

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 27. November 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen, von Fr. Kohlrausch und Fr. Rose (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaften Berlin* 1893, 453). Verf. haben die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen einer grösseren Anzahl schwerlöslicher (zum Theil im gewöhnlichen Sinne unlöslicher) Stoffe zwischen 0° und 40° untersucht, um ein sicheres Urtheil über die Löslichkeitsgrenzen derselben zu gewinnen. Die Vortheile der Methode vor anderen, bei welchen Eindampfen der Lösungen etc. vorkommen, werden ausführlich dargelegt. Die eingehende Vergleichung mit den älteren Angaben bleibt vorbehalten, bis die zur Umrechnung nöthigen Daten für die einzelnen Substanzen genauer bestimmt sind. Für zwei besonders wichtige Körper, BaSO₄ und AgCl, konnte indessen die Berechnung der Löslichkeit aus der beobachteten Leitfähigkeit jetzt schon hinreichend genau geschehen. Es sind gelöst:

	bei 2°	10°	18°	26°	34°	42°
AgCl . .	0.76	0.97	1.52	2.24	3.03	4.05 mg/Ltr.
BaSO ₄ . .	1.72	1.97	2.29	2.60	2.91	— »

Die Löslichkeit des AgCl, die bei 0° nicht halb so gross ist, als diejenige des BaSO₄, wächst viel rascher mit der Temperatur und hat das letztere bei 34° bereits überholt.

Horstmann.

Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen, von Fr. Kohlrausch und W. Hallwachs (*Göttinger Nachrichten* 1893, 350). Nach der gewöhnlichen archimedischen Methode, mit einem Glaskörper, der an einem Coconfaden aufgehängt war, gelang es Verf., die Dichtigkeit wässriger Lösungen mit einer Genauigkeit von ca. 1 Milliontel zu bestimmen. Sie untersuchten Lösungen von Zucker, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat,

Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure in Concentrationen von 0.0025 bis 0.5 g Aeq. im Liter. Die Aenderungen der Dichtigkeit in diesem Gebiete sind im Allgemeinen nicht proportional der Concentration. Vielmehr zeigen sich Abweichungen, die unzweideutig mit denjenigen verwandt sind, welche zuerst an dem elektrischen Leitvermögen sehr verdünnter Lösungen bemerkt wurden. Die Resultate sind durch Kurven veranschaulicht.

Horstmann.

Ueber die Dampfdrucke wässriger Lösungen bei 0° C., von C. Dieterici (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 50, 47). Verf. ist es gelungen, nach einer sinnreichen Differentialmethode, mit Hilfe einer Büchse mit gewellter Metallmembrane (Aneroidbüchse), die Dampfdrucke wässriger Lösungen und deren Aenderung mit der Concentration bei 0° bis auf 0.005 mm Hg genau zu bestimmen. Die Methode ist nicht wie die frühere (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 266) auf 0°, auch nicht auf wässrige Lösungen beschränkt, und verhältnismässig einfach zu handhaben. Die mitgetheilten Messungen erstrecken sich auf Lösungen von Schwefelsäure und Phosphorsäure, Natrium- und Kaliumhydrat, Calciumchlorid und Jodid, endlich Glycerin, in Concentrationen, die nur wenig unter normal herabgehen. Als allgemeines Ergebniss der Versuche wird hervorgehoben, dass die Verminderung des Dampfdruckes proportional mit der Concentration oder schneller als diese zunimmt. Dieser Widerspruch gegen die Dissociationstheorie steht im Zusammenhang damit, dass die einfachen Voraussetzungen, welche bei der Ableitung der van't Hoff'schen Gesetze gemacht sind, in den höheren Concentrationen nicht mehr genau genug gelten. Kinetische Betrachtungen sollen eine bessere Erklärung geben.

Horstmann.

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Brom mit einigen ungesättigten Verbindungen der Fettsreihe, von Louguinine und Kablukow (*Compt. rend.* 116, 1197). Directe Messungen im Calorimeter, wobei die reagirenden Substanzen zur Mässigung der Reaction und zur Vermeidung von Substitution in Chlorkohlenstoff gelöst waren, ergaben:

- 1) Trimethyläthylen, $C_5H_{10} + Br_2 = C_5H_{10}Br_2 + 27.3 \text{ Cal.}$
- 2) Hexylen, $C_6H_{12} + Br_2 = C_6H_{12}Br_2 + 28.8 \text{ Cal.}$
- 3) Diallyl, $C_6H_{10} + Br_4 = C_6H_{10}Br_4 + 56.1 \text{ Cal.}$
- 4) Allylkohol, $C_3H_6O + Br_2 = C_3H_5Br_2O + 27.7 \text{ Cal.}$
- 5) Allylbromür, $C_3H_5Br + Br_2 = C_3H_5Br_3 + 26.7 \text{ Cal.}$

Die beiden letzten Zahlen sind weniger sicher, weil sich theilweise HBr gebildet hatte.

Horstmann.

Ueber die Atomgewichte von Stas, von J. D. van der Plaats (*Compt. rend.* 116, 1362). Verf. hat die sämmtlichen Atomgewichts-

bestimmungen von Stas, mit allen bekannten Correctionen versehen, noch einmal nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet. Die neuen Werthe sind mit ihrem mittleren Fehler mitgetheilt; sie weichen von den früher angenommenen nur innerhalb der Grenzen dieser Fehler ab. — Im Anschluss wendet sich Verf. gegen die Behauptungen von G. Hinrichs und weist deren Grundlosigkeit nach.
Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme der hauptsächlichsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 116, 1333). Verf. haben einige wichtige gasförmige Kohlenwasserstoffe von Nenem in der calorimetrischen Bombe mit comprimirtem Sauerstoff verbrannt. Zur Controlle wurde sowohl das Volumen der Gase, als auch die Menge der entstandenen Kohlensäure möglichst genau bestimmt. Folgende Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Moleculargewicht bei constantem Volumen, wurden gefunden:

Wasserstoff, H_2	68.15 Cal.
Kohlenoxyd, CO	67.9 »
Aethylen, C_2H_4	340.05 »
Aethan, C_2H_6	370.9 »
Propan, C_3H_8	526.7 »
Allylen, C_3H_4	472.4 »
Propylen, C_3H_6	497.7 »
Trimethylen, C_3H_6	505.9 »

Wenn für die letztgenannte Verbindung die Rechnung statt auf das Gewicht der entstandenen Kohlensäure auf das Volumen des Gases bezogen wird, so findet man 508.9 Cal. — (Einige von den auffallenden Differenzen gegen die Angaben von Jul. Thomsen sind nach diesen Neubestimmungen verschwunden, so namentlich bei Aethan und Propan. In anderen Fällen aber, z. B. bei Aethylen und auch Propylen, bleiben die beträchtlichen Unterschiede noch bestehen.) Horstmann.

Ueber das optische Drehungsvermögen von Estern der Valeriansäure und der Glycerinsäure, von Th. A. Guye und L. Chavanne (*Compt. rend.* 116, 1454). In der Reihe der Valerate der homologen Alkyle findet sich ein Maximum des Drehungsvermögens bei dem Methylester, in der Reihe der Glycerate bei dem Propylester. Verf. sehen darin eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen über das Asymmetrieproduct, die in einer vorangehenden Note mitgetheilt sind.
Horstmann.

Dichte, Zusammendrückbarkeit und Ausdehnung des Schwefeldioxydes unter nahe normalen Bedingungen, von A. Leduc (*Compt. rend.* 117, 219). Die Dichte des Schwefeldioxyds bei 0^0 unter Atmosphärendruck fand Verf. = 2.2639. Bisher war

nach älteren Versuchen 2.234 angenommen; die Theorie verlangt 2.21. Entsprechend der zu grossen Dichte fand sich auch die Zusammendrückbarkeit und der Ausdehnungscoefficient (0.003978) erheblich grösser, als im normalen Gaszustand.

Horstmann.

Ueber die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens in gewissen Lösungen optisch activer Körper mit der Zeit und Verdünnung und über das Rotationsvermögen wirklich amorpher Substanzen, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 511—529). Gegenüber der Anschauung Wyrouboff's, dass das Rotationsvermögen unveränderlich verknüpft sei mit der Gestalt und krystallinen Constitution der Körper, welche sie in den wässrigen Lösungen sammt dem Krystallwasser beibehalten, stellt Verf. den Satz auf, dass es die chemische Constitution der Körper sei, von welcher das Rotationsvermögen abhängt, dieselben mögen krystallinisch sein oder amorph. Er erinnert an seine Contröverse mit Dubrunfaut über die Ursache des Birotationsvermögens der krystallisirten Glucose (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 499; *Compt. rend.* 42, 640 und 896), in deren Verlaufe er nachgewiesen habe, dass es der in wässriger Lösung erfolgende Uebergang des Hydrates $C_6H_{12}O_6$, H_2O in das amorphe Anhydrid $C_6H_{12}O_6$ sei, durch welchen die Abnahme des Rotationsvermögens der frisch bereiteten Lösung bis auf eine feste Grenze verursacht werde. Eine Lösung von Kartoffelstärke in Kaliumhydroxyd gewinnt mit wachsender Verdünnung ein höheres Drehungsvermögen, weil die Verdünnung Dissociation bewirkt. Durch Sättigung der Lösung mit Essigsäure erreicht dieselbe ebenfalls das Rotationsvermögen der wasserlöslichen Stärke. Zum weiteren Beweise werden verschiedene, im krystallisirten Zustande unbekannt, optisch active Verbindungen aufgeführt und darauf hingewiesen, dass bei der Verdauung der Eiweisskörper und der leimgebenden Substanzen mit Magensaft amorphe Verbindungen entstehen, welche den polarisirten Strahl in demselben Sinne drehen, wie die Substanzen, aus welchen sie entstehen. Die Diastase verliert durch Kochen die Fähigkeit, Stärke zu lösen, aber sie behält ihre optische Activität unverändert; gleiches ist der Fall mit der Zymase. Beide sind vor und nach dem Kochen ihrer Lösungen unkrystallisirbar.

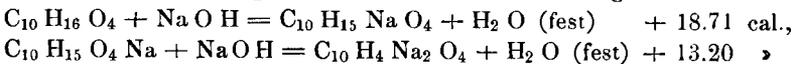
Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Salze des Chromsesquioxydes, von T. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 663—668). I. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3[(NH_4)_2SO_4]$. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man 5 g Chromoxyd mit 120 g Ammoniumsulfat in einem Porcellantiegel auf dem Sandbade und erhält nöthigenfalls unter erneuerten Zusätzen von Ammoniumsulfat so lange in ruhigem Flusse, bis die homogene Masse unter dem Mikroskope nur noch feine, grüne Nadeln erkennen lässt. Die erkaltete Salzmasse wird mit heissem Wasser behandelt und das Auswaschen mit kaltem Wasser fortgesetzt. Das hellgrüne Pulver

wird selbst von kochendem Wasser nur wenig angegriffen. Auch durch Erhitzen auf 300° wird es nicht zersetzt, sondern nimmt nur vorübergehend eine violette Farbe an. Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird es in Traube's rothes Sulfat verwandelt. Statt vom Chromoxyd kann man bei der Darstellung auch von Chromalaun (15 g) ausgehen. Man unterbricht dann die Operation nach vollendeter Schmelzung und erhält ein Pulver, welches nur undeutlich krystallisirt erscheint und gegen Wasser weniger beständig ist. — II. Wasserfreier Chromammoniumalaun, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{SO}_4$. Man erhitzt die oben angegebene Mischung, bis der grösste Theil des Ammoniumsulfates verflüchtigt ist. Man erhält ein aus hexagonalen Tafeln bestehendes, grünes Pulver, welches von kochendem Wasser und conc. Salzsäure nicht verändert und selbst von starker, kochender Kalilauge nur sehr langsam angegriffen wird. — Durch Schmelzen von Kaliumchromalaun mit Ammoniumsulfat erhält man auch ein hexagonales Salz, welches aber Kalium und Ammonium enthält. — Werden die beschriebenen Sulfate mit überschüssiger conc. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so werden sie in das Sulfat verwandelt, welches Traube als das saure Sulfat $2 \text{Cr}_2 \text{O}_3 \cdot 7 \text{SO}_3$ beschrieb. Man lässt nach dem Kochen das Salz mehrere Tage sich absetzen, giesst die Säure ab, trocknet auf poröser Platte, wäscht mit 90grädigem Alkohol und trocknet bei 140° . Die Formel des Salzes war $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 1.5 \text{H}_2 \text{O}$. Das Wasser war aus dem Alkohol aufgenommen. Das gewässerte Salz ist dichroisch, wie das wasserfreie.

Schertel.

Thermochemische Untersuchung der sauren Functionen der Camphorsäure, von G. Massol (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 719 bis 721). Die Auflösung der Camphorsäure in Wasser geschieht mit geringer Wärmeabsorption: — 1.87 cal. Bei der Neutralisation werden durch das erste Mol. $\text{Na OH} + 13.77$ cal., durch das zweite $+ 13.39$, insgesamt 27.16 cal. entbunden. Die Lösungswärme des durch Abdampfen des sauren Salzes erhaltenen, getrockneten Rückstandes ist $+ 4.37$ cal., diejenige des bei 110° getrockneten, neutralen Salzes $+ 15.77$. Die Bildungswärme der festen Salze beträgt:



Die Gesamtwärme, welche bei der Bildung des neutralen Salzes entwickelt wird ($+ 31.94$ cal.), ist geringer, als bei anderen organischen Säuren, und zwar ist es die geringere Verbindungswärme mit dem zweiten Atom Natriumhydroxyd, welche die Gesamtwärme herabdrückt.

Schertel.

Ueber die Verwitterung einiger Sulfate, von Baubigny und E. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 415—432). Vergl. diese Berichte 25, Ref. 716.

Schertel.

Haloïddoppelsalze von Tellur mit Kalium, Rubidium und Cäsium, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 267—279). Cäsiumtellurichlorid, $2 \text{Cs Cl} \cdot \text{Te Cl}_4$, wird aus der Lösung von telluriger Säure in heisser Salzsäure durch eine wässrige Lösung von Cäsiumchlorid in Gestalt kleiner, stark glänzender, gelber, luftbeständiger Oktaëder gefällt. Rubidiumtellurichlorid, $2 \text{RbCl} \cdot \text{Te Cl}_4$, durch Eindampfen der Lösungen zur Krystallisation in gelben Oktaëdern erhalten. Kaliumtellurichlorid, $2 \text{KCl} \cdot \text{Te Cl}_4$, lichtgelbe Oktaëder, nur bei Ueberschuss von Tellurichlorid rein zu erhalten. Die Löslichkeit dieser, sowie der folgenden Salze wächst vom Cäsium zum Kalium. Cäsiumtelluribromid, $2 \text{Cs Br} \cdot \text{Te Br}_4$, glänzend rothe Krystalle. Rubidiumtelluribromid, $2 \text{Rb Br} \cdot \text{Te Br}_4$, glänzend rothe Oktaëder. Kaliumtelluribromide, $2 \text{K Br} \cdot \text{Te Br}_4$ und $2 \text{K Br} \cdot \text{Te Br}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$. Das wasserfreie Salz fällt aus der in der Wärme concentrirten Lösung aus, das wasserhaltige bei freiwilliger Verdunstung. Das erste bildet Oktaëder, die mit Würfeln combinirt sind, das wasserhaltige bildet orthorhombische Krystalle. — Cäsiumtellurijodid, $2 \text{Cs J} \cdot \text{Te J}_4$, wurde nur als amorpher, schwarzer Niederschlag erhalten. Rubidiumtellurijodid, $2 \text{Rb J} \cdot \text{Te J}_4$, mikroskopische, schwarze Oktaëder. Kaliumtellurijodid, $2 \text{K J} \cdot \text{Te J}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$, lange, schwarze Prismen. — Alle Salze werden durch Wasser unter Abscheidung telluriger Säure zersetzt.

Schertel.

Wolframoxydul, ein neues Oxyd des Wolframs, vergesellschaftet mit Nioboxyd, von W. P. Headden (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 280—286). Bei der Untersuchung von Zinnhärtlingen wurden Rückstände gewonnen, welche zum Theil aus feinen, mikroskopischen Prismen bestanden. Durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde ihnen der grössere Theil des Zinns und Eisens entzogen, während die Krystalle, dreiseitige Prismen des hexagonalen Systems, nur wenig angegriffen werden. Die gereinigten Rückstände bestehen nach Abzug des Eisens und Zinns aus Niobium, Wolfram und Sauerstoff, und zwar stehen die Metalle zum Sauerstoffe in dem Verhältnisse von 1 : 1. An der Luft geglüht, verwandeln die Rückstände sich unter beträchtlicher Gewichtszunahme langsam in ein gelbes Pulver. Je zahlreicher im Rückstande die dreiseitigen Prismen sind, desto mehr tritt das Wolfram hervor; dieselben werden also die Verbindung WO darstellen. Sie sind von lichtgrauer bis zinnweisser Farbe, besitzen metallischen Glanz, sind härter als Glas und geben einen dunkelgrauen Strich. Chlorwasserstoffsäure, Flusssäure und Schwefelsäure, sowie eine kochende Lösung von Kaliumhydroxyd sind ohne Einwirkung auf das Oxyd; Königswasser und Salpetersäure verwandeln es langsam in Wolframsäure. An der Luft oder unter Wasser können die Krystalle ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Schertel.

Ueber das Verhalten der Kohle gegen die Halogene, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, von W. G. Mixer (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 363—379). Zuckerkohle wurde fein gerieben, mit Syrup angefeuchtet, in einer hydraulischen Presse comprimirt, bis zur Rothgluth erhitzt und das Durchglühen und Ausglühen so lange fortgesetzt, bis die Stücke in Wasser untersanken. Dann wurde sie in einem Tiegel einige Stunden im Windofen intensiv erhitzt. Sie war dann so hart, dass sie Glas ritzte, war ein guter Leiter der Elektrizität und enthielt noch 0.12 pCt. H. Wurde diese Kohle im Chlorströme drei Stunden zu heller Rothgluth erhitzt, dann 24 Stunden über Aetzkali stehen gelassen und zuletzt noch eine Stunde im Vacuum auf Rothgluth erhitzt, so enthielt sie 3.7 pCt. Chlor. Bei einem anderen Versuche wurde nach dem Erhitzen im Chlorströme das Chlor durch Stickstoff verdrängt, während die Kohle auf Rothgluth erhalten wurde; sie enthielt dann 4.6 pCt. Chlor. Lampenruss mit 0.23 pCt. H enthielt, auf ähnliche Weise behandelt, nach dem Erhitzen im Vacuum bis zu 9 pCt. Chlor. Zuckerkohle und Lampenruss gaben das Chlor ab, als sie 15 Stunden lang im Windofen bis zur Weissgluth, bei welcher das Porcellan erweichte, erhitzt wurden. Sie enthielten dann noch 0.06—0.07 pCt. Wasserstoff und nahmen beim Erhitzen im Chlorströme nochmals Chlor auf. Beim Erhitzen im Wasserstoffströme wurde ihnen das Chlor fast gänzlich entzogen. Retortenkohle mit 0.035 pCt. H und Graphit hielten kein Chlor zurück. Brom und Jod werden von Zuckerkohle und Lampenruss in geringerem Maasse aufgenommen und leichter abgegeben. — Lampenruss, in trockenem Ammoniakgas auf Rothgluth erhitzt, nimmt mehrere Procente Stickstoff auf, welche auch beim Erhitzen im Vacuum nur zum geringeren Theile abgegeben werden. Die entweichenden Gase enthalten Cyan. Zuckerkohle enthielt nach dem Erhitzen in Ammoniakgas 0.16 pCt. N, zum Theil vielleicht als Cyan. Wird Zuckerkohle in einem Strom von Stickoxyd auf helle Rothgluth gebracht, so nimmt sie reichlich Stickstoff auf, wenn sie selbst noch beträchtliche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Ist sie arm an Wasserstoff, wie die zu den oben beschriebenen Versuchen mit Chlor benutzte, so scheint sie durch das Erhitzen im strömenden Stickoxyd auf hohe Temperaturen nicht stickstoffhaltig zu werden. — Berzelius hatte beobachtet, dass Kohle, welche zur Darstellung von Kohlendisulfid gedient hatte, grosse Mengen Schwefel enthält und beim Glühen unter Luftabschluss zurückhält. Als weiche, aschenfreie Zuckerkohle im Schwefeldampfe zu heller Rothgluth erhitzt wurde, entstand viel Schwefelwasserstoff, und es blieb eine schwere Kohle mit 20 pCt. Schwefel, welcher an kochende Kalilauge nicht abgegeben und selbst bei der Eisenschmelzhitze nicht völlig ausgetrieben wurde. Die harte, wasserstoffarme Zuckerkohle behielt da-

gegen keinen Schwefel zurück. — Wird dichte, harte Kohle im Sauerstoffstrom entzündet, so scheint dem Eintritt der intensiven Verbrennung eine Oxydation zu Kohlenoxyd vorherzugehen. Schertel.

Eine rosafarbige, Kalk und Thonerde haltende Varietät des Talkes, von W. H. Hobbs (*Americ. Journ. of science* [3], 45, 404—407). Nahe dem Städtchen Canaan, Conn., fand man auf Klufflächen im Dolomit rosenfarbige Schuppen eines Minerals vom spec. Gewicht 2.86, welches seinen physikalischen und optischen Eigenschaften nach, sowie durch seine chemische Zusammensetzung zu den Talken zu rechnen ist. Es enthält 3.04 pCt. Al_2O_3 und 4.19 pCt. CaO . Dem grösseren Kalkgehalte verdankt es die leichtere Schmelzbarkeit, 5 nach v. Kobell's Scala. Die Färbung ist vermuthlich durch die Spur Mangan verursacht; sie verliert sich am Sonnenlichte.

Schertel.

Elektrochemische Wirkungen der Magnetisirung, von G. O. Squier (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 443—458). Wenn Eisen in einem magnetischen Felde chemischer Einwirkung ausgesetzt wird, so treten zwei einander gerade entgegengesetzte Einflüsse auf: einerseits der unmittelbare Einfluss des magnetischen Zustandes des Metalles, welcher bewirkt, dass die stärker magnetisirten Theile vor chemischen Angriffen bewahrt bleiben, andererseits der indirecte Einfluss des Magneten, erregt durch die Concentration der Reactionsproducte um die stärker magnetisirten Theile des Eisens. Dieser hat das Streben, an den stärker magnetisirten Stellen ein höheres Potential aufrecht zu erhalten und erregt zuletzt permanente elektrische Ströme, welche von den stärker magnetischen Theilen durch die Flüssigkeit zu den neutralen Theilen des Eisens gehen.

Schertel.

Ueber die Natur gewisser Lösungen und über ein neues Verfahren zur Untersuchung derselben, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of science* [3] 45, 478—487). Alle normalen Sulfate der schweren Metalle reagiren sauer auf Lakmus, ebenso alle normalen Sesquisulfate. Um zu ermitteln, ob diese Reaction von freier (durch Dissociation frei gewordener) Schwefelsäure hervorgerufen wird, dient das Verhalten des Herapathites (Chininjodosulfat, 4Ch , $3\text{H}_2\text{SO}_4$, 2HJ , J_4). Derselbe giebt ohne Spaltung des Moleküls die gesammte Schwefelsäure an Baryumcarbonat oder Baryumhydroxyd ab und nimmt dann aus Lösungen die geringsten Spuren ungebundener Schwefelsäure mit charakteristischer Farbenreaction wieder auf. Man verfährt auf folgende Weise: Baryumcarbonat wird in einem Becherglase mit 70 procentigem Alkohol bedeckt und krystallisirter Herapatit eingetragen. Derselbe löst sich in Gegenwart von Baryumcarbonat in dem kalten schwachen Alkohol in reichlichen Mengen und giebt eine Lösung von der Farbe des Sherrys, welche bei freiwilliger Verdunstung zu einem ambrafarbigem Firniss ohne Spur von Krystallisation eintrocknet. Versetzt

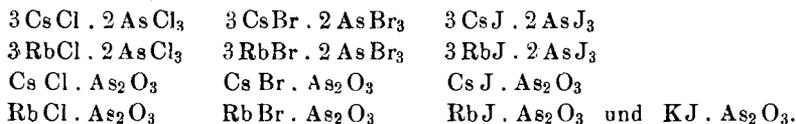
man aber die Lösung mit einer Spur Schwefelsäure, so hinterbleibt bei der Verdunstung ein charakteristisch blauschwarzes Häutchen mit einzelnen Krystallen von Jodchininsulfat. Ist die Schwefelsäure auch an die schwächsten Basen gebunden, so ist sie unvermögend, Herapathit zu regeneriren. Brucinsulfat oder Chininsulfat vermögen die Reaction ebensowenig hervorzubringen, wie Natriumsulfat. Der Umstand, dass Chininsulfat mit dem Reagens nicht Herapathit bildet, beweist, dass in dem Reagens freies Jod nicht vorhanden ist. — Bei der Prüfung nach diesem Verfahren ergab sich, dass die Alkalisulfate, sowie die Sulfate von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Tl und von Morphinum, Chinin, Strychnin und Brucin bei der Lösung in Wasser keine Schwefelsäure frei geben. Ferrosulfat dagegen enthält in Lösung stets freie Schwefelsäure, wie oft es auch mag umkrystallisirt worden sein. Auch die Lösungen seiner Doppelsalze mit Ammonium- oder Magnesiumsulfat enthalten Schwefelsäure in freiem Zustande. Freie Schwefelsäure ist ferner in den Lösungen der normalen Sesquisulfate und der Alaune nachweisbar; nur die Lösung des Chromalauns macht eine Ausnahme. Die sauren Sulfate werden bei der Auflösung ebenfalls dissociirt; die geringste Menge Schwefelsäure, einem neutralen Alkalisulfat zugesetzt, wird erkennbar. — Zur Darstellung des Reagens wendet man Baryumcarbonat im Ueberschuss an und schüttelt die Mischung häufig. Sobald die grünen Partikelchen verschwunden sind, was nach einem oder zwei Tagen eintritt, muss die Lösung filtrirt und mit frischem Baryumcarbonat einige Tage unter häufigem Schütteln in Berührung gebracht werden. Um sich zu überzeugen, dass das Reagens frei von jeder Spur Herapathit ist, versetzt man einen Theil desselben mit einem Tropfen Oxalsäurelösung und lässt verdunsten. Die geringste Spur des Salzes wird sich dann in den charakteristischen Formen zeigen.

Schertel.

Die Verwendung des Kupfernitrates im Voltameter und das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, von F. E. Beach (*Americ. Journ. of science* [3] 46, 81—88). Kupfernitrat gestattet die Anwendung weit grösserer Stromdichten (mindestens bis 0.25 Amp. auf 1 qcm), ohne dass der Niederschlag ungleichmässig wird. Zwischen 10^0 und 35^0 wird das Gewicht des Kupfers durch die Temperatur nicht beeinflusst. Bei niederer Temperatur wächst die Neigung zur Oxydation, doch wirkt eine geringe Menge Chlorammonium dieser Neigung entgegen. Man bereitet den Elektrolyt, indem man reinstes Kupfernitrat in Wasser löst, zur Austreibung der Luft kurze Zeit kocht und zur völligen Neutralisation ein oder zwei Stunden bei 100^0 in Berührung mit blanken Kupferstreifen lässt. Die fertige Lösung soll das spec. Gewicht 1.53 haben. Zu je 100 ccm derselben giebt man 1 Tropfen conc. Chlorammoniumlösung. — Das elektrolytische Aequivalent des Kupfers wurde = 0.00032939 — 0.00032948 gefunden.

Schertel

Halogendoppelsalze des Arsens mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsentrioxydes mit den Haloïden des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* (3) 46, 88—89). Folgende neue Verbindungen werden beschrieben:



Die Darstellung der Halogendoppelsalze gelingt nur aus stark sauren Lösungen. Die Chlor- und Bromverbindungen sind gelb, die Doppeljodide tief roth, in grösseren Krystallen scheinbar schwarz. Die Verbindungen des Arsentrioxydes mit den Haloïden der Alkalien werden durch Krystallisation der Halogendoppelsalze aus verdünnten Säuren erhalten. — Die Krystallformen der deutlich krystallisirten Verbindungen werden beschrieben.

Schertel.

Ueber die Doppelhaloïdsalze des Antimons mit Rubidium, von H. L. Wheeler (*Americ. Journ. of science* (3) 46, 269—279). Folgende Verbindungen sind dargestellt worden: $\text{Rb Cl} . 2 \text{ Sb Cl}_3 . \text{H}_2 \text{O}$; $\text{Rb Cl} . \text{Sb Cl}_3$; $3 \text{ Rb Cl} . 2 \text{ Sb Cl}_3$; $23 \text{ Rb Cl} . 10 \text{ Sb Cl}_3$ (?). $3 \text{ Rb Br} . 2 \text{ Sb Br}_3$; $23 \text{ Rb Br} . 10 \text{ Sb Br}_3$ (?); $3 \text{ Rb J} . 2 \text{ Sb J}_3$. — Das erste Doppelchlorid $\text{Rb Cl} . 2 \text{ Sb Cl}_3$ gehört einem neuen Typus an, welcher von Remsen und Saunders (*diese Berichte* 25, Ref. 568) nicht beobachtet worden ist. Es krystallisirt aus salzsauren Lösungen, welche 6 bis 8 Mol. Sb Cl_3 auf 1 Mol. Rb Cl enthalten, in farblosen, langgestreckten, monoklinen Tafeln, welche ausserhalb der Mutterlauge bald ihren Glanz verlieren, undurchsichtig werden und sich zersetzen. Das Chlorid $\text{Rb Cl} . \text{Sb Cl}_3$ wurde bereits von Remsen und Saunders beschrieben. $3 \text{ Rb Cl} . 2 \text{ Sb Cl}_3$ entspricht dem Arsentrichloriddoppelsalze, ist gelb wie dieses, von gleicher Krystallform und wahrscheinlich identisch mit der von Remsen und Saunders beschriebenen Verbindung $5 \text{ Rb Cl} . 3 \text{ Sb Cl}_3$. Die Verbindung $23 \text{ Rb Cl} . 10 \text{ Sb Cl}_3$ ist zuerst ebenfalls von Remsen und Saunders erhalten worden, doch dürfte ihre Formel noch nicht feststehend sein, weil die Verhältnisse 16:7, 9:4, 7:3 den analytischen Ergebnissen nicht minder gut entsprechen. Die beiden Bromdoppelsalze wurden in glänzend gelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Das Jodid $3 \text{ Rb J} . 2 \text{ Sb J}_3$ entsteht, wenn eine Lösung von Rubidiumjodid in Jodwasserstoffsäure heiss mit Antimonjodid gesättigt wird; es bildet tiefrothe, zangenartige Krystalle. — Genaue Beschreibung der Krystallformen wird im Originale gegeben.

Schertel.

Gemischte Halogendoppelsalze von Blei und Kalium (Ergänzende Mittheilung), von Ch. H. Herty (*Americ. Chem. Journ.* 15,

357—359). Aus Mischungen von Bromkalium mit Bleibromid und Bleijodid wurde auch das von Wells (*diese Berichte* 26, Ref. 226) entdeckte Salz $K_2PbBr_4 \cdot H_2O$ erhalten. Enthält das auskrystallisirte Salz jedoch mehr als Spuren von Jod, so gehört es stets dem Typus $KPbBr_3 \cdot H_2O$ an. (Vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 530). Schertel.

Ueber die Doppelchloride von Blei und Ammonium, von W. W. Randall (*Americ. Chem. Journ.* 15, 494—504). Diese Untersuchung führte, wie die von H. Wells und W. R. Johnston (*diese Berichte* 26, Ref. 525) zu dem Schlusse, dass die von Andre beschriebenen Salze nicht bestehen. Die einzigen Salze, welche der Verf. als homogen erkannte, sind: $(PbCl_2)_2 \cdot NH_4Cl$ und $PbCl_2 \cdot 2NH_4Cl$. Schertel.

Katalytische Wirkungen des Wassers, von R. E. Hughes (*Philosoph. Mag.* (5) 35, 531—534). Völlig getrocknetes Chlorsilber, in einem theilweise ausgepumpten Exsiccator mehrere Stunden der Sonne ausgesetzt, färbte sich nicht dunkler; nach Einführung einer Spur Feuchtigkeit trat rasche Färbung ein. Getrocknetes Chlorwasserstoffgas hatte bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100° in 2stündiger Berührung nur schwache Wirkung auf trocknes Silbernitrat (1.7—1 pCt. der theoretischen). Getrocknetes Manganhyperoxyd wird von trockenem Chlorwasserstoff teilweise angegriffen. Lösungen von Metallsalzen in absolutem Aether oder Alkohol werden von trockenem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff kaum verändert. Chlorwasserstoff und Ammoniak in völlig trockenem Zustande vereinigen sich nicht (vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 459). Schertel.

Ueber einen bemerkenswerthen Fall von ungewöhnlichem Anwachsen des Brechungsvermögens von phenylirten Basen, von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1893, I. Sem., 491—494 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 42—46). Wenn man das Brechungsvermögen des Anilins mit demjenigen des Diphenylamins und Triphenylamins vergleicht, so zeigt sich, dass der Zuwachs des Brechungsvermögens bei Eintritt einer Phenylgruppe stets grösser ist, als er sein müsste, wenn die Phenylgruppe in jenen Basen das gleiche Brechungsvermögen besässe, wie im Benzol. Die Unterschiede sind gerade so gross, dass dadurch, wenn man das sonst bekannte, constante Brechungsvermögen der Phenylgruppe in Rechnung zieht, die Atombrechung des Stickstoffs sowohl nach der n -Formel, wie nach der n^2 -Formel im Diphenylamin etwa doppelt, im Triphenylamin etwa dreimal so gross erscheint als im Anilin. Vermuthlich nehmen an der Aenderung des Brechungsvermögens der genannten Basen sowohl die Phenylgruppe, wie auch der Stickstoff Theil. Bei den Aethyl- und Propylaminen ist ein ähnliches Verhalten nicht zu bemerken; dagegen zeigte sich, wenn man aus dem Brechungsvermögen

des Anilins sowie des Mono- und des Dimethylanilins die Atombrechung des Stickstoffs berechnet, dass dieselbe von jenem zu diesem recht erheblich ansteigt, wengleich nicht in dem Maasse, wie bei den phenylirten Basen. Für das Methylidiphenylamin fand schon Brühl ein sehr starkes Brechungsvermögen (*diese Berichte* 19, 2746).

Foerster.

Ueber eine der Gasgleichung entsprechende Gleichung für die Metalle, von E. Boggio-Lera (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem., 559—563). Aus einem Satze von Clausius leitet Verf. die Gleichung $\frac{MKTE}{V} = N\frac{2}{3}\psi = H$ ab; in dieser bedeutet M die Masse, V das Volumen des Körpers, K ist seine absolute spezifische Wärme, T die absolute Temperatur, E das mechanische Wärmeäquivalent, N bedeutet die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit und ψ die mittlere, auf eine Molekel von den anderen ausgeübte Kraft; H ist eine Constante und ist, da die linke Seite der Gleichung die auf die Einheit des Volumens bezogene, moleculare kinetische Energie bedeutet, für die Metalle mit deren Zerreißungscoefficienten zu vergleichen. Derselbe ist für eine Anzahl von Metallen von Wertheim bestimmt worden; er ergab sich etwa $= H$ für Au, Ag, Cu, Pt und Pd unter der Voraussetzung, dass deren Moleculargröße gleich derjenigen des Wasserstoffes sei, während beim Zink ein entsprechendes Resultat auf Grund der Voraussetzung gewonnen wurde, dass dieses Metall aus einatomigen Molekeln besteht. Wie man sieht, hat obige Gleichung viele Aehnlichkeit mit der Gasgleichung; zusammen mit einer von Moutier (*Compt. rend.* 70, 1315) aufgestellten Gleichung führt sie zu dem weiteren Ergebniss, dass der lineare Ausdehnungscoefficient der festen Metalle gleich ist $\frac{4}{3}$ des Productes aus dem reciproken Werth der absoluten Temperatur und der grössten Verlängerung, welche Prismen der Metalle von der Einheit der Länge und des Querschnittes durch Zug erleiden können. Diese Folgerung bewahrheitete sich an den Messungen von Wertheim für Au, Ag, Cu, Pt und Pd mit befriedigender Annäherung.

Foerster.

Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen, von A. Ghira (*Gazz. Chim.* 23, 2, 8—11). Ein Referat über diese Arbeit aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* siehe *diese Berichte* 26, Ref. 573.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Constitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner und A. Miolati (*Gazz. Chim.* 23, 2, 140—165). Nach der Theorie von Werner (*diese Berichte* 26, Ref. 351) können die unmittelbar an ein Metallatom gebundenen negativen Reste nicht als Ionen auftreten; es enthält darnach das Luteokobaltbromid ebenso wie das Roseokobaltbromid und das Tetraminroseo-

kobaltbromid 3, das Purpureokobaltbromid und das Xanthokobaltbromid 2 und z. B. das Praseokobaltbromid nur 1 Atom Brom in einer solchen Form, dass es in der Lösung als Ion auftreten kann. Dies hat mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens dieser Salze nun auch bewiesen werden können, indem sich dasselbe für die erstgenannten drei Salze als am grössten und nahezu gleich erwies, und für Purpureo- und Xanthokobaltbromid war es erheblich kleiner; nur für Praseokobaltchlorid wurde ein mit der Zeit sehr veränderlicher Werth erhalten, welcher bald dem für ein dreioniges Salz gefundenen gleichkam. Dies rührt daher, dass dieses Salz in wässriger Lösung schnell in Tetraminrosekobaltbromid übergeht, indem das Brom im positiven Radical durch $2\text{H}_2\text{O}$ ersetzt und dadurch, gerade wie es die Theorie verlangt, in den Ionenzustand übergeführt wird. Beständiger in wässriger Lösung ist das Carbonatotetramminkobaltbromid, und dieses zeigt in der That das Leitvermögen, wie es für Salze mit einem negativen Ion hier zu erwarten war. Geht man nun zu Verbindungen über, welche, wie das Erdmann'sche Hexaminkobaltnitrit, überhaupt alle negativen Radicale unmittelbar an das Metallatom gebunden enthalten, so findet sich bei diesen in der That auch nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Das gleiche ist der Fall für Lösungen des Platosamidiamminchlorids, des Platosamminchlorids, des Platindiammin- und des Platinsemidiamminchlorids, welche alle ein nur sehr geringes, mit der Zeit ein wenig anwachsendes Leitvermögen besitzen, während dasselbe für die Verbindung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, so wie es die Theorie verlangt, dem des Purpureokobaltchlorids entspricht. Aehnlich wie in diesen Fällen liessen sich die Folgerungen aus der Theorie Werner's über die Constitution vieler Doppelsalze an einer Reihe von Verbindungen bestätigen. So leitet eine Lösung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ etwa doppelt so gut, wie diejenige von $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, welche Verbindung ebenso leitet, wie K_2PtCl_4 und K_2PtCl_6 .

Foerster.

Ueber einige Eigenschaften der Bleioxyde, von A. Bonnet (*Compt. rend.* 117, 518—519). Wird Baumwolle mit einem Alkaliplumbat gebeizt und dann gewaschen, so schlägt sich auf der Faser braunes Bleisuperoxyd nieder, welches in Folge seiner oxydirenden Wirkung den Stoff mehr oder minder angreift. Benutzt man dagegen eine entsprechende Bleioxydverbindung (Plumbit), so schlägt sich ein weisses Oxyd nieder, welches die Faser nicht angreift; eine so gebeizte Baumwolle giebt mit Sumach, Campeche, Gelbbholz u. s. w. gefärbte Lacke und fixirt die meisten Metalle aus geeigneten Bädern.

Gabriel.

Die elektrische Erregung des Benzins und die Verhütung dadurch entstehender Brände, von C. F. Göhring (*Chem.-Ztg.* 1893, 1634). Verf. hat ein sehr einfaches Mittel gefunden, die Entstehung von elektrischer Spannung bei wiederholtem Eintauchen von

trockner Wolle oder Seide in trocknes Benzin zu vermeiden. Dasselbe besteht in einer Zumischung von ca. 0.2 pCt. einer in Benzin löslichen Seife. Das Verfahren hat sich so bewährt, dass dasselbe z. B. in den Spindler'schen Wäschereien schon in den Grossbetrieb eingeführt ist.

Will.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die in der Wurzel von *Corydalis cava* (Schwgg.) enthaltenen Alkaloide, von M. Freund und W. Josephi (*Lieb. Ann.* 277, 1—19). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 25, 2411 sei aus der vorliegenden, ausführlichen Abhandlung Folgendes nachgetragen. Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +300.1^\circ$, liefert die Salze $RHCl + 2H_2O$ (Säulen vom Schmp. 206—207°), RHJ (gelbliche Tafeln, bei 220° sich zersetzend) und giebt ein Jodmethylat, welches nach Ueberführung in die entsprechende Chlorverbindung durch Kali das Methylcorydalin, $C_{23}H_{29}NO_4$, liefert. Dieses bildet Säulen vom Schmp. 112° und giebt ein Jodmethylat, $C_{24}H_{32}NO_4J$ (Schmp. 195—196°) sowie ein Chlorhydrat (+ 6 H₂O). — Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$ (nicht $C_{34}H_{36}N_2O_7$ l. c.), zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +237.1^\circ$, liefert die Salze $RHCl$ (bei ca. 270° zerfallend), $R_2H_2PtCl_6$ (zwischen 200—230° zerfallend), $RHBr$ (zerf. bei 250—270°), RHJ (zerf. bei 230—270°), $RH_2SO_4 + 2H_2O$, $RHNO_3$ (zerf. bei 230 bis 250°), $R \cdot CH_3 \cdot J$ (Schmp. 257°), enthält 1 Methoxyl und krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. — Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_5$; Salze: $RHCl + H_2O$ (Schmp. 219°), $R_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$ (zerf. bei 214°), $RHJ + H_2O$ (zerf. bei 236°), $RCH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$ (zerf. bei 218°). — Aus Schuchard'schem Corydalin pur. wurde neben Corydalin eine zweite Base Corybulbin in filzigen Krystallen gewonnen, welche bei 200° zu sintern begannen, sich bei 207—208° zersetzten und bei der Analyse ergaben: C = 70.07—70.14, H = 7.2, N = 4.5. Gabriel.

Untersuchungen über das Narceïn, von M. Freund (I. Abh.), mitbearbeitet von G. B. Frankforter (*Lieb. Ann.* 277, 20—58). Verf. zeigen, dass das Narceïn nicht nach der Formel $C_{33}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ (Anderson), sondern $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist, und dass es identisch ist mit dem Pseudonarceïn, welches Roser aus Narcotinjodmethylat durch Erhitzen mit Kali hergestellt hat: schon Roser hatte beide Körper für identisch gehalten, war aber von dieser Ansicht zurückgekommen, weil sein Product sich