

R e f e r a t e

zu No. 3; ausgegeben am 19. Februar 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber kryohydratische Doppelpunkte, von W. Meyerhoffer (*Monatsh. f. Chem.* 1893, 177). Auf die Phasenregel gestützte Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass ein Gemisch eines festen Doppelsalzes und Eis innerhalb eines gewissen Temp.-Intervalles mit zwei verschiedenen Lösungen im Gleichgewicht sein könne. Einige vorläufige Versuche mit Cupribiammoniumchlorid bestätigen diese Folgerung.

Horstmann.

Die Dichte der gesättigten Dämpfe in Beziehung zu den Gesetzen des Gefrierens und Verdampfens der Lösungsmittel, von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 117, 833). Theoretische Betrachtungen über die bekannten Beziehungen.

Horstmann.

Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der Fluorwasserstoffsäure, von M. Meslans (*Compt. rend.* 117, 853). Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich bekanntlich gegen Alkohol ganz anders wie die übrigen Halogenwasserstoffe. Die Veresterung wird erst über 100° bemerklich, ihre Geschwindigkeit wächst aber alsdann, nach den Beobachtungen des Verf., sehr rasch mit steigender Temperatur, so dass sie bei 170° 10mal, bei 190° 20mal schneller vor sich geht, als bei 140°. — Ueberschuss der Fluorwasserstoffsäure vermehrt die Reactionsgeschwindigkeit, Ueberschuss von Alkohol dagegen verhindert fast völlig die Veresterung; Verf. vermuthet die Bildung eines Alkoholates als Ursache dieser Erscheinung. — Wasserzusatz vermindert rasch die Geschwindigkeit der Reaction, doch ist dieselbe bei 220° noch bemerkbar, wenn 2 H₂O auf 1 HFl zugegen sind.

Horstmann.

Ueber endothermische Zersetzungen durch Druck. II. Umwandlung von Energie durch scheuerenden Druck, von Carey Lea (*Sill. Journ.* 46, 413). Verf. sucht durch weitere Thatsachen die Annahme zu begründen, dass mechanische Energie direct in chemische übergeführt werden könne. Weit wirksamer als einfacher Druck er-

wies sich scheerende Gewalt, wie sie beim Zerreiben im Mörser auftritt. Nach den mitgetheilten Versuchen geben sehr viele Salze des Goldes, Silbers, Quecksilbers Spuren von Zersetzung, wenn sie in dünner Schicht unter starker Pressung mit dem Pistill bearbeitet werden. In einem Falle, bei dem Natriumgoldchlorid, konnte das Zersetzungsproduct, metallisches Gold, in Substanz gesammelt und gewogen werden. Aus 0.5 g des Salzes wurden nach einer halben Stunde Reiben 10.5 mg Gold erhalten. — Wärme kommt nach Ansicht des Verf. als Zwischenform der Energie nicht ins Spiel, da Reactionen zu Stande kämen, die von der Wärme nicht bewirkt würden, z. B. Reduction von Quecksilberchlorid zu Chlorür(?). — Wenn man Fliesspapier mit einer geeigneten Lösung tränkt und nach dem Trocknen mit einem abgerundeten Glasstab Schriftzüge aufdrückt, so zeigen sich ebenfalls Spuren von Zersetzung durch die mechanische Einwirkung. Mit Eisenalaun z. B. werden die Schriftzeichen blau beim Eintauchen in Ferridcyanalium.

Horstmann.

Ueber die Emission erhitzter Gase, von F. Paschen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 50, 409). Die Arbeit behandelt die Frage, ob das continuirliche Emissionsspectrum von Gasen durch Erhitzen allein hervorgebracht werden könne, oder ob die Mitwirkung chemischer Prozesse dazu nöthig sei. Pringsheim hat vor Kurzem die letztere Ansicht verfochten (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 45, 428; 49, 347). Verf. kommt aber nach seinen Beobachtungen zu dem Schlusse, dass die Erwärmung allein genüge. Durch bolometrische Messungen konnte er in dem Emissionsspectrum zweier Gase, Kohlensäure und Wasserdampf, deutliche Maxima (Linien oder Banden?) nachweisen; sie zeigten sich bis zu relativ niedrigen Temperaturen, wo eine Dissociation nicht mehr anzunehmen ist, an derselben Stelle. Dieselben Maxima wurden aber auch in dem Spectrum der Bunsenflamme gefunden, deren Strahlung daher ebenfalls von der erhöhten Temperatur und also nur mittelbar von dem Verbrennungsprocess herrührt.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit elektrolytischer Ionen, von F. Kohlrausch (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 50, 385). Verf. hat zusammengestellt, was man nach dem heutigen Stande der Beobachtungen und nach den wahrscheinlichsten Zahlenresultaten über die Beweglichkeit der Ionen bei der Elektrolyse in wässrigen Lösungen Zuverlässiges aussagen kann: Ueber die additive Natur der elektrolytischen Leitfähigkeit, über die regelmässigen Aenderungen derselben mit wechselnder Concentration, über die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und über die Reibungswiderstände, welche dieselben erleiden. Zuverlässige Resultate ergeben sich einstweilen nur bei einwerthigen Ionen; bezüglich der mehrwerthigen befindet man sich noch ganz auf hypothetischem Gebiete.

Horstmann.

Ueber die Drehung des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisirten Maticocampher, von H. Traube (*Zeitschr. f. Krystallographie* 22, 47). Das optische Drehungsvermögen des krystallisirten Maticocamphers ist etwa 8mal so gross als im geschmolzenen (und gelösten) Zustande.

Horstmann.

Ueber das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; über die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit, von H. Traube (*Zeitschr. f. Krystallographie* 22, 137). Beim Verdampfen einer Lösung von Natriumchromat bei $60\text{--}70^\circ$ schieden sich Krystalle des wasserfreien Salzes von erheblicher Grösse (bis zu 2 cm lang) aus, die in ihrem Habitus unverkennbar dem wasserfreien Natriumsulfat ähnlich waren und nach der krystallographischen Messung mit letzterem zweifellos isomorph sind. — Die Existenz des Hydrates mit $4\text{H}_2\text{O}$ wurde bestätigt. — Natriumcarbonat und Natriumsulfit gaben Mischkrystalle mit $10\text{H}_2\text{O}$, welche die Form des Carbonates mit gleichem Wassergehalte hatten. Ferner wurden Mischkrystalle mit $7\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die je nach ihrer Zusammensetzung die rhombische Form des Carbonats oder die monosymmetrische des Sulfits mit $7\text{H}_2\text{O}$ besaßen, also Isodimorphismus.

Horstmann.

Ueber die Trennung von drei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation, von Barrell, Thomas und S. Young (*Phil. Mag.* 37, 8). Es wird auf Grund theoretischer Betrachtungen angegeben, wie man zu verfahren habe, um drei Flüssigkeiten durch Destillation zu trennen. Versuche mit einem Estergemisch bestätigen den Erfolg des Verfahrens.

Horstmann.

Ueber die relative Stärke oder »Avidität« der schwachen Säuren, von J. Shields (*Phil. Mag.* 37, 159). Verf. macht darauf aufmerksam, dass man durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Hydrolyse der Salze einen Maassstab gewinnen kann für die relative Stärke sehr schwacher Säuren. Nach seinen Versuchen (vergl. diese Berichte 25, Ref. 357) ergibt sich, wenn Essigsäure gleich 0.35 gesetzt wird, für Cyanwasserstoff 0.0026 u. s. w.

Horstmann.

Ueber das Gewicht eines Liters normaler Luft und die Dichte der Gase, von A. Leduc (*Compt. rend.* 117, 1072). Ein Liter Luft von mittlerer Beschaffenheit in Paris wiegt nach den Messungen des Verf. 1.29315 g. Der Sauerstoffgehalt schwankt aber zwischen 23.14 und 23.20 pCt. Normale Luft im Freien fern von Städten bei ruhiger Luft geschöpft, die 23.2 pCt. Sauerstoff enthält, würde 1.2932 g wiegen. Wegen dieser Schwankungen schlägt Verf. vor, die Dichte der Gase bei genauen Angaben auf Stickstoff, statt auf Luft zu beziehen.

Horstmann.

Bemerkungen über die kritischen Drucke in den homologen Reihen der organischen Chemie, von E. Matthias (*Compt. rend.* 117, 1082). Zwischen den kritischen Drucken paralleler homologer Reihen werden einfache Beziehungen ausgerechnet. Horstmann.

Ueber die kritischen Grössen einiger organischer Verbindungen, von M. Altschul (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 577). Nach ausführlich beschriebenem Verfahren wurden die kritischen Daten einiger organischer Verbindungen gemessen, grösstentheils an denselben Präparaten, an denen Landolt u. Jahn die Dielektricitätsconstanten bestimmt haben. Vergleichen der Resultate nach verschiedenen Richtungen ergeben einzelne regelmässige Beziehungen bekannter Art. Horstmann.

Ueber graphochemisches Rechnen. V. Zur Graphochemie der Röstreactionsarbeit bei der Bleigewinnung, von E. Nickel (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 598). Die Betrachtungen müssen mit den zugehörigen Zeichnungen im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren, von P. F. Ebersbach (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 608). Messungen über das elektrolytische Leitvermögen in wässriger Lösung im Anschluss an die früheren Arbeiten Ostwald's und seiner Schüler. Bemerkenswerthe allgemeinere Resultate sind nicht verzeichnet. Horstmann.

Ueber die Dampftensionen der Fettsäuren, von H. Landolt (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 633). Da die bekannten Dampfdruckbestimmungen des Verf. mit den Ergebnissen späterer Beobachtungen nicht in allen Fällen befriedigend übereinstimmten, hat derselbe einige neue Messungen ausgeführt. Er fand dadurch bestätigt, dass für die Fettsäuren von der Essigsäure aufwärts früher zu hohe Tensionen gefunden worden sind. Die Ursache lässt sich nachträglich nicht mehr sicher feststellen. Bei nochmaliger Ausführung von Dampfdruckmessungen würde Verf. entschieden nicht mehr die früher angewendete statische, sondern die dynamische (Siede-) Methode benutzen. Horstmann

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 645). Wegen der zugehörigen Zeichnungen muss auf das Original verwiesen werden. Horstmann.

Bemerkungen über eine Notiz von H. Cornelius, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 665). Verf. deckt das Irrthümliche an der Behauptung von Cornelius (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 431) auf und zeigt, dass dennoch aus der spezifischen Wärme des Quecksilberdampfes auf die Einatomigkeit desselben geschlossen werden könne. Horstmann.

Studien über chemische Gleichgewichtszustände. I, von St. Bugarszky (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 666). Die Fällung der Mercurisalze durch Alkalihydroxyde ist eine umkehrbare Reaction, die durch ein chemisches Gleichgewicht begrenzt wird. Denn Quecksilberoxyd mit einer Lösung von NaCl oder NaBr in Berührung gebracht, löst sich in messbaren Mengen und macht die Lösung alkalisch. Der Betrag der letzteren Umsetzung, alkalimetrisch und durch Wägung des gelösten Hg als HgS bestimmt, zeigt sich unabhängig von der Menge des angewandten HgO. Die active Masse der festen Substanz erscheint also, der Theorie entsprechend, constant. Weitere Versuche mit wechselnder Concentration der angewendeten Bromkaliumlösung lehrt aber, dass das Massenwirkungsgesetz nicht befriedigt würde, wenn man eine einfache Umsetzung nach dem Schema



annehmen wollte. Die Erklärung liefert die Theorie der elektrolitischen Dissociation. Bei den angewandten Concentrationen sind KBr und KOH so gut wie vollständig dissociirt, HgBr₂ dagegen nur unvollständig. Die Dissociation des letzteren wächst aber mit zunehmender Verdünnung und durch diesen Umstand muss die Umsetzung in eben dem Sinne beeinflusst werden, den die Versuche anzeigen.

Horstmann.

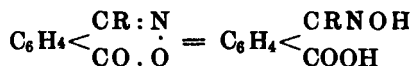
Ueber die Binnendrucke in Lösungen, von G. Tammann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 676). Unter dem Binnendruck versteht Verf. die Laplace'sche Constante K; seine Betrachtungen beziehen sich auf die Aenderungen derselben in Lösungen. Zur Prüfung der vermutheten Beziehungen fehlt es vorläufig an experimentellem Material.

Horstmann.

Das Verhalten der thermischen und calorischen Grössen bei der kritischen Temperatur, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 721). Für alle bei der kritischen Temperatur der Flüssigkeiten in Betracht kommenden Grössen leitet Verf. aus der van der Waals'schen Gleichung Ausdrücke ab, aus welchen das Verhalten jener Grössen in der Nähe des kritischen Punktes zu ersehen ist.

Horstmann.

Ueber den Einfluss der Alkoholradicale auf die intramoleculare Anhydrisirung von Oximidosauren, von Hantzsch und Miolati (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 737). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 844) bestimmten Verff. die Geschwindigkeiten, mit welcher die Oximanhydride einiger aromatischer γ -Oximidosauren durch Alkalien zur offenen Säure aufgespalten werden:



Wenn für R die folgenden Atomgruppen stehen, so ergeben sich die beigesetzten Geschwindigkeitsconstanten der Reaction:

R = Isopropyl	0.52
= Normal-Propyl	0.65
= Aethyl	0.74
= Benzyl	1.07
= Methyl	1.12
= Phenyl	2.59

Die Zusammenstellung illustriert sehr deutlich den schon früher beobachteten Unterschied zwischen dem Einfluss des Benzolrestes und der Alkoholreste. Die letzteren schützen den Anhydridring bei weitem mehr als der erstere. Der Benzolrest nähert sich mehr dem Wasserstoff; wenn H an Stelle von R steht, in der Phtalaldoximsäure, so ist das Anhydrid überhaupt nicht mehr beständig. Der schützende Einfluss der Alkoholradicale wächst mit deren Moleculargewicht, aber ausserdem auch mit der Zahl der darin enthaltenen Methylgruppen, wie die Isopropylverbindung mit der kleinsten von allen Constanten beweist. Vergl. auch *diese Berichte* 26, 1689 u. Ref. 890. Horstmann.

Ueber die Notiz des Hrn. H. Cornelius bezüglich der Energie der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle, von L. Boltzmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 751). Verf. bemerkt gleichfalls (vergl. van Laar S. 64), dass die Notiz von Cornelius nichts enthalte, was nicht Clausius selbst ausgesprochen, und dass die Schlüsse von Kundt und Warburg dadurch nicht berührt würden. Die Bewegungen einzelner kugel- oder punktförmiger Moleküle in der von der Gastheorie angenommenen Art bilden ein brauchbares Analogon für das Verhalten des Quecksilberdampfes, weil eben die nach dieser Annahme berechnete spec. Wärme mit der beobachteten sehr genau übereinstimmt. Horstmann.

Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen, von O. Schönrock, (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 753). Die elektromagnetische Drehung wurde nach näher beschriebener Methode zunächst für eine Anzahl organischer Verbindungen (dieselben, für welche die Dielektricitäts-constante von Landolt und Jahn bestimmt wurden) gemessen. Die Resultate zeigen deutlich Unterschiede zwischen Isomeren; auch scheinen in homologen Reihen die Differenzen nicht strenge constant zu sein. Das magnetische Drehungsvermögen erweist sich demnach als constitutive Eigenschaft. Auf die Berechnung von Atomrotationen etc. wird daher nicht eingegangen. — Fernere Versuche beziehen sich auf das Drehungsvermögen einiger Salze (CaCl_2 , HgCl_2 , HgJ_2 , HgCy_2) in Wasser und anderen Lösungsmitteln (Aethyl- und Amylalkohol, Pyridin, Aceton). Dabei ergaben sich keine Unterschiede in dem

spec. Drehungsvermögen, die auf einen Einfluss der elektrolytischen Dissociation hindeuten, wie Ostwald vermuthet hatte. Die Angabe von Perkin, welche diese Vermuthung hervorgerufen hat, dass nämlich HCl in wässriger Lösung doppelt so grosses Drehungsvermögen besitze als in Amyläther, erweist sich als irrtümlich. Wahrscheinlich hatte eine Zersetzung des Aethers durch Chlorwasserstoff stattgefunden. — Schliesslich werden Versuche mitgeteilt, welche den Einfluss der Doppelsalzbildung auf das magnetische Drehungsvermögen zeigen. Wenn zwei Sulfate, wie z. B. Na_2SO_4 und MgSO_4 gleichzeitig in der Lösung enthalten sind, so summirt sich einfach deren Drehungsvermögen. Wenn aber die gelösten Salze ein in der Lösung beständiges Doppelsalz bilden, wie 2KJ , HgJ_2 , so findet man das Drehungsvermögen grösser als die Summe.

Horstmann.

Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen, von H. Jahn (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 787). Nach der Methode von Dieterici (Verdampfen aus dem Eis-calorimeter in ein Vacuum) bestimmte Verf. folgende Verdampfungswärmen für die Gewichtseinheit bei 0° in Grammcalthorien:

Methylalkohol	292.2 cal.	Pentan	74.9 Cal.
Aethylalkohol	229.0 »	Hexan	89.2 »
Aethylformiat	113.2 »	Hexylen	92.8 »
Propylformiat	105.4 »	Benzol (fest)	136.7 »
Methylacetat	113.9 »	Aethylenchlorid	85.4 »
Aethylacetat	102.1 »	Aethylidenchlorid	76.8 »

Eine Beziehung zur Dielektricitätsconstante, nach welcher gesucht wurde, liess sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Horstmann.

Ueber die Elektrolyse von Alkalisalzen, von S. Arrhenius (*Zeitsch. physikal. Chem.* 11, 805). Verf. bekämpft die von Le Blanc und Noyes wieder aufgenommene Ansicht, dass das Wasser bei der Elektrolyse von Lösungen zuweilen primär mitzersetzt werde. An Versuchen mit Alkalisalzen zeigt er, dass stets einige Zeit nach Stromschluss vergeht, ehe Wasserstoff an einer Quecksilberelektrode sichtbar wird, während in Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung momentan beginnt. Danach scheint es ihm unmöglich, die primäre Ausscheidung des Alkalimetalls und die Bildung von Amalgam zu bezweifeln. Es sei bemerkenswerth, dass das kritische Studium der elektrolytischen Prozesse stets zu dem denkbar einfachsten Resultate führe, zur primären Ausscheidung der leitenden Bestandtheile (Ionen). Die zur Elektrolyse nöthige elektromotorische Kraft wird indessen von den secundären Vorgängen beeinflusst und kann, wie die theoretische Untersuchung lehrt, unter Umständen von diesen allein bedingt sein. Wenn dann das Resultat der secundären Prozesse in mehreren Fällen dasselbe ist (wie bei der Elektrolyse der Alkali-

salze), so wird die elektromotorische Kraft gleich gross, unabhängig von der Natur der Salze. Dies ist thatsächlich von Le Blank beobachtet worden, eine primäre Zersetzung des Wassers folgt aber nicht daraus. Vielmehr sind alle bisher bekannten Thatsachen mit der Ansicht im Einklang, dass das Wasser für sich allein, wie auch bei Gegenwart von Elektrolyten, nur in äusserst geringem Maasse an der Elektrizitätsleitung der Zersetzung theilhaftig sei. Horstmann.

Ueber die Dissociation des Wassers, von G. Bredig (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 829). Aus der Leitfähigkeit des Anilinacetates in wässriger Lösung kann man nach der Theorie der Hydrolyse schliessen, dass die Constante der elektrolytischen Dissociation des Wassers etwa 28500 mal kleiner sein müsse als diejenige des Anilins. Die letztere hat nun Verf. aus dem Leitvermögen zu bestimmen versucht und findet 11×10^{-9} . Die Constante des Wassers wird danach 39×10^{-14} und der Dissociationsgrad desselben 0.6×10^{-6} , in sehr guter Uebereinstimmung mit den übrigen bisher bekannt gewordenen Werthen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 433, 434).

Horstmann.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach, von A. Scott (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 832). Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 753.

Horstmann.

Ueber Permolybdänsäure und die Salze derselben, von E. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 537—565). Vergl. *diese Berichte* 14, Ref. 389; 25, Ref. 663 und 713. — Zur Bestimmung der Molybdänsäure in ihren Salzen bedient sich Verf. der von Debray beobachteten Flüchtigkeit der Säure in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases ($\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$). — Die Bildung der Permolybdänsäure findet statt unter Absorption von 16 Calorien. — Will man nach dem Vorgange von Denigès die Bildung der orangefarbigen Permolybdänsäure als Reaction auf Wasserstoffsperoxyd benutzen, so wende man die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung eines Alkalisalzes der Molybdänsäure an.

Schertel.

Mittheilungen über die Oxyde, welche im Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit vorkommen, von W. Gibbs (*Americ. Chem. Journ.* 15, 546—566). Zur Umwandlung der rohen Oxyde in Sulfate streut man vortheilhaft das feine Pulver langsam auf kalte verdünnte Schwefelsäure. Die Sulfate fallen dann als feinkrystallinisches Pulver zu Boden, ohne harte Klumpen zu bilden. Die Doppelsulfate der seltenen Erden und Alkalien können leicht direct in Oxalate übergeführt werden, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure kocht und die Lösung mit vielem Wasser verdünnt. Die so erhaltenen Oxalate soll man, wie überhaupt die aus alkalihaltigen Lösungen gefällten, glühen, die Oxyde in Salzsäure lösen und nochmals mit Oxalsäure fällen. Werden die Chloride der seltenen Erden sorg-

fällig erhitzt, so werden sie theilweise in Oxychloride umgewandelt, welche in Wasser unlöslich sind, und zwar sind es vorzugsweise die Metalle mit höherem Atomgewichte, welche in Oxychloride übergehen. Durch methodische Wiederholung dieses Verfahrens gelangte man in wenigen Operationen zu fast reiner Yttererde. Die Sulfate von Ce_2O_3 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Sc_2O_3 geben mit dem Sulfate von Roseocobalt oder Luteocobalt unlösliche krystallische Niederschläge. Fällt man die Ceriterden durch Natriumsulfat und versetzt man hierauf die Lösung mit Luteocobaltsulfat, so erhält man in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen aber scheidet sich ein reichlicher Niederschlag aus, welcher unter Anderem die Yttererde enthält. Die Oxyde des Samarskites geben mit phosphomolybdänsaurem Ammon und phosphowolframsaurem Natrium krystallische Verbindungen. Das Verhalten der Ceriterden gegen Milchsäure sowie gegen Mercuronitrat und Quecksilberoxyd wird beschrieben.

Schertel.

Ueber die Occlusion von Gasen durch die Oxyde der Metalle, von Th. W. Richards und E. F. Rogers (*Americ. Chem. Journ.* 15, 567—578). Das durch Glühen von Kupferniträt dargestellte Oxyd enthält nach einer früheren Beobachtung Th. W. Richards Stickstoff eingeschlossen, das aus dem Carbonate hervorgehende Oxyd nicht. Zinkoxyd, welches durch Glühen des Nitrates gewonnen wurde, gab beim Auflösen ein Gas frei, welches zum grössten Theile aus Stickstoff, zum kleineren aus Sauerstoff und bisweilen etwas Kohlensäure bestand. Aus 10 g Oxyd wurden im Maximum 20 ccm Gas gewonnen. Je höher die Temperatur gesteigert war, desto geringer war das eingeschlossene Gasvolum; doch enthielt ein bis zur Temperatur des erweichenden Porcellans erhitztes Oxyd noch Stickstoff. Sauerstoff wird mit schwächerer Kraft zurückgehalten. Nickeloxyd und Magnesia verhalten sich wie Zinkoxyd, doch vermag Magnesia bedeutendere Mengen Gas einzuschliessen (10 g 117 ccm), vermuthlich, weil das Nitrat schwieriger zu zersetzen und das Oxyd compacter ist als die übrigen.

Schertel.

Ueber die Doppelsalze des Cupriammoniums, von Th. W. Richards und H. G. Shaw (*Americ. Chem. Journ.* 15, 652—653). Die Darstellung des Cupriammoniumacetobromides, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, ist in einer vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten 25, 1492 beschrieben (vergl. auch Förster, *ebenda* 3416). Die Verbindung ist in reinem Alkohol nur sehr wenig löslich. Durch Wasser wird sie sofort in Kupferoxydhydrat (verunreinigt mit basischem Bromid und Acetat), in Ammoniumacetat und Ammoniumbromid zerlegt. Eine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniumacetat und Ammoniumbromid mit mehr oder weniger Alkohol vermag das Doppelsalz unzersetzt aufzunehmen. — Ammoncupriammoniumacetochlorid, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fast jede Mischung,

welche in concentrirter Lösung Kupfer, Chlor, viel Essigsäure und einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, giebt auf Zusatz von Alkohol glänzende blaue Schuppen dieser Verbindung. An der Luft giebt sie Wasser und Ammoniak ab. — Complexes Cupriammoniumacetochlorid, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl} \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2]_2 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Man erhält diese Verbindung in grossen, glänzend blauen Krystallen, wenn man Kupferchlorid mit einem Ueberschuss von Ammoniak in concentrirter wässriger Lösung behandelt, den Ueberschuss mit Eisessig sorgfältig neutralisirt, mit Alkohol versetzt und verdunsten lässt. Sie wird von wenig Wasser gelöst, von einem Ueberschusse zerlegt. — Cupriammoniumformibromid, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Br} \cdot \text{CHO}_2$, tief blaue Krystalle. — Lässt man concentrirte Lösungen ungefähr äquivalenter Mengen von Kupferchlorid und Ammoniumacetat zusammen verdunsten, so erhält man glänzende, grüne, fast kubische Krystalle des Doppelsalzes $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$. — Tetrammon-Tricupriammoniumbromid, $3 \text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$. Wiederholte Versuche, die von Rammelsberg (*Pogg. Ann.* 55, 246) beschriebenen grünen Krystalle von der Zusammensetzung $\text{CuBr}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ darzustellen, gingen fehl. Jedesmal wurden tief indigblaue, fast schwarze Krystalle mit höherem Ammoniakgehalt gewonnen. Man erhält die tief blaue Verbindung, wenn man eine Mischung von Kupferchlorid, Alkohol und soviel Ammoniak, als das Kupfer zur Lösung erfordert, mit starker Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Die Krystalle sind in Alkohol unlöslich und in trockenem Zustande luftbeständig. Bei 160° verwandeln sie sich unter Beihehaltung der Form in die olivengrüne Verbindung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_2$. Schertel.

Die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure, von G. Watson (*Chem. News* 68, 199). Nach Versuchen des Verf. ist Orthophosphorsäure bei einer Temperatur von 260° vollständig in Pyrophosphorsäure umgewandelt. Bei dieser Temperatur wird Pyrophosphorsäure flüchtig. Metaphosphorsäure beginnt sich bei 290 — 300° zu bilden. Schertel.

Boroneisen, von H. N. Warren (*Chem. News* 68, 200). Ein Product, durch Reduction von Eisenoxyd und Borsäure mit Holzkohle erhalten, enthielt 94.08 pCt. Fe, 4.02 pCt. B, 1.5 pCt. C. Ein geringer Borgehalt macht das Eisen brüchig. Solches Eisen dehnt sich nur wenig aus und giebt blasenfreien Guss. Schertel.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylechlorid, von E. F. Smith und V. Lehner (*Chem. News* 68, 229—231). Molybdänylechlorid (Molybdänoxychlorid, $\text{MoO}_2 \text{Cl}_2$) wird am reinsten und ergiebigsten erhalten, wenn man bei mässiger Erwärmung Chlor auf Molybdändioxyd wirken lässt. Trockenes Ammoniakgas verwandelt es unter starker Wärmeentbindung in einen schwarzen Körper von der empirischen Zusammensetzung $\text{Mo}_5 \text{O}_8 \text{N}_3 \text{H}_3 [4 \text{MoO}_2 \text{Mo}(\text{NH})_3]$.

Derselbe ist beständig an der Luft und gegen Salzsäure, entwickelt mit schmelzendem Kali Ammoniak und reducirt aus wässriger Silbernitratlösung metallisches Silber. Erhitzt man Molybdänylchlorid in Ammoniakgas allmählich zur Rothgluth, so erhält man eine amorphe schwarze Masse $\text{Mo}_7\text{O}_{14}\text{N}_5\text{H}_{10}$. Im Allgemeinen hängt, wie schon Uhrlaub (Inauguraldissertation Göttingen 1859) bemerkte, die Zusammensetzung von der Dauer der Einwirkung ab. Vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 743.

Schertel.

Ueber optische Eigenschaften als Kennzeichen der Structur, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1893, 57—63). Die Ausführungen des Verf. enthalten nichts thatsächlich Neues, sondern betonen im Wesentlichen nur, in wie hohem Grade das Brechungsvermögen der Körper eine constitutive Eigenschaft derselben ist; sie lassen sich im Auszug nicht gut wiedergeben. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1893, 65) weist daran anschliessend darauf hin, dass scheinbar allgemein die für Metalle aus der Untersuchung der wässrigen Lösungen ihrer Salze erhaltenen Werthe der Atombrechung kleiner seien als diejenigen, welche mit Hülfe reiner flüssiger Verbindungen dieser Metalle ermittelt wurden. So fanden Mond und Nasini (*diese Berichte* 24, Ref. 618) die Atombrechung des Nickels im Nickeltriacarbonyl besonders hoch, und Perkin selbst fand die Atombrechung des Zinks im Zinkäthyl = 15.9, während sie mit Hülfe der Lösungen von Zinksalzen = 9.8 gefunden ist.

Foerster.

Die Bedingungen, welche den chemischen Umsatz bestimmen, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1893, 145 bis 148). Verf. glaubt, dass es nicht allein die Anwesenheit gewisser Mengen von Wasser ist, welche sehr viele chemische Umwandlungen erst zu Stande kommen lässt, sondern dass dabei stets auch noch Spuren von gewissen Verunreinigungen mitwirken, welche bestimmte elektrolytische Vorgänge veranlassen.

Foerster.

Die Natur der Depolarisatoren, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1893, 148—151 und 188—191). Die Speculationen des Verf. beziehen sich auf das Verhalten solcher Körper, welche der Polarisation in galvanischen Elementen entgegen wirken, und erstrecken sich besonders auf die Wirkungsweise der Salpetersäure im Grove'schen Element. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass diese selbst nicht depolarisirt, sondern dass nur die in ihr ursprünglich vorhandenen und sich stets neu bildenden nitrosen Körper sich in diesem Sinne bethätigen. Ausführliches hierüber, sowie über die Auffassungen, welche Verf. über das Verhalten der Salpetersäure den verschiedenen Metallen gegenüber sich gebildet hat, ist im Original nachzusehen.

Foerster.

Ueber das Verhalten des Dinatriumplatotsulfoplatins gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 411—424). Das vor längerer Zeit vom Verf. beschriebene Dinatriumplatotsulfoplatins, welchem die Formel $2\text{Na}_2\text{S}, 2\text{PtS} \{ \text{PtS}_2$ gegeben wurde, zersetzt sich an der Luft nach der Gleichung: $2\text{Na}_2\text{S}, 2\text{PtS} \{ \text{PtS}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{PtS}_2$. Kocht man es unter möglichstem Luftabschluss mit Wasser, so entsteht eine braunrothe Lösung, während ein kermesbraunes Salz $\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS} \{ 2\text{PtS}_2$ im Rückstande bleibt, welches an der Luft gleich dem vorher genannten Salze ausserordentlich leicht zersetzt wird. In jene braunrothe Lösung geht zunächst ein Salz $\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS}$ über, welches aber alsbald durch das Wasser im Sinne der Gleichung $3\text{Na}_2\text{PtS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2(\text{H}_2\text{PtS}_2), \text{Na}_2\text{PtS}_2 + 4\text{NaOH}$ weiter zersetzt wird. Die erstere Verbindung wird auf Alkoholzusatz als kastanienbrauner, in Wasser wieder löslicher Niederschlag abgeschieden; eine directe Bestimmung des Wasserstoffgehaltes war wegen der grossen Veränderlichkeit der Verbindung unthunlich, doch gewährt ihre Bildungsweise, wie sie aus obiger Gleichung hervortritt, einige Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der in obiger Formel ausgedrückten Auffassung über die Natur dieses Körpers. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Wasser, von M. Rosenfeld (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 599—601). Leitet man Wasserdampf über Natrium, so erfolgt ganz glatt dessen Umwandlung in Natriumhydroxyd, ohne dass eine Explosion eintritt. Dem entwickelten Wasserstoff ist in diesem Falle kein Sauerstoff, etwa in Folge vorangehender Bildung von Superoxyd, beigemischt, und es scheint dies überhaupt nicht zu geschehen, sodass die bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser gelegentlich erfolgenden Explosionen wohl nicht auf die Bildung von Knallgas zurückzuführen sind, sondern vielleicht eher auf plötzliche Dissociation von Natriumwasserstoff. Es wird ein eisernes Gefäss beschrieben, welches sich für die Herstellung von Natriumhydrat aus Natrium mittels Wasserdampf gut eignet. Foerster.

Ueber die Natur des osmotischen Druckes, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1893, II. Sem. 268—274). Verf. zeigt, dass die neuerdings von Naccari aus seinen Rechnungen und Beobachtungen auf die Natur des osmotischen Druckes gezogenen Schlüsse (*diese Berichte* 26, Ref. 928) darum irrthümlich sind, weil Naccari eine vollständige Analogie zwischen hydrostatischem und osmotischem Druck annimmt. Dies ist nun aber unrichtig, da der osmotische Druck als hydrostatischer Druck erst zur Wahrnehmung gelangt, wenn eine halbdurchlässige Wand zugegen ist. Man muss daher die Rolle, welche die letztere spielt, bei einer Analyse der Erscheinungen

des osmotischen Druckes und bei einem Vergleich derselben mit denjenigen des hydrostatischen Druckes in geeigneter Weise in Rechnung ziehen und gelangt dann, wie Verf. an der Hand der Versuche Naccari's selbst darlegt, dahin, dass die Erscheinungen des osmotischen Druckes mit der van 't Hoff'schen Lösungstheorie in bestem Einklange stehen.

Foerster.

Organische Chemie.

Die Synthese von Mononitroparaffinen, von J. Bewad (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 345—383). Siehe diese Berichte 26, 129.

Foerster.

Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin, von G. Cohn (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 384—410). Siehe diese Berichte 26, 2064.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure, von F. Rudolf (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 425—446). Nicht so leicht wie mit *o*-Amidophenol (diese Berichte 20, 177 und 23, Ref. 747) condensirt sich Phosgen mit Pikraminsäure. Erst bei 130 bis 140° tritt zwischen diesen beiden Körpern in Chloroformlösung Reaction ein. Diese verläuft wesentlich anders als in jenem Falle, indem Salzsäure abgespalten wird, und eine Verbindung $C_7H_9N_3O_6$ entsteht, welche als Dinitrooxyphenylisocyanat, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(N:CO)$, aufzufassen ist; die Anwesenheit der Nitrogruppen vermag also den Vorgang zwischen Phosgen und *o*-Amidophenolen sehr stark zu beeinflussen, sodass er in diesem Falle in dem gleichen Sinne verläuft wie zwischen Anilin und Phosgen. Jenes Isocyanat krystallisirt aus Wasser in langen, bellbraunen Spiessen vom Schmelzpunkt 222—223° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Benzol und Chloroform leicht löslich. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe ergiebt sich aus der Existenz krystallisirter, gelbbrauner Alkalisalze des Isocyanats; im Uebrigen zeigt dieses ganz das Verhalten anderer Isocyanate: mit Wasser wird es im Rohr bei 100° in Kohlensäure und Pikraminsäure gespalten; durch Lösen in möglichst wenig heissem, verdünntem Ammoniak geht es in das krystallisirte rothe Ammoniumsalz des Dinitrooxyphenylharnstoffs über, welcher aus der Lösung desselben durch Salzsäure in gelben Nadeln gefällt wird und mit Griess' Uramidodinitrophenol (*Journ. f. prakt. Chem.* 5, 1) identisch ist. Durch geeignete Behandlung mit Anilin oder Phenylhydrazin wird das Isocyanat in das Phenyl- bezw. Phenylhydrazinderivat des genannten Harnstoffs verwandelt; kocht