

Referate

(zu No. 14; ausgegeben am 24. September 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie. [Dritte Abhandlung]. **Die Wirkung von scheerendem Zwang** [Fortsetzung], von M. Carey Lea (*Americ. Journ.* 47, 377—382; *Phil. Mag.* 37, 470—475). Untersuchung weiterer Fälle (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 61), bei denen ein Uebergang von mechanischer in chemische Energie stattfindet. Reines Quecksilberoxyd z. B. löst sich vollkommen in 10 procentiger Salzsäure. Wurden 0.5 g des Oxydes eine Zeit lang in einem Mörser unter Anwendung möglichst grossen Druckes zerrieben, so löste sich nur noch ein Theil; der unlösliche Rückstand bestand grösstentheils aus Quecksilberchlorür. Aus den gewogenen Mengen und der bekannten Wärmetönung (Reduction von Quecksilberoxyd zu Oxydul) wurde berechnet, dass die in chemische Energie übergeführte mechanische Energie angenähert 322 Gramm-meter bei dem ausgeführten Versuch ausmacht. Ferner wird auf die Verschiedenheit der Einwirkung mechanischer Energie und Wärme hingewiesen, da Kupferchlorid durch Wärme, nicht aber durch scheerenden Zwang zu Chlorür reducirt wird, während bei Eisenoxydulsulfat das Umgekehrte der Fall ist. Schliesslich wurden zwei exotherme Verbindungen, Goldoxyd und Kaliumpermanganat, im Mörser zerrieben. Hier war die zersetzte Stoffmenge viel grösser. Le Blanc.

Die Oxyde der Elemente und das periodische Gesetz, von R. M. Deeley (*Journ. chem. Soc.* 65 u. 66, 106—115). Diagramme sind gezeichnet, in denen als Ordinaten die Verhältnisse der relativen Dichten der Oxyde zu dem Atomgewicht des das Oxyd bildenden Elementes und als Abscissen die Atomgewichte der betreffenden Elemente aufgetragen sind. Es zeigt sich eine gewisse Periodicität. Le Blanc.

Die Molecularformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt durch ihre moleculare Oberflächen-Energie, von E. Aston und W. Ramsay (*Journ. chem. Soc.* 65 u. 66, 167—173). In Fort-

setzung früherer Untersuchungen (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 385) sind die Moleculargewichte von Phenol, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphor in flüssigem Zustande ermittelt worden. Es zeigte sich, dass Phenol, ähnlich den Alkoholen, complexe Molekeln (Doppelmolekeln) bildete, die bei Temperatursteigerung zerfielen. Brom zeigte ebenfalls, wenn auch sehr geringe, Association, die mit steigender Temperatur abnahm. Bei Salpetersäure schienen Gruppen von der Grösse $(\text{HNO}_3)_2$ reichlich vorhanden zu sein, bei Temperaturerhöhung machte sich ein Zerfall in Einzelmolekeln nicht bemerkbar. Eine auffallende Ausnahme bildete die Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie ein ausserordentlich complexer Stoff, für den die wahrscheinliche Formel $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{32}$ ist. Eine Temperaturerhöhung bis 132° hat keinen Einfluss; darüber hinaus bewirkt sie ein schnelles Geringerwerden des Moleculargewichtes, sodass es bei 280° nur noch etwa der Formel $(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ entspricht. Phosphor in flüssigem und in gasförmigem Zustand scheint dasselbe Moleculargewicht P_4 zu haben.

Le Blanc.

Die Siedepunkte homologer Verbindungen. I. Einfache und gemischte Aether, von J. Walker (*Journ. chem. Soc.* 65 u. 66, 193—202). Um die Beziehung zwischen Siedepunkt und chemischer Zusammensetzung auszudrücken, wird die Formel $T = a \cdot M^b$ vorgeschlagen, wo T der Siedepunkt in absoluten Graden, M das Moleculargewicht sind und a und b Constanten für irgend eine bestimmte homologe Reihe darstellen, die ihren Werth von Reihe zu Reihe ändern. Bei der Prüfung an einer grösseren Anzahl von Säureesterreihen bewährte sich die Regel gut, so lange es sich um Säureester aus einer Fettreihe handelte, etwas weniger gut, wenn auch noch genügend (ca. 1 pCt.), bei den aromatischen Reihen. Nur die ersten Glieder, die Methylester, zeigten durchweg eine grössere Abweichung (analoge Erscheinungen sind auch bei anderen physikalischen Eigenschaften bekannt). Für die Constanten a und b zeigte es sich, dass a mit steigendem Moleculargewicht wuchs, während b geringer wurde. Die Anfangsreihe machte auch hier eine Ausnahme. — Durch eine kleine Rechenoperation kann man aus obiger Formel einen Ausdruck gewinnen, der Folgendes besagt: Der Logarithmus des Verhältnisses der Siedepunkte zweier beliebiger Glieder einer homologen Reihe, dividirt durch den Logarithmus des Verhältnisses ihrer Moleculargewichte ist eine Constante. Angeführte Beispiele dienen zur Veranschaulichung.

Le Blanc.

Prüfung einiger neuer Gefrierpunktsbestimmungen, von Sp. U. Pickering (*Journ. chem. Soc.* 65 u. 66, 293—312). Im Wesentlichen Polemik gegen H. C. Jones. (Siehe *diese Berichte* 26, 547 und Ref. 435).

Le Blanc.

Ueber Natriumstickstoff, von L. Zehnder (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 56—66). Aus angestellten Versuchen wird gefolgert, dass bei der Glimmentladung in Stickstoff letzterer von Natrium vermuthlich unter Bildung einer chemischen Verbindung aufgenommen werden kann. Diese Verbindung selbst schlägt sich in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen nieder und bildet dort einen mehr oder weniger dunklen, rothbraunen Beschlag.

Le Blanc.

Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth, von H. Kayser und C. Runge (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 93—113). Mittheilungen über die Spectren der in der Ueberschrift erwähnten Metalle, sowie einiger Vergleichsergebnisse.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra, von H. Kayser und C. Runge (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 114—118). Im Anschluss an eine von Rydberg veröffentlichte Abhandlung (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 50, 625) werden die Spectra der Erdalkalien besprochen und im Wesentlichen die Ansichten Rydberg's bestätigt.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra, von J. R. Rydberg (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 119—131). Vergleich der Spectra von Calcium und Strontium. Es wird für wahrscheinlich erachtet, dass es für jeden Grundstoff nur ein einziges Spectrum giebt und dass die Intensitäten der Serien und specieller Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Obertöne eines Klanges wechseln können.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen, von W. Kawalki (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 166—190 und 300—327). Die Diffusionsfähigkeit verschiedener in absolutem Alkohol gelöster Stoffe wurde unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ermittelt. Von den Versuchsergebnissen ist zu nennen, dass die Grösse der Diffusionsfähigkeit (k der Fick'schen Gleichung) in dem beobachteten Konzentrationsintervall mit abnehmender Anfangsconcentration wächst und zwar Anfangs gering, in höherem Maasse von den mittleren zu den grössten der untersuchten Verdünnungen. Ferner ist hervorzuheben, dass die Diffusionsfähigkeiten für unendliche Verdünnung einer Reihe von Salzen in den beiden Lösungsmitteln Wasser und absolutem Alkohol nahezu in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die molecularen elektrischen Endleitfähigkeiten der Lösungen dieser Salze in denselben Lösungsmitteln. Die Ausdehnung dieses Satzes auf sämtliche Elektrolyte und sämtliche indifferente Lösungsmittel erscheint wahrscheinlich. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Wasser darf etwa dreimal grösser als in Alkohol gesetzt werden, und diese beiden Lösungsmittel scheinen die Beweglichkeit des Anions

und des Kations in demselben Verhältniss zu beeinflussen, d. h. die Ueberführungszahlen für beide Lösungen scheinen annähernd dieselben zu bleiben.

Le Blanc.

Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Pringsheim über das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase, von O. Bury (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 205—206). Pringsheim hatte aus verschiedenen Versuchen den Schluss gezogen, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen wäre, dass Natriumdampf bei den uns zu Gebote stehenden Flammentemperaturen an sich nicht leuchtend sei, sondern nur während der chemischen Umsetzung das Spectrallicht aussende (*Wied. Ann.* 45, 428; 49, 347). Verf. scheint nach einigen Versuchen dieser Schluss nicht stichhaltig zu sein.

Le Blanc.

Ueber die Emission von Gasen, von F. Paschen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 209—237). Auf Grund neuer Arbeiten wird eine Correction an Wellenlängenangaben, die auf ältere Versuche gestützt waren, vorgenommen. Ferner werden einige Spectren in Folge neuer Beobachtungen vervollständigt. Von neu beobachteten Spectren werden das langwellige Wassergasspectrum sowie das vollständige Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers mitgetheilt. Als Anhang folgt eine Polemik gegen Pringsheim betr. die Emission erhitzter Gase (siehe vorstehendes Referat).

Le Blanc.

Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen, von C. Dieterici (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 263—274). Arrhenius hatte den Satz aufgestellt, dass zwischen Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung und ihrem osmotischen Druck gegen reines Wasser Proportionalität mit weitreichender Genauigkeit bis zu erheblichen Concentrationen bestehe. Gegen diesen Satz hatte sich Verf. gewandt, worauf Arrhenius erwiderte. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 854). Jetzt wird in einigen Punkten Arrhenius Recht gegeben, in der Hauptsache jedoch nicht: nur für solche wässrige Lösungen, welche keine Verdünnungswärme zeigen, wird obigem Satz Geltung zugeschrieben. Ferner wird eine neue Gleichung für die beiden in Rede stehenden Grössen abgeleitet, die ganz allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration gültig ist. Für einige wässrige Lösungen, bei denen die nöthigen experimentellen Daten vorliegen, zeigt die Berechnung, dass man mit Hilfe dieser Gleichung die osmotische Arbeit aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnen kann, selbst wenn diese 50° C. beträgt.

Le Blanc.

Ueber die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und in wässrigen Lösungen, von P. Steiner (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 275 bis 299). Nach einer der von Ostwald angegebenen ähnlichen Methode wurden die Absorptionscoefficienten von Wasserstoff in reinem Wasser so-

wie in Lösungen verschiedener Stoffe von wechselnder Concentration bestimmt. Die untersuchten Stoffe waren Chlorkalium, salpetersaures Kalium, Chlornatrium, salpetersaures Natrium, kohlen-saures Natrium, schwefelsaures Natrium, Chlorkalium, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Zink, Chlorcalcium, Chloraluminium, Rohrzucker. Eine Reihe von empirischen Sätzen wurde gefunden. Die Erscheinungen bei Zucker weichen von denen der anderen Salze stark ab. Ein Zusammenhang zwischen den (früher bestimmten) Absorptionscoefficienten für Kohlensäure und denen für Wasserstoff liess sich erkennen. Für beide gilt, dass bei gleicher Base und äquivalentem Gehalt der Absorptionscoefficient der Nitrate am grössten ist, dass hierauf die Chloride und dann die Sulfate folgen; bei beiden Gasen ist ferner bei gleicher Säure der Absorptionscoefficient für die Kalisalze grösser als für die Natronsalze. Eine theoretische Begründung für die beobachteten Erscheinungen zu finden, gelang nicht; auch der Versuch, die Gasabsorption unter die für die gewöhnliche Löslichkeit aufgestellte Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Körper zu bringen, missglückte. Nach ihr ist zu erwarten, dass für geringe Concentrationen verschwindende moleculare Erniedrigungen des Absorptionscoefficienten vorhanden sind, während die Curven für die moleculare Erniedrigung das Gegentheil zeigen. — Ein Einfluss des Dissociationsgrades kam nicht zum Vorschein. Auch auf eine Wirksamkeit des Moleculargewichtes konnte nicht geschlossen werden. Von deutlichem Einfluss auf den Absorptionscoefficienten einer Lösung erwies sich von den Eigenschaften des gelösten Salzes nur seine Werthigkeit. In Betracht kam in den untersuchten Beispielen nicht das Molecular-, sondern das Aequivalentgewicht.

Le Blanc.

Die elektrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkohol, von B. Völlmer (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 328—356). Lösungen von essigsäurem Kalium und Natrium, Jodkalium und Jodnatrium, Chlorkalium in absolutem Aethyl- und Methylalkohol, sowie von salpetersaurem Silber, Chlorcalcium und salpetersaurem Calcium in absolutem Aethylalkohol wurden auf ihre Leitfähigkeit hin geprüft und dabei folgende Ergebnisse erhalten. Die molecularen Leitfähigkeiten wachsen mit abnehmender Concentration; in äusserster Verdünnung nähern sie sich, ausser bei salpetersaurem und Chlorcalcium in Aethylalkohol, einem Grenzwerte. Diese Grenzwerte der molecularen Leitfähigkeiten ergeben sich aus den entsprechenden Werthen für Wasser durch Multiplication mit einem Factor, der für Methylalkohol in der Nähe von 0.34, für Aethylalkohol in der Nähe von 0.73 liegt. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Moleculargewicht des Lösungsmittels ab. Die Temperaturcoefficienten der äthylalkoholischen Lösungen wachsen mit zunehmender Verdünnung. Ebenso wie bei Wasser ist auch bei Methyl- und Aethyl-

alkohol für die höheren Verdünnungen der Temperaturcoefficient der elektrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich von dem der inneren Reibung verschieden. Das Verdünnungsgesetz von Ostwald hat keine Gültigkeit. Die Siedepunkterhöhung bei den äthylalkoholischen Lösungen auf Grund einer gleich einfachen Anschauung wie bei den wässrigen Lösungen aus der elektrischen Leitfähigkeit zu berechnen, erscheint nicht zulässig.

Le Blanc.

Ueber die elektrischen und magnetischen Kräfte der Atome, von F. Richarz (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 385—416). An die von v. Helmholtz in seiner Faraday-Rede gegebene elektrochemische Theorie, nach der nicht nur bei den Ionen, sondern ganz allgemein jeder Valenzwerth eines Atoms mit je einem Elementarquantum entweder positiver oder negativer Elektrizität beladen ist, werden Betrachtungen angeknüpft. Da die Frage, ob man in allen Fällen elektrische Ladungen der Atome anzunehmen habe und ob die chemischen Kräfte der Atome mit den elektrostatischen ihrer Ladungen identisch seien, neuerdings wieder mehr in den Vordergrund getreten ist, so hat diese zusammenfassende Arbeit auch für den Chemiker ein gewisses Interesse. Mit einzelnen Schlüssen und Annahmen kann man sich jedoch vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus nicht gut einverstanden erklären. So wird angenommen, dass man in zahlreichen Fällen aus secundären Processen bei der Elektrolyse auf die elektrische Ladung von Valenzen schliessen kann, welche nicht nothwendig die freien Valenzen eines Ions sind. Als Beleg dafür wird die Thatsache angeführt, dass bei der Elektrolyse von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auch Sauerstoff entwickelt wird, der etwa durch Einwirkung des Chlors auf das nicht dissociirte Lösungswasser entstanden gedacht werden kann. Viel einfacher und wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme, dass der Sauerstoff von den auch im Wasser vorhandenen und primär ausgeschiedenen Hydroxylionen stammt. Ebenso kann nicht beigestimmt werden, dass aus elektrischen Processen mit Sicherheit folgt, dass Atome derselben Art je nach den Umständen Ladungen entgegengesetzter Art besitzen können. Für gewöhnlich ist der Schwefel Anion; da jedoch bei der Elektrolyse von conc. Schwefelsäure an der Kathode ein Niederschlag von Schwefel erscheint, wird gefolgert, dass er in diesem Fall Kation ist. Durch Wasserstoff, der an der Kathode entwickelt wird, wird nun jedoch conc. Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt, wo der Schwefel Anion ist, und durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf letzteren wird dieser zu metallischem Schwefel oxydirt. Dies sind bekannte chemische Reactionen, und ein Grund für die Annahme, dass der Schwefel die Rolle eines Kations spielt, ist nicht ersichtlich. Zum Schluss wird darauf aufmerksam gemacht, dass keine der entwickelten Berechnungen — zu erwähnen ist die Berechnung der Dissociations-

wärmen von Untersalpetersäure, Joddampf und Wasserstoff — als positiv für die elektrochemische Theorie beweisend angesehen werden können; wohl aber könne behauptet werden, dass man bei Annahme der Helmholtz'schen Theorie, soweit die Erfahrung reicht, nicht in Widerspruch mit ihr kommt.

Le Blanc.

Eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten gewisser Säuren, von Carey Lea (*Americ. Journ.* 47, 445—451).
Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 460.

Le Blanc.

Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Elektrizität durch schlecht leitende Flüssigkeiten, von O. Lehmann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 455—461). Bisher sind bei der Elektrolyse gut und schlecht leitender Flüssigkeiten Aenderungen nur in der Nähe der Elektroden, nicht im Innern beobachtet worden. Im Gegensatz hierzu wurde gefunden, dass beim Durchgang der Elektrizität durch verschiedenartige schlecht leitende Lösungen, insbesondere von Anilinfarbstoffen, stetig und rasch von den Elektroden aus bis zur Mitte Aenderungen fortschreiten und schliesslich in der Mitte Bildung eines Niederschlages erfolgt. Am besten lässt sich dies durch zweckmässige Einrichtung unter dem Mikroskop beobachten. Abbildungen veranschaulichen die Erscheinung, auch wird eine Erklärung zu geben versucht.

Le Blanc.

Vertheidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber Hrn. S. Young, von U. Dühring (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 556—588). Prioritätsreclamationen. Vergleichung des ursprünglichen Dühring'schen Siedegesetzes mit der Fassung von Ramsay und Young. Aus zahlreichen Daten wird die grössere Richtigkeit des ersteren abgeleitet.

Le Blanc.

Ueber die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässriger Lösungen bei 4°, von C. Déguisne (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 52, 604—606). Nach den Untersuchungen von S. Lussana soll der Temperaturcoefficient des elektrischen Leitvermögens verdünnter wässriger Salzlösungen in der Nähe von 4° ein Maximum haben. Bei Wiederholung der Versuche konnte dies nicht bestätigt werden, bei 4° trat nichts Besonderes auf.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss der photochemischen Wirkung in Lösungen, von M. Roloff (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 327—365). Es wird danach gestrebt, durch eingehende Betrachtung einiger typischer Lichtreactionen in flüssigen Systemen Anhaltspunkte für ihre künftige theoretische Behandlung zu gewinnen. Unter den photochemischen Processen werden zwei Hauptgattungen unterschieden: Reactionen, bei denen ein Metall aus einer höherwerthigen in eine niedere Verbindungsstufe übergeht, und solche, bei denen ein Metal-

loid (besonders Sauerstoff, Halogen) aus dem elektrisch neutralen Zustand in den eines elektrisch geladenen Ions übergeht. Aus beiden Gruppen wird ein geeigneter Fall ausgewählt. Zuerst wird die Einwirkung des Lichts auf die Eder'sche Lösung untersucht. Die Reaction stellt sich nach Eder durch folgendes Schema dar: $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Zur Aufklärung des Reactionsmechanismus werden nun mannigfache wohlüberlegte Versuche angestellt. Es gilt zu ermitteln, ob zwischen den nicht dissociirten Molekeln sich die lichtempfindliche Reaction abspielt oder zwischen den Ionen. Das erste ist nicht der Fall, denn bei fast gänzlicher Zurückdrängung der Dissociationen durch viel HCl wird das Gemisch unempfindlich gegen Licht. Von den Ionen sind die Mercuri- und Oxal-Ionen wesentlich betheiligt, und die Reaction ist aufzufassen als Reduction von Mercuri-Oxalat in dissociirtem Zustande: $2\overset{+}{\text{Hg}} + \overset{-}{\text{C}_2\text{O}_4} = 2\overset{+}{\text{Hg}} + 2\text{CO}_2$. Der Elektrizitätsaustausch wird durch die Belichtung gefördert. Die Eder'sche Lösung dient auch als photometrische Flüssigkeit. Nach den vorliegenden Versuchen ergibt sich, dass das Maximum der Lichtempfindlichkeit erreicht wird, wenn möglichst viele Mercuri- und Oxalsäure Ionen in Lösung vorhanden. Dazu trage man bei grösstmöglichem Gehalt an $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ so lange festes $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ein, bis ein Niederschlag entsteht. Die Lichtempfindlichkeit ist nun $3\frac{1}{2}$ Mal so gross als die der gewöhnlichen Eder'schen Lösung. — Sodann wird als Vorstudie für den zweiten Fall die Einwirkung von freien Halogenen auf ihre Salze in wässriger Lösung untersucht. Mit Hilfe des Nernst'schen Vertheilungssatzes wird wahrscheinlich gemacht, dass die Verbindung KBr_3 in der Lösung existirt. Der zweite Fall behandelt die Einwirkung von Brom auf Oxalsäure. Im Dunkeln stellt sich die Reaction dar als der Uebergang der elektrischen Ladung der Oxal-Ionen auf die bisher in der Br_2 -Molekel neutralen Br-Atome. Das entladene Oxal-Ion zerfällt in 2CO_2 . Die Wirkungsweise des Lichtes besteht in der Beförderung des Umsatzes zwischen Br_2 - und C_2O_4 -Ionen und weiterhin wahrscheinlich darin, dass die vorhandenen, im Dunkeln inactiven Br_3 -Gruppen reactionsfähig werden. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie das Licht nur auf solche Umsetzungen fördernd einwirkt, die, wenn auch in geringem Maasse, im Dunkeln vor sich gehen. Es darf also keine hierhergehörigen Reactionen geben, die im Dunkeln rückgängig gemacht werden können, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Le Blanc.

Ueber graphochemisches Rechnen. Theil VII: Ueber tote Räume im graphoprocentischen Felde (mit besonderer Berücksichtigung der Kalknatrongläser) von E. Nickel (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 366—372).

Le Blanc.

Ueber die dispersionsfreie Molecularrefraction einiger organischer Verbindungen, von H. Jahn und G. Möller (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 385—397). Landolt und Jahn hatten vor einiger Zeit (siehe diese *Berichte* 25, Ref. 840) für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, dass die auf unendlich lange Wellen bezogene Molecularrefraction eine constitutive Eigenschaft ist. Die Untersuchung wird auf weitere Verbindungen ausgedehnt. Zunächst werden die Chlor- und Bromderivate einiger Kohlenwasserstoffe untersucht. Hier zeigt sich unter anderem, dass die untersuchten isomeren Chloride — primäres und tertiäres Amylchlorid, Benzylchlorid und Chlortoluol — zwar für rothes Wasserstofflicht, nicht aber für unendlich lange Wellen gleiche Molecularrefraction haben, wie überhaupt durchweg der frühere Befund bestätigt wird. Für Gemische von Alkohol in Xylol ergab sich das beobachtete Brechungsvermögen bei höheren Concentrationen grösser als das durch Summirung berechnete; erst in verdünnterer Lösung zeigten die berechneten und gefundenen Grössen leidliche Uebereinstimmung.

Le Blanc.

Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, von J. Thomsen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 398 bis 406). Während nach den Untersuchungen von Dumas sowie von Erdmann und Marchand über die Synthese des Wassers durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff das Verhältniss zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs sich gleich 16 : 1.0025 bzw. 16 : 1.0017 herausstellte, geben die neueren Untersuchungen über das Volumverhältniss der Bestandtheile des Wassers weit höhere Zahlenwerthe für Wasserstoff z. B. nach A. Scott 16 : 1.0087. Durch diese Verschiedenheiten wurde Verf. zu einer experimentellen Arbeit über diesen Gegenstand angeregt und zwar wählte er einen neuen Weg, um zum Ziele zu kommen. Er bestimmte das Verhältniss der Moleculargewichte des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks. Aus diesem Verhältniss folgt das Atomgewicht des Wasserstoffs als Function der Atomgewichte des Chlors und des Stickstoffs, folglich auch indirect das Verhältniss zu dem des Sauerstoffs. Die Ausführung des Versuchs war einfach: In ein kleines Absorptionsgefäss mit reinem Wasser wurde reiner, trockner Chlorwasserstoff geleitet und die absorbirte Menge bestimmt. Alsdann wurde reines und trocknes Ammoniak bis zur Sättigung der Chlorwasserstoffsäure hinzugeleitet und sein Gewicht bestimmt. Das Verhältniss der beiden Gewichte ist dann nach Anbringung der nötigen Correction der gesuchte Werth. Gefunden wurde $\frac{\text{NH}_3}{\text{HCl}} = 0.467433$. Hieraus berechnet sich, wenn das Atomgewicht des Chlors gleich 35.457 und das des Stickstoffs gleich 14.0410 bezogen auf Sauerstoff

gleich 16 gesetzt wird, das Atomgewicht des Wasserstoffs genau gleich 1. Genau wie 1 : 16 würden sich also nach dieser Untersuchung die Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff verhalten.

Le Blanc.

Ueber die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 407—411). Vor einiger Zeit waren von Lellmann und Schliemann Untersuchungen über Hydrolyse veröffentlicht worden (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 437), zu deren Erklärung nach ihrer Meinung die Dissociationstheorie nicht genügte. Es werden nun diese Versuche sachgemäss mit Hilfe der Dissociationstheorie berechnet; die erhaltene Uebereinstimmung ist im Allgemeinen befriedigend.

Le Blanc.

Die Wasserstoffionenspaltung bei dem sauren Kaliumtartrat, von A. A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 417—418). Die Untersuchung wurde nach der von Trevor benutzten Methode ausgeführt (*diese Berichte* 25, Ref. 847). Für eine Concentration von 0.0351 Grammolekeln pro Liter wurde die Dissociation des sauren Salzes in Wasserstoffionen gleich 0.944 pCt. gefunden, woraus für die Dissociationsconstante des Säureions $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ der Werth 0.00012 folgt. Dieses Salz ist nach dem der Oxalsäure das stärkst saure von allen bisher untersuchten organischen Salzen. Das Ergebniss einer Berechnung der Zusammensetzung der Lösung ergab 18 pCt. freie undissocierte Weinsäure, fast ebensoviel vom zweiwerthigen Ion und ca. 50 pCt. von dem einwerthigen Säureion, das durch die primäre Dissociation entsteht.

Le Blanc.

Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze, von A. A. Noyes und A. A. Clement (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 412—416). Zuerst wurde die Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats in Gegenwart verschiedener Kaliumsalze untersucht: die drei Kaliumhalogenverbindungen vermindern die Löslichkeit um den gleichen Betrag, sie sind deswegen als gleich dissociirt anzusehen. Kaliumnitrat verursacht in den concentrirteren Lösungen eine etwas kleinere Verminderung als die Haloide, und Kaliumchlorat bei allen Verdünnungen eine noch kleinere als das Nitrat, woraus im Vergleich mit den Halogenverbindungen auf eine etwas geringere Dissociation des Nitrates und eine noch geringere des Chlorates zu schliessen ist. Bei Kaliumacetat tritt eine bedeutende Vermehrung der Löslichkeit ein. Es findet zwischen den freien Wasserstoffionen des sauren Salzes und den Säureionen des zugesetzten Salzes Wechselwirkung statt und es entsteht undissocierte Säure. Die dadurch bewirkte Vermehrung der Löslichkeit ist bei der sehr geringen Dissociation der Essigsäure beträchtlich. Kaliumsulfat vermindert am wenigstens von allen untersuchten Salzen die Löslichkeit, was von der mässigen Dissociation der Schwefelsäure herrührt. — Weiter wurden Versuche mit

dem sauren Kaliumtartrat bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und einigen Natriumsalzen angestellt. In allen Fällen findet in Folge Bildung gewisser Mengen von undissociirtem Salz Vermehrung der Löslichkeit statt.

Le Blanc.

Ueber die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure, von H. C. Jones (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 419—436). Die Gefrierpunkterniedrigungen wurden gemessen, die durch gesonderten Zusatz von Schwefelsäure und Wasser zu Essigsäure hervorgebracht wurden, und mit denen verglichen, die durch gemeinsamen Zusatz der beiden Stoffe zu Essigsäure bewirkt wurden. Daraus konnte unter Berücksichtigung der nöthigen Correctionen ein Schluss gezogen werden, ob die Schwefelsäure Hydrate bildet oder nicht. War die Wassermenge im Verhältniss zu Essigsäure gross (ca. 3 pCt.) und wurde soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass ihre Menge zur Wassermenge im Verhältniss der Moleculargewichte stand, so war alles Wasser verbunden, wahrscheinlich zur Verbindung $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Wurde unter diesen Bedingungen nur etwa der zehnte Theil Schwefelsäure zugesetzt, so verband sich jede Molekel Schwefelsäure mit zwei Molekeln Wasser zu $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Ein wasserreicheres Hydrat bildete sich selbst bei noch weniger Schwefelsäure nicht. War im Verhältniss zu Essigsäure viel weniger Wasser (ca. 0.3 pCt.) zugegen, so mussten mehr als zwei Aequivalente Schwefelsäure anwesend sein, um alles Wasser zu binden. War weniger vorhanden, so blieb ein Theil von ihr frei und der übrige verband sich wahrscheinlich zu $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Die Hydrate sind demnach in Essigsäure unbeständig und dissociiren leicht, wenn ihre Lösungen sehr verdünnt sind, und keine Komponente im Ueberschuss vorhanden ist. Analoge Versuche, die mit Alkohol, Wasser und Essigsäure angestellt wurden, sprachen nicht zu Gunsten von Alkoholhydraten.

Le Blanc.

Ueber die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunction, von L. Natanson (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 437—444). Mathematische Betrachtungen.

Le Blanc.

Prioritätsreclamation gegenüber Hrn. E. Colot und Hrn. S. Young, betreffend das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen, von U. Dühring (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 492—499). Siehe vorstehendes Referat auf S. 545.

Le Blanc.

Ueber die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (Auszug) (*Proc. Royal Soc.* 55, 148—159). Die Werthe der Reibungscoefficienten (η), der molecularen Reibung, d. i. $\eta \times$ molecularer Oberfläche, und der molecularen Reibungsarbeit, d. i. $\eta \times$ Molecularvolum, werden für viele organische Flüssigkeiten

in absolutem Maass ermittelt und stöchiometrische Vergleiche angestellt. Um quantitative Beziehungen zwischen Reibung und chemischer Natur zu bekommen und die verschiedenen Gruppen von Stoffen mit einander vergleichen zu können, müssen besondere Temperaturen festgesetzt werden, bei denen die Flüssigkeiten als unter vergleichbaren Bedingungen befindlich angesehen werden können. Als erste vergleichbare Temperatur wurde der Siedepunkt genommen; die zweite wurde gewonnen durch Berechnung der Werthe der correspondirenden Temperaturen nach der Methode von van der Waals; als dritte endlich wurden Temperaturen von gleicher Neigung benutzt, d. h. Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeit der Aenderung der Reibungscoefficienten für alle Flüssigkeiten gleich war. Letzterer Vergleichstemperatur wird der Vorzug gegeben und folgende Ergebnisse sind in Betreff des Reibungscoefficienten dabei zu verzeichnen: Bei allen homologen Reihen, mit Ausnahme der Alkohole, Säuren und Dichloride, vergrößert das Anwachsen um CH_2 den Coefficienten und diese Vergrößerung nimmt mit dem Ansteigen in der Reihe ab. Von entsprechenden Verbindungen hat die mit höherem Moleculargewicht den höheren Coefficienten. Propylverbindungen haben etwas grössere Coefficienten als die entsprechenden Allylverbindungen; ebenso Isoverbindungen grössere also normale. Bei anderen Isomeren beeinflusst die Molecular-structur und die Atomverkettung die Grösse der Coefficienten. Die Alkohole und bis zum gewissen Grade die Säuren geben auch jetzt noch wie bei den anderen Vergleichstemperaturen Werthe, die sich von denen der anderen Stoffe unterscheiden.

Le Blanc.

Ueber die chemische Zusammensetzung und die bezüglichlichen physikalischen Eigenschaften des Topas, von S. L. Penfield und J. C. Minor jun. (*Americ. Journ.* 47, 387—396). Topas von verschiedenen Fundstellen wird analysirt und ihm allgemein die Formel $[\text{Al}(\text{F} \cdot \text{OH})_2]_2 \text{SiO}_4$ oder $[\text{Al}(\text{F} \cdot \text{OH})_2] \text{AlSiO}_4$ zuertheilt. Fluor und Hydroxyl sollen sich gegenseitig vertreten. Sodann werden verschiedene physikalische Eigenschaften untersucht, wie spec. Gew., optischer Axenwinkel u. s. w., und es wird nachgesehen, wie diese mit dem Wechsel der chemischen Zusammensetzung bei den verschiedenen Topasen sich ändern. Auch ein Vergleich zwischen Topas und Herderit wird angestellt.

Le Blanc.

Ueber die Einwirkung von Säuren auf Glas, von F. Foerster (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 299—322).

Ueber die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser, von F. Foerster (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 322—335). Der wesentlichste Inhalt

dieser Arbeiten ist schon vom Verf. in *diesen Berichten* 26, 2915 bis 2929, mitgeteilt worden.

Foerster.

Calorimetrische Untersuchungen. 31. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 483—501). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 235.

Foerster.

Regelmässigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten, von G. Cohn (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 38—57). Die Siedepunkte aliphatischer *o*-Diketone mit normalen Alkylen steigen in der homologen Reihe durchschnittlich um 20.15° an; enthalten sie die Isopropylgruppe, so beträgt die Siedepunktsdifferenz 23.8° . Zwischen *o*-Diketonen und entsprechenden Fettsäuren besteht ebenfalls der constante Siedepunktunterschied von 32.5° , wenn sie normale Alkyle, und von 37.7° , wenn sie die Isopropylgruppe enthalten. Ebenso wie die Siedepunkte von Verbindungen, welche aus zwei anderen Verbindungen unter Wasseraustritt entstehen, von der Summe der Siedepunkte dieser Verbindungen um einen constanten Betrag verschieden sind, so liegen auch die Siedepunkte der durch Kohlensäureausscheidung aus zwei Säuren entstehenden normalen Ketone im Durchschnitt um 178.2° niedriger als die Summe der Siedepunkte der beiden Säuren. Aehnliches gilt für Ketone mit secundären und tertiären Alkylen, nicht aber für Aldehyde. Die Siedepunkte isomerer Aldehyde unterscheiden sich von einander in demselben Maasse wie die der analogen Säuren; die Siedepunktserhöhung, welche beim Uebergang der Aldehyde zu den Säuren eintritt, ist für isomere Verbindungen nahezu dieselbe. Die Amine haben dieselben Siedepunkte wie die Aldehyde mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Diese Uebereinstimmung ist eine recht vollkommene und findet sich bei den Aminen mit primären, secundären und ungesättigten Alkylen. Häufig sieden gesättigte und die entsprechenden ungesättigten Verbindungen bei der gleichen Temperatur; so zeigen namentlich Allyl- und Propylverbindungen in sehr vielen Fällen gleiche Siedepunkte. Ersatz der Carboxylgruppe durch Phenyl bewirkt keine Siedepunktänderung. Für die Schmelzpunkte zeigte sich durch Vergleichung zahlreicher Beobachtungen, dass die von v. Baeyer für die Fettsäuren aufgestellte Regel, wonach jedes Glied mit ungrader Kohlenstoffzahl niedriger schmilzt als das vorangehende mit grader Kohlenstoffzahl, auch für die Säureamide mit 6—14 Kohlenstoffatomen sowie für Oxysäuren gilt, wobei noch gewisse Besonderheiten hinzutreten. Bei den homologen Bernsteinsäuren findet ebenso wie in der Reihe der normalen Aminsäuren mit wachsendem Moleculargewicht ein ununterbrochenes Fallen des Schmelzpunktes statt; bei den homologen Malonsäuren schmilzt jede Säure mit ungrader

Kohlenstoffzahl höher als die nächstfolgende mit grader Kohlenstoffzahl; gleichzeitig nehmen die Schmelzpunkte in beiden Reihen ab. Endlich zeigte sich, dass Ketone, deren Alkyle eine grade Kohlenstoffzahl haben, durchschnittlich 7.9° niedriger als die zugehörigen Säuren schmelzen, dass aber bei ungrader Kohlenstoffzahl diese Differenz 14.6° beträgt. Dies bezieht sich auf Ketone, welche als ein Alkyl die Methylgruppe enthalten; als »zugehörig« werden daher die dem zweiten Alkyl entsprechenden Carbonsäuren bezeichnet. Vergl. auch Kipping, *diese Berichte* 26, Ref. 496.

Foerster.

Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums, von G. Herfeldt (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 93—94). Entgegen der von Heinze gemachten Angabe fand Verf., dass chlorchromsaures Kalium bei 100° kein Chlor abgibt; erst von 250° an beginnt Chlor zu entweichen, und erst bei 500 — 600° hört die Entwicklung auf. Dabei bleiben aber noch reichliche Mengen Chlor im Rückstande, welcher zum Theil aus einem schwarzen, in Wasser und Salzsäure unlöslichen Körper besteht. Das chlorchromsaure Kalium wirkt auf viele organische Verbindungen ein; mit Benzoylchlorid, Pyridin oder Chinolin giebt es zur Entstehung eigenthümlicher krystallisirter Körper Veranlassung, deren Zusammensetzung bisher nicht sicher ermittelt wurde. Chromoxychlorid und Chromsäureanhydrid wurden zusammen im Rohr auf 180° erhitzt; dabei entstand eine hellrothe, feste Masse, deren Reindarstellung bisher aber nicht gelang; sie ist gegenüber organischen Substanzen sehr reactionsfähig und zersetzt z. B. Alkohol, Pyridin oder Chinolin unter explosionsartigen Erscheinungen.

Foerster.

Zur Kenntniss der chlor- und amidochromsauren Salze, von S. Löwenthal (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 355—368). Chlorchromsaures Lithium wurde durch Einstellen eines Gemenges von Chromoxychlorid, Lithiumchromatlösung und etwas Essigsäure in Eis, Trocknen der sich abscheidenden Substanz auf porösen Thonplatten und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in gelbrothen, blättrigen, monosymmetrischen Krystallen erhalten. Das entsprechende Magnesiumsalz schießt bei starkem Abkühlen eines Gemenges von Chromoxychlorid mit einer concentrirten Chlormagnesiumlösung mit 9 Mol. H_2O an; wurde eine mit fester Chromsäure und etwas Eisessig versetzte Chlormagnesiumlösung in eine Kältemischung gebracht, so schied sich das Chlorochromat mit 5 Mol. H_2O ab; es verliert seinen Wassergehalt auch nach langem Verweilen über Trockenmitteln bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig. Das Zinkchlorochromat wurde ebenso wie das Magnesiumsalz mit Hilfe fester Chromsäure aus dem Chlorid dargestellt und bildet gelbrothe, sehr zerfliessliche Kryställchen, welche 9 Mol. H_2O enthalten. Die Darstellung von Strontium- oder Baryumchlorochromat gelang nicht mit Hilfe des für

das Zink- und Magnesiumsalz angewandten Verfahrens. Das Ammoniumamidochromat lässt sich gleich dem entsprechenden Kaliumsalz in wasserfreien, monosymmetrischen Krystallen erhalten; für dieses wurde von Fock beobachtet: $a:b:c = 1.02832:1:1.7751$, $\beta = 88^\circ 3'$, für jenes $a:b:c = 1.0310:1:1.8243$, $\beta = 85^\circ 43'$. Lithiumamidochromat lässt sich aus concentrirter, ammoniakalischer Lösung gut umkrystallisiren und erscheint in purpurrothen, asymmetrischen Krystallen. Die Chlorochromate von Zink und Magnesium konnten wegen ihres hohen, ohne ihre Zersetzung nicht zu entfernenden Wassergehaltes nicht in Amidochromate in der für die Herstellung der entsprechenden Alkalisalze üblichen Weise verwandelt werden. Auch durch doppelte Umsetzung dieser mit den Acetaten der Schwermetalle, konnten die gesuchten Amidochromate nicht erhalten werden. Nur bei Anwendung von Quecksilberacetat entstand ein stickstoffhaltiger, rother Niederschlag, für welchen die Zusammensetzung $Hg_3(CrO_3)_2NH_2$ gefunden wurde. Ein gut krystallisirendes, gelbes Doppelsalz bildet Kaliumamidochromat mit Magnesiumsulfat.

Foerster.

Ueber die künstliche Darstellung von Hämatit, von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 377—379). Die bekannte Thatsache, dass Eisenoxyd beim Glühen im Salmiakdampf krystallisirt, wird durch einige Versuche erläutert; hervorzuheben ist, dass erst gegen 700° die Krystallisation glatt erfolgt; die Begründung hierfür scheint Verf. darin zu suchen, dass der Salmiakdampf bei 700° vollkommen dissociirt ist, während wohl der Grund der Erscheinung darin liegt, dass bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit für die Vorgänge $Fe_2O_3 + 6 HCl \rightleftharpoons 2 FeCl_3 + 3 H_2O$ eine genügend grosse geworden ist.

Foerster.

Doppelbromüre von Palladium, von E. F. Smith und D. L. Wallace (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 380—383). Das Kalium- und das Ammoniumpalladiumbromür sind wasserfreie, an der Luft unveränderliche Salze, von denen jenes in rothbraunen Nadeln, dieses in olivenbraunen, anscheinend orthorhombischen Krystallen erhalten wurde. Das Natriumpalladiumbromür bildet tiefrothe Tafeln und ist noch zerfliesslicher als das entsprechende Chlorür. Strontiumpalladiumbromür krystallisirt in schwarzen, kurzen, luftbeständigen Prismen, mit 6 Mol. H_2O , und Manganpalladiumbromür ist in Wasser sehr leicht löslich; seine mattschwarzen Krystalle, welche scheinbar die Form des Ammoniumsalzes besitzen, enthalten 7 Mol. H_2O .

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure, von E. F. Smith und G. W. Sargent (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 384—385). Piutti (*Gazz. chim.* 9, 538) erhielt durch

Erhitzen von 1 Th. MoO_3 mit 3 Th. PCl_5 und Sublimation des Reactionsproductes im Kohlensäurestrom die Verbindung $\text{MoCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ in dunkelgrünen Krystallen. Verff. erhitzen 1.5 g MoO_3 mit 10 g PCl_5 in einer Chloratmosphäre im Rohr auf 175° und sublimirten das entstandene Product im Chlorstrom; Phosphoroxychlorid ging zunächst über, und alsdann erschienen in diesem Falle schwarzgrüne Krystalle von der Zusammensetzung $\text{MoCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$, welche leicht zersetzlich sind. Auch bei Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses von Phosphorpentachlorid als im vorstehenden Versuch, gewann man dieselbe Verbindung; ein Molybdänhexachlorid entstand nicht. Foerster.

Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren. VI. Spaltungsproducte der Phosphorluteowolframsäure, von F. Kehrman n und E. Böhm (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 386—391). Die Zersetzung von phosphorluteowolframsaurem Ammonium durch Ammoniumbicarbonat (*diese Berichte* 26, Ref. 480) wurde quantitativ verfolgt, und es zeigte sich, dass sie genau und vollständig der Gleichung: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ entspricht. Die Umwandlung, welche das Ammoniumsalz mit 17WO_3 durch kochende Salzsäure erleidet (a. a. O.), wurde ebenfalls durch Ermittlung der Mengen, in welchen dabei die einzelnen Reactionsproducte entstanden, näher verfolgt; es wurden etwa 4 pCt. an Duodecimalsalz, 95.5 pCt. an Luteosalz und 0.2 pCt. des angewandten Salzes an freier Phosphorsäure dabei erhalten, doch kann hieraus noch kein die Einzelheiten des in Rede stehenden Vorganges wiedergebendes Bild gewonnen werden. Foerster.

Ueber die Anderson'sche Reaction, von A. Cossa (*Gazz. chim.* 24, 1, 393—397). Bringt man eine starke Lösung von Kaliumplatinchlorür zu einer schwach sauren Lösung von salzsaurem Pyridin, und kühlt mit Eis und Kochsalz ab, so erhält man das in Wasser sehr leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Chloroplatinid des Pyridins, welches durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt wird, und in monoklinen, rothen, pleochroitischen Prismen erscheint. Wird seine wässrige Lösung einige Zeit gekocht oder auch bei gewöhnlicher Temperatur andauernd sich selbst überlassen, so werden 2 Mol. HCl abgespalten, und es scheidet sich Platososemidipyridin, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$, aus. Daneben bildet sich das in orangefarbenen, langen Prismen krystallisirende Doppelsalz, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_2$, welches bei längerer Einwirkung des Wassers allmählich vollständig in $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ übergeht. Die letztere Verbindung entsteht auch aus dem Chloroplatinid des Pyridins, wenn man dieses auf 130° erhitzt; das Chloroplatinid verhält sich also ganz wie das Chloroplatinat des Pyridins, welches ja wie Anderson fand, beim Kochen mit

Wasser 2 HCl verliert und dies auch nach der Beobachtung von Balbiano (*diese Berichte* 26, Ref. 186) beim trocknen Erhitzen auf 180° thut, und Verf. fand, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur aus der wässrigen Lösung des Platinsalzes des Pyridins die Anderson'sche Verbindung, $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, entsteht. Nach diesem Forscher soll der letztgenannte Körper beim Behandeln mit überschüssigem Pyridin ein dem Chlorid der zweiten Reiset'schen Base (dem Platosaminchlorid) entsprechendes Platosopyridinchlorid geben; in diesem Körper dürfte aber entgegen dieser Angabe eine der noch weniger untersuchten Diplatinverbindungen mit 2 Pt im Mol. vorliegen.

Foerster.

Spectrochemie des Cumarons und des Indens, von G. Gennari (*Gazz. chim.* 24, 1, 468—474 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, I. Sem. 499—503). Im Cumaron hat der Sauerstoff ebenso wie im Furan (*diese Berichte* 27, Ref. 375) einen geringeren optischen Werth, als sonst der an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoff aufweist. Das Inden scheint aber als homocyclische Verbindung eine derartige Anomalie nicht zu zeigen. Wenn Perkin jun. und Révay (*diese Berichte* 27, Ref. 465) glauben, dass das verschiedene Brechungsvermögen des synthetischen Indens und desjenigen aus dem Steinkohlentheer dafür spräche, dass diese Verbindungen verschieden waren, so weist Verf. daraufhin, dass er mit einem unreinen, wahrscheinlich cumaronhaltigen Inden ganz ähnliche Abweichungen wie jene Forscher erhielt, welche die verschiedenen Präparate wohl nicht besonders durch Analyse auf ihre Reinheit geprüft haben.

Foerster.

Dimorphismus des Kaliumfluorborats, von C. Montemartini (*Gazz. chim.* 24, 1, 478—480). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 378.

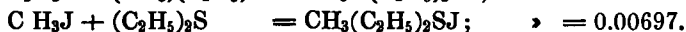
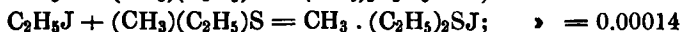
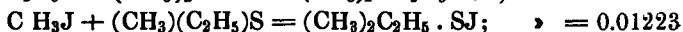
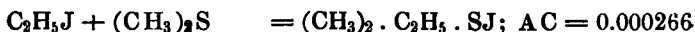
Foerster.

Untersuchungen über die complexen anorganischen Säuren [Vorläufige Mittheilung], von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 24, 1, 523—528 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, I. Sem. 494—498). Wird Phosphormolybdänsäurelösung mit Flusssäure erwärmt, so verschwindet die gelbe Farbe, und Ammoniumnitrat ruft keinen Niederschlag mehr in der Lösung hervor; dampft man diese aber ab, so wird sie, auch wenn noch Flusssäure vorhanden ist, wieder gelb, und nun erzeugt Ammoniumnitrat wieder einen gelben Niederschlag, das unten zu erwähnende Salz $MoO_3, 2 NH_4Fl$. Lässt man in der Wärme concentrirte und überschüssige Flusssäure auf phosphormolybdänsaures Ammonium einwirken, so löst sich dieses auf, und beim Eindampfen erscheint das Salz MoO_2Fl_2, NH_4Fl (*diese Berichte* 23, Ref. 319). Wenn ferner saures Fluorkalium mit wässriger Phosphormolybdän-

säurelösung zusammenkommt, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen Kurzem alles Molybdän in die Verbindung, MoO_2Fl_2 , $2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, übergeführt. Aehnlich wirkt Ammoniumfluorid; behandelt man phosphormolybdänsaures Ammonium mit ungenügenden Mengen dieses Salzes, so entsteht MoO_3 , NH_4Fl ; wendet man aber nur wenig mehr Fluorammonium an, so entsteht, wenn dieses auf freie Phosphormolybdänsäure einwirkt, der gelbe Niederschlag von der Formel MoO_3 , $2\text{NH}_4\text{Fl}$ (*diese Berichte* 22, Ref. 90), und aus den dabei abfallenden Mutterlaugen krystallisirt beim Eindampfen das Salz MoO_2Fl_2 , $2\text{NH}_4\text{Fl}$. Diese Umwandlungen des Molybdäns in der Phosphormolybdänsäure verlaufen, wenn nur die theoretisch nöthige Menge Ammoniumfluorid zugegen ist, vollständig; die Anwesenheit einer solchen vermag also ebenso wie die von Kaliumhydrofluorid oder freier Flusssäure die Entstehung von Phosphormolybdänsäure gänzlich auszuschliessen.

Foerster.

Ueber die Affinitätscoefficienten der Alkylsulfide zu den Alkyljodiden, von Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, I. Sem. 504—509). Die Geschwindigkeit der Bildung gewisser Sulfinjodide wurde in der schon bei anderer Gelegenheit angewendeten Weise (*diese Berichte* 27, Ref. 245) bestimmt; das Product AC der diese Vorgänge beherrschenden Gleichung: $\frac{1}{t} \cdot \frac{X}{A-X} = AC$ gab, wenn die Zeit in Stunden gerechnet wurde und die Versuche ohne Lösungsmittel bei 0° angestellt wurden, folgende Werthe für die nachstehenden Reactionen:



Es ergibt sich somit, dass ein und derselbe Körper mit ganz erheblich grösserer Geschwindigkeit sich bildet, wenn bei seiner Entstehung Jodmethyl mitwirkt, als wenn z. B. Aethyljodid dabei angewandt wird; es liegen also diese Verhältnisse bei den Sulfinjodiden ähnlich wie sie etwa Menschutkin bei den Ammoniumjodiden gefunden hat. Irgend welche Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage nach der Verschiedenheit der Valenzen des Schwefels liessen sich, entgegen der anfänglichen Erwartung des Verf., aus den obigen Messungen nicht gewinnen.

Foerster.

Ueber ein neues, explosives Gemenge, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, I. Sem. 510—514). Gewisse leicht oxydirbare Körper verbrennen, wenn sie mit Kaliumnitrat vermischt werden, ziemlich ruhig; ersetzt man aber das Nitrat durch das Nitrit, so erfolgt die Verbrennung unter Explosion. So z. B. schmilzt ein Gemisch von Rhodankali und Salpeter und zersetzt sich dann unter

schwacher Entflammung; ein Gemenge von Kaliumnitrit und Rhodankalium aber detonirt auf das Heftigste und übt mechanische Wirkungen aus, ähnlich denen von explodirendem Nitroglycerin. Dies erklärt, warum Gemenge von Kaliumnitrat mit sehr stark reducirenden Stoffen, z. B. mit Kaliumcarbonat und Schwefel, oder mit Natriumthiosulfat, wie bekannt, sehr stark explosive Eigenschaften besitzen. Diese Gemenge schmelzen zunächst ruhig, dabei wird aber, wie sich nachweisen liess, Nitrit gebildet, und sobald dessen Menge einen gewissen Betrag erreicht hat, erfolgt heftige Explosion. Dieser Unterschied im Verhalten von Nitraten und Nitriten entspricht demjenigen der Perchlorate und Chlorate, von denen ja auch die letzteren leichter zu Explosionen Veranlassung geben. Der Grund für das verschiedene Verhalten der Nitrats und Nitrite dürfte nicht lediglich in den bei den genannten Zersetzungen auftretenden Wärmetönungen zu suchen sein, sondern vielmehr in den sehr verschiedenen Geschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Vorgänge verlaufen.

Foerster.

Ueber die Stabilität der Imide zweibasischer Säuren, von A. Miolati (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendot.* 1894, I. Sem. 515—522). In Verfolgung eines viel versprechenden Planes einer ausgedehnten Untersuchung über die Statik der Molekeln hat Verf. zunächst die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Imide gewisser zweibasischer Säuren durch Natronlauge in die betreffenden Amidosäuren verwandelt werden; es wurde bei 25° und in $\frac{1}{200}$ — normaler wässriger Lösung gearbeitet und jedesmal nach bestimmten, in Minuten gemessenen Zeitabschnitten die noch zurückgebliebene Menge freien Natrons durch Titriren mit Salzsäure unter Anwendung von Lackmus bestimmt. So wurde für das Product AC der bekannten Gleichung für die Geschwindigkeit der Vorgänge zweiter Ordnung $\frac{1}{t} \cdot \frac{X}{A-X} = AC$ gefunden

bei Succinimid	0.002382
› Brenzweinsäureimid	0.001374
› Glutarimid	0.2511.

Das Glutarimid zersetzt sich also über 100 mal so schnell als das Succinimid; ferner wurde Citrakonimid untersucht; ohne Angabe der gefundenen Zahlenwerthe wird mitgetheilt, dass es noch weniger beständig ist als das Glutarimid. Dies wird durch Betrachtung der räumlichen Anordnung der Atome in den ursprünglichen Säuren erklärt, aus welcher hervorgeht, dass in den Imiden der Maleinsäurereihe eine grössere innere Spannung besteht als in denen der gesättigten Bicarbonensäuren. Die Untersuchung soll nach dieser und anderer Richtung fortgesetzt werden.

Foerster.

Thionylbromid, haben P. J. Hartog und W. E. Sims (*Proc. chem. Soc.* 1893, 10) durch Einwirkung von Natriumbromid auf Thionylchlorid dargestellt, jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande abgetrennt.

Foerster.

Ueber die Herstellung von Platinchlorür und über die Einwirkung von Chlor auf Quecksilber, von W. A. Shenstone und C. R. Beck (*Proc. chem. Soc.* 1893, 38). Wird Platinchlorür so dargestellt, dass man Platinchlorwasserstoffsäure im trockenen Strom von Salzsäure auf etwa 360° erhitzt, so ist das daraus durch Glühen im Vacuum erhaltene Chlor viel reiner als das, welches aus andern gewonnenem Platinchlorür entsteht (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 661 und 662). Noch weiter konnten, und zwar bis auf geringe Spuren, die Verunreinigungen des Chlors entfernt werden, als Platinchlorür, welches erst auf 360° erhitzt war, nun noch bei 500° mit trockenem Salzsäuregas behandelt und alsdann durch Glühen im Vacuum in seine Elemente zerlegt wurde. Chlor, welches auf diese Weise in sehr hoher Reinheit dargestellt war, wirkte viel weniger kräftig auf Quecksilber ein, als solches, welches noch etwas grössere Mengen von Verunreinigungen enthielt.

Foerster.

Einige Beziehungen zwischen der Constitution und den physikalischen Constanten bei aromatischen Aminen, von W. R. Hodgkinson und L. Limpach (*Proc. chem. Soc.* 1893, 41). Es wurden einige Formyl- und Acetylverbindungen aromatischer Amine auf etwaige Regelmässigkeiten in ihren Schmelzpunkten untersucht, es zeigte sich wesentlich Folgendes: 1. Der Eintritt von Alkylgruppen in den Kern beeinflusst Schmelz- und Siedepunkt in regelmässiger Weise; z. B. liegen die Schmelzpunkte von Formanilid und Formylidid sowie von Acetanilid und Acetylidid um 30° auseinander. Ferner ist der Schmelzpunkt des Acetanilids = $(46 + 2 \times 34)^\circ$ und die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen von *p*-Toluidin, 1.3.4-Xylidid und Mesidin steigen regelmässig um 34°. 2. Der Ersatz der Formyl- durch die Acetylgruppe bringt in den physikalischen Eigenschaften die gleiche Aenderung hervor wie die Einführung einer Methylgruppe in den Kern in Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe; so haben 1.2.4-Formylidid und Acetanilid denselben Schmp. (114°) und 1.3.5-Acetylidid und 1.2.3.4.5-Tetramethylformanilid schmelzen bei 144°; ähnliche Paare mit gleichem Schmelzpunkt sind Formylmesidid und Acetylxylylidid (176°), Acetylmesidid und Propionylxylylidid (216°) u. s. f. 3. Tritt ein und dieselbe Alkylgruppe mehrmals in den Kern in Metastellung zur Amidogruppe, so hat das auf Schmelz- und Siedepunkt keinen Einfluss; Acetylmesidid schmilzt bei 216°, werden die beiden darin noch freien Metastellungen durch Methyl ersetzt, so schmelzen die so entstehenden Körper bei 215° bezw. 214 bis 215°.

Foerster.

Ein neues Atomdiagramm und eine neue periodische Anordnung der Elemente, von R. M. Deeley (*Proc. chem. Soc.* 1893, 70 und 247). Multiplicirt man die spezifische Wärme der Elemente mit ihrer Dichte und dividirt man andererseits die Dichte der Elemente durch die Atomgewichte und trägt die zusammengehörigen Werthe in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine neue periodische Anordnung der Elemente, welche von der Mendelejeff'schen in mancher Hinsicht abweicht. Vergl. auch dieses Heft S. 539. Foerster.

Ueber die capillare Trennung gelöster Substanzen, von L. Reed (*Proc. chem. Soc.* 1893, 123). Die Versuche des Verf. führen im Wesentlichen zu dem gleichen Ergebniss wie diejenigen von E. Fischer und E. Schmidmer (*diese Berichte* 26, Ref. 35) über die Diffusion von Salzlösungen in Filtrirpapier hinein, indem sie an mehreren Beispielen zeigen, dass, wenn ein Tropfen einer mehrere Stoffe enthaltenden wässrigen Lösung auf Filtrirpapier gebracht wird, die einzelnen gelösten Bestandtheile verschieden weit in dieses hineindringen und sich dadurch in concentrischen Kreisen um einander anordnen; allen vorauf eilt in vielen Fällen reines Wasser. Wurden z. B. Kupfersulfat, Ammoniakalaun und Eisenchlorid mit einander in Wasser gelöst, und liess man einen Tropfen dieser Mischung auf Filtrirpapier sich ausbreiten, so zeigte sich an seinem äussersten Rande reiner Alaun; dann kam eine schmale Zone, welche Kupfersulfat und Alaun aber kein Eisenchlorid enthielt und in der Mitte befanden sich alle drei Salze. Eine Zerlegung eines Doppelsalzes in seine Bestandtheile, wie sie Fischer und Schmidmer z. B. bei Eisenammoniumsulfat ausführten, gelang beim Ammoniakalaun nicht. Die Erscheinung, dass ein scharf abgegrenzter Rand reinen Wassers aussen den ausgebreiteten Tropfen umschliesst, hängt mit der Stärke der angewandten Lösung eng zusammen. Eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid giebt z. B. solchen Rand nicht; bei einer Verdünnung von 1 FeCl_3 in 200 H_2O tritt derselbe auf und nimmt bei weiterer Verdünnung an Durchmesser schnell zu; ist die Verdünnung 1 FeCl_3 in 30000 H_2O erreicht, so tritt das Eisen kaum mehr über die Stelle des Filtrirpapiers hinaus, welche ursprünglich von dem auffallenden Tropfen benetzt war, und nur das Wasser zieht sich in das Papier hinein. Ganz ähnlich verhält sich Schwefelsäure; ist 1 Raumtheil derselben in 200 Raumth. Wasser gelöst, so tritt ein Ring reinen Wassers auf; hat die Verdünnung das Verhältniss 1 : 4000 erreicht, so diffundirt die Schwefelsäure nicht mehr, sondern umgibt sich nur mit einem verhältnissmässig sehr breiten Rande reinen Wassers. Verf. führt diese Erscheinung auf die Bildung sehr wasserreicher Hydrate zurück, welche in der Lösung beständen und wegen ihrer hohen Moleculargrösse nur sehr geringe Diffusionsfähigkeit besässen. Auch bei Kupfersulfat wurde bei zunehmender Verdünnung der Lösung ein

Breiterwerden des aus reinem Wasser bestehenden Ringes beobachtet, während Kaliumbichromat stets dieselbe Breite des wässrigen Ringes gab, auch wenn die Verdünnung der Lösung sehr erhebliche Aenderungen erfuhr. Die Stelle des Filtrirpapiers in den beschriebenen Versuchen können auch andere poröse Körper, z. B. schwach zusammengedrückter Caolin, spielen, und man erhält hier ganz entsprechende Erscheinungen wie dort.

Foerster.

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Beförderung chemischer Einwirkung [Vorläufige Mittheilung], von H. B. Baker (*Proc. chem. Soc.* 1893, 129). In Verfolg früherer Versuche über den gleichen Gegenstand hat Verf. gefunden, dass, wenn man einerseits Ammoniakgas zunächst über frisch ausgeglühtem Kalk und dann über Phosphorperoxyd trocknet, von welchem es unter diesen Verhältnissen nicht aufgenommen wird, und andererseits Chlorwasserstoff erst über Schwefelsäure und dann eine Woche über Phosphorperoxyd trocknet, und dann beide Gase zusammentreten lässt, keine Spur von Salmiakbildung erfolgt. Bringt man aber eine kleine Menge feuchter Luft zu dem Gasgemenge, so erfolgt alsbald die Vereinigung. Diese That-sachen wurden schon früher von Young und Ramsay beobachtet (*Journ. chem. Soc.* 1886, 89; vergl. auch *Proc. chem. Soc.* 1893, 165). Aehnlich ist trocknes Schwefeltrioxyd ohne Wirkung auf Kalk, Baryt oder Kupferoxyd, und auch Stickoxyd und Sauerstoff vermögen bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit beim Zusammentreten nicht die bekannten braunen Dämpfe zu erzeugen.

Foerster.

Die relativen Stärken oder Äviditäten einiger Verbindungen von schwach saurer Natur, von J. Shields (*Proc. chem. Soc.* 1893, 144). Verf. hat die relative Stärke einiger schwach saurer Verbindungen aus der früher (*diese Berichte* 26, Ref. 357) von ihm ermittelten verseifenden Wirkung berechnet, welche die Alkalisalze dieser Verbindung auf Aethylacetat ausüben. Die folgende Uebersicht, in welche zum Vergleich einige die stärkeren Säuren betreffende Werthe aus den Ostwald'schen Bestimmungen aufgenommen sind, enthält die gefundenen Ergebnisse und bezieht sich auf zehntelnormale Lösungen:

Salzsäure	100	Diborsäure	0.0057
Trichloressigsäure	68	Cyanwasserstoff	0.0026
Dichloressigsäure	33	Phenol	0.00094
Monochloressigsäure	4.3	Kohlensäure	0.00091
Essigsäure	0.35.		

Vergl. auch *diese Berichte* 27, Ref. 63.

Foerster.

Die Sulfide und Polysulfide des Ammoniums, von W. P. Bloxam (*Proc. chem. Soc.* 1893, 178). Wird in die concentrirte Lösung von Ammoniak (spec. Gew. 0.880) Schwefelwasserstoff ge-

leitet, so tritt Sättigung der Lösung schon ein, wenn von der zur Bildung der Verbindung NH_4SH nöthigen Menge Schwefelwasserstoff 75 v. H. aufgenommen sind. Erst nach Verdünnung des concentrirten Ammoniaks mit 4 Raumth. Wasser steigt im Verhältniss zum gelösten Ammoniak die aufgenommene Menge Schwefelwasserstoff so weit, dass in der Lösung reines NH_4HS vorhanden ist. Steigert man aber innerhalb dieser Grenzen die Verdünnung stetig, so nehmen doch die zur Sättigung der stets durch Eiswasser gekühlten Ammoniaklösungen nöthigen Mengen Schwefelwasserstoff nicht regelmässig zu, sondern halten sich, während die Concentration innerhalb gewisser Grenzen schwankt, constant, und die Zusammensetzung der Lösungen entspricht dann bestimmten molecularen Verhältnissen. So wurde bei den angegebenen Concentrationen folgende Zusammensetzung der Lösungen gefunden:

Starke Ammoniaklösung	Wasser	Zusammensetzung der Lösung.
1 Raumth. :	0 Raumth.	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 2 NH_4HS
3 » :	1 »	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 4 NH_4HS
2 » :	1 »	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 8 NH_4HS
1 » :	1 »	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 8 NH_4HS
1 » :	2 »	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 18 NH_4HS
1 » :	3 »	. . . $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 18 NH_4HS
1 » :	4 » NH_4HS .

Verf. glaubt dies Verhalten auf das Bestehen wirklicher, den genannten Formeln entsprechender Doppelverbindungen zurückführen zu dürfen, und erblickt einen Beweis dafür in dem Umstande, dass er mehrere jener Doppelverbindungen aus Schwefelammoniumlösungen in Krystallen erhalten konnte. Wird z. B. die die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2 \text{NH}_4\text{HS}$ enthaltende Lösung abgekühlt, so erhält man Krystalle dieser Verbindung; wird concentrirtes Ammoniak erst bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann auf 0° abgekühlt und aufs Neue gesättigt, so erhält man Krystalle der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 12 \text{NH}_4\text{HS}$, und aus der auf 0° abgekühlten und dann gesättigten Lösung von H_2S in concentrirter Ammoniakflüssigkeit schiessen gut ausgebildete Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 18 \text{NH}_4\text{HS}$ an. Auf trockenem Wege entsteht NH_4HS , wie bekannt, wenn man in einem mit Eis gekühlten Gefäss NH_3 und H_2S zusammentreten lässt; dabei muss H_2S in geringem Ueberschuss sein; ist zuviel NH_3 vorhanden, so entstehen Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{SXNH}_4\text{HS}$. Bringt man bei 18° die beiden Gase genau im Verhältniss $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S} = 2 : 1$ zusammen, so erhält man glimmerartige Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nahekommt; ist aber sehr viel überschüssiges Ammoniak anwesend, so erhält man ein sehr flüchtiges Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2 \text{NH}_3$. Die

aus alkoholischen Schwefelammoniumlösungen sich ausscheidenden Krystalle enthalten Krystallalkohol und sind im Uebrigen Doppelverbindungen von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{XNH}_4\text{HS}$, wo X wieder wie bei den wässrigen Lösungen einen von der Concentration abhängigen Werth hat.

Foerster.

Stibiotantalid, ein neues Mineral, von G. A. Goyder (*Proc. chem. Soc.* 1893, 184). Aus dem alluvialen Zinnfelde von Greenhushes in Westaustralien stammt ein neues Mineral, Stibiotantalid, in welchem bei der Analyse einer Probe gefunden wurden: an Ta_2O_5 51.13, an Nb_2O_5 7.56 und an Sb_2O_3 40.23 v. H.

Foerster.

Ueber Hyponitrite, von D. H. Jackson (*Proc. chem. Soc.* 1893, 210). Die schon von Anderen gemachte Beobachtung, dass durch Erhitzen von metallischem Eisen nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde, Natriumhyponitrit entsteht, wird bestätigt. Am zweckmässigsten gewinnt man Natriumhyponitrit, wenn man schwaches Natriumamalgam bei niederer Temperatur auf eine wässrige Natriumnitratlösung einwirken lässt. Dabei bildet sich stets Hydroxylamin, unter dessen Einfluss das aus der Lösung etwa zu fällende Silberhyponitrit durch metallisches Silber verunreinigt wird. Behandelt man aber die das Natriumhyponitrit enthaltende Lösung zuvor mit Quecksilberoxyd, so wird das Hydroxylamin zerstört, und es kann reines Silberhyponitrit ausgefällt werden. In wässriger Lösung ist Natriumhyponitrit ziemlich beständig, wenn reichliche Mengen Natronhydrat gleichzeitig zugegen sind. Wird eine solche Lösung über Schwefelsäure eingedunstet, so erhält man Krystalle von Natriumhyponitrit, welche durch Waschen mit Alkohol vom anhaftenden Natriumhydroxyd zu befreien sind. Auch wenn man Silberhyponitrit durch Kochsalzlösung zersetzt, kann, wenn die entstehende Lösung stark genug ist, Natriumhyponitrit aus ihr durch Alkohol gefällt werden. Wird Silberhyponitrit mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumsulfid zersetzt und die filtrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, so erhält man Ammoniumhyponitrit in Gruppen langer Nadeln, aber hier sowohl wie bei dem entsprechenden Natriumsalz war es schwer, irgend erheblichere Mengen der krystallisirten Hyponitrite zu erhalten.

Foerster.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat, von W. H. Pendlebury und Mc. Killop (*Proc. chem. Soc.* 1893, 211). Es wurden Kaliumchloratlösungen mit Salzsäure vermischt und durch die Lösung ein Luftstrom geleitet. Die fortgeführten Mengen von Chlor und seinen Oxyden wurden bestimmt und mit den in der Lösung verbleibenden verglichen. Die erhaltenen Reihen von Zahlenwerthen sind in der Abhandlung selbst nachzusehen.

Foerster.

Die magnetische Drehung des Chlorwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von Chlornatrium und von Chlor,

von W. H. Perkin (*Proc. chem. Soc.* 1893, 244). Isoamyloxyd wird durch eingeleitetes Chlorwasserstoffgas bei Temperaturen zwischen 0° und 25° ebensowenig verändert wie Aethyl- und Amylalkohol. Diese Flüssigkeiten eignen sich also gut dazu, als Lösungsmittel von Chlorwasserstoff zu dienen, wenn man dessen magnetische Drehung bestimmen will. Für diese ergaben sich folgende Werthe:

in wässriger Lösung	. 4.300,
in alkoholischer Lösung	. 3.324,
in Lösung in Isoamyloxyd	2.245.

Die moleculare magnetische Drehung von festem Chlornatrium wurde zu 4.080, von in Wasser gelöstem Chlornatrium zu 5.068 gefunden. Freies Chlor gab, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, den Werth 2.188, also einen bedeutend höheren wie der (1.733), welcher aus der magnetischen Drehung z. B. des Propylchlorids berechnet wurde (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 384).

Foerster.

Ueber Fluorplumbate und freies Fluor, von R. Brauner (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 393—402). Zu den in jüngster Zeit hergestellten Salzen des vierwerthigen Bleies (*diese Berichte* 26, 1434 und Ref. 478, 747, 759 und 923) gesellen sich das Bleitetrafluorid und die sich davon herleitenden Fluorplumbate, von denen Verf. zunächst das Kaliumsalz näher beschreibt. Es wird dargestellt, indem entweder das früher vom Verf. beschriebene Oxyd Pb_5O_7 , $3 H_2O$ mit einer Mischung von Kaliumhydrofluorid und Fluorwasserstoffsäure behandelt und das entstehende Product aus Flusssäure umkrystallisirt wird, oder indem 1 Mol. PbO_2 mit 3 Mol. KOH im Silbertiegel zusammengesmolzen, die Schmelze mit Flusssäure aufgenommen und die filtrirte Lösung anfangs in gelinder Wärme, schliesslich im Vacuum eingedampft wird. Endlich kann auch Bleitetraacetat durch Einwirkung von 3 Mol. KHF_2 bei Gegenwart von überschüssiger Flusssäure in Kaliumfluorplumbat verwandelt werden. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $3 KFl, HFl, PbFl_4$, krystallisirt monoklin und ist mit dem entsprechenden, von Maignac beschriebenen Zinnsalz, $3 KFl, HFl, SnFl_4$ isomorph, $a : b : c = 0.6223 : 1 : 0.4818$, $\beta = 86^{\circ} 41'$. Das Salz ist an trockener Luft beständig, durch Feuchtigkeit aber wird es in Bleisuperoxyd, Kaliumhydrofluorid und freie Flusssäure zersetzt, beim Erhitzen verliert es bei etwa 230° seinen Fluorwasserstoff und bei höherer Temperatur entweichen reichliche Mengen von freiem Fluor, welches durch die von Moissan dafür angegebenen Reactionen nachgewiesen wurde. Die diesem Kalisalze entsprechende freie Fluorbleisäure entsteht, wenn Bleitetraacetat mit Flusssäure zersetzt wird; die Lösung giebt dieselben, im Einzelnen noch nicht näher beschriebenen, fluorbleisauern Salze, welche auch aus dem Kaliumsalze erhalten wurden, sie zersetzt sich aber beim Eindampfen. Durch Auflösen von Kaliumfluorbleiplumbat in concentrirter Schwefel-

säure erhält man eine gelbe Lösung, welche freies Bleitetrafluorid enthält; durch andauerndes Erhitzen derselben auf etwa 100° wurde das Bleitetrafluorid als Pulver oder in Krystallkrusten abgeschieden; es ist aber wenig beständig, wird z. B. durch Wasser leicht in Bleisuperoxyd verwandelt und konnte daher nicht in völliger Reinheit erhalten werden. Verf. weist schliesslich darauf hin, dass möglicherweise freies Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil in Atome dissociirt sei, und sich dadurch seine auffallend geringe Dampfdichte, wie sie von Moissan beobachtet wurde, erklärt. Foerster.

Die magnetische Drehung einiger halogenhaltiger Abkömmlinge von fetten Säuren, sowie der Essigsäure und der Propionsäure, des Phosgens und des Chlorkohlensäureäthers, von W. H. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1894 1, 402—432). Unter den zahlreichen vom Verf. beobachteten interessanten Thatsachen seien folgende hervorgehoben: Essigsäure und Propionsäure zeigen auch bei weit auseinander liegenden Temperaturen die gleiche magnetische Drehung, so dass die unter solchen Bedingungen nach den Versuchen von Ramsay und Shields eintretende Aenderung der Molecularassociation keinen Einfluss auf die magnetische Drehung ausübt. Im Phosgen nehmen die beiden Chloratome in verschiedenem Maasse an der Moleculardrehung theil, wie sich ergibt, wenn man den auf das Chlor im Chlorameisensäureäther entfallenden Theil von dessen Drehung vergleichsweise in Betracht zieht; der Werth des zweiten Chloratoms dürfte demjenigen gleich sein, welchen das Chlor im Acetylchlorid besitzt. Die chlorirten und bromirten Essigsäuren unterscheiden sich im Allgemeinen in ihrem magnetischen Drehungsvermögen von ihren Aethyl- bzw. Methylestern mehr als Essigsäure selbst von den entsprechenden Estern, und zwar sind die Unterschiede um so grösser, je mehr Halogenatome in die Essigsäure eingetreten sind. Auch für die α -bromirte Propionsäure und Buttersäure zeigte sich Aehnliches, während diese unter einander sowohl als ihre Aethyl-ester sich in ihrem Drehungsvermögen um den Werth unterscheiden, welcher gewöhnlich einem Zuwachs von CH_2 entspricht. Aus diesen Versuchen zeigt sich wieder das hervorragend constitutive Gepräge, welches der Eigenschaft des magnetischen Drehungsvermögens der Verbindungen zu eigen ist. Vergleicht man nur die Werthe, welche für die Drehung des Chlors und Broms in den verschiedenen chlorirten Säuren und Aethern vom Verf. beobachtet wurden, so finden sich schon sehr beträchtliche Unterschiede; das kürzlich von Humburg (*diese Berichte* 27, Ref. 384) erhaltene gegentheilige Ergebniss, dass der Drehungswerth des Chlors und Broms derselbe bleibe, wenn diese in verschiedene Alkohole oder Säuren substituierend eintreten, dürfte irrtümlich und durch die ungenügende Schärfe der Angaben des angewandten Apparates verursacht sein. Foerster.

Ueber die Oxydation der Alkalimetalle, von W. Holt und W. E. Sims (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 432—444). Verff. haben es unternommen, die zahlreichen, einander häufig widersprechenden Angaben über die Oxyde der Alkalimetalle durch eine sorgfältige Experimentaluntersuchung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und stellen selbst die gewonnenen Ergebnisse etwa folgendermaassen zusammen: 1) Kalium und Natrium (und wahrscheinlich auch Lithium) werden durch trocknen Sauerstoff nicht angegriffen und können darin destillirt werden, ohne Oxydation zu erleiden. 2) Bei der Oxydation mit Sauerstoff bilden Lithium und Natrium die Monoxyde Li_2O bzw. Na_2O , während das entsprechende Kaliummonoxyd K_2O nicht erhalten werden konnte. 3) Die schliesslichen Producte der Oxydation sind: beim Lithium das Monoxyd und geringe Spuren eines Peroxydes, beim Natrium das Dioxyd Na_2O_2 und beim Kalium das Tetroxyd K_2O_4 . Diese müssen als die am besten gekennzeichneten und beständigsten Oxyde dieser Metalle angesehen werden. 4) Das Kaliummonoxyd bildet sich nicht, wie frühere Forscher angegeben haben, bei der Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Kalium, und es bestehen keine Anzeichen dafür, dass dieses oder ein noch niederes Kaliumoxyd überhaupt besteht. 5) Beachtet man, dass ein Oxyd nur dann als bestehend anerkannt werden kann, wenn es von bestimmter Zusammensetzung und unter genau bestimmbarren Bedingungen zu erhalten ist, so sind als die einzigen sicher bekannten Oxyde der Alkalimetalle Li, Na und K die folgenden zu bezeichnen: Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_4 , Na_2O , K_2O_2 und K_2O_3 , von denen die drei letzten weniger beständig sind als die ersten drei. 6) Werden Kalium oder Natrium in Stickoxyd oder den rothen Stickstoffoxyden erhitzt, so bilden sich je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Alkalinitrit und -nitrat.

Foerster.

Verflüchtigung von Salzen beim Verdampfen (vorl. Mitthlg.), von G. H. Bailey (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 445—450). Mehrere Reihen sorgfältiger Versuche zeigten übereinstimmend, dass beim Eindampfen der wässrigen Lösungen der Alkalichloride stets kleine Mengen dieser Salze sich verflüchtigen, auch wenn die Lösungen nicht ins Kochen gerathen. Hinsichtlich der Menge der mit dem Dampf entweichenden Chloride konnte bisher nur soviel festgestellt werden, dass die absolute Menge sich verflüchtigenden Lithiumchlorids kleiner ist als die des Cäsiumchlorids, eine offenbar mit dem verschiedenen Moleculargewicht dieser Salze zusammenhängende Thatsache, und dass ferner beim Verdampfen stärkerer Lösungen mehr Salz entweicht als bei grösserer Verdünnung der Lösungen. Immerhin entstehen auf diese Weise Verluste an Salzen, welche z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen erheblich ins Gewicht fallen können; die geplante umfangreichere Untersuchung über die Verflüchtigung der

Salze beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösungen ist daher von grosser Wichtigkeit.

Feerster.

Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium, von A. W. Titherley (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 504—522). Werden Natrium, Kalium oder Lithium in einem silbernen oder auch einem polirten eisernen Gefäss mit vollständig getrocknetem und luftfreiem Ammoniakgas behandelt, und zwar die beiden ersten Metalle bei 300—400°, das Lithium bei 400°, so gehen sie leicht und glatt in die betreffenden Amide M^1NH_2 über, welche wohl gekennzeichnete, rein weisse Verbindungen sind. Das Natriumamid bildet meistens eine wachsartige Masse, kann aber auch in durchsichtigen Nadeln krystallisirt erhalten werden, wenn man es bei etwa 400° sublimirt, alsdann schmilzt und erkalten lässt; es schmilzt bei 149—155°; bei dunkler Rothglut destillirt es zum Theil unzersetzt über, während der andere Theil in Natrium, Stickstoff und Wasserstoff zerfällt. Leitet man über Natriumamid bei dunkler Rothgluth Ammoniak, so wird dieses vollkommen in seine Elemente zerlegt, indem sich stets Natriumamid neu bildet und wieder zersetzt. Kaliumamid ist dem vorigen sehr ähnlich; es kann auch gut krystallisirt erhalten werden, schmilzt bei 270—272° und destillirt zwischen 400 und 500° vollständig und ohne Zersetzung im Wasserstoffstrome über. Bei höherer Temperatur tritt theilweiser Zerfall des Amids in Kalium, Stickstoff und Wasserstoff ein; Ammoniak entsteht hier ebensowenig wie aus Natriumamid. Aus beiden Amiden bilden sich also die in den meisten Lehrbüchern aufgeführten Nitride des Natriums oder Kaliums beim Erhitzen nicht, welche nach der Gleichung $3M^1NH_2 = M_3N + 2NH_3$ entstehen sollen; auch beim Erhitzen der Amide mit den Oxyden der betreffenden Alkalimetalle bilden sich nur deren Hydroxyde. Die genannten Nitride dürften aller Wahrscheinlichkeit nach überhaupt nicht existiren; die Beobachtungen von Gay Lussac und Thénard und von Davy, aus denen die Angaben über die Alkalinitride hergeleitet sind, finden hauptsächlich dadurch ihre Deutung, dass diese Forscher die Amide in gläsernen oder porzellanenen Gefässen erhitzen. Dabei entweicht nämlich stets Ammoniak, indem die Amide sich schon bei etwa 350° mit Oxyden, wie Kieselsäure, Borsäure oder Thonerde unter Bildung von Alkalisilicaten, -boraten oder -aluminaten umsetzen; nebenher entstehen bei diesen Vorgängen auch Siliciumnitrid oder Bornitrid. Auch Imidverbindungen der Alkalimetalle M^1_2NH konnten nicht erhalten werden; allerdings lösen sich Kalium und Natrium in ihren geschmolzenen Amiden mit schön blauer Farbe auf; dabei aber entweicht weder Wasserstoff in erheblicherer Menge, noch auch wird von dem Metalle so viel gelöst, wie zur Bildung einer Imidverbindung nöthig wäre; die Natur der blauen Verbindungen, welche übrigens im Vacuum unzersetzt destillirt werden können und beim Abkühlen zu grauen Massen erstarren,

bleibt noch aufzuklären. Lithiumamid erstarrt aus dem Schmelzfluss zu langen Nadeln; es schmilzt zwischen 380 und 400° und unterscheidet sich von den Amiden des Kaliums und Natriums dadurch, dass es von Wasser, Salzsäure und Alkohol nur langsam angegriffen wird, während die letzteren durch diese Agentien sehr heftig zersetzt werden. Versuche, welche unter den verschiedensten Bedingungen angestellt wurden, um die Alkalamide mit Hilfe von Halogenalkylen in organische Basen zu verwandeln, lieferten stets nur sehr kleine Mengen der gesuchten Körper.

Foerster.

Oximidosulfonate oder Sulfazotate, von E. Divers und T. Haga (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 523—572). Von der durch Einwirkung von schwefligsaurem auf salpétrigsaures Alkali entstehenden Salzen der vom Hydroxylamin sich ableitenden Oximidisulfosäure wurden bisher von Fremy die Kalisalze $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, $\text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und von Raschig das Salz $\text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ dargestellt. Verff. haben zunächst die bisherigen zum Theil wenig befriedigende Ausbeuten gebenden Verfahren zur Darstellung dieser Kaliumsalze verbessert. Fremy's »neutrales Salz« $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ kann gewonnen werden, wenn etwas mehr als 3 Mol. Kaliummetasulfit auf 2 Mol. Kaliumnitrit bei 0° einwirken und die Mischung einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten wird; man giesst die Mutterlauge von den noch etwas nitrilosulfonsaures Kalium enthaltenden Krystallen ab, welche man durch Waschen und Umkrystallisiren reinigt, und erhält etwa 60 v. H. der berechneten Menge des Dikaliumsalzes. Erheblich günstigere Ausbeuten werden erzielt, wenn man je ein Molekül Kaliumnitrit und Kaliumhydrocarbonat bzw. Kaliumhydrat mit der 8fachen Menge des reinen Kaliumnitrits an Wasser übergiesst und die Lösung unter beständigem Umschwenken bei — 2° einem kräftigen Strom von schwefliger Säure aussetzt. Das Dikaliumsalz, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, fällt dabei aus und wird durch Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem, heissem Wasser gereinigt; die Ausbeute erreicht dabei 97 v. H. der berechneten Menge. Aus ihm wird das alkalische Salz $\text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ nach dem von Raschig angegebenen Verfahren dargestellt; wie Fremy gefunden, geht das feste Dikaliumsalz durch Behandeln mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in das »basische Salz« $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über; dabei braucht weder erhitzt, noch concentrirte Kalilauge angewandt zu werden. — Aehnlich diesen Salzen lassen sich nun auch die betreffenden Natriumsalze erhalten; bei Anwendung des Metasulfits gewinnt man das Dinatriumsalz nur in Lösung, da es von den gleichzeitig entstehenden anderen Verbindungen nicht getrennt werden kann. Zu seiner Reindarstellung verfährt man zweckmässig so, dass z. B. 50 g 96proc. Natriumnitrits mit 110 g krystallisirter Soda gemischt und mit 150 ccm Wasser in einer 500 ccm fassenden Flasche

übergossen werden (man kann auch 30.8 g Natriumhydroxyd und 200 g Wasser anwenden), und alsdann durch die bei 0° gehaltene Lösung ein starker Strom schwefliger Säure geleitet wird, bis sie sauer reagirt. Das nebenher entstandene Nitrilosulfonat wird durch die vorhandene Säure schnell verseift, während das Oximidosulfonat bei guter Kühlung etwa 15 Minuten sich hält; man verjagt währenddessen durch einen Luftstrom die überschüssige schweflige Säure; dann macht man mit concentrirter Sodalösung alkalisch und verdunstet die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure; an geeigneten Zeitpunkten lässt man durch Abkühlen der Lösung das in ihr vorhandene Natriumsulfat auskrystallisiren und erhält dann bei weiterem Eindunsten des Filtrats über Schwefelsäure das reine Salz $\text{HON} \cdot (\text{SO}_3\text{Na})_2$ in kleinen, glänzenden Prismen, deren Menge 70 v. H. der berechneten Ausbeute beträgt. Löst man es in Wasser und fügt Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so wird das alkalische Salz $\text{NaON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden, welches lange, rhombische Prismen bildet. Ein dem Salz $\text{HNO} \cdot (\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ entsprechend zusammengesetztes Natronsalz wurde nicht erhalten, sondern wenn die Lösung des Dinatriumsalzes mit etwas weniger Natron, als zur Bildung von $\text{Na}_3\text{NS}_2\text{O}_7$ gerade nöthig ist, eingedunstet wird, scheiden sich stets prismatische Kryställchen des Salzes $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{NaON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab, welches gleich den übrigen Natronsalzen in Wasser sehr leicht löslich ist und unzersetzt daraus umkrystallisirt werden kann. Es entsteht gleich dem ähnlichen Kaliumsalz auch, wenn man seine beiden Bestandtheile zusammenkrystallisiren lässt. Da alle diese Salze also so leicht in einander übergeführt werden können, so leiten sie sich von derselben Oximidosulfosäure $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3 \cdot \text{OH})_2$ ab. Ausser den schon genannten Uebergängen der neutral reagirenden Dialkalisalze in die alkalischen Trialkalisalze, welche letzteren also, ähnlich wie bei der Phosphorsäure, die normalen Salze zu nennen wären, können auch die zwischen beiden liegenden Doppelsalze beim Behandeln mit Lösungen von Blei oder Baryum in die in der Lösung bleibenden neutralen Salze und die mit diesen Metallen schwer lösliche Salze gebenden normalen Salze wieder zerlegt werden. Ebenso führen schwache oder auch verdünnte starke, in kleiner Menge angewandte Säuren die alkalisch reagirenden Salze in die neutralen über. Wenn bei früheren Untersuchungen dieser Salze angenommen wurde, dass sie sich von verschiedenen Säuren ableiten, so lag dies, wie eingehend dargethan wird, wesentlich an nicht genauen Beobachtungen. Unter dem Einfluss von Säuren addiren die Oximidosulfonate die Elemente des Wassers und zersetzen sich, wie es schon bekannt ist. Aehnliches findet auch langsam unter dem Einfluss der Feuchtigkeit statt, und die Oximidosulfonate sind daher nur in ganz trockenem Zustande beständig; diejenigen von ihnen, welche

ganz wasserfrei krystallisiren, halten sich in der That auch lange Zeit. Werden die Oximidosulfonate mit starker Alkalilauge erwärmt, so findet eine Zersetzung in Kaliumnitrit und -sulfit statt. Dieser Vorgang tritt auch ein, wenn die alkalisch reagirenden Salze einer geringen Menge von Feuchtigkeit ausgesetzt sind; er verläuft nach der Gleichung: $2\text{Na}_3\text{NS}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{HS}_2\text{O}_7$. Das dabei entstehende Bisulfid wirkt nun wie eine Säure verseifend ein und beschleunigt den Zerfall des Salzes. Beim Erhitzen zersetzen sich bei etwa 180° die normalen Salze plötzlich im Sinne der Gleichung: $2\text{Na}_3\text{NS}_2\text{O}_7 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$. Das Dinatriumsalz zerfällt bei etwa 170° auch sehr schnell, und es entstehen ausser Stickstoff und schwefliger Säure saure Sulfate von Natrium und Ammonium; in keinem Falle aber wurde entgegen den Angaben von Claus, Fremy und Raschig bei Anwendung von Salzen, welche sich noch nicht selbst zu zersetzen angefangen hatten, das Auftreten rother Dämpfe bemerkt. Ausser den schon genannten Alkalisalzen der Oximidosulfosäure wurden noch eine grössere Anzahl anderer, zum Theil sehr complexer Salze krystallisirt dargestellt, welche zumeist Kalium und Natrium gleichzeitig enthalten. Dazu kommen noch die schwer löslichen Strontium-, Baryum- und Bleioximidosulfonate, von welchen wieder mannigfach zusammengesetzte Doppelsalze mit den Alkalisalzen beobachtet wurden. Durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat wurde aus dem Blei- bzw. Baryumoximidosulfonat ein sehr leicht lösliches, krystallisirtes Ammoniumsalz gewonnen. Manche Oximidosulfonate von Schwermetallen, wie z. B. von Kupfer, bestehen nur in der Lösung, und bei anderen Metallen bilden sie sich garnicht, sondern deren Lösungen verwandeln die normalen Alkalioximidosulfonate in die neutralen Salze, und es werden die Hydroxyde dieser Metalle abgeschieden; dies Verhalten zeigen z. B. die Lösungen von Zink und Magnesium. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 445—465). Verf. glaubt, durch die vorliegenden Auseinandersetzungen, welche sachlich nichts Neues enthalten, darthun zu können, dass die Hantzsch-V. Meyer'sche Theorie der Stereochemie des Stickstoffs Schiffbruch erlitten habe. Auch für den der Sache ferner Stehenden dürften jedoch