

## R e f e r a t e

(zu No. 13; ausgegeben am 23. Juli 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber die Multirotation von Zucker**, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 118, 425—428). Zahlreiche Hypothesen sind zur Erklärung der Multirotation gemacht worden; die Einen nehmen eine mehr oder minder schnelle Hydratisirung der einzelnen Molekel an, die Anderen eine Hydratisirung, der unmittelbar eine fortschreitende Deshydratisirung folgt; noch andere endlich stellen sich vor, dass der Stoff in der Lösung eine bestimmte krystallinische Structur hat, die er nur nach und nach verliert. Man kann sich nun, ganz gleich wie in Wirklichkeit die Verhältnisse liegen, von der Aenderung der Rotation Rechenschaft geben und das Gesetz finden, das sie regelt, wenn man nur annimmt, dass während der Dauer der Erscheinung zwei Modificationen des in Betracht kommenden Zuckers vorhanden sind, deren jeder eine bestimmte specifische Drehung zukommt. Je nachdem die unbeständige Form A sich in die beständige B umwandelt, ändert sich die Drehung. Wir können einfach eine Reactionsgleichung erster Ordnung ansetzen. Aus Versuchen von Parcus und Tollens hat nun Verf. Werthe für die Constante berechnet, die in vielen Fällen befriedigend untereinander übereinstimmten. Für die Pentosen ist die Constante und demnach auch die Umwandlungsgeschwindigkeit beträchtlich grösser als für die anderen Zuckerarten, die Hexosen und Polysaccharide.

Le Blanc.

**Experimentelle Untersuchung über den Energieaufwand, der der chemischen Wirkung des Lichtes entsprechen kann**, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 118, 525—528). Man kann zwischen einer physikalischen und chemischen Absorption des Lichtes unterscheiden. Die physikalische Absorption kann man unabhängig von jeder Zersetzung experimentell bestimmen. Für eine Mischung von einem Volum normaler Eisenchloridlösung mit 1 Volum normaler Oxalsäurelösung wurde sie gleich der befunden, welche durch eine

Mischung von 1 Vol. normaler Eisenchloridlösung mit 1 Vol. Wasser ausgeübt wird. Würde nun, während die chemische Zersetzung im Sonnenlicht bei der ersten Mischung eintritt, hierbei eine besondere Menge Lichtenergie verbraucht werden, so würde noch eine zweite Absorption sich zur ersten addiren, die chemische. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass bei dem oben erwähnten exothermen und stark gefärbten Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure das Verhältniss zwischen der chemischen und der Gesamtabsorption einige Zehntausendstel nicht überschreitet. Es scheint also auch hier das Licht hauptsächlich oder nahezu ausschliesslich die Rolle eines Erregers zu spielen.

Le Blanc.

Ueber die genaueren Atomgewichte, bestimmt durch Bezug auf Silber als zweites Urmaass, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 118, 528—553). Neuberechnung der Resultate älterer Forscher. Zeichnungen sind zur Veranschaulichung gegeben. Setzt man das Atomgewicht des Silbers = 108, so wird für Cl 35.5, für Br 80, für Jod 127 und für S genau 32 gefunden. Ein Vergleich des Silbers mit dem Urmaass, dem Diamant, steht noch aus.

Le Blanc.

Ueber das allgemeine Löslichkeitsgesetz normaler Körper, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 638—641). Um den Zusammenhang zwischen der Aenderung der Löslichkeit mit der Aenderung der Temperatur darzustellen, ist vom Verf. früher für verdünnte Lösungen eine Formel gegeben worden. Es wird nun gezeigt, dass die etwas abgeänderte Formel  $0.002 \frac{ds}{s} + \frac{L dt}{t^2} = 0$  für verdünnte wie für concentrirte Lösungen gleich genau ist; nur für Lösungen mittlerer Concentration ist ihre Anwendung nicht in allen Fällen gerechtfertigt. Voraussetzung ist, dass man es mit Körpern mit normalem Moleculargewicht zu thun hat. In der Formel bedeuten  $s$  die moleculare Concentration des gelösten Körpers auf eine Molekel der Mischung und  $1-s$  Molekeln des Lösungsmittels,  $L$  die latente moleculare Lösungswärme in der gesättigten Lösung. Nimmt man in erster Annäherung an, dass die Lösungswärme unabhängig von der Temperatur und der Concentration, d. h. also gleich der Schmelzwärme des gelösten Körpers ist, so lässt sich die Gleichung integrieren und das Integral lässt ersehen, dass die normale Löslichkeitskurve eines gegebenen Körpers in diesem Falle für alle Lösungsmittel gleich sein würde. Die Untersuchungen Le Chateliers über die Löslichkeit sind übrigens nicht neu. Siehe J. L. C. Schröder, *diese Berichte* 26, Ref. 432, sowie das betreffende Capitel in Ostwald's allgemeiner Chemie, Bd. I.

Le Blanc.

Ueber einen neuen Messapparat von Volumdichten von Flüssigkeiten, von L. Bedout (*Compt. rend.* 118, 641—644). Be-

schreibung eines Apparates zur automatischen Ausführung dieser Messungen, die durch Zeichnungen erläutert ist. Le Blanc.

**Ueber das Moleculargewicht des Eisenchlorids**, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 118, 644—646). Durch Siedepunkterhöhungl wurde das Moleculargewicht des Eisenchlorids in absolutem Alkoholo und Aether der Formel  $\text{FeCl}_3$  entsprechend gefunden. Le Blanc.

**Ueber die Zusammensetzung und die Bildungswärme des Stickstoffoxydulhydrates**, von Villard (*Compt. rend.* 118, 646 bis 649). Die Zusammensetzung des früher aufgefundenen krystallisirten Hydrates (siehe *diese Berichte* 21, Ref. 511) wird zu bestimmen gesucht; mit einiger Sicherheit kann ihm die Formel  $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zuertheilt werden. Ferner wurden einige thermochemische Daten ermittelt. Bildungswärme des Hydrates aus gelöstem Gas (bezogen auf 1 g Wasser) 77.8 Cal.; Lösungswärme des entsprechenden Gases 57.5 Cal.; Bildungswärme des Hydrates, wenn man von Wasser und freiem Gase ausgeht 139 Cal. Die letzte Zahl ist nahezu gleich der Summe der beiden ersten. Le Blanc.

**Ueber die wechselseitige Löslichkeit der Salze**, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 709—713). Die Bestimmung der wechselseitigen Löslichkeitskurven von Salzen oder, was auf dasselbe herauskommt, der Schmelzbarkeitskurven von Salzgemischen umfasst drei besondere Fälle: 1) den Fall, wo zwei gemischte Salze zusammen erstarren unter Bildung von isomorphen Gemischen verschiedener Zusammensetzung (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 238); 2) den Fall, wo die beiden Salze einzeln erstarren, über ihn handelt die vorliegende Arbeit; 3) den Fall, wo die beiden Salze eine bestimmte Verbindung bilden können. — Die Krystallisationstemperatur von Chlornatrium und Lithiumsulfat, gemengt in wechselnden Verhältnissen mit verschiedenen Salzen, wurde bestimmt und in Uebereinstimmung mit der gegebenen Formel unabhängig von der Natur des Lösungsmittels (des anderen Salzes) gefunden. Le Blanc.

**Ueber die Schmelzbarkeit von Salzgemischen**, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 800—804). Fall 3) des vorstehenden Referats wird untersucht. Ueber die Schmelzbarkeit von Gemischen von kohlensaurem Natrium und Lithium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), sowie von borsaurem und pyrophosphorsaurem Natrium ( $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) sind experimentelle Daten gegeben, die durch Kurven veranschaulicht werden. Le Blanc.

**Ueber die geringste zur Elektrolyse von Elektrolyten notwendige elektromotorische Kraft**, von M. Le Blanc (*Compt. rend.* 118, 702—709). Berthelot hatte vor Kurzem darauf hingewiesen, dass er folgendes Gesetz experimentell bestätigt hätte: Bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes, dessen Säure und Base während des Vor-

ganges weder oxydirt noch reducirt werden, entspricht die geringste zur Elektrolyse nothwendige elektromotorische Kraft der Summe zweier Werthe, einmal der Wärmemenge, die zur Trennung von Säure und Basis in verdünnten Lösungen verbraucht wird, sodann der Zersetzungswärme des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff. Aus diesem experimentellen Gesetz hatte er nachträglich Schlüsse gezogen, die einige von Le Blanc gefundene Thatsachen als nothwendig hinstellten (siehe auch *diese Berichte* 27, Ref. 247). Es wird nun experimentell nachgewiesen, dass das von Berthelot aufgestellte Gesetz gar nicht existirt, sondern dass es sich damals lediglich um eine zufällige Uebereinstimmung handelte. Je nach der Natur der chemisch unangreifbaren Elektroden ändert sich die geringste zur dauernden Zersetzung des Elektrolyten nothwendige elektromotorische Kraft und es können Werthe für die Zersetzung eines und desselben Stoffes gefunden werden, die um 50—100 pCt. von einander abweichen. Speziell wird darauf aufmerksam gemacht und ebenfalls experimentell bestätigt, dass die zur Trennung von Salz in Basis und Säure nöthige Wärmemenge nicht von der elektrischen Energie des Stromes geliefert, sondern der Umgebung entzogen wird. Rechnungen in der Art, wie sie Berthelot angestellt hat, dürfen nur bei umkehrbaren Elektroden, d. h. solchen, die den Uebergang aus dem Ionen- in einen anderen Zustand oder umgekehrt umkehrbar gestatten, und mit Zuhilfenahme der Thermodynamik ausgeführt werden.

Le Blanc.

**Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung, von Berthelot** (*Compt. rend.* 118, 707 — 709). Verf. hält seine Ansicht aufrecht: »Es würde leicht sein vom thermochemischen Gesichtspunkt aus, die von Le Blanc in seiner letzten Arbeit gegebenen Zahlen zu analysiren . . . , aber ich will nicht in Einzelheiten eingehen.« Ein näheres Erwägen der Einwände erfolgt nicht.

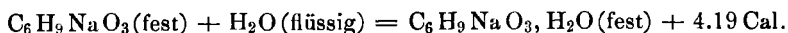
Le Blanc.

**Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen, von A. Ponsot** (*Compt. rend.* 118, 977—980). Gewöhnlich bestimmt man den Gefrierpunkt einer wässrigen Lösung in der Weise, dass man ihre Temperatur erniedrigt, bis Eisausscheidung eintritt; alsdann steigt die Temperatur und die höchste beobachtete Temperatur nimmt man als Erstarrungspunkt des übrig gebliebenen Theiles der Lösung. Aus dem Grad der Ueberkaltung schliesst man auf die Concentration des flüssig gebliebenen Theiles bei Kenntniss der ursprünglichen. Da diese Methode in den Händen verschiedener Beobachter nicht immer die gleichen Resultate liefert, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen. Man bringt eine Lösung mit einem Ueberschuss fein vertheilten Eises zusammen, rührt lebhaft um und sorgt durch geeignete Mittel für möglichst geringe Ausstrahlung, damit die Temperatur der Lösung und des Eises bald constant wird. Diese sich nicht mehr ändernde Temperatur liest man

alsdann ab und bestimmt die Zusammensetzung des flüssigen Theiles der Lösung durch Analyse. Die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sollen später mitgetheilt werden.

Le Blanc.

**Ueber den Natriumacetessigester**, von de Forcrand (*Compt. rend.* 118, 922—925). Es schien die Möglichkeit vorhanden, durch thermische Untersuchungen einen Einblick in die viel umstrittene Constitution des Acetessigesters zu gewinnen, doch liess sie sich nicht verwirklichen. Für den Natriumacetessigester wurde folgende Wärmetönung ermittelt:



Le Blanc.

**Absorptionsspectra des Kupferbromids**, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 118, 1042—1045). Die Absorptionsspectra verschiedener Lösungen von Kupferbromid wurden vermittelst des Crovaschen Spektrophotometers untersucht. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass in Lösungen von verschiedener Concentration, in denen sich der farbige Stoff in identischem chemischem Zustande befindet, die Absorption nur von der Menge des vom Lichte durchsetzten Stoffes abhängt. Bei einer  $n$ -fach normalen Lösung z. B. ist die Absorption in diesem Fall bei gleicher Schichtdicke  $n$ -mal so gross als die einer  $\frac{1}{n}$  normalen Lösung. — Die Farbe einer verdünnten wässrigen Lösung (ca.  $\frac{1}{8} n$ ) ist die gewöhnliche der Kupfersalze. Die Absorption ist stark im Rothen und nimmt nach Grün hin<sup>verseh</sup> ab. (Aus der Dissociationstheorie folgt ja, dass die verdünnten Lösungen aller Kupfersalze, deren negatives Ion, wie hier Brom, farblos ist, gleich gefärbt sind. Ist die Lösung concentrirt, so kommt die Farbe des entstehenden, nicht dissociirten Antheils in Betracht, und die Art der Färbung ändert sich deswegen häufig mit der Concentration; worauf die Aenderung der Absorption mit der Temperatur zurückzuführen ist, ist noch nicht klar gestellt.) Erhöhung der Temperatur vermehrt die Absorption der Strahlen mit kurzer Wellenlänge. Die Absorption einer concentrirteren wässrigen Lösung (ca.  $1.2 n$ ) ist ausgesprochen in Roth, zeigt für  $\lambda = 555 \mu\mu$  in Grün ein ausgesprochenes Minimum und steigt für Blau und Indigo wieder an. Die Farbe ist ähnlich der des festen wasserhaltigen Bromids; beim Erwärmen wird sie braun. Sehr concentrirte Lösungen sind nahezu undurchsichtig und nur in sehr dünnen Schichten zu untersuchen. Die Absorption ist am geringsten für  $\lambda = 640 \mu\mu$  und steigt nach Grün hin an. Die Farbe ist braun, in dünner Schicht gelblich roth. In Lösungen von wasserfreiem Kupferbromid in absolutem Alkohol sind die Absorptionsspectra nahezu unabhängig von der Concentration und ähnlich den der sehr concentrirten wässrigen Lösungen. Das Minimum liegt auch bei  $\lambda = 640 \mu\mu$ . Hieraus wird der Schluss gezogen, dass

das Salz in beiden Lösungen, wenigstens zum grössten Theil, in wasserfreiem Zustand vorhanden ist.

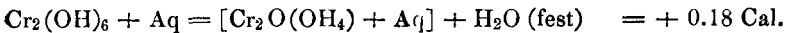
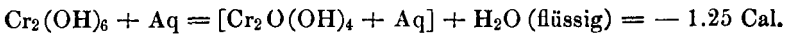
Le Blanc.

**Das Absorptionsspectrum bromwasserstoffsaurer Lösungen von Kupferbromid**, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 118, 1144 bis 1146). Siehe auch voriges Referat. Lösungen von Kupferbromid, denen Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss zugefügt ist, zeigen eine ausserordentlich starke Absorption schon bei ganz geringer Concentration. Für eine Lösung von 0.150 g Kupfer im Zustand des Bromids und 780 g Bromwasserstoffsäure in einem Liter war die Absorption schwach für Roth, sie wuchs schnell an im gelben und grünen, gab ein gut kenntliches hohes Maximum im blauen ( $\lambda = 503 \mu\mu$ ) und wurde dann wiederum geringer für Indigo und Violet. Die Farbe ist purpurn. Die ausserordentliche Stärke der Färbung gestattet noch Spuren von Kupfer aufzuweisen. (Siehe auch *diese Berichte* 27, Ref. 361.)

Le Blanc.

**Ueber die molecularen Umwandlungen einiger Chromverbindungen**, von A. Recoura (*Compt. rend.* 118, 1146—1149). Das normale Chromhydrat  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + \text{Aq}$  ist ein grünlich-blauer Niederschlag, der durch Alkali in der Lösung eines violetten Chromsalzes hervorgebracht wird. Es kann drei Moleküle Schwefelsäure binden unter Entwicklung von 49.2 Cal. =  $6 \times 8.2$  oder sechs Moleküle Salzsäure unter Entwicklung von 41.4 Cal. =  $6 \times 6.9$  (Berthelot). Erwärmt man das früher beschriebene grüne, basische Sulfat  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_{10}$  (*Compt. rend.* 112, 1439; siehe auch *diese Berichte* 24, Ref. 601) mit einer äquivalenten Menge Alkali, so spaltet es sich:  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_{10} = 2\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$ , denn ein Molekül des auf diese Weise gefällten Hydrats verbindet sich mit zwei Molekülen Schwefelsäure zu  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ; die Wärmeentwicklung beträgt dabei 35 Cal. =  $4 \times 8.75$ . Bei der Verbindung mit vier Molekülen Salzsäure werden 28.2 Cal. =  $4 \times 7.05$  entwickelt. — Das eine grüne Lösung bildende basische Sulfat  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$  giebt in der Kälte an zugesetztes Chlorbaryum nur  $\frac{1}{5}$  seiner Schwefelsäure ab. Es leitet sich demnach von der Basis  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4](\text{OH})_2$  ab; um diese zu gewinnen, wurde die Lösung des Sulfates mit der passenden Menge Alkali versetzt, die Lösung nahm eine auffallendere grüne Farbe an. Neutralisationswärme:  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4](\text{OH})_2$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelöst) =  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4\text{SO}_4]$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{O} + 14.2$  Cal. Behandelt man die Lösung dieser Base mit mehr Alkali, so zerstört man das Radical und das oben erwähnte Hydrat,  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , fällt aus. — Die Verbindung  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4]\text{SO}_4$  stellt sich, wie gezeigt, als das Sulfat der complexen Basis  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4](\text{OH})_2$  dar, die man Sulfochromylhydrat nennen kann; dagegen ist das grüne Sulfat  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  ein gewöhnliches basisches Sulfat, gehörig zu der Base  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ . — Umwandlungswärmen: Behandelt man die violette und die grüne Lösung der Sulfate mit

einer zur Lösung der gefällten Hydrate hinreichenden Menge Natronlauge, so gelangt man zu demselben Endzustande. Die Differenz der beiden Wärmemengen ist  $-37.9$  Cal. Diese Anzahl Calorien wird also bei der Umwandlung des gelösten violetten in das grüne Sulfat, d. h. in das Sulfochromylsulfat und freie Schwefelsäure absorbiert. Unter dem Einfluss der Wärme verwandelt sich das feste violette Sulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , in ein isomeres grünes um, in dem die gesammte Schwefelsäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 147). Die Umwandlungswärme für ein Molekül des isomeren in violettes Sulfat beträgt  $+23.15$  Cal. Für die Umwandlung des normalen Hydrats  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + \text{Aq}$  in das Hydrat  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH}_4) + \text{Aq}$  gelten folgende Gleichungen:



Le Blanc.

**Ueber einige Verbindungen von Ammoniak mit verschiedenen Silbersalzen**, von Joannis und Croizier (*Compt. rend.* 118, 1149—1151). Durch nachstehende Methode gelang es, Verbindungen verschiedener Silbersalze mit Ammoniak gut herzustellen. Man leitet einen Strom trocknen Ammoniaks in einen Kolben, in dem sich eine bekannte Menge des betreffenden vorher getrockneten Salzes befindet; die Temperatur darf nicht so hoch steigen, dass ein Theil des Salzes schmilzt. Erwärmt eine neue Gaszufuhr den Kolben nicht mehr wesentlich, so kühlt man ihn in einer Mischung von Eis und Kochsalz ab, und lässt das Salz sich vollkommen mit Ammoniak sättigen. Zur Darstellung der Beziehungen zwischen Dissociationsspannung und Temperatur wurde die Formel  $\log P = \frac{a}{T} + b \log T + c$  benutzt, wo P den Druck, T die absolute Temperatur und a, b und c Constanten sind. Diese Constanten wurden für jede Verbindung bestimmt. — Das Bromsilber bildet drei Verbindungen mit Ammoniak:  $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ ;  $\text{AgBr} \cdot \frac{3}{2}\text{NH}_3$ ;  $\text{AgBr} \cdot 2\text{NH}_3$ . Alle drei sind fest und weiss. Die Dissociationstemperaturen bei normalem Druck sind  $3.5^\circ$ ;  $34^\circ$ ;  $51.5^\circ$ . — Jodsilber bildet zwei feste und weisse Verbindungen:  $\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ ;  $\text{AgJ} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ . Die Dissociationstemperaturen bei normalem Druck sind  $3.5^\circ$  und  $90^\circ$ . Die Constanten der ersteren Verbindung sind mit denen von  $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$  identisch. — Cyansilber bildet die Verbindung  $\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ , sehr löslich in Ammoniak bei  $-10^\circ$ . Die Dissociationstemperatur bei normalem Druck ist  $102^\circ$ . — Salpetersaures Silber bildet die bekannten drei Verbindungen:  $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ;  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_3$ . Die erste Verbindung ist sehr löslich in Ammoniak unterhalb  $-10^\circ$ , und seine Dissociationstemperatur bei normalem Druck liegt bei  $63^\circ$ .

Le Blanc.

**Ueber gewisse ternäre Legirungen. Theil VIII. Legirungen von Aluminium, Cadmium und Zinn; Aluminium, Antimon und Blei; oder Aluminium, Antimon und Wismuth,** von R. C. Alder Whright (*Proc. of the Roy. Soc.* 55, 130—139). Fortsetzung der Arbeit, über deren Plan in *diesen Berichten* 23, Ref. 759 Näheres mitgetheilt ist.

Le Blanc.

**Ueber die Wärmeausdehnung und Compressibilität von Lösungen,** von G. Tammann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 174 bis 186). Untersuchung über das Verhalten thermodynamischer Oberflächen von Lösungen zu der des Lösungsmittels. Lässt sich im Auszug nicht gut wiedergeben.

Le Blanc.

**Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel,** von F. M. Raoult (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 187—190). Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 61.

Le Blanc.

**Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit,** von G. Bredig (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 191—288). Aus der umfangreichen, viele Einzelheiten enthaltenden Abhandlung seien die Resultate aufgeführt, die der stöchiometrische Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten, die für viele Ionen, hauptsächlich organische Kationen neu ermittelt wurden, ergab. — Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Function des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit ihm. Dabei kommen namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vor; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Der bekannte Parallelismus der inneren Reibung bestätigt sich hier. Für zusammengesetzte Ionen ergab sich zunächst, dass die Wanderungsgeschwindigkeit eine deutlich additive Eigenschaft ist, denn: Isomere, einander analoge Ionen wandern gleich schnell, und die gleiche Aenderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Aenderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit constant bleibt, sondern kleiner wird: convergente Additivität. Es strebt daher die Wanderungsgeschwindigkeit sehr complicirter Ionen mit zunehmender Anzahl einem gemeinsamen Grenzwert zu, der für einwerthige Anionen und Kationen etwa bei 17 bis 20 reciproken Siemenseinheiten liegt. — In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Werthigkeit verlangsamt: die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Methyl-, die Amido- oder die Nitrogruppe; der Ersatz von Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon in der angegebenen Reihenfolge; der Ersatz von Schwefel durch Selen oder Tellur, von  $\text{NH}_3$



durch  $\text{H}_2\text{O}$ , von  $(\text{CN})_6$  durch  $(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ; der Uebergang der Amine in Carbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfonsäuren; der Uebergang der Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren in Carbonsäuren; der Uebergang einer Carbonsäure in ein Cyanamid, einer Dicarbonsäure in eine Monocarbonsäure, eines Monamins in ein Diamin u. s. w. — Substituiert man ein Element der Reihe nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der so entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge, wie die zugehörigen Aequivalentgewichte. Hingegen beschleunigt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel. Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat demnach einen (additiven) Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der zwar meistens nur bei einfachen zusammengesetzten Ionen deutlich, mitunter aber selbst bei 30—40 Atomen noch merklich ist. Im Allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen langsamer als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer als das einfache. Doch lagern sich über das additive Schema oft recht erhebliche constitutive Einflüsse, denn: Metamere Ionen wandern oft nicht gleich schnell in Folge constitutiver Verschiedenheiten, und zwar wächst im Allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie. Bei metameren organischen Anionen sind bisher nur geringe Unterschiede und zwar bei den Sauerstoffmetamerien beobachtet worden. Die Additivität wird daher häufig gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Constitutionsverschiedenheit, und es kann vorkommen, dass letztere eine zu erwartende additive Aenderung nicht nur aufhebt, sondern ihren Sinn durch Uebercompensation direct umkehrt. Schliesslich ist auch ein Vergleich mit anderen additiven Eigenschaften von constitutiver Färbung gegeben worden.

Le Blanc.

**Ueber die Affinitätsgrössen der Basen**, von G. Bredig (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 289—326). Vermittelst der Methode der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Affinitätsconstanten einer ganzen Reihe organischer Basen bestimmt. Im Wesentlichen wurden folgende Ergebnisse erhalten. Die von Ostwald aus der Dissociationstheorie abgeleitete Verdünnungsformel bewährte sich. Bei den aliphatischen Aminen waren im Allgemeinen die quartären Basen (mit Ausnahme des Betaïns) in Verdünnungen von  $\frac{1}{16}$  n. an nahezu ganz dissociirt, zeigten demnach die höchsten Affinitätsconstanten. Mittels stark waren die secundären Basen, dann folgten die primären und tertiären aliphatischen Amine. Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-, Sullinium-, Tellurinium-Basen waren ebenfalls äusserst stark, schwach dagegen Zinn- und Quecksilberbasen. Die untersuchten aliphatischen Diamine waren auffallenderweise um so schwächer, je näher sich die beiden Amidgruppen stehen. Aus diesem Umstand wurde auf

die Existenz der (negativirenden) zweiten Ammoniumhydroxydgruppe ( $\text{NH}_3\text{OH}$ ) geschlossen. Bei Isomeren oder Metameren traten starke Constitutionseinflüsse auf. Bei den basischen Chlorhydriden der Diamine nahmen die basischen Eigenschaften der Monosalze mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen bzw. der beiden elektrischen Ladungen von einander zu. Endlich wurde nachgewiesen, dass zur Bestimmung der Hydrolyse von Chlorhydriden die Messung der elektrischen Leitfähigkeit brauchbare Daten liefert, aus denen sich mit Hilfe des von Arrhenius modificirten Gesetzes von Guldberg und Waage die Affinitätsconstanten schwacher Basen berechnen lassen. In Betreff der Arbeiten von Lellmann und seiner Schüler wurde gezeigt, dass sie nicht einwandfrei sind, und gerade an den beobachteten, aber nicht richtig gedeuteten scheinbaren Anomalien dargethan, dass bis jetzt nur die moderne elektrische Affinitätslehre die Gesamtheit der oft complicirten Erscheinungen umfasst.

Le Blanc.

**Ueber Thalliumjodid und seine Beziehungen zu den Trijodiden der Alkalimetalle**, von H. L. Wells und S. L. Penfield (*Americ. Journ. of science* 47, 463—466). Durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure der alkoholischen Lösung von Thallojodid, der mehr als die berechnete Menge Jod zugesetzt war, wurde reines Thallitrijodid erhalten. Es schoss in grossen, vollkommen schwarzen und prächtig glänzenden Krystallen an, die an der Luft langsam matt wurden. Die Krystalle wurden eingehend untersucht; sie waren rhombisch und werden für isomorph mit den Alkali-Trihalogeniden gehalten. Diese Aehnlichkeit sowie die der Thalloverbindungen mit den Alkaliverbindungen regte die Frage an, ob nicht das Thallium im periodischen System der Elemente am unrechten Platz steht, und in Wirklichkeit zu den Alkalimetallen gehört. In Folge dessen wurde die wenig wahrscheinliche Vermuthung gehegt, dass das Thallium aus zwei elementaren Alkalimetallen bestehen könnte. Die angestellten Versuche gaben dafür keine Anhaltspunkte.

Le Blanc.

**Ueber die Zusammensetzung des Apophyllits**, von C. Friedel (*Compt. rend.* 118, 1232—1237). Die untersuchten Proben enthielten kein Fluor oder doch keinesfalls in solchen Mengen, dass es bei der Aufstellung der chemischen Formel zu berücksichtigen wäre; dagegen liess sich Ammoniak in wechselnden Mengen (0.03—0.5 pCt.) nachweisen. Die Analysen ergaben zwar genügend übereinstimmende Werthe für Kieselsäure, Kalk und Kali, führten aber zu keiner einfachen Formel.

Gabriel.

**Ueber die Rolle der Umwandlungen des Eisens und Kohlenstoffs bei dem Phänomen des Abschreckens**, von G. Charpy (*Compt. rend.* 118, 1258—1260). Durch das Abschrecken wird eine Umwandlung des Eisens und eine Umwandlung des Kohlenstoffs be-

wirkt: jene scheint auf die Zugfestigkeit nur geringen Einfluss zu üben, während die Umwandlung des Kohlenstoffs mit der Zunahme der Härte parallel verläuft.

Gabriel.

**Ueber ein Kupferbromidbromhydrat und über ein rothes Kupferkaliumbromid**, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 118, 1260 bis 1263). Wie Verf. früher (s. diesen Band S. 361) gezeigt, sind wässrige Kupferbromidlösungen mit zunehmender Stärke blau, dann grün, dann rothbraun; schwarzes Kupferbromid löst sich in absolutem Alkohol mit gelbrother, in starker Bromwasserstoffsäure mit tiefer Purpurfarbe; statt starker Bromwasserstoffsäure kann man auch starke Bromkalium-, -calcium, -natrium und besonders -lithiumlösung benutzen. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das Rothbraun dem wasserfreien Salz zukommt, dass das Purpurroth durch ein Kupferbromidbromhydrat resp. Kupferbromid—Metallbromid bewirkt wird. Er hat nämlich schwarze, sehr leicht zersetzliche Krystalle von anscheinend  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und schwarze, in dünner Schicht rothe, rhombische, zerfliessliche Krystalle von  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$  erhalten.

Gabriel.

**Ueber Monoäthylphosphorsäure**, von J. Cavalier (*Compt. rend.* 118, 1275—1277). Wenn man die genannte Säure  $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (1 Mol. in 4 L. Wasser) allmählich mit 3 Mol. Alkali (ein jedes Molekül in 2 L. Wasser gelöst), versetzt, so werden durch das erste, zweite, dritte Molekül folgende Wärmemengen entwickelt: für Natron: 15.59, 13.80, 0.86; für Kali: 15.73, 13.61, 0.85; für Ammoniak: 14.44, 12.03, 0.53 cal. Baryt (1 Mol. in 12 L. Wasser) giebt entsprechend 32.60, 27.76, 0.36 cal. — Somit wird durch das erste Aequivalent mehr Wärme als durch das zweite entwickelt. Die Salze  $\text{PO}_4 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{M}_2$  sind neutral gegen Phenolphthaleïn. Neutral gegen Methylorange sind die Salze  $\text{PO}_4 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{MH}$ ; Verf. beschreibt einige der letzteren.

Gabriel.

**Ueber die Haltbarkeit der wässrigen Sublimatlösungen**, von E. Bureker (*Compt. rend.* 118, 1345—1347). Im Anschluss an die Bemerkungen von Tanret und Vignon (s. diese Berichte 27, Ref. 462) theilt Verf. seine eigenen Beobachtungen über genannten Gegenstand mit: er hat nämlich gefunden, dass in gewöhlichem Wasser die Abscheidung von Calomel sofort beginnt, und unter dem Einfluss von Luft, Licht und gelösten Stoffen fortschreitet, aber bei Ausschluss von Luft und Licht so gut wie völlig wieder zum Stillstand kommt. In destillirtem, reinem Wasser gelöst, erleidet Sublimat selbst im Licht und an der Luft nur unbedeutende Zersetzung.

Gabriel.

**Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Jod und Bleioxyd**, von M. Höhnel (*Arch. d. Pharm.* 252, 222—225). Jod wird beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd in saures Natriumperjodat,  $\text{Na}_2 \text{H}_3 \text{JO}_6$ , übergeführt, Bleioxyd geht in Natriummeta-

plumbat,  $\text{Na}_2 \text{Pb O}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ , über. Zur Reindarstellung des letzteren rührt man Bleioxyd mit Wasser an, fügt Natriumsuperoxyd hinzu, bis die Mischung rein weiss erscheint, wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus und trocknet im Vacuum. Durch Wasser zerfällt die Verbindung in saures Natriumplumbat,  $\text{Na H Pb O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$  welches gelb gefällt ist. Zum Schluss theilt Verf. einige Erfahrungen über das Aufschliessen von Pyriten mit Natriumsuperoxyd mit. Freund.

**Refractometrische Untersuchungen**, von J. F. Eiykman (*Rec. trav. chim.* 12, 268—285, 13, 13—33). Verf. theilt in der zweiten Abhandlung (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 11) die Resultate weiterer Messungen mit. Die dritte Abhandlung ist der Beschreibung der bei der Untersuchung verwendeten Apparate gewidmet. Freund.

**Directe Bildung der  $\beta$ -Alkylhydroxylamine**, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 13, 46—48). Verf. weist darauf hin, dass die  $\beta$ -Alkylhydroxylamine in Form ihrer Jodhydrate leicht erhalten werden können, wenn man Alkyljodid auf freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Freund.

**Ueber einige Punkte der Stereochemie; Bemerkungen zu einer Abhandlung Bouveault's**, von A. Combes (*Bull. soc. chim.* 11, 261—263). Der von Bouveault (*diese Berichte* 27, Ref. 381) ausgesprochene Satz über die Bedingungen der optischen Isomerie ist die unmittelbare, längst gezogene Folgerung aus dem Principe von Pasteur. Schertel.

**Antwort an Herrn A. Combes**, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 356—359). Schertel.

**Die Wirkung des Lichtes auf Oxalsäure**, von A. Richardson (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 450—470). Dass sich Oxalsäure in wässriger Lösung unter dem Einfluss des Lichtes unter Bildung von Wasser und Kohlensäure zersetzt, ist schon von anderer Seite beobachtet worden. Auch Ameisensäure ist unter den Zersetzungsproducten gefunden worden. Nach Neubauer (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1870, 392) ist sterilisirte Oxalsäurelösung beständig. Die Versuche des Verfassers haben nun ergeben, dass sich Oxalsäure in wässriger Lösung lediglich unter der Einwirkung des Lichtes und des Sauerstoffes allmählich vollkommen zu Kohlensäure und Wasser umsetzt, bezw. wenn der Sauerstoff in ausreichender Menge vorhanden ist, zu Kohlensäure und Wasserstoffsperoxyd. Bei Abwesenheit von Sauerstoff und in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd erfolgt die Oxydation auf Kosten des Wasserstoffsperoxyds. Wenn Sauerstoff und Wasserstoffsperoxyd beide zugegen sind, so wird die Oxydation vorzugsweise durch den ersteren vollzogen. — Für die vollständige Absorption der Kohlensäure durch Barytwasser hat Verf. einen Apparat construirt, der im Original abgebildet ist. Schotten.

**Die Fabrication und Compression des Stickstoffoxyduls**, von J. Thilo, (*Chem.-Ztg.* 18, 532). Die näheren fabricatorischen Einzelheiten des in seinen Grundzügen bekannten Verfahrens zur Darstellung des flüssigen Stickoxyduls werden eingehend beschrieben und sind in der Abhandlung selbst nachzusehen. Foerster.

**Ueber die Oxydationsstufe des Mangans in den bei der Reduction mit Kaliumpermanganat entstehenden Niederschlägen**, von M. Gröger (*Chem. Ztg.* 18, 743). Es wurde die Menge des activen Sauerstoffs von Kaliumpermanganatlösungen mit derjenigen verglichen, welche in den durch Reduction dieser Lösungen erhaltenen Niederschlägen noch vorhanden war. Als Maass dieser Sauerstoffmenge diente die durch die untersuchten Oxydationsstufen des Mangans bewirkte Jodabscheidung; dabei wurden die durch Reduction erhaltenen Niederschläge entweder unmittelbar nach dem Abfiltriren oder schon in der Flüssigkeit selbst mit der Jodkaliumlösung und Salzsäure behandelt. Die Reduction der Permanganatlösungen geschah durch Natriumsulfid- und -Thiosulfat, Kaliumjodid und -arsenit, Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Glycerin, Aceton und Oxalsäure. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen in den Niederschlägen noch sehr nahezu  $\frac{2}{3}$  des activen Sauerstoffs des Permanganats vorhanden war, dass diese also dem Oxyd  $MnO_2$  entsprächen. In einigen Fällen besaßen jedoch die Niederschläge eine Zusammensetzung zwischen den Oxydationsstufen  $Mn_2O_3$  und  $MnO_2$ ; dieselbe hängt in gewissem Maasse ab von der Verdünnung und der Temperatur der Permanganatlösung sowie davon, ob diese neutral oder alkalisch ist. Gesetzmässigkeiten konnten jedoch nach dieser Richtung hin nicht erkannt werden. Neutrale verdünnte Permanganatlösungen werden auf Zusatz von Alkohol braun, erscheinen aber im durchfallenden Licht klar und bleiben dies auch lange Zeit hindurch; sie enthalten genau die dem Mangansuperoxyd entsprechende Oxydationsstufe. Erst auf Zusatz von Säure oder Alkali scheidet sich alsbald aus solchen Lösungen ein dunkelbrauner Niederschlag ab; vorher war in ihnen offenbar ein colloïdales Kaliummanganit enthalten. Foerster.

**Ueber die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege**, von C. Haeussermann und W. Naschhold, (*Chem.-Ztg.* 18, 857). Ueber die günstigen Bedingungen für die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege wurden in der Weise Versuche im Kleinen angestellt, dass in ein als Kathode dienendes Eisengefäss eine Pukall'sche Thonzelle von  $\frac{1}{2}$  L Inhalt mit der aus Kohle oder Platin bestehenden Anode eingesetzt wurde; der Kathodenraum besass 1 L Inhalt. Es zeigte sich, dass die beste Ausbeute an Chlorat für eine Ampère-Stunde sich dann ergab, wenn man die Anodenflüssigkeit durch langsames Zufliessenlassen von Kalilauge immer schwach alkalisch erhielt. Aenderte man unter diesen Bedingungen

die Concentration der Chlorkalilösung, die Stromdichte oder die Temperatur, so ergab sich, dass dadurch die Ausbeute an Chlorat keine wesentlich günstigere wurde. Hingegen verminderte sich bei Steigerung der Temperatur die Spannung im Bade sehr beträchtlich, sodass die günstigste Bedingung, um bei möglichst niederem Arbeitsaufwand möglichst viel Chlorat zu gewinnen, darin besteht, dass man den Elektrolyten auf 80° erwärmt. Auch die Erhöhung der Concentration ist insofern vortheilhaft, als dadurch die im Kathodenraum entstehende Kalimenge sich der theoretischen nähert. Aehnliche Erfahrungen wurden für die elektrolytische Herstellung von Natriumchlorat gemacht.

Foerster.

**Der Erfinder der Phosphorreibzündhölzchen**, von E. Jensch (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 268). Die ersten Phosphorzündhölzchen wurden von einem ungarischen Studenten Irinyi (nicht identisch mit dem späteren Generalinspector der ungarischen Fabriken Johann Irinyi) im Jahre 1835 in Wien hergestellt, welcher seine Erfindung an den Fabrikanten Stephan Römer in Wien verkaufte; und noch vor Kurzem lebte der Erfinder zurückgezogen im Biharar Comit.

Foerster.

**Darstellung von Aluminiumsulfid**, von F. Gruy (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 290). Da nach den Versuchen von Bucherer zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium das Sulfid dieses Metalles gegenüber dem Oxyd manche Vorzüge besitzt, so bedarf man eines Verfahrens, um Aluminiumsulfid im Grossen darzustellen, da in der bisher bekannten Weise durch Ueberleiten von Schwefel über ein weissglühendes Gemenge von Thonerde und Kohle eine vortheilhafte Gewinnung von Aluminiumsulfid nicht möglich ist. Verf. schlägt nun zur Darstellung von Aluminiumsulfid vor, Aluminiumsulfat mit Natriumfluorid und Kohle zusammenzuschmelzen. Dabei entstehen zunächst Aluminiumfluorid und Schwefelnatrium, welche sich alsdann zu Natriumfluorid und Aluminiumsulfid umsetzen. Die geschmolzene Mischung kann alsbald als Elektrolyt dienen. Da Natriumfluorid und -sulfid jedes feuerfeste Material stark angreifen, wird die Schmelzung in einem eisernen, von kaltem Wasser umflossenen Gefässe vorgenommen, an dessen innerer Wandung sich dadurch aus der geschmolzenen Masse eine feste, schützende Kruste ansetzt.

Foerster.

**Ueber die Zusammensetzung des Ammoniumcarbonats des Handels**, von L. L. de Koninck, (*Monit. scient.* 1894, 420—421). Bei Untersuchung zweier verschiedener Proben des im Handel vorkommenden Ammoniumcarbonats zeigte sich, dass die eine aus sehr reinem Ammoniumbicarbonat bestand, während in der anderen das gewöhnlich im Ammoniumcarbonat vorliegende Gemisch gleicher Moleküle von Ammoniumbicarbonat und carbaminsaurem Ammonium vorhanden war.

Foerster.

**Ueber colloïdales Gold**, von P. Schottlaender (*Verhdlg. der Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Aerzte, Nürnberg 1893*). Fügt man zu einer Lösung von 15.75 g reinen krystallisirten Ceroxydulacetats in 300 ccm luft- und kohlenstofffreien Wassers unter starkem Schwenken allmählich 400 ccm  $\frac{n}{10}$  Natronlauge und setzt dann zu der schliesslich getrübt erscheinenden Flüssigkeit auf einmal 300 ccm einer nach Thomsens Vorschrift bereiteten neutralen Goldchloridlösung, welche 2 g Gold enthält, erhitzt das Ganze erst auf dem Wasserbade und kocht es dann 1 bis 1½ Stunden über freiem Feuer, so erhält man eine tief violettroth gefärbte Lösung, welche metallisches Gold in colloïdaler Form enthält. Durch Salze, Basen und Säuren wird die sehr dickflüssige und an sich sehr lange haltbare Lösung gefällt, indem rothe bis schwarzviolette Niederschläge entstehen, welche sich nur langsam absetzen und die Flüssigkeit, in der sie vertheilt sind, blau färben. Die durch neutrale Alkalisalze gefällten Niederschläge enthalten ausser Gold basisch essigsäures Cerdioxyd; trocknet man sie unvollständig, so lösen sie sich in Wasser und Alkohol leicht wieder auf, je länger man sie trocknet, umso mehr verlieren sie diese Fähigkeit und sind nach dem Erhitzen auf 100° vollkommen unlöslich. Wendet man als Fällungsmittel eine schwach essigsäure 20-procentige Natriumacetatlösung an, löst den erhaltenen Niederschlag in Wasser, fällt wiederum, und fährt so fort, so werden die Niederschläge immer reicher an Gold und ärmer an Cersalzen, indem die letzteren sich in basischere Salze spalten, welche gefällt werden, während weniger basisches Salz in der Natriumacetatlösung verbleibt; die Fällung des Goldes ist stets eine vollständige. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Behandlung aber verliert der Niederschlag, ohne sein Aussehen zu verändern, seine Löslichkeit in Wasser, sodass der Trennung des Goldes von den Cersalzen eine Grenze gezogen ist. Nach 5-maliger Fällung enthielt ein solcher Niederschlag 53.70 v. H. Au und 39.32 v. H. CeO<sub>2</sub> neben etwas Essigsäure, Wasser u. s. w. Eine Trennung der Cersalze vom Gold durch Dialyse kann auch nicht vorgenommen werden, da auch die Cersalze in colloïdaler Form in der Lösung enthalten sind.

Foerster.

**Ueber einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs**, von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 255—259). Foerster.

**Mittheilungen über Löslichkeitsverhältnisse** [I. Mittheil.], von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 260—267). Es wurde die Löslichkeit von Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid in Schwefelkohlenstoff zwischen — 76.5° und + 30° bestimmt, wobei sich zeigte, dass das Jodid am leichtesten, das Chlorid am schwersten sich löste. Es scheint aber weder die Zahl noch die Genauigkeit der mitgetheilten Bestimmungen den Verf. zu berechnen, daraufhin die

Hydrattheorie auch auf andere Lösungsmittel auszudehnen; auch die Richtigkeit des Satzes: »Nur die Salze, welche im Stande sind, zu molecularen Verbindungen mit dem Lösungsmittel Anlass zu geben, wären in demselben löslich«, dürfte manchen Zweifel erwecken.

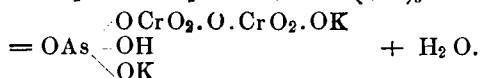
Foerster.

**Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. X. Mitthlg. Ueber Condensationsproducte von Alkaliphosphaten oder -arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten**, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 273 bis 302). Durch seine früheren Versuche (*diese Berichte* 26, Ref. 148, 739; 27, Ref. 150, 248, 249) hat Verf. dargethan, dass man wohl berechtigt ist, die sogen. complexen Verbindungen sich so entstanden zu denken, dass sich in ihnen zwei saure Salze verschiedener Säuren mit einander unter Wasseraustritt condensiren. Es wurde bisher nach dieser Richtung die gegenseitige Einwirkung solcher sauren Salze untersucht, welchen die Säureanhydride der Formeln  $R_2O_5$  und  $RO_3$  zu Grunde liegen, und zwar von jenen, die den Anhydriden  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  und  $V_2O_5$ , von diesen die den Anhydriden  $MoO_3$  und  $WO_3$  entsprechenden Salze. Die grosse Mannigfaltigkeit der sauren Molybdate und Wolframate führte auch zu einer grossen Zahl der verschiedensten Wolfram oder Molybdän enthaltenden complexen Verbindungen. In der vorliegenden interessanten Arbeit, welche experimentell von J. Mozkin bearbeitet ist, wird nun dargethan, dass die Eigenthümlichkeit, complexe Verbindungen mit einander zu bilden, bei verschiedenen Säuren offenbar durch ihre Fähigkeit, saure Salze zu geben, bedingt ist, und dass zunächst ganz allgemein die verschiedensten sauren Salze sich unter Wasseraustritt condensiren können, welche den Anhydriden  $R_2O_5$  einerseits und den Anhydriden  $RO_3$  andererseits entsprechen: Wie die Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, verhält sich Salpetersäure, und an Wolframsäure und Molybdänsäure reihen sich, wie so oft auch im vorliegenden Falle, Chromsäure und Schwefelsäure an.

1. Verbindungen, welche Arsensäure und Chromsäure enthalten. Lässt man eine Lösung von 1 Mol.  $CrO_3$  auf 1 Mol.  $KH_2AsO_4$  oder eine solche von 1 Mol.  $K_2Cr_2O_7$  auf 1 Mol.  $As_2O_5$  langsam verdunsten, so krystallisirt stets zunächst Kaliumbichromat aus, und alsdann erscheinen orangerothe, glänzende Krystalle von der Zusammensetzung  $2 K_2O, As_2O_5, 4 CrO_3, H_2O$ , während Arsensäure in der Mutterlauge bleibt. Dieselben erscheinen, ohne dass Kaliumbichromat auftritt, wenn ein Ueberschuss von Arsensäure von vorn herein in der Lösung ist; durch Wasser werden sie in Kaliumbichromat und Arsensäure gespalten. Dies ganze Verhalten lässt die neue Verbindung dem Kaliumtrichromat anreihen; ebenso wie bei dessen Bildung die Chromsäure wirkt hier die Arsensäure auf Kaliumbichromat ein, und es spielt



sich der Vorgang ab:  $\text{KO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OK} + \text{OAs}(\text{OH})_3$



Die damit gegebene Constitutionsformel kommt der neuen Verbindung in der That aller Wahrscheinlichkeit nach zu. Während andere Kaliumchromarsenate nicht erhalten wurden, die Reindarstellung einer entsprechenden Natriumverbindung wegen deren grosser Löslichkeit nicht gelang, konnten zwei Ammoniumchromarsenate, aus 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_5$  und 1 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  das der Kaliverbindung analoge  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und durch Einwirkung von 1 Mol.  $\text{CrO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  das in Prismen krystallisirende Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{CrO}_3$  gewonnen werden. Dem letzteren kommt wahrscheinlich die Constitution  $\text{OAs} \begin{array}{l} \text{ONH}_4 \\ (\text{OCrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_2 \end{array}$  zu.

2. Verbindungen, welche Phosphorsäure und Chromsäure enthalten. Die den Arsenverbindungen entsprechenden Phosphorverbindungen  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (dunkelrothe, stark lichtbrechende Krystalle von rhomboëdrischer Gestalt) und  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $8\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (zum Unterschiede von der Arsenverbindung wasserhaltige, tief dunkelrothe Krystalle) konnten in der gleichen Weise wie jene erhalten werden, während das Salz  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  nicht gewonnen werden konnte. Das ganz ähnliche Verhalten dieser phosphor- und arsenhaltigen Verbindungen zeigt, dass beide Reihen gleichartig constituirt sind.

3. Verbindungen, welche Arsensäure und Schwefelsäure enthalten. Die bisher bekannten, beide Säuren enthaltenden Verbindungen erwiesen sich als Gemenge. Concentrirt man die siedend heiss gemischten Lösungen von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  in der Kälte, so krystallisirt zuerst  $\text{KHSO}_4$  und alsdann in glänzenden Nadeln das Salz  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe entsteht in der Lösung nur, wenn überschüssige Arsensäure von vornherein vorhanden ist oder sich bildet; beim Umkrystallisiren aus Wasser zerfällt es daher in  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4$ , bis sich genügende Mengen von letzterer Säure in der Mutterlauge angesammelt haben. Durch Einwirkung von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 2 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  entstanden lange, feine Nadeln der Verbindung  $5\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $8\text{SO}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , welche durch Wasser in  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{KHSO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4$  zerfallen. Schwefelsäurereichere Condensationsproducte wurden nicht erhalten; die der erstgenannten Kaliverbindung entsprechenden Salze  $2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  und  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  zeigen ganz das Verhalten der ersteren.

4. Verbindungen, welche Phosphorsäure und Schwefelsäure enthalten. Den Arsensäure und Schwefelsäure enthalten-

den Verbindungen ist der von Jacquelain vor längerer Zeit beschriebene Körper  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  an die Seite zu stellen, und ihm reihen sich das entsprechende Natrium- und Ammoniumsals an. Alle diese Verbindungen vom Typus  $2\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2(\text{P})\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  könnten als Doppelsalze  $\text{RHSO}_4 + \text{RH}_2\text{As}(\text{P})\text{O}_4$  aufgefasst werden. Hiergegen spricht aber vor Allem, dass das Wasser in der Hitze in ihnen sich ganz anders verhält, als es bei einem derartigen Doppelsalz wohl der Fall sein würde, und man wird daher in ihnen Condensationsproducte zu erblicken

haben, welche nach der Gleichung  $\text{OX} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OR} \end{matrix} + \text{HOSO}_2\text{OR}$   
 $= \text{OX} \begin{matrix} \text{OSO}_2 \cdot \text{OR} \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$  entstanden sind. Die Verbindung  $5\text{K}_2\text{O}$

$\cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ,  $8\text{SO}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , dürfte sich vielleicht von dem vom Verf. früher beschriebenen Salz  $\text{OK} \cdot \text{As}(\text{OH})_4$  ableiten, also als  $\text{OK} \cdot \text{As}(\text{OSO}_2 \cdot \text{OK})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu betrachten sein.

5. Verbindungen, welche Salpetersäure und Schwefelsäure enthalten. Eine solche ist schon von Jacquelain beschrieben worden, und man erhält in der That, wenn man 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 2 Mol.  $\text{KNO}_3$  in verdünnter Lösung einwirken lässt und dann langsam verdunstet, nachdem sich zunächst Salpeter abgeschieden hat, säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; ihnen entspricht ein sehr zerfliessliches Ammoniumsals. Durch Wasser zerfallen beide Verbindungen, können sich also nicht durch blosse Vereinigung von Lösungen ihrer Bestandtheile bilden, sondern nur bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure. Da die Kaliumverbindung bei  $180^\circ$  ohne Abgabe von Salpetersäure alles Wasser verliert, kann sie weder als  $\text{KNO}_3 + \text{KHSO}_4$  noch als  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  aufgefasst werden und entspricht daher wahrschein-

lich der Constitutionsformel  $\text{ON} \begin{matrix} \text{OSO}_2 \cdot \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{OK} \end{matrix}$ .

So ähnlich die damit bekannt gewordenen, von den Säureanhydriden  $\text{R}_2\text{O}_3$  und  $\text{RO}_3$  sich ableitenden complexen Verbindungen in vieler Beziehung unter einander sind, so mannigfache Unterschiede ergeben sich auch zwischen den einzelnen Verbindungsreihen, je nach der Zahl und Zusammensetzung der sauren Salze, welche beide sich condensirende Säuren zu bilden vermögen, und je nach dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds. Von den äusserst complicirten, von den schwach sauren Anhydriden  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  sich ableitenden Verbindungen bis zu den einfach zusammengesetzten complexen Schwefelsäureabkömmlingen haben wir eine ununterbrochene Reihe. Ferner zeigt sich, dass manche

der obigen Säureanhydride unter Mitwirkung des Wassers zu schwach sauren Condensationsproducten, den sogenannten freien complexen Säuren zusammentreten können, während in anderen Fällen Condensation nur eintritt, wenn der saure Charakter der einen oder anderen Säure durch eine Base abgeschwächt ist. Das Vorhandensein der freien complexen Säuren ist also unwesentlich bei der Beurtheilung von complexen Verbindungen, dieselben bilden alle eine grosse, nunmehr nach ihrer Entstehung und ihrem Verhalten unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassende Klasse von Verbindungen. Die vom Verf. bisher untersuchten complexen Salze zeigen enge Beziehungen der fünften und sechsten Gruppe des natürlichen Systems, und die Analogie der Verbindung  $\text{ON} \begin{matrix} \text{OSO}_2 \cdot \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{OK} \end{matrix}$

mit dem von Marignac und von Blomstrand untersuchten Kaliumjodatosulfat  $\text{OJ} \begin{matrix} \text{OSO}_2 \cdot \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{OK} \end{matrix}$  stellt den Zusammenhang zwischen der fünften und siebenten Gruppe her.

Förster.

Ueber die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen, von C. von Woyczynski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 310—311). Oxydirt man 1.88 g Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure, fügt 26.24 g Baryumnitrat in schwach salpetersaurer Lösung und 0.7 g 57-procentiger Flussssäure hinzu und neutralisirt vorsichtig mit Ammoniak, so entsteht ein körniger Niederschlag von der Zusammensetzung  $3(\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{BaFl}_2$ . Ebenso kann man zu dem entsprechenden Strontiumapatit gelangen. Schmilzt man ferner 14 g Baryumhydrat und 4 g Natriumhydrat in einem Silbertiegel und trägt phosphorsaures Natron ein, so entstehen quadratische, der Thomasschlacke entsprechende Täfelchen von der Zusammensetzung  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8, \text{BaO}$ ; ihre Abscheidung aus dem Schmelzflusse geschieht mit Hülfe von Wasser, dabei erleiden sie aber stets eine geringe Zersetzung. Auch die Verbindung  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8, \text{SrO}$  wurde, wenn auch nicht ganz rein, erhalten.

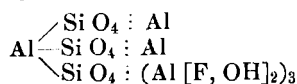
Förster.

Ueber das gelbe Arsen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 317—320). Bezüglich der vom Verf. vor Kurzem besprochenen Modificationen des Arsens (*diese Berichte* 26, Ref. 744) wird noch nachgeholt, dass als dritte sicher bekannte Form, in welcher das Arsen aufzutreten vermag, das gelbe Arsen gelten muss, welches Schuller durch Sublimation des Arsens im Vacuum erhielt. Es ist durch seine grosse Flüchtigkeit sowie durch die Leichtigkeit gekennzeichnet, mit welcher der anfänglich hellgelbe Körper in eine

schwarze Modification übergeht; in gewissem Sinne besteht eine Analogie zwischen dem farblosen Phosphor und dem gelben Arsen.

Foerster.

**Chemische Untersuchung des Topases**, von P. Jannasch und J. Locke (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 321—326). Aus der Analyse verschiedener Topase, bei welcher das Aufschliessverfahren mit Bleioxyd (*diese Berichte* 27, Ref. 423) werthvolle Dienste leistete, sind Verff. für den Topas zu der Formel



gelangt, welche gleichzeitig seinen Beziehungen zu krystallographisch und optisch sich ähnlich verhaltenden Mineralien Rechnung trägt.

Foerster.

## Organische Chemie.

**Vergleichende Untersuchung der Nitrobenzoësäuren**, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 118, 1207—1208). Bildet eine Fortsetzung der letzthin (s. diesen Band S. 463) beschriebenen Versuche und betrifft das Verhalten der genannten Säuren gegen Königswasser, Chromsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Alkohol und Aceton.

Gabriel.

**Ueber die Constitution des Licareols**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 118, 1208—1211). Durch Oxydation des Licareols vom Sdp. 198° mit Chromsäureschwefelsäure haben Verff. neben unveränderter Substanz Aceton, Licareol (= Licarhodal) vom Sdp. 111—112° [13 mm] Methylheptenon, Ameisensäure, Essigsäure und eine Methylheptenoncarbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCO}_2\text{H}$  (hellgelb, zähflüssig) erhalten; bei Anwendung grösserer Mengen von Chromsäureschwefelsäure wurden Ameisensäure, Essigsäure (keine höheren flüchtigen Fettsäuren) und Terebinsäure beobachtet. Das Licareol oder Licarhodal liefert ein Oxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  vom Sdp. 145° [12 mm], welches ein Nitril vom Sdp. 110—111° [13 mm] ergibt. Aus Licareol und *p*-Amidophenol entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  vom Smp. 123.5°, während der entsprechende Körper aus Citral (Limal) bei 116° schmilzt. Das erhaltene Methylheptenon ist mit dem früher beschriebenen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  (s. diesen Band S. 367) identisch. Verff. ertheilen im Hinblick auf