NH}_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{O}$ erfolgt. Die Vorschrift zur Darstellung des Salzes s. im Original. Schotten.

Notiz über Bleitetracetat, von A. Hutchinson und W. Pollard (*Journ. chem. Soc.* 1892, 1, 1136—1137). Beim Auflösen von Bleichromat in heissem Eisessig erhielt Verf. Krystalle, deren Zusammensetzung genau der Formel $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ entsprach. Die Krystalle beginnen bei 175° zu schmelzen und zersetzen sich bei wenig höherer Temperatur. Das Tetracetat löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung von Tetrachlorid. Versuche zur Herstellung anderer übersaurer Bleisalze sind noch im Gange. Bei der Behandlung von Bleichromat mit Propionsäure entsteht, wie es scheint, das dem Tetracetat homologe Tetrapropionat. Schotten.

Wärmeerscheinungen beim Vermischen von Aminen mit Säuren, von D. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 211—223). Zur Bestimmung der Wärmemenge, die sich beim Vermischen von Aminen (Anilin und Dimethylanilin) mit Säuren (Essig-, Butter- und Propionsäure) in wechselndem Mengenverhältniss entwickelt, benutzte Verf. einen Apparat aus zwei dünnwandigen Glas-cylindern von je 60 ccm Inhalt, welche am Boden durch ein dünnes aufsteigendes Rohr communicirten und in welche die zu vermischenden Flüssigkeiten gegossen wurden. Die Vermischung der letztern wurde, nach Einbringung des Apparats in das Wasser des Kalorimeters, durch Einpumpen von Luft (durch Senken einer Glocke in Quecksilber) in einen der Cylinder bewirkt, wobei infolge des Passirens der Mischung (etwa 45 g) durch das dünne Verbindungsrohr eine rasche Abgabe der sich entwickelnden Wärme an das Kalorimeterwasser (500 g) stattfand. Die Temperaturerhöhung betrug gewöhnlich 0.3 — 1° . Um dann aus den bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen die Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, wurde die specifische Wärme der entstehenden Lösungen zwischen 0 — 20° und 20 — 40° bestimmt und hieraus die Vermischungswärme bei 0° , 20° und 40° berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt und durch Curven veranschaulicht. Die Curven, welche die Abhängigkeit der sich beim Vermischen der genannten Paare Flüssigkeiten entwickelnden Wärme von der Zusammensetzung der Lösung zum Ausdruck bringen, zeigen alle ein mehr oder weniger scharf hervortretendes Maximum, das aber in keinem Falle dem Verhältniss von einem Molekül Amin zu einem Molekül Säure entspricht, sondern immer einen grösseren Gehalt an Säure zeigt. Für die Lösungen von

Anilin mit Essigsäure bei 20° z. B. liegt das Maximum bei 34 pCt. Anilin, was ziemlich genau der Formel $A + 3K$ entspricht, wenn A das Amin und K die Säure bezeichnet. Für Anilin und Buttersäure entspricht die Formel $A + 2K$ dem Maximum und für Anilin und Propionsäure hat man zwei sich beiden angeführten Formeln nähernde Maxima. Auch beim Dimethylanilin mit Essigsäure entsprechen beide Krümmungen der Curve den einfachen Molecularformeln $A + 6K$ und $A + 3K$. Für alle Paare wird die Vermischungswärme mit dem Ansteigen der Temperatur geringer. Am grössten ist diese Abnahme bei den Lösungen von Anilin mit Essigsäure, wo der Wärmeeffect des Vermischens bei 40° um 46 pCt. geringer ist, als der bei 0°. Die Curven werden flacher, und an Stelle der schwächer werdenden Biegung erscheint eine andere; beim Anilin mit Propionsäure z. B. entspricht bei 40° das Maximum der Formel $A + 3K$ und nicht $A + 2K$ wie bei 0°. Die Verschiebung des Maximums mit der Temperaturzunahme geht immer in ein und derselben Richtung vor sich: die Asymmetrie der Curven wird dabei grösser. Denselben Einfluss wie die Temperaturzunahme hat auch der Unterschied in den Grössen des Gewichts und des Volums der die Lösungen bildenden Moleküle.

Die specifische Wärme der Lösungen (der Amine und Säuren) ist in allen Fällen grösser als die Summe der specifischen Wärme der Bestandtheile. Die entsprechenden Curven zeigen Maxima, die mit denen des Wärmeeffects zusammenfallen. In Bezug auf die Verdünnung der Lösungen ist hervorzuheben, dass mit Zunahme der Säuremenge auch die sich entwickelnde Wärme stetig grösser wird. Nimmt dagegen bei constant bleibender Säuremenge die Menge des Amins zu, so steigt der Wärmeeffect nur bis zu einer bestimmten Grenze, um dann wieder zu sinken. Bei den Lösungen des Anilins mit Essig-, Propion- und Buttersäure wird diese Grenze erreicht, wenn auf ein Säuremolekül mehr als ein Molekül Anilin zugesetzt wird. Beim Dimethylamin ist dazu $\frac{1}{3}$ seines Moleculargewichts erforderlich. Zweifellos entstehen beim Vermischen saure Salze der Amine. Aus der Gesammtheit der beobachteten Wärmeerscheinungen schliesst Verf., dass die Lösungen der Amine und Säuren als Systeme labiler Gleichgewichte bestimmter Verbindungen, unter denen die mit einem Säureüberschuss, also saure Salze vorherrschen, zu betrachten seien. Zum Schluss bespricht er noch die elektrische Leitfähigkeit und weist darauf hin, dass namentlich die Lösungen des Dimethylanilins mit Essigsäure ein charakteristisches Beispiel für den Zusammenhang dieser Eigenschaft mit den Erscheinungen des Chemismus liefern, da hier die elektrische Leitfähigkeit nur den in solchen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Lösungen eigen ist, bei denen die chemische Energie der sie bildenden Bestandtheile noch nicht erschöpft ist. Die Leitfähigkeit ist ganz unbedeutend, wenn keine Anzeichen vorliegen,

die auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung zwischen dem gelösten Körper und dem Ueberschuss des Lösungsmittels hinweisen.

Jawein.

Ueber die Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums, von J. Panfilow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 262 bis 275). Nach der Theorie der chemischen Formen von Flawitzky (vergl. *diese Berichte* 26, 1534) sind zwei Arten von Hydraten zu unterscheiden. Die gewöhnlichen Hydrate, deren Zusammensetzung sich aus der Werthigkeit der Elemente und der Voraussetzung ableitet, dass die freien Affinitäten durch Wasserstoffatome und Hydroxyle gesättigt werden, in denen der Sauerstoff zweiwerthig wirkt. In den Hydraten höherer Ordnung ist dagegen dem Sauerstoff eine höhere Werthigkeit zuzuschreiben, wie es die Stellung desselben in der 6. Gruppe des periodischen Systems verlangt. Als solche Hydrate höherer Ordnung betrachtet Verf. die constant siedenden Hydrate der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit 5 Wassermolekülen und weist darauf hin, dass die Zusammensetzung derselben in den entsprechenden Salzen $\text{NaJ} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zum Ausdrucke kommt. Das Pentahydrat des Jodnatriums ist schon von Coppet beschrieben worden; es schmilzt bei -14° und zerfällt hierbei in Wasser und das Dihydrat $\text{NaJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dessen Schmelzpunkt 64.3° ist. Das Pentahydrat des Bromnatriums bildet farblose, glänzende, dünne und lange, an Glaswatte erinnernde Nadeln, die zwischen 24° und 23° unter 0° schmelzen. In ihrer Darstellung wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Bromnatrium der starken Decembekälte v. J. ausgesetzt. Hierbei schieden sich zunächst immer Krystalle des Dihydrats aus und erst aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirte durch Eintragen von bereits vorhandenen Krystallen das Pentahydrat. In einem Falle gab eine trotz der Kälte zwei Wochen lang klar gebliebene Mutterlauge plötzlich beim Schütteln die erwarteten Krystalle. Gleich dem Jodide scheidet auch das Pentahydrat des Bromides beim Schmelzen, also bei -24° bis -23° , das Dihydrat $\text{NaJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus, dessen Schmelzpunkt bei 47.5° liegt.

Jawein.

Ueber die Zersetzung des Hydroxylamins unter der Einwirkung von Aetznatron, von S. Kolotow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 295—296). Hydroxylamin, das man als schwefelsaures Salz in wässriger Lösung mit Aetznatron mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen lässt, unterliegt einer vollständigen Zersetzung, indem neben Ammoniak und Wasser noch freier Stickstoff, Stickoxydul und salpetrige Säure gebildet werden, was sich durch drei einfache Gleichungen veranschaulichen lässt. In Bezug auf die Menge des angewandten Salzes $(\text{NH}_3 \text{O})_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$ fand Verf. in Summe 16.41 pCt. Stickstoff und zwar als NH_3 — 7.12, als NaNO_3 bis 0.39, als $\text{N}_2 \text{O}$ — 2.22 und als N_2 — 6.68 pCt. Die fehlenden

0.66 pCt. Stickstoff schreibt er dem von der Lösung (90.4 cc) zurückgehaltenen Stickoxydul zu. In der Voraussetzung, dass als Zwischenproduct der Zersetzung untersalpétrige Säure auftreten könnte, suchte er dieselbe durch Oxydation von Hydroxylamin einerseits mit Natriumhypobromid in alkalischer und andererseits mit Kaliumpermananganat in saurer Lösung zu gewinnen. In beiden Fällen erhielt er nur äusserst wenig der Säure als Silbersalz AgNO_3 .

Jawein.

Zur Elektrolyse des Eisenvitriols, von M. Tichwinsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 311—316). Wenn ein schwacher galvanischer Strom mittels Elektroden von Eisen durch eine 30proc. Eisenvitriollösung, die man dabei im Dunkeln hält, geleitet wird, so nimmt dieselbe nach Verlauf eines Monats und länger eine dunklere grüne Färbung an und scheidet, wenn sie jetzt dem Lichte ausgesetzt wird, einen grünen Niederschlag aus. Letzterer besteht hauptsächlich aus Eisenoxydulhydrat, das schwefelsaures Eisenoxydul mitgerissen. Die Lösung selbst enthält, wie Bestimmungen des darin enthaltenen Eisens und der Schwefelsäure ergaben, basisch schwefelsaures Eisenoxydul, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{FeO}$, welches jedoch im krystalinischen Zustande nicht erhalten werden konnte. An der Luft oxydirt es sich, aber selbst nach zwei Monaten bleibt das Verhältniss zwischen der Eisen- und Schwefelsäuremenge dasselbe (1 : 0.7098), so dass man es hier jedenfalls mit einer chemischen Verbindung von FeSO_4 mit FeO zu thun hat. Die Bildung dieses basischen Salzes bei der Elektrolyse müsste zur Folge haben, dass die Gewichtszunahme der Kathode geringer als die Gewichtsabnahme der Anode wäre, was aber infolge der Veränderlichkeit des Eisens in wässriger Lösung nicht mit Sicherheit zu bestimmen ist. Dagegen können die bereits vorhandenen Angaben über die Elektrolyse von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Kupfervitriol zur Bestätigung dieser Auffassung herangezogen werden.

Jawein.

Untersuchung der Hydratformen des Chlor- und Bromlithiums, von A. Bogorodsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 318—342). Eine Chlorlithiumlösung von der Zusammensetzung $\text{LiCl} + 3 \text{aq}$ bleibt noch bei -17 — -18° flüssig, dann aber erfolgt eine rasche Krystallisation, die Temperatur steigt auf $+3^\circ$, und wenn die erhaltenen, äusserst feinen Krystallblättchen schnell zwischen Fliesspapier abgepresst werden, jedoch mit der Vorsicht, dass die Temperatur unter $+21.5^\circ$ bleibe, so zeigen sie die Zusammensetzung des Dihydrats, $\text{LiCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Letzteres erhält man besser in Form von breiten Blättchen, deren Querschnitte quadratischen Rhomben gleichkommen, wenn man die übersättigte Lösung bei 0° durch Einwerfen eines schon vorhandenen Krystalles von $\text{LiCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ krystallisiren lässt. Das Chlorlithiumdihydrat ist sehr zerfliesslich; bei 21.5° zerfällt es in Wasser und das Monohydrat,

Li Cl + H₂ O, welches sich hierbei löst, so dass die Krystalle gleichsam schmelzen. Ueber Schwefelsäure verwittert es leicht unter vollständigem Verlust des Wassers. Das Dihydrat des Bromlithiums, Li Br + 2 H₂ O, erhält man auf ganz analogem Wege in halbdurchsichtigen Prismen, und zwar viel leichter, da die Krystallisation durch einen fertigen Krystall schon bei Zimmertemperatur erfolgt. Die Zersetzung in Wasser und das Monohydrat tritt erst bei 44° ein. Die Darstellung der Monohydrate, Li Cl + H₂ O und Li Br + H₂ O, wurde zunächst aus alkoholischer Lösung versucht, gelang aber erst, als die entsprechenden, wässrigen Lösungen bis zur Bildung einer Haut auf der Oberfläche eingedampft und die ausgeschiedenen Krystalle an einem siedenden Wasserbade mit Fliesspapier abgepresst wurden. Das Chlorlithiummonohydrat zerfliesst noch leichter als Chlorcalcium; seine Zersetzungstemperatur liegt bei ungefähr 98°, während die des Bromlithiummonohydrats nicht unter 116 bis 117° beträgt. Die wasserfreien Haloïdsalze des Lithiums, die allein regulär krystallisiren, lassen sich nach Verf. nicht so leicht in Krystallen erhalten, wie man gewöhnlich annimmt. Versuche zur Isolirung der höheren Hydrate Li Cl + 3 H₂ O und Li Br + 3 H₂ O, die nach den von Flawitzky entwickelten Ansichten (*Journ. f. prakt. Chem.* 1882, 57) existiren müssen, hatten nicht den erwarteten Erfolg, doch glaubt Verf. schliessen zu können, dass einige seiner Daten ziemlich sicher auf die Existenz des Trihydrats des Bromlithiums hinweisen. Eine gesättigte Lösung von Chlorlithium wird durch 25proc. Salzsäure nicht gefällt, leitet man aber Chlorwasserstoffgas ein, so scheidet sich das Monohydrat Li Cl + H₂ O als feinkörniger Niederschlag aus. Bromwasserstoffgas fällt aus einer Bromlithiumlösung das Dihydrat Li Br + 2 H₂ O. Das Bromid bindet aber das Wasser mit noch grösserer Energie, als das Chlorid. Zum Schlusse weist Verf. auf die grössere Löslichkeit der wasserfreien Haloïdsalze im Vergleiche mit der ihrer Hydrate hin, von denen wieder die niederen löslicher als die höheren Hydrate sind, sucht diese Erscheinung sowohl physikalisch als chemisch zu erklären und bringt Löslichkeitskurven des wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodlithiums und auch der verschiedenen Hydrate dieser Haloïdsalze. Das Jodlithium bildet leicht ein beständiges Trihydrat Li J + 3 H₂ O, das erst bei etwa 72° schmilzt.

Jawein.

Darstellung der untersalpetrigen Säure, von S. T a n a t a r (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 342—345). Die Ausbeute an untersalpetrigsaurem Silber ist doppelt so gross, wenn die Methode von Divers in der Weise abgeändert wird, dass an Stelle des festen flüssiges, einprocentiges Natriumamalgam angewandt wird, welches man zu der mit Eis abgekühlten, schwachen Kaliumnitritlösung (100 g auf 2 Lit. Wasser) so langsam zufließen lässt, dass

möglichst wenig Wasserstoff entweiche. Noch befriedigendere Resultate erzielt man durch Benutzung der Reaction zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure: $\text{NH}_3\text{O} + \text{HNO}_2 = 2\text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$. Zur Ausführung derselben versetzt man eine Lösung von Kaliumnitrit zuerst mit gelöschtem Kalke, dann mit Chlorwasserstoffhydroxylamin (von jedem Reagens je ein Molekül), erwärmt auf 50° und lässt bei Zimmertemperatur einen oder zwei Tage lang stehen. Wird nun vom Kalke abfiltrirt, so erweist sich alle entstandene untersalpetrige Säure im Filtrate, obgleich nach Maquenne das untersalpetrigsaure Calcium unlöslich sein soll. Man führt letzteres gleichfalls in das Silbersalz der untersalpetrigen Säure über, das hierbei in recht bedeutender Menge erhalten wird. — Ein trocknes Gemisch von Kalium- oder Baryumnitrit mit Cyankalium explodirt beim Erwärmen, wenn es aber mit der 5fachen Menge von Baryumcarbonat vermischt und in ein langes Glasrohr gebracht wird, das man an einem Ende erwärmt, so erfolgt eine ruhige Reaction durch die ganze Masse. Aus dem wässrigen Auszuge des Reactionsproductes erhält man, nach Fällung des Cyansilbers durch Silbernitrat, noch einen Niederschlag, der sich als die Silberverbindung des Cyanamids CN_2Ag_2 erweist. Diese unterscheidet sich vom untersalpetrigsauren Silber durch eine intensivere gelbe Farbe und durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak. Jawein.

Wirkung des elektrischen Flammenbogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisirtes Silicium, von H. Moissan (*Compt. rend.* 117, 423—425). Die bereits von Jacquelin (1847) beschriebene Verwandlung des Diamanten in Graphit zwischen den Kohlenpolen einer Batterie lässt sich im Hörsaal bequem mit Hülfe einer Projectionslaterne zeigen. Die Umwandlung kann ferner im Kohletiegel des früher (*diese Berichte* 26, Ref. 5) beschriebenen, elektrischen Ofens bewerkstelligt werden. Erhitzt man dagegen in Kohle eingebetteten Diamant auf 2000° im Sauerstoffgebläse, so überzieht er sich zuweilen mit einer schwarzen, fest anhaftenden Schicht, giebt aber keinen Graphit. — Amorphes Bor (*diese Berichte* 25, Ref. 267) wird zwischen den Kohlenpolen zunächst rothglühend, umgiebt sich mit einem grünen Feuerschein und verschwindet dann, ohne vorher zu schmelzen; nach Beendigung des Versuchs findet man auf der Kohle geschmolzenen, stellenweise krystallinischen Borkohlenstoff und ev. auch Borsäure. — Unter denselben Bedingungen geräth krystallisirtes Silicium ins Schmelzen und Kochen und liefert hellgrüne Krystalle von Kohlenstoffsilicium. (Vgl. auch d. folg. Abhdlg.) Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Kohlenstoffsiliciums, von H. Moissan (*Compt. rend.* 117, 425—428). Man erhält die genannte Verbindung: 1. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Silicium; entweder indem man im Windofen zwischen 1200 — 1400° Kohlenstoff im geschmolzenen Silicium löst

und die Schmelze mit Salpetersäuremonohydrat und Flusssäure auszieht, oder zweckmässiger, indem man 12 Th. Kohle mit 28 Th. Silicium im elektrischen Ofen erhitzt und das Gemisch zunächst mit den genannten Säuren und dann mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt; die so erhaltenen Krystalle sind meist gelb und können (bei Anwendung möglichst eisenfreien Siliciums) völlig klar sein, zuweilen auch saphirblau erscheinen. 2. Durch Krystallisation aus geschmolzenem Eisen, indem man Siliciumeisen mit überschüssigem Silicium oder ein Gemisch von Eisen, Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt und die Schmelze zunächst mit Königswasser, dann mit den oben genannten Mitteln behandelt: 3. durch Reduction der Kieselsäure mit Kohle im elektrischen Ofen: 4. durch Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf, indem man den unteren Theil eines länglichen Kohletiegels, welcher einen Regulus von Silicium enthält, im elektrischen Ofen möglichst hoch erhitzt. — Das Kohlenstoffsilicium, CSi , ist, wenn eisenfrei, farblos; die Krystalle bilden zuweilen reguläre Sechsecke (s. Zeichnung im Orig.), wirken auf polarisirtes Licht, haben $d = 3.12$, ritzen Chromeisen und Rubin, werden weder von Sauerstoff noch von Schwefel bei 1000° , von Chlor nur oberflächlich bei 600° und völlig bei 1200° , nicht von schmelzendem Kaliumnitrat oder -chlorat, Königswasser, Flusssäure, dagegen von Bleichromat allmählich verbrannt und von schmelzendem Kaliumhydrat unter Bildung von Carbonat und Silicat zerstört.

Gabriel.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate, von G. F. Jaubert (*Archives des sciences phys. et nat.* 29, 141—161). Die Naphtalsäure wurde im Wesentlichen nach der von Graebe und Gfeller (*diese Berichte* 25, 652) angegebenen Methode durch Oxydation des Acenaphtens hergestellt und durch Erhitzen auf 120° in ihr Anhydrid übergeführt. Dasselbe, welches sich am besten aus starker, heisser Salpetersäure umkrystallisiren lässt, wird von Brom, Chlor, Phosphorpentachlorid und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Dampft man es wiederholt mit starkem Ammoniak ab, so geht es in Naphtalimid (Schmp. 300°) über, welches durch Sublimation oder durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt wird. Sein Kalium- und Natriumsalz bilden kleine, in