

Referate

(zu No. 7; ausgegeben am 23. April 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Kathodenstrahlen in Luft von atmosphärischem Druck und im äussersten Vacuum, von Ph. Lenard (*Wiedemann's Ann.* 51, 225). Die von Hittorf entdeckte und von Crookes als strahlende Materie studirte Erscheinung der Kathodenstrahlen ist bisher nur innerhalb der Geissler'schen Röhren beobachtet worden, in welchen sie durch elektrische Entladungen unter bestimmten sehr geringen Drucken erzeugt wird. Gestützt auf eine Beobachtung von Hertz ist es nun dem Verf. gelungen, diese Strahlen in den äusseren Raum zu leiten und hier ihr Verhalten, unabhängig von den Bedingungen der Erzeugung, näher zu untersuchen. Die Kathodenstrahlen durchdringen dünne Metallblätter (Aluminiumfolien bis zu 0.027 mm merklich; als Fenster bei den Versuchen diente solches von 0.00265 mm Dicke), aber auch alle anderen Stoffe, die in genügend dünner Schicht erhältlich waren (geblasene Glaslamellen, Glimmer, Papier, Seifenwasserlamellen, Eisenblech) zeigten sich durchlässig. Die grossen Unterschiede in der Durchlässigkeit, die für Licht bestehen, zeigen sich nicht gegenüber den Kathodenstrahlen. Die Strahlen gehen nur durch sehr dünne Schichten der bestrahlten Stoffe, und zwar diffuse, hindurch; sie behalten aber ihre charakteristischen Eigenschaften vollständig bei, insbesondere die kräftige Phosphorescenzerregung und die Ablenkbarkeit durch den Magneten. — Leitet man nun die Strahlung in Luft oder andere Gase von atm. Druck, so verhalten sich diese wie trübe Medien (z. B. verdünnte Milch) gegen Licht. Die Luft wird in der Nähe des Fensters erleuchtet, ein abgesondertes Strahlenbündel kann eine kurze Strecke in das Medium hinein verfolgt werden, wo es sich abschwächend ausbreitet und büschelförmig endigt. Die Erscheinung erstreckt sich bei atmosphärischem Druck nur auf wenige Centimeter; die Strahlen dringen aber um so weiter, und die geometrischen Eigenschaften geradliniger Strahlung zeigen sich um so deutlicher, je mehr die Luft verdünnt wird. Das

trübe Medium hellt sich auf, je mehr die Substanz der Luft daraus entfernt wird. Bei äusserster erreichbarer Verdünnung (die den Durchgang elektrischer Entladung und somit die Erzeugung von Kathodenstrahlen nicht mehr gestattet), konnte die geradlinige Strahlung durch Phosphoreszenz bis auf 1.5 m Entfernung nachgewiesen werden, während der durchstrahlte Raum dunkel blieb. Andere Gase verhalten sich beim Verdünnen wie die Luft. Nur bestehen bei gleichen Drucken Unterschiede in der Durchlässigkeit (Länge des durchstrahlten Raumes), die dem Unterschied der Dichte proportional sind. Wasserstoff erschien bei Weitem am besten durchlässig, schweflige Säure am wenigsten, dazwischen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. Die Trübheit der Medien scheint danach allein von der Quantität der Materie in dem durchstrahlten Raume und nicht von der Natur derselben abhängig zu sein. Die Kathodenstrahlen beruhen, nach dem Ergebniss der Versuche, auf Vorgängen im Aether von solcher Feinheit, dass Dimensionen von molecularer Grössenordnung in Betracht kommen. Während die Materie gegen Licht von kleinster Wellenlänge sich stets verhält, als ob dieselbe stetig den Raum erfüllte, erscheinen selbst elementare Gase für die Kathodenstrahlen als nicht homogene Medien. Die einzelnen Gasmoleküle treten gesondert als Hinderniss der in Betracht kommenden Vorgänge auf und lassen den Aether milchig-trübe erscheinen.

Horstmann.

Allgemeine Theoreme über den Zustand der Körper in Lösung, von P. Duhem (*Journ. de physique* [3], 3, 49), Die Thermodynamik allein vermag nicht Definitionen aufzustellen, welche ein Gemenge von einer chemischen Verbindung zu unterscheiden gestatten. Diese Unterscheidung muss sich stets auf Gesetze oder Hypothesen stützen, die anders woher genommen sind. Dementsprechend ist das thermodynamische Gleichgewicht in einem Gemenge (Lösung) vollständig bestimmt durch die scheinbare (von der Analyse gegebene) Zusammensetzung des Systems (sowie durch Druck und Temperatur); der wirkliche Zustand der Gemengtheile beim Gleichgewicht kommt nicht in Rechnung. Daraus ergibt sich, dass umgekehrt durch Betrachtungen, welche allein auf den Grundsätzen der Thermodynamik beruhen, nichts über den wahren Zustand der Körper in Lösungen bewiesen werden kann. Untersuchungen über diesen Gegenstand müssen ebenfalls stets anderweitige Annahme zu Hilfe nehmen und die Sicherheit der Schlussfolgerungen hängt wesentlich von der Wahrscheinlichkeit jener Annahmen ab; sie erreicht daher im Allgemeinen nicht den hohen Grad von Sicherheit, der den Grundsätzen der Thermodynamik selbst zukommt.

Horstmann.

Thermische Constanten einiger mehratomiger Basen, von A. Colson und G. Davzens (*Compt. rend.* 118, 250). Neutralisationswärme des Aethylendiamins und des Chinins.

Horstmann.

Ueber den thermischen Werth der Functionen des Orcins, von Forcrand (*Compt. rend.* 118, 284). Verf. hat die beiden Natriumverbindungen des Orcins dargestellt und deren Lösungswärme bestimmt, um die Neutralisationswärme für den festen Zustand berechnen zu können.

Horstmann.

Ueber die Schmelzbarkeit von Gemischen isomorpher Salze, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 350). Verf. beabsichtigt eine umfassende Untersuchung über die Schmelzpunkte von Salzgemischen variabler Zusammensetzung und giebt einen Theil seiner Resultate, zunächst ohne Schlussfolgerungen daran zu knüpfen.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen XXXI. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile, von F. Stohmann und H. Langbein (*K. sächs. Ges. d. Wissensch., Ber. math.-phys.* Cl. 1894, 49). Verf. haben folgende Verbrennungswärmen bestimmt an Präparaten, die aus dem Laboratorium von Prof. Kraut stammen:

Verbrennungswärme pro Formelgew.
bei const. Druck

Glycolaminsäure, $C_2H_5NO_2$	234.6 Cal.
Diglycolaminsäure, $C_4H_7NO_4$	396.3 »
Triglycolaminsäure, $C_6H_9NO_6$	560.0 »
Diglycolaminsäure-Nitril, $C_4H_5N_3$	590.8 »
Triglycolaminsäure-Nitril, $C_6H_6N_4$	846.2 »

Die mannigfachen genetischen Beziehungen dieser Körper geben Anlass zu zahlreichen interessanten Vergleichen der Wärmewerthe. Von besonderem Interesse ist u. A. der bedeutende Unterschied zwischen Diglycolaminsäure (396.3 Cal.) und der isomeren Asparaginsäure (385.2 Cal.), ähnlich dem früher beobachteten Unterschied zwischen Alanin und Sarkosin. Es ist hieraus unmittelbar ersichtlich, was auch aus anderen Vergleichen hervorgeht, dass durch die Vertauschung von H gegen eine Kohlenstoffgruppe ($COOH$, CH_3), wenn dieselbe an einem Stickstoffatom erfolgt, der Wärmewerth der betroffenen Verbindung mehr erhöht wird, als wenn die Substitution an einem Kohlenstoffatom eintritt.

Horstmann.

Studien mit dem Beckmann'schen Siedearrate, von C. Schall (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 145). Die Mittheilung handelt von dem Wechsel der Moleculargröße einiger Carbodiimide mit dem Lösungsmittel und der Temperatur.

Horstmann.

Ueber die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs, von D. M. Kooij (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 155). Die Geschwindigkeit der Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs, PH_3 , ist proportional der Concentration des Gases, wie schon früher van 't Hoff gefunden hatte. Verf. bestätigte diese Beziehung in weiterem Umfang (bis zu

60 pCt. Zersetzung) bei 440° (Schwefeldampf). Doch ist zu bemerken, dass durch entgaste Gefässwände die Reaction bedeutend beschleunigt werden kann. Die Geschwindigkeitsconstanten für verschiedene Temperaturen ergaben sich, wie folgt:

T =	310°	367°	440°	512°
k =	0.00021	0.00067	0.0025	0.0081.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuche, von A. A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 162). In einer Abhandlung über den gleichen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 431) hatte Arrhenius angenommen, dass die schwerer löslichen Silbersalze, mit welchen die betr. Löslichkeitsversuche angestellt waren, gleich stark dissociirt seien. Verf. zeigt, dass diese Annahme den Thatsachen nicht entspricht. Arrhenius' Schlussfolgerungen werden dadurch hinfällig. Die Frage aber, ob durch die Leitfähigkeit oder durch Löslichkeitsbeeinflussung der Dissociationsgrad gelöster Salze richtiger gemessen werden könne, muss erst noch durch neue Versuche entschieden werden.

Horstmann.

Ueber Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen, von J. Shields (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 167). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 357.

Horstmann.

Beiträge zur Theorie der wässrigen Lösungen von Salzgemischen, von L. Liebermann und St. Bugarszky (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 188). Verff. haben einige Versuche angestellt über die Diffusion eines Salzes in der Lösung eines zweiten, welches weder das Metall noch die Säure mit dem ersten gemein hatte (z. B. KNO_3 in NaCl , NaCl in CuSO_4 , Natriumacetat in Ammoniumoxalat). Sie constatirten, dass während der Ausbreitung des ersten Salzes die anfänglich gleichmässige Vertheilung der Bestandtheile des zweiten Salzes nicht merklich geändert wurde. Sie schliessen daraus, dass eine Umsetzung zu 4 Salzen im Sinne der älteren Anschauungen nicht stattgefunden, und sie sehen darin eine Bestätigung der Dissociationstheorie, welche das erhaltene Resultat voraussehen lässt.

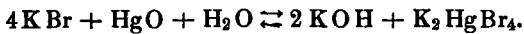
Horstmann.

Moleculargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente, von A. Helff (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 196). Die ausführliche Untersuchung der Verbindungen des Phosphors mit Schwefel ergab dem Verf. folgende Resultate: Der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs wird durch gleichzeitige Auflösung von Schwefel und Phosphor so erhöht, als ob beide Körper unverändert neben einander gelöst wären. Es entsteht also bis zum Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs keine chemische Verbindung. — Der Schmelzpunkt des

Phosphors wird durch eingetragenen Schwefel regelmässig erniedrigt (entspr. dem Molgew. S_8) ohne Störung bei der Zusetzung von P_4S und P_4S_7 . Diese früher angenommenen Verbindungen sind auch nach ihren sonstigen Eigenschaften nur Auflösungen von Schwefel in Phosphor. — Durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit mehr Schwefel entstehen die Verbindungen P_4S_8 , P_4S_7 , P_3S_6 und P_2S_5 ; die Moleculargewichte, in Ermangelung geeigneter Lösungsmittel durch Dampfdichte unter vermindertem Druck (Apparat von Lunge und Neuberg) ermittelt, stimmen gut mit jenen Formeln. P_2S_3 wurde nicht als einheitliche Verbindung erhalten.

Horstmann.

Studien über chemische Gleichgewichtszustände. II., von St. Bugarszky (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 222). Verf. berichtet seine frühere Auffassung der Reaction zwischen KBr und HgO ; er nimmt jetzt an, das Gleichgewicht bestehe nach dem Schema:



Unter dieser Annahme genügen seine früheren Versuche (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 65), sowie einige neue Reihen dem Massenwirkungsgesetz bei wechselnder Concentration des Bromkaliums.

Horstmann.

Ueber das Moleculargewicht der Ueberschwefelsäure, von G. Bredig (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 230). Nach der Ostwald'schen Regel über die Beziehung der Basicität einer Säure und der Veränderlichkeit des Leitvermögens ihrer Salze schliesst Verf., dass das Kaliumsalz der Ueberschwefelsäure nach der Formel $K_2S_2O_8$ zusammengesetzt sei.

Horstmann.

Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen, von Fr. Kohlrausch und Fr. Rose (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 234). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 853.

Horstmann.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase, von A. de Heptinne (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 244). Die Untersuchungen des Verf. haben das schwierige Problem nicht wesentlich gefördert.

Horstmann.

Ueber die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül, von E. Nickel (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 275). Allgemeine Betrachtungen über die Anzahl und Verwandtschaft der Stereoisomeren mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Horstmann.

Bemerkungen über den Moleculardruck, von G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 250). Möge im Originale nachgesehen werden.

Horstmann.

Ueber die kleinste zur Zersetzung der Elektrolyte nöthige elektromotorische Kraft, von M. Le Blanc (*Compt. rend.* 118, 411). Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung, von Berthelot (*Compt. rend.* 118, 412). Prioritätsverhandlungen, in deren Verlauf

Le Blanc bemerkt, dass er eine primäre Zersetzung des Wassers bei der Elektrolyse von Alkalisalzen annimmt, die jedoch nur an den Elektroden vor sich gehe. An der elektrolytischen Leitung sei auch nach seiner Ansicht das Wasser nicht wesentlich betheiligt. Horstmann.

Ueber die Schmelzbarkeit isomorpher Gemische einiger Doppelcarbonate, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 418). Fortsetzung der weiter oben erwähnten Arbeit. Die Resultate sind durch graphische Darstellung veranschaulicht. Horstmann.

Darstellung eines krystallisirten Kohlenstoffcalciums im elektrischen Ofen; Eigenschaften der neuen Verbindung, von H. Moissan (*Compt. rend.* 118, 501—506). Wenn ein Gemisch von 120 g Kalk (aus Marmor) mit 70 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen 15—20 Minuten mit einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt erhitzt wird, so erhält man etwa 120—150 g Kohlenstoffcalcium (Acetylencalcium), C_2Ca , welches nach der Gleichung $CaO + C_3 = C_2Ca + CO$, entstanden ist. Es kann auch aus dem Carbonat gemäss der Gleichung: $CaCO_3 + C_4 = C_2Ca + 3CO$ erhalten werden. Das Product stellt eine homogene, schwarze Schmelze dar, ist leicht spaltbar und zeigt deutlich krystallinischen Bruch. Die losgelösten Krystalle sind goldigglänzend und undurchsichtig. Das Product hat $d_{18} = 2.22$, ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, wird nicht durch Wasserstoff, dagegen durch Chlor bei 245° unter Feuererscheinung, durch Brom bei 350° , durch Jod bei 305° unter Erglügen angegriffen, durch Sauerstoff bei Rothgluth zu Calciumcarbonat, durch Schwefeldampf gegen 500° zu Schwefelcalcium und -kohlenstoff verbrannt, durch Stickstoff, Silicium, Bor und die meisten Metalle in der Hitze nicht verändert, durch Phosphordampf ohne Erglügen in Calciumphosphid, durch Arsendampf unter Wärmeentwicklung in Arsencalcium, durch Eisen erst bei hoher Temperatur in eine Verbindung der drei Elemente und durch Antimon in eine krystallinische Legirung verwandelt. Mit Wasser setzt es sich unter heftiger Reaction zu reinem Acetylen um, während es mit Wasserdampf bei Dunkelrothgluth weit weniger lebhaft in Kohle, Calciumcarbonat, Wasserstoff und Acetylen übergeht. Rauchende Schwefelsäure giebt geringe Gasentwicklung, verdünnte Säure wirkt lebhafter und erzeugt Aldehydgeruch, verdünnte Salz-, Salpeter- und Jodwasserstoffsäure wirken wie Wasser, trockener Chlorwasserstoff erzeugt bei Rothgluth ein an Wasserstoff reiches Gasgemisch, geschmolzene Chromsäure erglüht, während geschmolzenes Kaliumchlorat oder -nitrat erst bei Rothgluth einwirken. Bleisuperoxyd wirkt bereits unter Rothgluth, Fluorblei bei gewöhnlicher Wärme unter Erglügen ein, Alkohol liefert bei 180° Acetylen und Calciumäthylat. — Um die heftige Reaction zwischen Chlor und Acetylen zu zeigen (Berthelot), lässt man in eine, gesättigtes, kaltes Chlorwasser enthaltende Flasche Stückchen von Kohlenstoff-

calcium fallen: dabei entzünden sich die Gasblasen von Acetylen sofort. — Da in den frühesten geologischen Epochen der gesammte Kohlenstoff des Thier- und Pflanzenreichs wahrscheinlich in Form von Metallkohlenstoffen vorhanden gewesen ist, dürfte das Calcium angesichts seiner weiten Verbreitung und der Reactionsfähigkeit seiner Kohlenstoffverbindung eine Rolle bei der Festlegung des Kohlenstoffs gespielt haben.

Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des Borkohlenstoffs, von H. Moissan (*Compt. rend.* 118, 556—560). 1. Darstellung durch directe Vereinigung beider Elemente: Im elektrischen Ofen wird ein Gemisch von 66 Th. amorphen Bors und 12 Th. Zuckerkohle mit einem Strom von 250—300 Ampère und 70 Volt 6—7 Minuten lang erhitzt; das schwarze, graphitähnliche Product zerfällt durch andauernde Behandlung mit Salpetersäure zu einem krystallinischen Pulver, welches sechsmal mit Kaliumchlorat und mit Salpetersäurehydrat behandelt wird. 2. Darstellung durch Lösen in Boreisen: man schmilzt ein Gemisch von Bor, Kohle und Eisen im elektrischen Ofen und behandelt die Schmelze mit Königswasser etc., worauf Borkohlenstoff hinterbleibt. 3. Darstellung durch Lösen in Silber oder noch besser in Kupfer: die Schmelze wird mit Salpetersäure vom Metall und durch Kaliumchlorat etc. vom Graphit befreit. — Das Product hat die Formel CB_6 , ist sehr beständig und sehr hart, bildet schwarze, glänzende Krystalle von $d = 2.51$, wird von Chlor unter 1000° angegriffen, durch Sauerstoff bei 1000° langsamer als Diamant verbrannt, nicht von Jod, Brom, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Mineralsäuren, wohl aber durch schmelzendes Kali oder Kaliumnatriumcarbonat angegriffen. Mit dem Pulver des Borkohlenstoffs kann man, allerdings langsamer als mit Diamantstaub, Diamanten schleifen.

Gabriel.

Dichtigkeitsbestimmung der geschmolzenen Magnesia, von H. Moissan (*Compt. rend.* 118, 506—507). Nach Ditte (1871) ist die Dichte der Magnesia um so grösser, auf je höhere Temperatur man sie erhitzt hatte: er hat nämlich $D_{0^\circ} = 3.1932$ resp. 3.2482 resp. 3.5699 gefunden, wenn auf 350° resp. Dunkel- resp. Hellrothgluth erhitzt war. Verf. hat diese Versuche fortgesetzt und gefunden $D_{20^\circ} = 3.577$ für eine 10 Stunden lang im Windofen erhitzte Probe, $D_{20^\circ} = 3.589$ für eine theilweise krystallinisch gewordene Magnesiaplatte eines elektrischen Ofens und $D_{20^\circ} = 3.654$ für geschmolzene Magnesia.

Gabriel.

Ueber Eisen-Nickellegirungen, von F. Osmond (*Compt. rend.* 118, 532—534). Verf. hat an einer Reihe verschiedener Eisennickellegirungen die Umwandlungspunkte (d. h. die während des langsamen Abkühlens plötzlich eintretenden Wärmeentwickelungen vergl. z. B. diese Berichte 23, Ref. 170), ferner das magnetische und mechanische

Verhalten bestimmt und weist auf die gegenseitigen Beziehungen dieser Eigenschaften hin.

Gabriel.

Verwendung der Elektrizität zur Verfolgung des Verlaufs gewisser chemischer Prozesse, von J. Garnier (*Compt. rend.* 118, 588—589). Aus der Veränderung des Widerstandes der reagirenden Masse lassen sich unter Umständen Schlüsse auf den Verlauf der Reaction ziehen.

Gabriel.

Ueber die Funkenspectren einiger Mineralien (Metallsulfide), von A. de Gramont (*Compt. rend.* 118, 591—594). S. Beschreibung der Linien i. Orig.

Gabriel.

Unterphosphorsaure Salze des Thalliums, von A. Joly (*Compt. rend.* 118, 649—650). $H_2Tl_2P_2O_6$ erhält man aus Unterphosphorsäure und Thalliumcarbonat oder aus Thalliumsulfat und Monobaryumhypophosphat in klinorhombischen Prismen. $Tl_4P_2O_6$ wird aus Thalliumsulfat und Dinatriumhypophosphat in farblosen Nadelchen gewonnen, setzt sich bei 250° zu $Tl_2 + 2TlPO_3$ um und färbt sich im directen Sonnenlicht oberflächlich indigoblau.

Gabriel.

Ueber die Indifferenz des ungelöschten Kalks. II, von V. H. Veley (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 1—8). Wie gebrannter Kalk bei verschiedenen Temperaturen von trockenem Chlor innerhalb 12—15 Stunden angegriffen wird, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher die Zusammensetzung des Productes angegeben ist:

	20°	40°	103°	203°	292°	352°
CaO	98.87	95.08	96.37	93.50	64.76	38.82
CaCl ₂ . . .	—	2.58	3.97	6.41	35.32	56.09
CaOCl ₂ . . .	—	1.79	—	—	—	—
Ca(ClO ₃) ₂ . .	—	0.66	—	—	—	—

Nachdem Kalkhydrat, $Ca(OH)_2$, mit Chlor bei 20° behandelt war, besass der Rückstand die folgende Zusammensetzung: $CaOCl_2$ 74,85 pCt., $CaCl_2$ 2.01 pCt., CaO 9.3 pCt., Wasser 14.69 pCt.

Schotten.

Ueber die Erstarrungspunkte von Legirungen mit Thallium als Lösungsmittel, von C. Heycock und F. H. Neville (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 31—35). Der Erstarrungspunkt des benutzten Thalliums, welches neben Blei, Quecksilber und Spuren anderer Metalle mindestens 98 pCt. Thallium enthielt, lag bei 301 bis 302° . Bei einer Thalliumsilberlegirung fällt der Erstarrungspunkt ziemlich proportional mit der Menge des gelösten Silbers; eine Legirung von 2.78 Atomen Silber auf 100 At. Thallium erstarrt bei 288.35° . Aehnlich verhalten sich die Lösungen von Gold und von Platin in Thallium; eine Lösung von 7.1 At. Gold auf 100 At. Thallium erstarrt bei 261.38° ; eine Lösung von 2.255 At. Platin auf 100

At. Thallium bei 291.1° . Die beobachtete Depression beträgt demnach für die genannten drei Metalle im Mittel 6.31° für ein Atomgewicht und die latente Schmelzwärme λ des Thalliums wäre $= 0.02 T^2/6.31$ (T der Schmelzpunkt des Thalliums in der absoluten Skala $= 574^{\circ}$); die latente Schmelzwärme für 1 g demnach 5.12 Cal., wenig geringer als diejenige des Bleies, von Person zu 5.37 Cal. gefunden. Das Verhalten der Wismuth-Thalliumlösung war dasjenige einer dreifachen Legirung, wohl in Folge der Verunreinigungen des Thalliums. Bei einer Blei-Thalliumlegirung steigt der Schmelzpunkt um 2.2° für 1 Atom Blei auf 100 At. Thallium. Das Verhalten dieser Legirung ist daher ein abnormes. (Vergl. auch *diese Berichte* 28, Ref. 376 und 24, 693).

Schotten.

Ueber die Erstarrungspunkte von Legirungen dreier Metalle, von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 65—76). Ueber die Legirung Au Cd ist *diese Berichte* 26, Ref. 84 referirt worden. Es hat sich jetzt gezeigt, dass diese beiden Metalle sich in Lösungen von Zinn, Wismuth, Thallium oder Blei ganz gleich verhalten; d. h. wenn in einem der letzteren Metalle entweder Gold oder aber Cadmium aufgelöst wird und dann Cadmium oder Gold als drittes Metall hinzugefügt wird, so fällt der Erstarrungspunkt zuweilen weiter, steigt aber dann beim Hinzufügen fernerer Mengen, um ein höchster Punkt zu werden, wenn die beiden Metalle im Verhältniss ihrer Atomgewichte als AuCd vorhanden sind. Dieser höchste Punkt liegt aber immer unterhalb des Erstarrungspunktes des reinen Lösungsmittels. Dabei ist es gleichgiltig, ob Gold oder Cadmium zuerst aufgelöst wird, auch die Concentration der Lösung ist bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung ohne Einfluss. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die Lösung von Silber und Cadmium in einem dritten Metall. In Zinn, Blei und anscheinend auch in Thallium erreicht der Erstarrungspunkt ein Maximum mit dem Verhältniss $2 \text{ Ag} : \text{Cd}$, in Wismuth mit $4 \text{ Ag} : \text{Cd}$. Wird Aluminium in Zinn bis zur Sättigung eingetragen, so fällt der Erstarrungspunkt allmählich; wird nun Gold hinzugefügt, so steigt er wieder bis zu demjenigen des reinen Zinns bei einem Verhältniss von $2 \text{ Al} : 0.9 \text{ Au}$; bei weiterem Zusatz von Gold fällt er wieder, als wenn nur Gold in Zinn aufgelöst würde. Gold und Aluminium bilden also eine in Zinn unlösliche Verbindung derart, dass das Gold das ganze Aluminium aus der Lösung herausnimmt, während nach den obigen Versuchen die Verbindungen AuCd bezw. Ag₂Cd nur theilweise ausgeschieden werden und mit freiem Cadmium und Gold bezw. Silber in einem Gleichgewichtszustand in Lösung bleiben.

Schotten.

Zersetzung der Stannate des Kaliums und Natriums durch Kohlensäure oder Alkalicarbonate, von A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 282—285). Gegen Austen, welcher behauptet, dass

Zinnsäure durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von zinn-saurem Natrium oder durch Kochen einer Lösung von Natriumstannat mit Natriumcarbonat dargestellt werden könne, wird dargelegt, dass das letztere Verfahren keine Fällung von Zinnsäure gebe. Schertel.

Ueber einige im Mittelalter bekannte Metalllegirungen, von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 285—288). Es wird eine Vorschrift zur Darstellung einer Kupferantimonlegirung aus dem Zeitalter der Kreuzzüge und mehrere Vorschriften zur Legirung des Eisens mit Kupfer aus dem *Liber sacerdotum* mitgetheilt. Schertel.

Das Atomgewicht des Palladiums, von E. H. Keiser und M. B. Breed (*Americ. Chem. Journ.* 16, 20—28). Die von Keiser im Jahre 1889 (*diese Berichte* 22, Ref. 474) veröffentlichte Atomgewichtsbestimmung des Palladiums ($Pd = 106.35$) hat durch spätere Arbeiten bisher keine Bestätigung gefunden (vergl. Bayley und Lamb, *diese Berichte* 25, Ref. 765; Keller und Smith, *diese Berichte* 26, Ref. 38). Deshalb wurde die Arbeit wieder aufgenommen. Die Reinigung des Palladiums geschah durch Destillation im Chlorstrome. Palladiumschwamm wurde in einer passend vorgerichteten Verbrennungsröhre im Chlorstrome nahe zur Rothglut erhitzt; alsdann verbrennt es unter Erglügen rasch zu Palladiumdichlorid, schmilzt bei fortgesetztem Erhitzen zu einer dunklen Flüssigkeit und sublimirt in Gestalt dunkelrother, kleiner, nadelförmiger Krystalle. Dieselben schmelzen beim Erhitzen im Chlorstrom und bilden nach dem Erkalten eine dunkelrothe, krystallische Masse von Dichlorid und Monochlorid. Weil das Chlorid sehr hygroskopisch ist, konnte es nicht direct zur Atomgewichtsbestimmung verwendet werden. Es wurde wieder in Palladiumdiammoniumchlorid übergeführt und dieses im Wasserstoffstrome reducirt. Chlorammonium sublimirt langsam weg, und es entsteht kein Verlust an Palladium. Im Mittel von fünf Versuchen wurde (für $H = 1$) $Pd = 106.325$ ($= 106.24$ im luftleeren Raume) gefunden. Ein anderer Theil des Palladiums wurde auf nassem Wege gereinigt und ergab unter gleichen Umständen $Pd = 106.245$. (Mittel aus 4 Versuchen). Schertel.

Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf Kaliumnickelcyanid, von T. Moore (*Chem. News* 68, 295). Bringt man einen Streifen Zink in eine ammoniakalische, Chlorammonium-haltige Lösung von Kaliumnickelcyanid, so entsteht eine rothe Färbung, welche Papanicolaou als Reagens auf Nickel empfahl. Diese Färbung ist bei Luftzutritt äusserst unbeständig; sie erscheint sehr tief, wenn die Reduction in einer Atmosphäre von Wasserstoff und durch Natriumamalgam erfolgt. Die rothe Lösung reducirt Goldchlorid, Silbernitrat und Quecksilberchlorid zu Metall. Säuert man die rothe Lösung an, so entsteht ein orangegelber, flockiger Niederschlag, welcher in Alkalien sich mit rother Farbe löst, an der Luft aber rasch sich ver-

ändert. Das Molekül der rothen Lösung scheint 3 Atome Nickel zu enthalten, welche aus der Luft 2 Atome Sauerstoff absorbiren.

Schertel.

Ueber die Oxydation von Kobaltocyankalium zu Kobaltcyankalium, von T. Moore (*Chem. News* 68, 295). Bei der Oxydation des Kobaltocyankaliums, welche man durch die Gleichung $2 K_4 Co Cy_6 + 2 H_2 O + O = K_6 Co_2 Cy_{12} + 2 KHO + H_2 O$ darstellt, soll ein weit größeres Volum Sauerstoff absorbirt werden, als dieser Gleichung entspricht. Auf 50 g Kobalt werden 8000—9600 ccm Sauerstoff aufgenommen, wenn die Lösung mit überschüssigem Kali und Kaliumcyanid versetzt war, während die Formel nur 5600 ccm erheischt.

Schertel.

Das Verhalten des flüssigen Kalium- und Natriumamalgams gegen trockenes Sauerstoffgas, von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 69, 20). Die flüssigen Amalgame der Alkalimetalle behalten in trockenem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur ihre spiegelnde Oberfläche ungetrübt. Erst etwas unter Rothglühhitze beginnen sie mit explosiver Heftigkeit zu brennen.

Schertel.

Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischer Phosphorverbindungen, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 24, 1, 34—42).

Ueber die Natur des osmotischen Druckes, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* 24, 1, 81—90). Ueber diese Arbeiten ist schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. in diesen Berichten* 26, Ref. 929, und 27, Ref. 72, berichtet worden.

Foerster.

Ueber das Binden des Scott'schen Cementes, von G. Giorgis. [Vorläufige Mittheilung] (*Gazz. chim.* 24, 1, 23—28). Der vor längerer Zeit von Scott vorgeschlagene, durch Brennen von 2 Mol. $CaSO_4$ mit 1, 2 oder 3 Mol. CaO herzustellende Cement wurde in frischem Zustande und nach längerer Berührung mit Wasser mikroskopisch untersucht und der Befund näher beschrieben. Bemerkenswerth ist, dass dieser Cement trotz seines hohen Kalkgehaltes sich mit Wasser nicht erhitzt. Ferner wurde ein Gemisch von 2 Mol. $CaSO_4$ und 3 Mol. CaO mit kohlenstofffreiem Wasser behandelt und die erhaltene Lösung eingedunstet. Die dabei entstehenden Krystalle hatten etwa die Zusammensetzung des Gypses, doch enthielten sie etwas mehr Kalk als der in ihnen vorhandenen Menge an Schwefelsäure entsprach; dieser Ueberschuss an Kalk konnte ihnen auch durch Waschen mit verdünnter Salzsäure nicht entzogen werden.

Foerster.

Ueber die Hypothese der Färbung der Ionen, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* 24, 1, 48—56). Die Arbeit ist schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. in diesen Berichten* 26, Ref. 573, mitgetheilt worden. Vergl. zu demselben Gegenstand auch die Unter-

suchung von Magnanini und Bentivoglio, *diese Berichte* 26, Ref. 926, und 27, Ref. 110.

Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen der Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten, von R. Nasini und F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendt.* 1894, I. Sem. 49—58, u. *Gazz. chim.* 24, 1, 157—169). Mond und Nasini (*diese Berichte* 24, Ref. 618) fanden, dass die Atombrechung des Nickels im Nickeltriacarbonyl eine ungewöhnliche hohe sei, und Aehnliches ergab sich, als Gladstone (*diese Berichte* 26, Ref. 357) das Brechungsvermögen des Eisenpentacarbonyls untersuchte; während aber Mond und Nasini den Grund ihres Befundes darin erblickten, dass sie das Nickelatom im Nickeltriacarbonyl für 8-werthig ansahen, hält Gladstone für jene beiden Carbonylverbindungen eine ringförmige Anordnung der CO-Gruppen und des Metallatoms für wahrscheinlich und glaubt die besondere Lagerung der ersteren als Grund für das hohe Brechungsvermögen der Metallcarbonylverbindungen anzusprechen zu sollen. Verf. haben nun eine Anzahl von Verbindungen welche mehrere Carbonylgruppen enthalten, nämlich Diacetyl, Dipropionyl, Chinon, Tetrachlor- (bezw. Dibromdichlor-)ketoexamethylen, auf ihr Brechungsvermögen untersucht, ohne dabei nennenswerthe Abweichungen von denjenigen Werthen zu finden, welche unter Annahme der gewöhnlichen Brechung der CO-Gruppe berechnet wurden. Das Brechungsvermögen der Leukonsäure $C_5O_5, 5H_2O$, stimmt mit der Annahme überein, dass die 5 Mol. H_2O Constitutionswasser sind, die Leukonsäure also keine CO-Gruppen, sondern 10 Hydroxyle enthält. Das krokonsaure Kalium $K_2(CO)_5$ hingegen besitzt ein so hohes Brechungsvermögen, dass die Atombrechung des Kaliums darin nach der n-Formel sich zu 22,25 ergab, während aus den Kalisalzen der Werth 8.1 abgeleitet wurde. Das Kaliumkrokonat verhält sich also hinsichtlich seines Brechungsvermögens ganz wie Nickel- und Eisencarbonyl, und der Grund davon dürfte keiner der oben angeführten, sondern vielmehr der sein, dass die kohlenoxydhaltigen Metallverbindungen eine Gruppe der metallorganischen Verbindungen bilden, in denen, wie es scheint, ganz allgemein die Metalle eine höhere Atombrechung aufweisen, als sie sich aus der Untersuchung der Lösungen ihrer Salze ergibt. Vergl. Perkin, *diese Berichte* 27, Ref. 71.

Foerster.

Einige thermo-dynamische Beziehungen bei den Dämpfen von St. Pagliani (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendt.* 1894, I. Sem. 69—77). Verf. beschäftigt sich mit der Frage, ob die von Ostwald (*Allgem. Chem.* 1, 356, 2. Aufl.) geforderte Proportionalität der bei der Verdampfung molecularer Mengen von Flüssigkeiten geleisteten äusseren und inneren Arbeit mit der absoluten Verdampfungstemperatur in der That bestände. Durch Rechnung findet man, dass, wenn dies der Fall ist, das Product aus der absoluten Temperatur und der Aende-

rung der Dampfspannung der Flüssigkeiten mit der Temperatur constant sein muss. Diese Forderung bestätigte sich aber nicht allgemein, sondern erwies sich nur innerhalb der einzelnen untersuchten Reihen von Verbindungen als annähernd gültig, während die Werthe der einzelnen Reihen ziemlich von einander abwichen. Im Anschluss hieran giebt Verf. ein Verfahren an, nach welchem man aus den für die Dampfspannungen von Flüssigkeiten gefundenen Werthen deren Verdampfungswärme berechnen kann. Die so ermittelten Werthe stimmten für die Alkohole und Ester sowie einige andere Flüssigkeiten mit den bisher beobachteten genügend überein, während dies bei den Fettsäuren, vermuthlich wegen des verschiedenen Dissociationsgrades ihrer Dämpfe, nicht der Fall ist. Hinsichtlich der Einzelheiten der Berechnung muss auf das Original verwiesen werden.

Foster.

Einwirkung neutraler Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung des Triäthylsulfoniumjodids, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, I. Sem. 115—123 u. *Gazz. chim.* 24, 1, 170—189). Gleiche moleculare Mengen von Jodäthyl und Aethylsulfid wurden mit einander gemischt und die Mischung alsdann im Allgemeinen mit ihrem gleichen Volumen — seltener mit anderen Mengen — des zu untersuchenden Lösungsmittels verdünnt, worauf die Lösung, in Röhren eingeschlossen, bestimmte Zeit der Versuchstemperatur ausgesetzt wurde. Das dabei entstandene Triäthylsulfoniumjodid wurde durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt, alsdann in Wasser gelöst und seiner Menge nach durch Titration bestimmt. Es zeigte sich, dass bei Gegenwart aller untersuchten Lösungsmittel der Vorgang zwischen Jodäthyl und Aethylsulfid ganz so wie bei Ausschluss eines Lösungsmittels (*diese Berichte* 27, Ref. 110) dem für die Vorgänge zweiter Ordnung bekannten Gesetze folgt. Setzt man den bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bei 66° gefundenen höchsten Werth von 100 K (nämlich 0.00034) = 1, so sind die Werthe, welche für die gleiche Constante bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel und bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, die in der folgenden Uebersicht zusammengestellten:

Lösungsmittel:	t = 66°	t = 78°	t = 100°
Methylalkohol, ein Molekül	—	—	60.3
› gleiches Volumen	15.3	50.9	273.1
› 2 Volumen	—	—	181.7
› 4 ›	—	—	107.6
Aethylalkohol, gleiches Volumen	7.6	16.5	42.9
Propylalkohol, › ›	4.7	12.9	24.7
Isopropylalkohol, › ›	4.1	7.6	—
Allylalkohol, › ›	—	—	87.3
Benzylalkohol, › ›	—	—	172.6
Aceton, › ›	—	—	0.44

Während die Alkohole auf die Reaction zwischen Jodäthyl und Aethylsulfid beschleunigend wirken, wird diese durch Aceton stark verzögert, und in benzolischer oder ätherischer Lösung hört sie ganz auf. In Uebereinstimmung mit der von Menschutkin aus seinen Versuchen abgeleiteten Auffassung glaubt auch Verf., dass seine Ergebnisse zu der Ansicht führen, dass der verschiedenartige Einfluss der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer verschiedenen chemischen Constitution begründet sei; es zeigt sich auch wieder, dass die der elektolytischen Dissociation günstigen Alkohole eine ganz besondere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen des Furanalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Aether, von G. Gennari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* 1894, I. Sem. 123—129). Aehnlich wie nach den Untersuchungen von Nasini und Carrara das Furan, verhält sich auch der Furanalkohol hinsichtlich seines Brechungsvermögens, indem dieses erheblich niedriger gefunden wird, als unter der Annahme, dass auch hier dem Sauerstoff seine sonst beobachtete Atombrechung zukomme, sich berechnen lässt. Die Atomrefraction des Sauerstoffes im Furan nach der n - bzw. n^2 -Formel war zu 0.46 bzw. 0.78 gefunden worden, die im Furfuralkohol wurde zu 2.6 bzw. 0.97 vom Verf. ermittelt. Das entgegengesetzte Verhalten zeigt nach den Mittheilungen von Brühl das Furfurol, und die Brenzschleimsäure steht in der Mitte, indem sie in alkoholischer Lösung eine Molecularrefraction ergab, welche nur wenig höher war als die berechnete. Ihre Aether verhalten sich ihrem Brechungsvermögen nach nahezu normal; von diesen wurden ausser dem Aethyläther untersucht: der Methyläther (Sdp. 181.3⁰ [corr.] bei 757.6 mm Druck), der Propyläther (Sdp. 210.9⁰ bei 759.5 mm Druck), der Isopropyläther₂ (Sdp. 198.6⁰ bei 758.1 mm Druck) und der Isobutyläther (Sdp. 220.8⁰—222.6⁰ bei 763.4 mm).

Foerster.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über [eine neue Bestimmungsmethode der specifischen Drehung optisch-activer Stoffe, von J. Kanonnikoff (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 137—184). Bezeichnet man den Winkel der geringsten Ablenkung eines durch die Lösung eines optisch-activen Körpers gebrochenen Lichtstrahles mit φ und mit α den Winkel, um welchen die Polarisationsebene des Lichtes durch die gleiche Lösung gedreht wird, so besteht, wie zahlreiche Messungen des Verf. zeigen, ganz allgemein für zwei verschieden concentrirte Lösungen eines und desselben Körpers im gleichen Lösungsmittel die Beziehung: $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = A$, worin A eine Constante bedeutet. Diese Regelmässigkeit lässt sich auch

durch die Gleichung $\alpha = A\varphi \pm B$ ausdrücken, in welcher die Constanten A und B von der Natur der Verbindung und von der Länge der Schicht des activen Körpers, für welche α ermittelt wurde, abhängig, von der Concentration der angewandten Lösung aber unbeeinflusst sind. Zu ihrer Bestimmung hat man daher zunächst für eine Lösung eines Stoffes, deren Concentration nicht bekannt zu sein braucht, α_1 und φ_1 zu ermitteln; alsdann verdünnt man die Lösung beliebig und bestimmt nun α_2 und φ_2 , womit alles zur Berechnung von A und B Nöthige vorhanden ist. Weiterhin hat die Erfahrung ergeben, dass das Verhältniss $\frac{B}{A}$ für Lösungen ganz verschiedener Körper in dem gleichen Lösungsmittel constant ist. Setzen wir dieses = C, so haben wir in dieser Grösse eine neue Constante zur Charakterisirung chemischer Verbindungen, welche insofern eine sehr allgemeine Verwerthung zulässt, als sie nicht nur für Flüssigkeiten, sondern auch für feste, optisch-inactive Körper in der angegebenen Weise bestimmt werden kann, wenn diese in der geeigneten optisch-activen Flüssigkeit gelöst werden. Auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials sind eine Anzahl regelmässiger Beziehungen der Constanten C zur Zusammensetzung der Verbindungen erkannt worden, welche im Allgemeinen ergaben, dass die durch die Constante C ausgedrückte Eigenschaft der Körper eine hervorragend constitutive ist. Hinsichtlich der Einzelheiten dieser Untersuchungen sei auf das Original verwiesen. Eine weitere wichtige Erkenntnis besteht darin, dass der Quotient aus dem specifischen Drehungsvermögen verschiedener Substanzen und ihrer Constanten A für das gleiche Lösungsmittel einen und denselben Werth besitzt; mithin ist auch $\frac{B}{[\alpha]_D}$ constant, und wir haben zwei neue Constanten x und y, die »Coefficienten der specifischen Drehung«, deren gegenseitige Beziehung durch die Gleichung $xy = C$ gegeben ist, und mit deren Hülfe das specifische Drehungsvermögen von Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln leichter ermittelt werden kann, als nach dem bisher üblichen, von langen Versuchsreihen ausgehenden Verfahren. Die auf diese Weise für zahlreiche optisch-active Stoffe ausgeführten Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens führten häufig zu den gleichen Werthen, wie das bisherige Verfahren; wenn dies gelegentlich nur näherungsweise der Fall ist, so glaubt Verf., dass dann die nach seiner Rechnung gefundenen Werthe die genaueren seien. In wiederholten Fällen aber ergab die Rechnung für das specifische Drehungsvermögen Werthe, welche ganze Bruchtheile oder Vielfache der früher gefundenen Werthe waren. Eine solche Abweichung zeigte z. B. ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose in wässriger Lösung, während Lösungen, in welchen Dextrose oder Lävulose erheblich überwog, Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ergaben. In

manchen Fällen nimmt Verf. zur Erklärung dieser Erscheinung eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen an; doch ist dies allein dazu keinesfalls ausreichend, da z. B. bei invertirtem Rohrzucker kein Unterschied zwischen Versuch und Rechnung gefunden wurde. Diese Verhältnisse bedürfen noch weiterer Untersuchung. Eine Anwendung seiner Methode macht Verf. mit der Ermittlung der specifischen Drehung der weinsäuren Salze organischer Basen, durch welche die in der Lösung vor sich gehende Dissociation derselben in Säure und Basis verfolgt werden kann. Durch Neutralisation der Basen mit Weinsäure in absolut alkoholischer Lösung und Fällung mit Aether wurden die Salze in krystallinischem Zustande erhalten und darauf in Wasser bezw. Alkohol gelöst. Dabei zeigte sich, dass die Tartrate von Aethylamin und Propylamin in wässriger Lösung die gleiche Drehung und zwar diejenige der sauren Tartrate der Alkalien, die Tartrate von Isoamylamin, Diisobutylamin, Diamylamin, Anilin, Ortho- und Paratoluidin und Chinolin aber die Drehung der Weinsäure gaben, während Isobutylamintartrat in der Mitte stand. Daraus folgt, dass im ersten Falle eine Dissociation in Basis und saures Salz und im letzteren eine vollkommene Spaltung in Basis und Säure stattfindet; bei Isobutylamin entsteht saures Salz neben freier Säure. Alkohol spaltet die Tartrate weniger weit als Wasser; hier zeigen die weinsäuren Salze des Aethylamins, Propylamins und Isobutylamins die Drehung der neutralen Alkalitartrate, die des Isoamylamins und Diisobutylamins diejenige der sauren Alkalitartrate und die Drehung der Salze des Diamylamins und des Triäthylamins steht zwischen der der letzteren und derjenigen der Weinsäure selbst.

Foerster.

Zur Reinigung des Thoroxyds, von C. Böttinger (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 1).

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. VIII. Die Wolframvanadate, Theil II: Verhalten der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 11—26). Die von E. Löwy ausgeführte Arbeit ist eine Ergänzung der vom Verf. *diese Berichte* 23, 1505 mitgetheilten Untersuchung. Das damals durch Einwirkung von Natriummetawolframat auf normales Natronvanadat erhaltene Natriumdiwolframesquivanadat, $3(\text{Na}_2\text{O } 2\text{WO}_3)$, $2\text{Na}_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 38\text{H}_2\text{O}$, entsteht auch, wenn eine heisse wässrige Lösung von Natriumparawolframat, $(\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{H}_2\text{O})$, mit Natriumvanadat versetzt wird. Die Lösung färbt sich rothgelb und scheidet beim Eindunsten über Schwefelsäure zunächst das genannte Salz aus, und alsdann treten weisse Krystallblätter auf, deren Zusammensetzung der Formel $6(\text{Na}_2\text{O}, 2\text{WO}_3) + (\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5) + 29\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und welche beim Umkrystallisiren an Natriumvanadat verlieren. Es liegen hier

vermuthlich ähnliche, ihrer Natur nach noch aufzuklärende Körper vor wie gewisse kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 160) beschriebene, Phosphorsäure und Vanadinsäure enthaltende Stoffe, welche, obgleich farblos, ebenfalls sich in Wasser mit gelber oder rothgelber Farbe lösen. In der schliesslich nach dem Auskrystallisiren der genannten beiden Salze verbleibenden Mutterlauge war ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat vorhanden; es hat also bei der Einwirkung von Parawolframat auf Alkalivanadat ein Uebergehen von Basis von diesem zu jenem stattgefunden. Setzt man zu der Lösung von Natriumwolframsesquivanadat Chlorkalium und dunstet ein, so krystallisiren isomorphe Mischungen von Kalium- und Natriumdiwolframsesquivanadat aus; das reine Kaliumsalz konnte mit Hülfe von Kaliumparawolframat und Kaliumvanadat nicht krystallisirt erhalten werden; setzt man zu der durch Vereinigung dieser beiden Salze entstehenden Lösung Chlornatrium, so krystallisiren wieder Kalium- und Natriumdiwolframsesquivanadat in isomorpher Mischung aus. Ammoniumparawolframat und Ammoniumvanadat setzen sich in wässriger Lösung ähnlich den vorgenannten Alkalisalzen um; es entweicht aber, da die weniger sauren Ammoniumwolframate unbeständig sind, Ammoniak, und es bildet sich Ammoniumparawolframat zurück, welches dem Vanadat aufs Neue Ammonium entzieht. Es entsteht daher hier das früher schon durch Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumvanadat dargestellte parawolframtrivanadinsäure Ammonium, $5(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $12\text{WO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$. Lässt man auf die Lösung von Natriumdiwolframsesquivanadat Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Silbernitrat einwirken, so entstehen nicht die entsprechenden Diwolframsesquivanadate, sondern im ersten Fall scheidet sich das seidenglänzende, blättrige Salz 2CaO , 2WO_3 , $\text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$ ab, welches als $2(2\text{CaO}, 3\text{WO}_3) + 2\text{CaO}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$ aufzufassen ist, und in den beiden anderen Fällen werden zunächst Gemenge der entsprechenden normalen Wolframate und Vanadate gefällt, und aus den Filtraten krystallisiren die Parawolframtrivanadate: 5BaO , $12\text{WO}_3 + \text{BaO}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 34\text{H}_2\text{O}$ bzw. $5\text{Ag}_2\text{O}$, $12\text{WO}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Diese Thatsachen sind ein weiterer Beweis dafür, dass Natriumdiwolframsesquivanadat nicht das Salz einer complexen Säure ist, da in diesem Falle das Verhältniss $\text{WO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ bei allen Umsetzungen unverändert bleiben müsste.

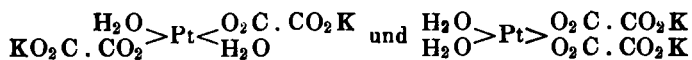
Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren IX. Ueber Ammoniumverbindungen der sog. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 27–34). Löst man 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ in Wasser und dampft ein, so entstehen zunächst weisse amorphe Körper von wechselnder Zusammensetzung, und alsdann scheidet sich das Salz OAs .

$(\text{OH})_2 \cdot \text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ aus, während freie Arsensäure in der Mutterlauge bleibt. Behandelt man daher 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ bei Gegenwart überschüssiger Arsensäure mit 1 Mol. MoO_3 , so erhält man jenes Salz alsbald ohne Bildung von Nebenproducten. Dagegen verläuft die Einwirkung von Arsensäure auf eine Lösung, welche NH_3 und MoO_3 im Verhältniss 1 : 2 enthält, ganz so wie im ersten Falle. Die dabei entstehenden weissen Körper werden als das mit Arsensäure verunreinigte Salz $\text{OAs} \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_2$ angesehen. 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ geben das mikrokristalline Salz $\text{OAs}(\text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, welches neben einem anderen Körper auch entsteht, wenn Ammoniumphosphat und Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, in dem Verhältniss zusammenkommen, dass $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 7$ ist. Wendet man jedoch in diesem Falle die doppelte Menge des Molybdates an, so bildet sich die von Gibbs schon beschriebene Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 16 \text{MoO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$, neben dem mikrokristallinen Salz $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6 \text{MoO}_3$, für welches bisher kein Analogon bekannt ist. Ebenso wenig, wie in diesem Falle eine glatte Anlagerung von Arsenat und Molybdat stattfindet, geschieht dies, wenn Ammoniumphosphat und Ammoniummolybdat in dem Verhältniss, dass $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$ ist, auf einander wirken. Stets entstehen zunächst Körper, in denen das Verhältniss $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ zu Gunsten von MoO_3 verändert ist, und erst alsdann scheiden sich die grossen Krystalle der bekannten Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5 \text{MoO}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$ ab. Wenn also eines der beiden genannten Salzpaare zusammengebracht wird, findet stets, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen (*diese Berichte* 27, Ref. 160; vergl. auch das vorhergehende Referat), eine tiefer greifende Wirkung statt, welche darin besteht, dass auf der einen Seite Basis eintritt, die auf der anderen Seite entzogen wird. Ammoniumphosphat und -arsenat zeigen der Molybdänsäure gegenüber die gleichen Verhältnisse, welche früher an den entsprechenden Kaliumsalzen beobachtet wurden (*diese Berichte* 26, Ref. 148 und 739). Während bei der Behandlung von 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mit 1 Mol. MoO_3 keine reinen Verbindungen erhalten wurden, entstand bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ neben der bekannten Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2 \text{P}_2\text{O}_5, 10 \text{MoO}_3, 14$ (bezw. 7) H_2O auch das Salz $\text{OP} \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, ganz so, wie es auch für die Kalisalze gefunden wurde.

Foerster.

Zur Constitution der Platosooxalylverbindungen, von H. G. Söderbaum (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 45—48). Werner hat bei seinen Betrachtungen über die Constitution anorganischer Verbindungen (*diese Berichte* 26, Ref. 351) darauf hingewiesen, dass für die beiden isomeren Kaliumsalze der Platosooxalsäure (*diese Berichte* 19, Ref. 203) die beiden Raumformeln



in Betracht kommen könnten. Wäre dies richtig, so müssten beide Salze durch Entwässerung in denselben Körper übergehen. Dies ist nun aber nicht der Fall; bei 100° verlieren beide Salze ihr Wasser, aus dem rothen Salz aber hinterbleibt ein dunkler, aus dem gelben Salz ein heller Rückstand, welcher unter Wasseraufnahme in jedem Falle sich in das ursprüngliche Salz zurückverwandelt; die Isomerie der Salze der Platosooxalsäure muss also von anderer Art sein, als Werner vermuthete. Zur Kennzeichnung der beiden Platosooxalsäuren führt Verf. noch an, dass, während die gelbe, nur in wässriger Lösung bekannte Säure keine sauren Salze bildet, die dunkle Säure dies sehr leicht thut; so wurde das Salz $\text{HK}_5\text{Pt}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ in kupferfarbenen, glänzenden Nadelchen erhalten, welche sich unverändert umkrystallisiren lassen.

Foerster.

Zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Thoriums, von G. Krüss [2. Mittheilung] (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 49—56). Es wurden die durch Glühen von Thoriumdioxid im Dampfe von Schwefelkohlenstoff, sowie die durch Glühen der beim Eindampfen einer salzsauren Thoriumchloridlösung mit Chlorammonium oder Chlorkalium verbleibenden Rückstände im Schwefelwasserstoffstrom erhaltenen Körper sorgfältig analysirt, und es ergab sich, dass sehr wahrscheinlich in ihnen Thoriumoxysulfid ThOS vorliegt, so wie es früher schon vermuthet wurde (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 1003); im ersteren Falle ist es stets durch beigemengte Kohle schwarz, in den anderen Fällen hat es gelbbraune Farbe, und seine Bildung findet alsdann darin ihre Erklärung, dass sich zeigte, dass in den genannten Rückständen Thoriumoxychlorid enthalten ist. Auch wenn Thoriumchloridlösung bei Gegenwart von Salzsäure eingedampft und der hinterbleibende, aus Thoriumoxychlorid bestehende Rückstand im Schwefelwasserstoffstrom geglüht wird, entsteht hellbraunes, krystallinisches Thoriumoxysulfid.

Foerster.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Axinitz von Bourg d'Oisans in der Dauphiné, von P. Jannasch und J. Locke (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 57—71). Die Analyse des genannten Minerals, deren Ausführung genau beschrieben wird, führte zu der Formel: $\text{Si}_6\text{O}_{23}(\text{AlB})_4(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_4\text{H}_2$.

Foerster.