

Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 29. October 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Structur und Chemie der Cyangas-Flamme, von A. Smithells und F. Dent (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 603—610). Die Untersuchung der gewöhnlichen und der in zwei Brennkegel zerlegten Cyangasflamme (*diese Berichte* 25, Ref. 105 u. 562) ergab, dass das Cyan in zwei Stadien verbrennt, zunächst in dem inneren pürsichblüthfarbigen Kegel unter Bildung von Kohlenoxyd gemäss der Gleichung $(\text{CN})_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2$, dann weiter in dem äusseren blauen, grünlich gesäumten Kegel unter Uebergang des Kohlenoxyds in Kohlensäure. Die Verbrennung des Kohlenoxyds der Cyangasflamme zu Kohlensäure erfolgt auch in einer absolut trocknen Atmosphäre infolge der ausserordentlich hohen Temperatur, welche das Kohlenoxyd hier besitzt, während bekanntlich nach der Beobachtung von Dixon die Flamme von trockenem Kohlenoxyd in trockner Luft erlischt. Oxyde des Stickstoffs entstehen bei der Verbrennung des Cyans in nur ganz geringer Menge und von ihnen dürfte der grünliche Saum der Flamme herrühren.

Schotten.

Ueber den Einfluss der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen, von B. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 611—624). Verf. giebt eine Uebersicht der einschlägigen Literatur und kommt mit theilweiser Wiederholung schon von anderen Autoren angestellter Versuche zu nachstehenden Resultaten: Im absolut trocknen Zustand verbindet sich Schwefeltrioxyd nicht mit Kalk oder mit Kupferoxyd. Wasserstoff und Chlor verbinden sich auch bei zweitägiger Einwirkung des Sonnenlichtes nur unvollkommen; reine salpetrige Säure und Sauerstoff wirken nicht auf einander ein; ebenso wenig verbindet sich trockner Chlorwasserstoff mit trockenem Ammoniak. Trocknes Ammoniumchlorid lässt sich über Kalk sublimiren, ohne dass sich Ammoniak bildet. Trocknes Ammoniumchlorid dissociirt sich nicht, wenn es bis auf 350° erhitzt wird. Bleinitrat zersetzt sich in der

Wärme, und da die entweichenden rothen Dämpfe bei weiterem Erhitzen dunkel werden, so scheint sich das Stickstofftetroxyd auch im trockenen Zustand zu dissociiren. Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff verbinden sich beim Erhitzen auf etwa 260°; diese Umsetzung scheint aber durch den vorausgehenden Zerfall des Schwefelkohlenstoffs eingeleitet zu werden. Kaliumchlorat und Silberoxyd geben auch im absolut trockenen Zustand ihren Sauerstoff ab, und zwar als gewöhnlichen Sauerstoff. Durch elektrische Entladung entsteht auch aus absolut trockenem Sauerstoff Ozon. Bringt man ein trocknes Gemisch von Chlorwasserstoff und Ammoniak in einer in der Mitte mit Glashahn versehenen, einen halben Meter langen Glasröhre zwischen die Pole einer kleinen Wimshurst-Maschine, so kann man beobachten, dass sich am negativen Pol Ammoniak, am positiven Pol Chlorwasserstoff ansammelt. In ähnlicher Weise zerlegen sich Gemische von Sauerstoff und Stickstoff (Luft) und Sauerstoff und Wasserstoff. Eine befriedigende Erklärung des Einflusses der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen kann Verf. noch nicht geben; er glaubt aber, wie Armstrong, dass sie in den elektrischen Eigenschaften der Moleküle zu suchen ist, und hält es nicht für zufällig, dass elektrische Entladung in derselben Weise durch die Gegenwart von Feuchtigkeit beeinflusst wird, wie chemische Verbindung. (Vergl. auch diesen Band S. 560.)

Schotten.

Bemerkungen über die Cupellation von Wismuth-Silber-Legirungen, von E. Smith (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 624—628) Bei der Cupellation von Silber mit Wismuth ist der Verlust an Silber grösser, als bei der Cupellation von Silber mit demselben Vielfachen von Blei. In beiden Fällen wächst der Verlust mit der Menge der verarbeiteten Metalle ungefähr in demselben Verhältniss, solange als das Verhältniss der Menge von Wismuth oder Blei zu derjenigen des Silbers unter 10 : 1 ist. Lässt man aber das Verhältniss bis zu 35 : 1 steigen, so beobachtet man, dass beim Cupelliren mit Wismuth die Grösse des Silberverlustes rascher zunimmt und somit einen viel höheren Grad erreicht, als beim Cupelliren mit Blei. Der Verlust rührt anscheinend nur von einer Aufsaugung durch die Capelle her.

Schotten.

Die Mineralwässer von Cheltenham, von T. E. Thorpe (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 772—782). Die Analyse hat ergeben, dass die Wässer ihre Zusammensetzung im Lauf des letzten halben Jahrhunderts nicht wesentlich geändert haben; die frühere Untersuchung wurde 1847 von Abel und Rowney ausgeführt. Schotten.

Die Wirkung der Hitze auf Jodate und Bromate. I. Kaliumjodat und -bromat, von E. Cook (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 802 bis 814). Verf. hat sich zunächst mit der Reindarstellung von Kaliumjodat und -bromat und von Jodkalium beschäftigt und kommt bezüglich des letzteren zu einem Ergebniss, welches in der Hauptsache

mit dem von Robineau und Rollin (*Journ. Pharm.* 26, 485) erzielten übereinstimmt, es in mancher Beziehung aber ergänzt; denn während Lösungen von auf die gewöhnliche Weise gereinigtem Jodkalium allerdings unter dem Einfluss von Luft und Licht und von schwachen Säuren Jod abscheiden, findet eine Jodabscheidung nicht statt, wenn das Jodkalium aus absolutem Alkohol umkrystallisiert ist. In Uebereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren steht die Beobachtung, dass beim Erhitzen des Kaliumjodats bis zur theilweisen sowohl, als bis zur vollständigen Zersetzung Kaliumperjodat, KJO_4 , nicht gebildet wird. Ebenso wenig entsteht beim Erhitzen von Kaliumbromat ein Perbromat. Uebrigens gab das Jodat ausser Sauerstoff 0.3 pCt. Jod, das Bromat 0.08 pCt. Brom und Kaliumchlorat 0.03 pCt. Chlor ab.

Schotten.

Ueber die Löslichkeit des wasserfreien Gypses, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 170—179). Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Calciumsulfat, das bei einer bestimmten Temperatur entwässert worden war, in Pulverform in einem Kolben mit 100 ccm Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ eine bestimmte Zeit hindurch geschüttelt, die Lösung dann in eine Platinschale filtrirt und eingedampft wurde. Zuletzt wurde der aus dem Dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bestehende Rückstand gewogen. Es ergab sich, dass die Löslichkeit des wasserfreien Gypses oder richtiger der in einem bestimmten Zeitintervall in Lösung gegangenen Menge Salzes sich von den folgenden Bedingungen in Abhängigkeit befindet: 1) Von der Entwässerungs-Temperatur des Gypses und der Dauer des Brennens bei gleich bleibender Temperatur; 2) der Menge des zum Lösen genommenen Salzes und 3) der Dauer des Schüttelns beim Lösen. Die Löslichkeit von Gyps, der bei Temperaturen zwischen 96° und 200° getrocknet worden war, ist fast ein und dieselbe; war aber die Temperatur bis über 200° gestiegen, so löste sich um so weniger Gyps, je höher die Entwässerungs-Temperatur gewesen war. Die folgende Reihe aus der im Original gegebenen Tabelle kann hierzu als Beispiel dienen:

Temperatur der Entwässerung	96°	130°	160°	200°	255°	300°
Menge des angewandten Salzes	1.025	1.073	1.059	1.194	1.089	1.040
Menge des in Lösung gegangenen Salzes	0.830	0.842	0.842	0.620	0.620	0.351

Die Dauer des Brennens bei gleich bleibender Temperatur beeinflusst die Löslichkeit des Gypses in derselben Richtung, wie die Temperatur-Erhöhung, jedoch in viel geringerem Grade. Nach 8 Minuten

langem Schütteln der in Grammen angeführten Mengen wasserfreien Calciumsulfats hatten sich in 100 Theilen Wasser die folgenden Mengen desselben gelöst:

Angewandt: 0.2515; 0.367; 0.4825; 0.578; 0.875; 1.089; 1.152; 1.500; 1.523; 1.585; 1.730; 2.012; 2.370; 2.378; 2.476; 2.699; 3.546; 4.112; 4.739.

Gelöst: 0.2274; 0.273; 0.313; 0.361; 0.518; 0.626; 0.655; 0.814; 0.826; 0.851; 0.865; 0.921; 0.937; 0.938; 0.951; 0.964; 0.990; 1.001; 1.008.

Die Abhängigkeit von der Dauer des Zusammenschüttelns des Salzes mit Wasser offenbart sich im Allgemeinen in der Weise, dass von einem bestimmten Zeitintervall an die Löslichkeit abnimmt, aber in verschiedenem Grade, je nach der Concentration der entstehenden Lösung. Es gaben z. B. 1.081 g bei 160° entwässerten Gypses in den ersten 25 Minuten eine 0.832 g in 100 g Wasser enthaltende Lösung, in den folgenden 5 Minuten aber nur mit 0.825 g. Bedingt wird dies durch die Unbeständigkeit der concentrirten Gypslösungen, die beim Stehen an der Luft Krystalle wasserhaltigen Gypses ausscheiden. Nach Verf. lassen sich alle in Bezug auf die Löslichkeit des entwässerten Gypses angeführten Eigenthümlichkeiten durch die Annahme erklären, dass das wasserfreie Calciumsulfat wenigstens in zwei verschiedenen Modificationen auftritt, von denen die eine, die er α -Calciumsulfat nennt, leicht Wasser addirt, indem sie in das Dihydrat übergeht, und die Fähigkeit besitzt, mit Wasser zu erhärten, während die andere, die β -Modification, sich nur schwer mit Wasser verbindet und beim Vermischen damit nicht erhärtet. Erstere entsteht beim Brennen von Gyps zwischen 120 und 200°, letztere, d. h. das β -Calciumsulfat entspricht dem todt gebrannten Gyps und dem Anhydride. Verf. hat festgestellt, dass beim vollständigen Entwässern von Gyps bei allen Temperaturen von 95° an bis zu 350° beide Modificationen des Calciumsulfats entstehen. Je niedriger die Temperatur der Entwässerung und je kürzer die Dauer des Erhitzens ist, um so weniger bildet sich von der β -Modification und umgekehrt, d. h. die Menge der letzteren nimmt zu, wenn stärker und länger erhitzt wird.

Jawein.

Ueber die Ursache und die Bedingungen des Erhärtens von Gyps, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 220—229). Die vom Verf. entwickelte Theorie zur Erklärung des Erhärtens von entwässertem Gyps fusst auf den folgenden von ihm aufgefundenen Daten. Beim Brennen von Gyps bei Temperaturen von 96° bis zu 350—400° geht nicht nur eine Entwässerung, sondern auch eine Umwandlung des Calciumsulfats in zwei verschiedene Modificationen vor sich. Der gebrannte Gyps stellt also ein Gemisch von α - und β -Calciumsulfat dar, deren Mengenverhältniss

durch die Temperatur und Dauer des Brennens bedingt ist (s. das vorhergehende Referat). Die α -Modification verbindet sich leicht mit Wasser, indem sie zunächst in das Halbhydrat und dann in das Dihydrat des Calciumsulfats übergeht; die β -Modification dagegen tritt nur schwierig und langsam mit Wasser in Verbindung. Die Löslichkeit des Halbhydrats des Calciumsulfats ist bedeutend grösser als die des Dihydrats (*diese Berichte* 27, Ref. 571). Beim Entwässern des Gypses unterliegt auch sein spezifisches Gewicht einer Aenderung; im Allgemeinen nimmt dasselbe mit der Steigerung der Temperatur des Brennens und dem Anwachsen der Menge der β -Modification zu. Auch beim Uebergange des wasserfreien Gypses in das Halbhydrat und dieses letzteren in das Dihydrat findet eine Aenderung im spezifischen Gewichte statt.

Temperatur der Entwässerung	Dauer des Erhitzens	Wasserfreier Gyps:	
		Specificsches Gewicht bei 18—20°	Specificsches Volum
96°	über 100 Stunden	2.568	52.91
130°	etwa 30 >	2.524	53.96
160°	unter 10 >	2.480	54.4
300°	24 $\frac{1}{2}$ >	2.928	46.4
350°	26 $\frac{1}{2}$ >	2.987	45.5.

Das spezifische Gewicht und spezifische Volum des Halbhydrates und Dihydrats des Calciumsulfats beträgt im Mittel 2.700 und 53.7 resp. 2.241 und 74.13. — Das Erhärten des gebrannten Gypses beim Vermischen mit Wasser erfolgt nun in der Weise, dass die α -Modification des Calciumsulfats zunächst in das Halbhydrat übergeht, das sich theilweise löst und bald eine gesättigte Lösung bildet, wobei eine geringe Wärmemenge frei wird. Sodann entsteht unter fortschreitender Addition von Wasser durch das Halbhydrat und weiterer Entwicklung von Wärme allmählich das Dihydrat des Calciumsulfats, das sich infolge seiner geringen Löslichkeit sofort in feinen, sich verfilzenden Krystallen ausscheidet. An Stelle der letzteren geht dann eine neue Menge des Halbhydrats in Lösung, das noch nicht dazu gekommen war, mehr Wasser zu addiren und das sich auf Kosten der β -Modification des Calciumsulfats immer von neuem bildet; hierbei scheiden sich wiederum Dihydrat-Krystalle aus u. s. w., so lange noch Wasser und weitere Mengen der β -Modification vorhanden sind. Die sich ausscheidenden Gypsdihydrat-Krystalle füllen die Zwischenräume aus und umhüllen die Theilchen des Halbhydrats und der β -Modification, welche letzteren selbst allmählich in das Dihydrat übergehen, wobei das spezifische Gewicht eine Verringerung, das Volum dagegen eine Zunahme erleidet, sodass die Zwischenräume noch vollständiger ausgefüllt werden und die entstandenen Krystalle

einem gegenseitigen Drucke unterliegen. Die Folge ist, dass die auf diese Weise erhärtende Masse noch immer mehr erhärtet. Am besten erhärtet Gyps bei dem richtigen Mengenverhältniss der ihn bildenden α - und β -Modificationen, was der Fall ist, wenn das Brennen bei Temperaturen zwischen 100° und 200 — 250° geschah, wie dies allgemein bekannt ist. Todt gebrannter Gyps besteht nur aus β -Calciumsulfat. Durch Annahme der vom Verf. aufgestellten Theorie lassen sich viele der einander widersprechenden Angaben verschiedener Forscher über das Erhärten von Gyps in befriedigender Weise erklären.

Jawein.

Darstellung der Trihydrate des Brom- und Chlorlithiums, von A. Bogorodsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 209 bis 216). Nach der Theorie der chemischen Formen von Flawitsky war die Existenz der Trihydrate $\text{LiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ vorauszu-
sehen. Die Darstellung des ersteren gelingt durch Abkühlen einer Lösung, die auf ein Molekül Bromlithium 4 Moleküle Wasser enthält, unter -40° . Bei einer Lufttemperatur von -28° wurde zunächst eine Lösung von $\text{LiBr} + 3.9$ aq, in einem Probirröhrchen, in eine Kältemischung von Schnee und dem Hydrate $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, deren Temperatur -62° zeigte, gebracht. Bei -55° erstarrte die Lösung zu einer harten Masse, von der nun Theilchen in Bromlithium-Lösungen gethan wurden, die auf ein Molekül des Salzes 3.6; 3.7 und 3.8 aq enthielten. Diese erstarrten nun in wenigen Secunden zu beinahe ganz compacten Massen von äusserst feinen, nadelförmigen Krystallen, die bei -25° zwischen Fliesspapier abgepresst wurden. Das auf diese Weise erhaltene, sehr hygroskopische Trihydrat $\text{LiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ zersetzte sich schon bei etwa $+4^{\circ}$ in das nächst niedere Hydrat und eine Lösung. — Zur Darstellung des Trihydrates $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Lösung von $\text{LiCl} + 3.4$ aq, die durch Schnee und Schwefelsäure-Dihydrat auf -40° abgekühlt worden war, zunächst durch Eintragen von festem $\text{LiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ zum Erstarren gebracht, worauf dann die erhaltene Masse zum Eintragen in eine auf -25° abgekühlte Lösung von $\text{LiCl} + 3.3$ aq diente. Letztere erstarrte hierbei zu einem Brei von kurzen, durchsichtigen Nadeln, deren Trocknen durch Abpressen mit Fliesspapier jedoch, infolge ihrer grossen Hygroskopicität, nicht gelingen wollte. Schon bei -15° zersetzten sie sich; bei Zimmertemperatur zerflossen sie selbst bei Abschluss der Luft. Die Analyse der sich ergebenden Flüssigkeit, deren Zusammensetzung mit der der Krystalle augenscheinlich identisch sein musste, da die Luftfeuchtigkeit abgehalten worden war, entsprach der Formel $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Zusammenstellung der Zersetzungs-Temperaturen der vom Verf. untersuchten Hydrate des Chlor-, Brom- und Jodlithiums:

	3 H ₂ O	2 H ₂ O	H ₂ O
LiCl	— 15°	12.5°	98°
LiBr	4°	44°	159°
LiJ	72°	800°	300° (ungefähr)

Das Hydrat LiBr + H₂O zerfällt bei 159°, nicht bei 115°, wie früher (*diese Berichte* 27, Ref. 762) angegeben ist. Erhitzt man eine Lösung von Bromlithium so lange, bis die Siedetemperatur auf 200° steigt und lässt dann langsam erkalten, so scheidet sich bei 190° ein feinkörniges Pulver aus, jedoch ohne das Sinken der Temperatur zu unterbrechen. Sobald aber letztere 159° erreicht, erscheinen sofort die charakteristischen Krystalle des Monohydrats LiBr + H₂O und das Thermometer zeigt constant diese Temperatur bis zum fast vollständigen Erstarren der Flüssigkeit.

Jawein.

Ueber das Pentahydrat des Lithium-Bleijodids, von A. Bogorodsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 216—221). In einer heissen, concentrirten Lösung von Jodlithium wurde, unter beständigem Umrühren und in kleinen Portionen so lange Bleijodid gelöst, bis an der Oberfläche goldgelbe Schüppchen zu erscheinen begannen; dann wurde tropfenweise Wasser, das einen sich immer wieder lösenden Niederschlag bewirkte, bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung zugesetzt. Darauf folgendes Erhitzen gab eine klare Lösung, aus der sich bei langsamem Abkühlen gelbe, an den Enden zugespitzte Nadeln ausschieden. Dieselben wurden zwischen Fliesspapier abgepresst, aber bei einer 72° übersteigenden Temperatur, damit etwa auftretende Krystalle des Hydrats LiJ + 3H₂O flüssig blieben (vergl. das vorhergehende Ref.). Die erhaltenen, leicht zu einem feinen Pulver zerfallenden, citronengelben Krystalle wurden durch Wasser in Jodlithium und Bleijodid zersetzt. Die ausgeführten Jod- und Bleibestimmungen führten zur Formel LiJ · PbJ₂ + 5H₂O. Das Hydratwasser verliert sich sowohl beim Stehen über Schwefelsäure, als auch beim Erwärmen des Doppelsalzes. Sehr leicht entweicht ein Molekül Wasser bei 100°, wobei die gelbe Farbe des Salzes in Roth übergeht, was wahrscheinlich dem noch 4 Moleküle Wasser enthaltenden Doppelsalze entspricht. Bei 190° entweicht alles Wasser und man erhält das gelblich-graue wasserfreie Doppelsalz, das jedoch in feuchter Luft leicht Wasser absorbirt und zunächst in das orange-farbige Tetrahydrat und dann in das gelbe Pentahydrat übergeht.

Jawein.

Ueber die Dekahydrate des Brom- und Jodmagnesiums, von J. Panfilow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 234—239). Als Ausgangsmaterial diente das Hexahydrat, MgBr₂ · 6H₂O, das durch Eindampfen von mit Magnesiumoxyd gesättigter Brom-

wasserstoff-Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure in ziemlich grossen, hexagonalen Prismen vom Schmelzpunkt 152° erhalten worden war. Lösungen dieser Krystalle mit einem Gehalt von 45 und 47.8 pCt. wasserfreien Salzes wurden durch Kältemischungen langsam abgekühlt. Bei -18.5° und einem anderen Falle bei -16° begannen sich bizarre Aggregate weisser, feiner Schüppchen auszuscheiden, die bald die ganze Lösung füllten und dann zwischen Fließpapier bei einer Temperatur unter 0° abgepresst wurden. Die Krystalle schmolzen zwischen $+11.5^{\circ}$ und 12.5° und entsprachen dem Dekahydrate des Brommagnesiums, $MgBr_2 \cdot 10H_2O$, das bei seiner Schmelztemperatur in das Hexahydrat und Wasser zerfiel. — Die Darstellung des Dekahydrats des Jodmagnesiums, $MgJ_2 \cdot 10H_2O$, gelang durch Abkühlen einer 58 pCt. wasserfreien Salzes enthaltenden Lösung auf $+8^{\circ}$. Es schieden sich feine, sechsseitige Täfelchen aus, die an der Luft zerflossen und bei $+23^{\circ}$ schmolzen, wobei sie in das Hydrat $MgJ_2 \cdot 8H_2O$ und Wasser zerfielen.

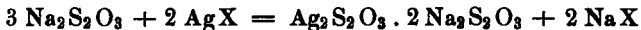
Jawein.

Ueber die Hydrate des Eisenjodürs und Eisenbromürs, von F. Volkmann (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 239 — 250). Eine der Zusammensetzung $FeJ_2 + 10\frac{1}{4}H_2O$ entsprechende Lösung von Eisenjodür scheidet schon bei Zimmertemperatur feine, sechsseitige Täfelchen aus, deren Menge beim Abkühlen unter 0° rasch zunimmt. Die erhaltenen Kryställchen sind aber so leicht oxydirbar und zerfliesslich, dass es kaum gelingt, sie zwischen Fließpapier zu trocknen. Die Analyse zeigte daher immer mehr Wasser, als das Tetrahydrat, $FeJ_2 \cdot 4H_2O$, enthalten muss. Ueber-einstimmendere Daten ergab eine Analyse der grösseren Krystalle, die aus einer Eisenjodür-Lösung durch langsames Verdunsten im Exsiccator bei $+12^{\circ}$ erhalten wurden. Die grünen Krystalle des Tetrahydrats des Eisenjodürs nehmen bei 50° eine schwarze Farbe an, die beim Abkühlen jedoch wieder der ursprünglichen grünen weicht. Zwischen 90 und 98° schmelzen die Krystalle zu einer homogenen Flüssigkeit. Wird eine Lösung von Eisenjodür mit $8.5 H_2O$ auf ein Mol. dieses auf -16° abgekühlt, so bilden sich rasch feine, die Lösung in einen Brei verwandelnde, sich verwickelnde Kryställchen des Hexahydrats, $FeJ_2 \cdot 6H_2O$, das bei $+8^{\circ}$ unter Bildung des Tetrahydrats schmilzt und sehr zerfliesslich ist, jedoch weniger, als letzteres. Das Hydrat, $FeJ_2 \cdot 9H_2O$, erhält man in feinen tafelförmigen Krystallen, die zwischen 0° und 2.5° schmelzen und weniger zerfliesslich sind als das Tetra- und Hexahydrat. — Vom Eisenbromür wurden zwei Hydrate erhalten. Eine aus $FeBr_2 + 9.5 H_2O$ bestehende Lösung scheidet schon beim Filtriren hellgrüne, seidenglänzende Krystalle aus, während bei 10.5 Mol. Wasser auf ein Mol. des Salzes selbst bei -30° nichts auskrystallisirt. Wirft man aber ein bereits erhaltenes Kryställchen hinein, so bilden sich schon bei

0° die Krystalle des Hexahydrats, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das nicht zerfliesslich und beständiger, als die Eisenjodür-Hydrate ist. Beim Erwärmen gegen 50° zerfällt es in Wasser und das Tetrahydrat, $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen feine, hellgrüne Kryställchen von der Mutterlauge durch Abpressen zwischen Fliesspapier bei 50° im Luftbade getrennt werden können. Erwärmt man höher, so entweicht Wasser, jedoch selbst bei 200° schmelzen die Kryställchen noch nicht. Es existiren also nach Verf. drei Hydrate des Eisenjodürs (mit 4, 6 und 9 Mol. Wasser), die alle zerfliesslich sind und zwei viel beständigere Eisenbromürhydrate (mit 6 und 4 Mol. Wasser), obgleich a priori gerade das Gegentheil, d. h. eine leichtere Zersetzbarkeit der letzteren zu erwarten war. Diese Hydrate entsprechen der Theorie von Flawitzky nach der allgemeinen Form $M^m R_n = k\text{H}_2\text{O}$, wo der Coëfficient $k = 2$ und 3 ist.

Jawein.

Ueber die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln, von Ed. Valenta (*Monatsh. f. Chem.* 15, 249—253). Verf. hat zur Beurtheilung der verschiedenen photographischen Fixirungsprocesse die Löslichkeit der Silberhalogenide in Natrium- und Ammoniumthiosulfat, Natrium- und Ammoniumsulfid, Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Cyankalium, Rhodankalium, -ammonium, -barium, -aluminium, Thiocarbamid und Thiosinnamin bestimmt. S. die Zahlen im Orig. Es sei hier nur hervorgehoben, dass beim Natriumthiosulfat die gelöste Silberhalogenidmenge keineswegs der Umsetzungsleichung



entspricht. Ebenso wenig findet sich für die Löslichkeit in Cyankalium oder in Rhodaniden eine Gleichung bestätigt, nach welcher die Menge dieser Salze gerade hinreichen sollte, KCN , AgCN oder KCNS , AgCNS zu bilden.

Gabriel.

Die Krystallform des Tetramethylbrasilins ist von A. d. Stengel (*Monatsh. f. Chem.* 15, 269—272) als monosymmetrisch bestimmt worden. S. Messungen und Zeichnungen im Original.

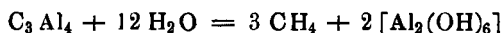
Gabriel.

Die Verunreinigungen des technischen Aluminiums bestehen nach H. Moissan (*Compt. rend.* 119, 12—15) in Eisen, Silicium, Kohlenstoff und Spuren von Stickstoff. Letzterer verräth sich durch Ammoniakentwicklung beim Kochen des Metalls mit Kalilauge. Durch jene Verunreinigungen werden die Eigenschaften des Aluminiums verändert; so nimmt z. B. durch den Stickstoff- sowie den Kohlenstoffgehalt die Zugfestigkeit ab.

Gabriel.

Darstellung eines Kohlenstoffaluminiums, von H. Moissan (*Compt. rend.* 119, 16—20). Im Kohleschiffchen des vom Verf. früher (*Compt. rend.* 117, 679) beschriebenen elektrischen Reverberierofens mit beweglichen Elektroden werden je 15—20 g Aluminium im Wasser-

stoffstrom mit einem Strom von 300 Ampère und 65 Volt erhitzt. Nach dem Erkalten im Wasserstoff findet sich eine graue metallische, oberflächlich mit Metallkugeln bedeckte Masse vor, welche auf dem Bruch von schön gelben Krystallen eines Kohlenstoffaluminiums, C_3Al_4 , durchsetzt erscheint. Dieselbe Substanz erhält man, allerdings stickstoffhaltig, wenn man Aluminium im Kohletiegel des elektrischen Ofens mässig erhitzt, oder ein Gemisch von Kaolin und Kohle reducirt. Zur Isolirung der Kohlenstoffverbindung wird die Schmelze in 1—2 g grosse Stücke zerschlagen und in Mengen von höchstens 2—3 g mit starker Salzsäure unter Kühlung mit Eiswasser wiederholt und möglichst schnell (etwa 30 Minuten lang) ausgezogen. Dabei bleibt die Substanz in schönen gelben, durchsichtigen Krystallen zurück, welche bis zu 5—6 mm dick und zuweilen regelmässig sechseckig sind, die Dichte 2.36 besitzen und im Chlorstrom bei Dunkel-Rothgluth verbrennen unter Zurücklassung von amorphem Kohlenstoff; von Brom werden sie bei 700° , von Jod anscheinend nicht bei Hellrothgluth, von Sauerstoff bei Dunkelrothgluth nur oberflächlich, dagegen von Schwefel bei Dunkelrothgluth unter heftiger Erhitzung, von Stickstoff und Phosphor nicht angegriffen. Mit Permanganat, Chromsäure, Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd erhitzt verbrennen sie, aber nicht mit Kaliumchlorat oder -nitrat. Ferner wird die Substanz durch rauchende Salpetersäure erst nach Zusatz von Wasser, auch von kochender Schwefelsäure, schmelzendem Kali bei 300° , aber nur unvollständig von rothglühendem Alkalicarbonat angegriffen. Von Wasser wird sie langsam schon in der Kälte nach der Gleichung



zerlegt.

Gabriel.

Untersuchungen über den Einfluss der sauren Natrium- und Ammoniummolybdate auf das Drehungsvermögen der Rhamnose (Isodulcit), von D. Gernez (*Compt. rend.* 119, 63—65). Die Veränderung der Drehung erreicht ihr Maximum, wenn 6.75 Th. der genannten Salze auf $\frac{1}{24}$ Mol.-Gew. des betreffenden Zuckers zugesetzt werden. Die Verhältnisse sind also die gleichen wie beim Mannit, Sorbit und Perseit (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 310).

Gabriel.

Ueber den Wechsel des Vorzeichens der Drehung, von A. Colson (*Compt. rend.* 119, 65—68). Wie Verf. früher (*diese Berichte* 26, Ref. 182) gezeigt hat, variirt das Drehungsvermögen gewisser Körper, z. B. des *i*-Butylamylesters, derart mit der Temperatur, dass ein Zeichenwechsel eintritt. Le Bel (*Compt. rend.* 118, 916) erklärt diese Erscheinung durch die Annahme einer Veränderung der chemischen Bindungen, welche mit sinkender Temperatur immer fester werden sollen. Bei höheren Temperaturen werden sie beweglich und dann tritt Constanz der Drehung ein. Verf. hat nun versucht, ob man

die Erscheinung nicht auf besser bekannte physikalische Ursachen zurückführen kann; er hat die Drehung von activem Amylacetat a) in reinem Zustande, b) nach Zusatz von 1 pCt. Essigsäureanhydrid bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

	bei — 4	+ 16	60°	78°	100°
a)	0° 53'	1° 2'	1° 20'	1° 24'	1° 20'
b)	1° 6'	1° 4'	»	1° 8'	»

Im Hinblick auf die leichte Zersetzung der Essigester und die von Berthelot und Péan de St. Gilles beobachteten Erscheinungen des Gleichgewichtes ist es wahrscheinlich, dass die Aetherbildung, welche leichter bei 100° als bei 0° eintritt, stets begrenzt ist (durch eine Spur Wasser oder freier Säure oder freien Alkohols) und der für jede bestimmte Temperatur zwischen den 3 Körpern herrschende Gleichgewichtszustand sich in einem entsprechenden Drehvermögen ausdrückt. — Ganz analoge Beobachtungen liessen sich bei polarimetrischen Bestimmungen mit reinem und mit essigsäureanhydridhaltigem Acetyläpfelsäureanhydrid machen. (Vergl. auch das folgende Ref.)

Gabriel.

Ueber die mit der Temperatur schwankenden Drehungsvermögen; Antwort an Colson, von A. le Bel (*Compt. rend.* 119, 226—228; vergl. das vorangeh. Ref.). Verf. bemerkt u. A., dass die mit der Temperatur schwankenden Drehungen des weinsauren Methyls und Aethyls durch Spuren von freier Weinsäure oder Alkohol — wie man nach Colson annehmen müsste, — wohl kaum verursacht sein können, da diese Ester im Vacuum erst sehr hoch sieden; der Alkohol muss also entwichen und Weinsäure kann, da sie nicht flüchtig, nicht vorhanden sein.

Gabriel.

Ueber das Linienspectrum des Schwefels und seinen Nachweis in Metallverbindungen, von A. de Gramont (*Compt. rend.* 119, 68—71). S. die Spectralzeichnungen im Orig.

Gabriel.

Neue Untersuchungen über bromhaltige Boracite, von G. Rousseau und H. Allaire (*Compt. rend.* 119, 71—73). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 27, Ref. 519) haben Verff. folgende Boracite dargestellt, welche gleichfalls in Würfeln, Tetraëdern und Dodekaëdern krystallisiren: $6 \text{ Mg O} \cdot 8 \text{ B}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{Mg Br}_2$ durch Erhitzen von Boronatrocalcit und Magnesium im Bromdampf oder nach Heintz's Methode durch Erhitzen von Brommagnesium und -natrium mit Borax und Borsäure. Nach letzterer Methode wurden ferner die entsprechende Zinkverbindung, und nach der ersten Methode die entsprechenden Cadmium-, Mangan-, Kobalt- und Nickelverbindungen bereitet.

Gabriel.

Einfluss des Druckes auf die Vereinigung des Wasserstoffs mit Selen, von H. Pélabon (*Compt. rend.* 119, 73—75). Verf. findet

in Uebereinstimmung mit Ditte, dass mit einer Druckvermehrung die bei einer gewissen Temperatur sich bildende Selenwasserstoffmenge nur ganz wenig zunimmt, und dass sich diese Zunahme bei der niedrigsten Temperatur am deutlichsten zeigt. Ferner ergab sich, dass der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Durch die — besonders bei den höheren Temperaturen — gefundenen Werthe werden die Schlussfolgerungen der Dissociationstheorie bestätigt. Gabriel.

Neue Untersuchungen über Chrom, von H. Moissan (*Compt. rend.* 119, 185—191). Verf. hat mittels des verbesserten elektrischen Ofens (*Compt. rend.* 117, 679) 20 kg kohlehaltiges Chrom bereitet. Wird letzteres mit stark überschüssiger Kohle im Tiegel des elektrischen Ofens bei 350 Ampère und 70 Volt erhitzt, so erhält man einen brüchigen Regulus, welcher glänzende Blättchen eines Carbid C_2Cr_3 enthält; dieses löst sich nicht in starker Salzsäure, rauchender Salpetersäure und Königswasser, dagegen in verdünnter Salzsäure, wird wenig von schmelzendem Kali, leicht von Kaliumnitrat angegriffen und hat $d = 5.62$. Neben C_2Cr_3 wurde sehr häufig ein zweites Kohlenstoffchrom CCr_4 in langen, goldglänzenden Nadeln von der Dichte 6.75 auf der Oberfläche oder in den Blasenräumen der Schmelze aufgefunden. — Durch Erhitzen mit überschüssigem Oxyd verliert die Schmelze zwar ihren Kohlenstoff, sättigt sich aber mit Sauerstoff, man erhält also sog. verbranntes Metall. Dagegen gelang die Affinirung bei Gegenwart von geschmolzenem Kalk, welcher sich früheren Versuchen zufolge mit Kohle leicht zu Acetylcacium verbindet: das so erhaltene krystallisirte Chrom enthielt noch etwa 1.5—1.9 pCt Kohle und bildete schöne Drusen von würfel- und octaëder-ähnlichen Krystallen, welche ähnlich wie im krystallisirten Wismuth gruppiert waren. — Zur Gewinnung von reinem Chrom stellt man sich aus kohlenstoffhaltigem Metall und Kalk ein Doppeloxyd von Chrom und Calcium im elektrischen Ofen her und schmilzt das kohlenstoffhaltige Metall in einem mit dem Doppeloxyd ausgeschlagenen Kalktiegel um; man erhält auf diesem Wege ein glänzendes, feilbares und polirbares Metall von $d_{20} = 6.92$, welches in der Löthrohrflamme unter Funken sprühen verbrennt, im Knallgasgebläse nicht schmilzt, wohl aber im elektrischen Ofen völlig dünnflüssig wird. Es ist völlig unmagnetisch und luftbeständig, ritzt nur schwer oder gar nicht das Glas (während von C_2Cr_3 der Quarz und selbst Topas, von CCr_4 allenfalls noch Quarz geritzt werden). Chromfeile verbrennt im Schwefeldampf bei 700° zu Chromsulfid, vereinigt sich mit Kohlenstoff zu C_2Cr_3 und CCr_4 , ferner mit Silicium und Bor, reagirt mit Salzsäure bei Rothgluth, sowie mit heisser, wässriger Salzsäure, mit Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure, wird ferner bei 1200° von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd angegriffen, durch schmelzendes

Kaliumnitrat, schneller durch Kaliumchlorat oxydirt, durch schmelzendes Kali kaum verändert.

Gabriel.

Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphiden, den Thiohypophosphaten, von C. Friedel (*Compt. rend.* 119, 260—264). Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das betreffende Metall mit Phosphorpentasulfid oder mit der entsprechenden Menge von Schwefel und ausgewaschenem, getrocknetem, rothem Phosphor in ein 20—25 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr eingeschmolzen, dieses in die Mitte eines etwa 60 cm langen Eisenrohres geschoben und nun in den freigebliebenen Hohlraum des letzteren trockener, feiner Sand fest eingestampft und beiderseitig durch Korkpfropfen festgehalten. Darauf wird der mittlere Theil des Eisenrohres, in dem das Glasrohr liegt, auf Rothgluth erhitzt. Auf diesem Wege wurden dargestellt: $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, grauschwarze, im durchfallenden Lichte braune, hexagonale Blättchen, welche von verdünnter Salpetersäure allein oder schneller nach Zusatz von Kaliumchlorat angegriffen werden. Das Zinkthiohypophosphat wurde als hellgelbe, das Aluminiumsalz als weisse, stellenweis bräunliche Krystallmasse erhalten; $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ bildet braune, radialfaserige Massen; $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ein orangegelbes Krystallpulver; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ sind schwefelgelb, krystallinisch; $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ orangegelb krystallinisch und SnP_2S_6 strahlig-krystallinisch, gelblichbraun.

Gabriel.

Ueber die Elektrolyse des Kupfersulfats, von A. Chassy (*Compt. rend.* 119, 271—272). Bei der Elektrolyse des Kupfersulfats erhält man häufig eine eigenthümlich violetrothe Abscheidung. So entsteht bei einer Stromdichte von $\frac{1}{100}$ Ampère pro 1 qcm in gesättigter Lösung bei 100° auf der Platinelektrode ein schöner Niederschlag, welcher aus feurig-rothen mikroskopischen Krystallen (Kupferoxydul) besteht; oft scheidet sich gleichzeitig röthlich-gelbes metallisches Kupfer ab, und zwar wächst dessen Menge mit sinkender Temperatur und Concentration und mit steigender Stromdichte. Bemerkenswerth ist der erhebliche Gewichtsunterschied der elektrolytischen Abscheidungen, welchen man beobachtet, je nachdem der Strom durch ein mit Kupfersulfat gefülltes Voltameter in der Kälte oder in der Wärme geleitet wird: das Gewichtsverhältniss der Abscheidungen beträgt unter günstigen Bedingungen 1:1.35; es durfte nur 1:1.12 betragen, wenn im warmen Voltameter dieselbe Menge Kupfer in oxydirter Form ausgeschieden worden wäre, die sich im kalten Voltameter metallisch niedergeschlagen hat.

Gabriel.

Ueber Manganstahl, von H. le Chatelier (*Compt. rend.* 119, 272—274). Der Manganstahl (vergl. diese Berichte 23, Ref. 273) existirt in 2 Modificationen: einer magnetischen und einer unmagnetischen. Letztere verwandelt sich in erstere durch 1—2 stündiges Erhitzen auf $500—650^\circ$; die umgekehrte Umwandlung erreicht man

durch Erhitzen auf oder über 800° und darauf folgende, ziemlich schnelle Abkühlung. Der elektrische Leitungswiderstand des unmagnetischen Mauganstahls ist bis 740° grösser als der der magnetischen Modification; gleiche Werthe erhält man oberhalb 740° , d. i. also die Uebergangstemperatur der beiden Modificationen. Beide zeigen denselben Ausdehnungscoefficienten.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Stahlsorten, von F. Osmond (*Compt. rend.* 119, 329—331). Weitere Untersuchungen mittels der früher (dieser Band S. 369) beschriebenen Methode.

Gabriel.

Einwirkung des Thionylchlorids auf einige anorganische und organische Körper, von Ch. Moureu (*Compt. rend.* 119, 337—340). Das Thionylchlorid wirkt entweder anhydrisirend oder chlorirend: so wird Schwefelsäure in ein Gemisch von ClSO_2OH und $\text{ClSO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ übergeführt, Phosphorsäure und Borsäure in chlorirte, durch SOCl_2 unangreifbare Condensationsproducte verwandelt, Oxalsäure resp. Oxalate in CO_2 und CO etc. gespalten, Ameisensäure in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ zerlegt, Aldoxime in Wasser und Nitril übergeführt und aus Salpetersäure zunächst NO_2Cl gebildet.

Gabriel.

Ueber Haltbarkeit der Sublimatlösungen, von E. Burcker (*Compt. rend.* 119, 340—342). Verdünnte Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem Wasser, welche mit etwas Salzsäure oder Weinsäure versetzt sind, werden an der Luft und am Licht nur wenig, unter Abschluss von Luft und Licht garnicht verändert. Mit Indigcarmin versetzte Lösungen von Sublimat in destillirtem Wasser sind selbst im Lichte haltbar. (Vergl. diesen Band S. 495.)

Gabriel.

Ueber basische Kalksalze, von Tassilly (*Compt. rend.* 119, 371—373). Das bereits von Löwig bereitete Calciumoxybromid erwies sich bei der Analyse als $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ist also analog dem Oxychlorid und Oxyjodid (*diese Berichte* 26, Ref. 750) zusammengesetzt. Die Lösungswärme aller drei Salze ist annähernd gleich (Oxychlorid, -bromid, -jodid: 63.4, 63.55, 63.3 cal.). Die Lösungswärme beträgt berechnet auf flüssiges Wasser bezw. 92.00, 98.85, 103.30, auf festes Wasser bezw. 69.12, 76.45, 79.3 cal.

Gabriel.

Die specifische Wärme der flüssigen Schwefligsäure wird von E. Mathias (*Compt. rend.* 119, 404—407) durch die Formel $m = 0.31712 + 0.0003507 t + 0.000006762 t^2$ ausgedrückt.

Gabriel.