

R e f e r a t e

(zu No. 18; ausgegeben am 10. December 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber den kritischen Zustand, von W. Ramsay (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 486 — 490). In letzter Zeit ist von manchen Forschern behauptet worden, dass beim kritischen Punkt Flüssigkeit und Dampf nicht einheitlich würden, sondern selbst oberhalb dieser Temperatur beide ihre besonderen Eigenschaften behielten; die Anwesenheit der Flüssigkeit solle durch das ihr zukommende grössere Brechungsvermögen und die grössere Dichte zu erkennen sein. Da auch Verf. selbst öfters als Anhänger dieser Ansicht genannt wird, so nimmt er Gelegenheit, zu erklären, dass er sie nicht mehr theile. Zugleich wird ein Versuch beschrieben, der für das Bestehen eines einheitlichen Stoffes beim kritischen Punkt sprechen soll. Le Blanc.

Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreactionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen, von M. von Recklinghausen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 491 — 505). Nach Herstellung zweckmässiger Apparate ergab sich bei nicht auf das Vorsichtigste gereinigtem Chlorknallgas: Das Gemenge dehnt sich im Augenblick der Belichtung stark aus. Die Ausdehnung nimmt im Anfang schnell, dann allmählich langsamer ab. Ist das alte Volumen (des unbelichteten Gemenges) wieder erreicht, so ist die Reaction beendet: Es ist alles Chlorknallgas in Salzsäuregas umgewandelt. Die Ausdehnung verschwindet auch vor Beendigung der Reaction, sowie das lichtempfindliche Gemenge verdunkelt wird. Höchstwahrscheinlich findet Nachwirkung im Dunkeln statt. — Für Kohlenoxyd-Chlorgemenge gilt Analoges, nur wird am Ende der Reaction nicht das ganze, sondern das halbe Anfangsvolum erreicht. — Nicht lichtempfindliche Gasgemenge treten bei plötzlicher intensiver Mengung ohne Ausdehnung in Reaction. Diese ist also für eine durch Belichtung eingeleitete Reaction charakteristisch. Bei den Versuchen von Bunsen und Roscoe, die bekanntlich mit sehr reinem Chlorknallgas gearbeitet haben, begann im Gegensatz zu Vor-

stehendem die Reaction erst nach einer gewissen Belichtungsdauer. Bemerkenswerth ist, dass die weniger reinen Gasgemenge einen scheinbar »reineren« Reactionsverlauf zeigen. Le Blanc.

Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen [II. Abhandlung], von A. Werner und A. Miolati (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 506—521). Vervollständigung der ersten Mittheilung (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 35 und *diese Berichte* 26, Ref. 864.)

Le Blanc.

Ueber Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen. Erwiderung auf eine Besprechung des Hrn. Retgers, von F. Rinne (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 522—534). Polemik. Le Blanc.

Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung, von E. Cohen und G. Bredig (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 535—547). Eine Methode, um Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege zu bestimmen, ist vor Kurzem von Cohen angegeben worden (*diese Berichte* 27, Ref. 708). Diese Methode ist nur beschränkt anwendbar, da es oft unmöglich ist, das labile System bei derselben Temperatur wie das stabile längere Zeit hindurch zu halten. Folgende Anordnung beseitigt diesen Uebelstand:

Umkehrbare Elektrode	Normal-Lösung eines Salzes S ohne die feste Phase des Salzes S	Gesättigte Lösung des- selben Salzes S in Ge- genwart der stabilen festen Phase des Salzes S	Umkehrbare Elektrode.
-------------------------	--	--	--------------------------

Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist eine Function der Löslichkeit der stabilen festen Phase des Salzes S. Demnach wird auch der Temperaturcoefficient der elektromotorischen Kraft eine Function des Temperaturcoefficienten der Löslichkeit sein, und da letzterer bei der Umwandlungstemperatur eine plötzliche Aenderung erleidet, wird es auch ersterer thun. Man hat also nur die elektromotorische Kraft dieser Kette oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur als Function der Temperatur graphisch aufzutragen und den Schnittpunkt beider Kurventheile, der mit der Umwandlungstemperatur zusammenfällt, zu bestimmen. Die auf diese Weise bestimmte Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes (33.2°) zeigte mit den aus anderweitigen Versuchen erhaltenen Werthen genügende Uebereinstimmung. Sodann werden einige thermodynamische Betrachtungen angeknüpft, und es wird die grosse Differenz des in der ersten Arbeit bestimmten Temperaturcoefficienten $\frac{dE}{dT}$ eines Glaubersalzelementes (28—33°) gegenüber dem thermodynamisch berechneten einer Unreinheit des Präparates zugeschrieben. Messungen mit reinem Präparat ergaben etwas bessere Uebereinstimmung. Le Blanc.

Historische Notiz, von J. H. van't Hoff (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 548.) Von Buys-Ballot (*Pogg. Ann.* 67, 433) wurde schon 1846 darauf hingewiesen, dass, je zusammengesetzter die Körper sind, desto mehr sie den nicht symmetrischen Krystallsystemen angehören. (Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 707). Le Blanc.

Studien über Gasketten, von F. J. Smale (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 577—621). Die Ergebnisse der Versuche lassen sich folgendermaassen zusammenfassen. Die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette mit umkehrbaren Elektroden (s. *diese Berichte*, 27, Ref. 383) ist unabhängig von der Grösse und der Beschaffenheit der letzteren; sie ist ferner unabhängig von der Natur und Concentration des Elektrolyten, insofern sich bei Verwendung von Säuren, Basen und Salzen als Elektrolyten ein constanter Werth von ungefähr 1.075 Volt ergab. Endlich lässt sie sich in zwei Componenten auflösen, die die an jedem der Pole herrschenden Potentiale darstellen. Es wurde versucht, die absoluten Werthe dieser Potentiale durch directe Messung und nachfolgende Elimination der Kontaktelektricität (bei der Berührung zweier Flüssigkeiten) festzustellen. Ferner wurde die Aenderung in der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur gemessen und daraus der Temperaturcoefficient bestimmt. Die Weiterentwicklung der Nernst'schen Formel für steigende Temperatur liess sich in den folgenden allgemeinen Satz formuliren: Die Lösungstension ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur, proportional der absoluten Temperatur ab. Bemerkenswerth ist, dass die aus der Bildungswärme des Wassers mit Hülfe des experimentell bestimmten Temperaturcoefficienten der elektromotorischen Kraft berechnete elektrische Energie der Wasserstoff-Sauerstoffkette mit der beobachteten gut übereinstimmt. Le Blanc.

Bemerkung über die Function α in der Zustandsgleichung, von van der Waals und G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 654—670). Le Blanc.

Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule, von Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 671—672). Theoretische Betrachtungen. Le Blanc.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten, von I. Fanjung (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 673—700). Untersucht wurde die Leitfähigkeit verschiedener organischer Säuren und deren Natriumsalze, sowie von Salzsäure in mehreren Verdünnungen bei Drucken bis zu 260 Atm. Bei sämmtlichen untersuchten Lösungen nimmt die Leitfähigkeit nahezu proportional der Drucksteigerung zu. Der Einfluss der Verdünnung ist meistens nicht sehr bedeutend. Zwischen den wenig und den stark dissociirten

Elektrolyten tritt ein wesentlicher Unterschied hervor. Während bei den organischen Säuren die Aenderung des Leitungsvermögens bei Steigerung des Druckes zwischen 6—9 pCt. liegt, beträgt sie bei der Salzsäure und den Salzlösungen gegen 2 pCt. Eine Vermehrung der Leitfähigkeit kann — abgesehen von dem in Rechnung gezogenen Umstand, dass durch die in Folge der Compression bedingte Volumverminderung mehr Ionen zwischen die Elektroden geführt werden, wodurch die Leitfähigkeit wachsen muss — entweder durch Aenderung der Beweglichkeit bezüglich der Reibung der einzelnen Ionen oder durch Vermehrung der Ionenanzahl entstehen. Bei der Salzsäure und den Salzen kann eine weitere Ionenbildung kaum mehr eintreten, da sie schon nahezu vollständig dissociirt sind. Die Fluidität des Wassers, der die verdünnten Lösungen gleich gesetzt werden kann, nimmt nun mit steigendem Druck in ähnlicher Weise wie der Leitungswiderstand ab und man kann sagen, eine gleiche Aenderung der inneren Reibung übt annähernd den gleichen Einfluss auf die Reibung der einzelnen Ionen der untersuchten Salzlösungen. Die vermehrte Zunahme der Leitfähigkeit bei den schwach dissociirten Körpern, den organischen Säuren, darf auf Rechnung erhöhter Dissociation gesetzt werden. Erhöhung der Dissociation mit steigendem Druck ist nur möglich, wenn die Molekeln der untersuchten Säure im Ionenzustand einen kleineren Raum einnehmen als im nichtdissociirten. Mit Hülfe der Thermodynamik lässt sich aus den ausgeführten Versuchen diese Volumänderung berechnen. Annähernd gleich grosse Werthe ergaben sich bei der Berechnung der den Neutralisationsvorgang begleitenden Volumänderungen unter Benutzung der Ostwald'schen Volummessungen.

Le Blanc.

Ueber die Abnahme der molecularen Leitfähigkeit einiger starker, organischer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole, von C. Schall (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 701 bis 708). Aus den Messungen ergibt sich, dass der Ersatz des Lösungswassers durch primäre Alkohole die vorher gleiche Leitfähigkeit starker Säuren in ganz verschiedenem Grade herabdrücken kann. Eine auffallend hohe Leitfähigkeit zeigt Pikrinsäure in Methylalkohol.

Le Blanc.

Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten, von V. Rothmund (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 1—32). Nach dem Vorgange von Lippmann wurde die Potentialdifferenz von Quecksilber, sowie weiterhin von verschiedenen Amalgamen (Blei-, Wismuth-, Zinn, Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Thalliumamalgam) in Schwefelsäure bezw. Salzsäure bestimmt. In der Säure war das in Frage kommende Metall stets bis zur Sättigung aufgelöst, um constante Ionenconcentration während des Versuches zu haben. Darnach wurde eine Kette aus Amalgam-Säure -Säure-Quecksilber gebildet und

ihre elektromotorische Kraft nach dem Compensationsverfahren gemessen. Letztere war im Allgemeinen sehr nahe der Summe (oder Differenz) der beiden einzelnen Potentialunterschiede an den Elektroden, die vorher durch directe Messung bestimmt waren. Demnach darf als nachgewiesen gelten, dass die elektromotorische Kraft der galvanischen Kette sich im Wesentlichen aus den Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten zusammensetzt. Die Potentialunterschiede zwischen zwei Metallen oder zwei Flüssigkeiten können nach allem, was wir wissen, entweder Null sein oder höchstens den Werth von einigen hundertstel Volt annehmen. Bei Bestimmung der Potentialdifferenzen von Quecksilber in Lösung seiner complexen Salze treten Unregelmässigkeiten ein, die noch der Aufklärung harren.

Le Blanc.

Zur Frage der Constitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege, von K. Auwers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 33—55; vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 456). Die Thatsache, dass nach früheren Untersuchungen sämmtliche Hydroxylverbindungen, mit Ausnahme der Phenole, in Benzollösung anormale Gefrierpunktsdepressionen hervorrufen, Ketone und Aldehyde aber normale, wurde zu Versuchen zur Constitutionsbestimmung benutzt. Aus den ausgeführten experimentellen Bestimmungen musste jedoch geschlossen werden, dass die Gruppen $-\text{CH}=\text{CHOH}$ und $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ bzw. CH_2-CO und $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ in kryoskopischer Beziehung gleichwerthig sind. Die aliphatischen Oxymethylenverbindungen stimmen in dieser Beziehung mit den Phenolen überein, die bisher allein unter den Hydroxylverbindungen in kryoskopischer Hinsicht eine Ausnahmestellung einnahmen. Anders liegen die Verhältnisse bei den Säurederivaten organischer Basen. Hier verhielten sich nur die Formylverbindungen der primären Basen wie hydroxylhaltige Körper, die der secundären jedoch nicht. Dies verschiedene Verhalten der beiden Körperklassen macht die Annahme wahrscheinlich, dass die Formylverbindungen der primären Basen durch Wanderung des Imidwasserstoffs in Oxymethylenverbindungen übergehen, während die Derivate der secundären Basen, die dies nicht können, wahre Formylverbindungen sind. Le Blanc.

Ueber Adsorption, von G. C. Schmidt (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 56—64). Die Theilungsverhältnisse von Jod zwischen Kohle und Alkohol bzw. Benzol, sowie die verschiedener organischer Säuren zwischen Kohle und Wasser wurden je in mehreren Verdünnungen bestimmt. Ein angenähert constantes Verhältniss zwischen adsorbirter Menge C_2 zu der in Lösung bleibenden C_1 , konnte nur durch Potenzirung von C_2 erreicht werden. Nur bei Verwendung von Kieselsäure in Säuren oder Salzlösungen ergab sich, dass das Verhältniss der von der Kieselsäure zu der vom Wasser gelösten Menge Salz oder Säure ziemlich constant war. Die Versuche mit

Farbstofflösung und Cellulose bezw. Seide sprachen nicht zu Gunsten der Witt'schen Anschauung über den Färbeprocess. Le Blanc.

Ueber das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen, von W. Spring (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 65—78). Metallcylinder wurden auf einander gestellt und in dieser Lage längere Zeit bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes belassen. Die Versuche wurden mit Aluminium, Antimon, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Zinn, Gold, Platin und Blei angestellt und zerfallen in drei Reihen. Die erste umfasst die Bestätigung, dass sich die Metalle gleicher Art vereinigen und zwar war der erzielte Zusammenhalt oft erheblich stark. Die zweite beschäftigt sich mit Metallen verschiedener Art, bei ihnen bildeten sich an der Berührungsfäche Legirungen. Die dritte behandelt die oberflächliche Verflüchtigung von Cadmium und von Zink unterhalb ihres Schmelzpunktes. Aus den Versuchen geht hervor, dass die ersten Erscheinungen des Flüssigkeitszustandes bei gewissen festen Körpern unterhalb ihres Schmelzpunktes auftreten. Der Temperaturabstand ist je nach Natur und krystallisirtem Zustand verschieden. Zur Erklärung wird die Annahme gemacht, dass bei den festen Körpern ebenso wie bei den Flüssigkeiten und Gasen nicht alle Molekeln bei gegebener Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit schwingen. Le Blanc.

Ueber Elektrostriction durch freie Ionen, von P. Drude und W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 79—85). Betrachten wir die Lösung eines Elektrolyten, so haben wir gleichsam punktförmig vertheilte positive und negative Elektrizitätsmengen je in derselben Anzahl. Das dazwischen befindliche Lösungsmittel wird demgemäss von elektrostatischen Kraftlinien durchzogen d. h. es befindet sich in einem elektrostatischen Felde wie im Dielectricum zwischen den geladenen Platten eines Condensators. Jedes elektrisch polarisirte Dielectricum contrahirt sich, wenn seine Dielektricitätsconstante durch Kompression zunimmt; letztere nimmt aber stets mit der Dichte zu, folglich ist zu schliessen, dass auch das betreffende Lösungsmittel in Folge der Elektrisirung sich contrahirt, eine »Elektrostriction« erleidet. Weiterhin wird die allgemeine Theorie der Elektrostriction gegeben, die ein Dielektricum durch punktförmig in ihm vertheilte Elektrizitätsmengen erleidet und auf die zu Gunsten der Theorie sprechende Thatsache hingewiesen, dass bei wässrigen Salzlösungen ausnahmslos das Volumen der gelösten Substanz, erhalten durch Abziehen des Volums des Lösungsmittels von dem der Lösung, auffallend klein, bisweilen sogar negativ gefunden worden ist. Le Blanc.

Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze, von F. W. Küster (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 86—88). Verf. weist darauf hin, dass die Bemühungen Le Chateliers (siehe *diese Berichte*

27, Ref. 487), das Gesetz über den Schmelzpunkt isomorpher Mischungen anzuforschen, gegenstandslos sind, da dieses bereits vor mehr als vier Jahren von ihm aufgefunden ist. Vergl. die betreffenden Kapitel in Ostwald's und Nernst's Lehrbuch. Le Blanc.

Die moleculare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associirender Flüssigkeiten, von W. Ramsay und E. Aston (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 89—97; *Proc. of the R. Soc.* 56, 182—191). Die moleculare Oberflächenenergie (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 385) folgender vier Mischungen wurde experimentell bestimmt: Toluol und Piperidin, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, Chlorbenzol und Aethylendibromid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Nur bei den beiden ersten Paaren wurde gefunden, dass die moleculare Oberflächenenergie der Gemische gleich dem Mittel der Einzelwerthe ist, bei den beiden letzten traten Abweichungen ein. Wenn auch die reinen Flüssigkeiten sich nicht associiren, so scheint doch, dass mitunter beim Vermischen die eine in Bezug auf die andere associirende Kraft besitzen kann. Le Blanc.

Die moleculare Oberflächenenergie der Ester und ihre Aenderung mit der chemischen Constitution, von W. Ramsay und E. Aston (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 98—105; *Proc. of the R. Soc.* 56, 162—170). Bestimmte Gesetzmässigkeiten waren vorläufig nicht aufzufinden. Weiterhin werden Gründe für die Annahme dargelegt, dass die Moleculargewichte solcher Flüssigkeiten wie der Ester beim Uebergang in den flüssigen Zustand sich nicht ändern. Le Blanc.

Die Complexität und Dissociation von Flüssigkeitsmolekeln, von W. Ramsay (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 106—116; *Proc. of the R. Soc.* 56, 171—182). Es werden die Gründe zusammengestellt, die im Allgemeinen für die moleculare Complexität gewisser Flüssigkeiten sprechen, und sodann der Nachweis zu führen gesucht, dass mittelst der Messung der molecularen Oberflächenenergie der Associationsfactor einer Flüssigkeit bestimmt werden kann. Le Blanc.

Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation, von S. Tantar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 117—123). Die Wärmetönungen beim Vermischen gleicher Volumina Alkohol und Wasser einerseits und Alkohol und zweifach normaler Salzsäure andererseits wurden gemessen, sie waren nahezu gleich. Da die Zurückdrängung der Dissociation von HCl mit beträchtlicher Wärmeaufnahme verbunden wäre, so wird geschlossen, dass Salzsäure in zweifach normaler, wässriger und 1.03 normaler Lösung in ca. 44 pCt. Alkohol beinahe gleich dissociirt sind, und der grosse Rückgang der molecularen Leitfähigkeit, sowie der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zuckerverversion, die man in mit Alkohol versetzten Lösungen beobachtet, der

Ionenreibung zuzuschreiben sind. Aehnliche Versuche wurden mit Kalilauge und einigen Salzlösungen angestellt. Die Lösungswärmen der untersuchten Salze in den Alkoholwassergemischen wurden grösser gefunden als in reinem Wasser. Schliesslich wird bemerkt, dass die durch Chlorkalium bewirkte moleculare Depression des Gefrierpunktes des Wassers bei Gegenwart von Alkohol beträchtlich grösser ist als die Depression in Wasser allein. Da durch den reichlichen Zusatz von Alkohol die Natur des Lösungsmittels verändert ist, erscheint dies nicht wunderbar.

Le Blanc.

Die Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen, von S. Tanatar, J. Choina und D. Kozireff (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 124—125). Gemische von Wasser mit Methyl- bezw. Aethylalkohol wurden in der Weise hergestellt, dass zu einem Liter Wasser 100, 200, 250 g Methyl- bezw. Aethylalkohol gesetzt wurden. Die Moleculardepressionen einiger organischer, nicht dissociirter Stoffe, sowie anorganischer Elektrolyte wurden dann bestimmt und bei fast allen grösser gefunden als in reinem Wasser, was wiederum (s. das vorsteh. Ref.) nicht auffällig erscheint. Verff. finden es sonderbar und nicht leicht zu erklären, dass bei Rohrzucker die Moleculardepression grösser wird, während sie für Essigsäure nahezu gleich der in reinem Wasser bleibt. Die Annahme, dass bei der Essigsäure Doppelmolekeln entstehen, während Rohrzucker die neue, den Gemischen zukommende normale Moleculardepression zeigt, genügt zur Erklärung.

Le Blanc.

Ueber Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit constanten oder mit Wechselströmen, von F. Kohlrausch (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 126—130). Verf. bemerkt zu der Arbeit von Wildermann (*diese Berichte* 27, Ref. 713), dass man unter Befolgung bestimmter Vorsichtsmaassregeln auch bei Lösungsmitteln und Elektrolyten von sehr geringer Leitfähigkeit mit dem Telephon viel weiter kommen kann, als dies Wildermann gelungen ist. Le Blanc.

Ueber die chemische Natur der Metallegirungen, von F. Förster (*Sonderabdr. a. d. Naturw. Rundsch.*, Jahrg. 9, No. 36, 37 und 39—41). Es wird über die wichtigsten, dies Gebiet betreffenden Arbeiten Bericht erstattet und darnach gestrebt, aus den gesammelten Erfahrungen ein möglichst einheitliches Bild von der chemischen Natur der Metallegirungen zu geben. Zuerst wird die Darstellungsweise der Legirungen erörtert; sodann werden die Eigenschaften der geschmolzenen Legirungen mit denen der gewöhnlichen Lösungen verglichen und in Uebereinstimmung gefunden, sowie darauf hingewiesen, dass das Ausrystallisiren von Metallen aus ihren Legirungen dem Ausrystallisiren aus z. B. wässriger Lösung analog ist; den Kryohydraten entsprechen die eutektischen Legirungen, zu deren Auffindung die Erscheinung des mehrfachen Schmelzpunktes

führte. Auf die Theorie dieser Erscheinungen wird dann näher eingegangen. Im Allgemeinen kann man sagen, dass die erstarrten Legirungen inhomogen sind; über Einzelheiten giebt das lehrreiche Buch von Behrens: »Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen« Auskunft. Schliesslich wird das chemische Verhalten der Legirungen, mit besonderer Berücksichtigung des elektromotorischen, eingehend besprochen. Das verdienstvolle Schriftchen wird Manchen willkommen sein, die sich über dies Gebiet bequem eine Uebersicht verschaffen wollen.

Le Blanc.

Das Princip der maximalen Arbeit und der Entropie, von Berthelot (*Compt. rend.* 118, 1378—1392). Ausführliche Darlegung vom Verf.-Standpunkt.

Le Blanc.

Ueber die Beziehung zwischen der Dichte einer Salzlösung und dem Moleculargewicht des gelösten Salzes, von G. Charpy (*Compt. rend.* 119, 156—158). Versteht man unter Concentration die in hundert Molekeln der Lösung enthaltene Anzahl Molekeln des gelösten Salzes, so ergibt sich für eine grössere Anzahl von Lösungen folgender Satz: Die Dichte einer Salzlösung wächst proportional mit der molecularen Concentration, wenn man annimmt, dass das Moleculargewicht des Wassers bei 0° ungefähr 3×18 ist. Die Dichten von gleich concentrirten Lösungen analoger Salze sind nahezu proportional den Moleculargewichten der Salze.

Le Blanc.

Ueber die Mischung von Flüssigkeiten, von J. de Kowalski (*Compt. rend.* 119, 512—513). Nach einer von van der Waals entwickelten Theorie über die Mischbarkeit von Flüssigkeiten sollen sich diese stets mischen, wenn nur der Druck hoch genug gesteigert wird. Um nachzusehen, bis zu welchem Grade diese Theorie genau ist, hat Verf. verschiedene unter gewöhnlichen Verhältnissen sich nicht mischende Flüssigkeiten durch einen Druck bis zu 1000 Atmosphären comprimirt. Nicht in allen Fällen konnte Mischung erzielt werden, und es wird aus den Versuchen gefolgert, dass es eine Temperatur giebt, unterhalb deren eine vollkommene Vermischung durch Compression unmöglich ist. Die Theorie von van der Waals gilt nur so lange, als es sich um Temperaturen in der Nähe der Temperatur des vollkommenen Mischens handelt.

Le Blanc.

Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss niederer Temperaturen auf Phosphorescenzerscheinungen, von R. Pictet (*Compt. rend.* 119, 527—529). Es ergab sich, dass sämtliche untersuchte unter gewöhnlichen Umständen nach kurzer Belichtung phosphorescirende Stoffe diese Eigenschaft verlieren, sowie sie sehr niederen Temperaturen ausgesetzt wurden. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur erschien die Phosphorescenz wieder, ohne dass eine neue Belichtung stattgefunden hatte.

Le Blanc.

Der Einfluss niederer Temperaturen auf die Gesetze der Kry-
stallisation, von R. Pictet (*Compt. rend.* 119, 554—557). Theoreti-
 sche Erörterung einiger Beobachtungen. Le Blanc.

Untersuchungen über das Quecksilberpikrat, von R. Varet
 (*Compt. rend.* 119, 559—561). Setzt man zu einer etwa 2procentigen
 Lösung von Pikrinsäure bei 80° bis zur Sättigung allmählich kleine
 Mengen frisch gefällten und nicht getrockneten gelben Quecksilberoxyds,
 filtrirt dann und dampft vorsichtig etwas ab, so scheiden sich beim
 Erkalten schöne, orangefarbene, glänzende Nadeln aus, die zwischen
 Filtrirpapier getrocknet die Zusammensetzung $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$
 $+ 4\text{H}_2\text{O}$ zeigten. Sie sind ziemlich löslich in Wasser und zersetzen
 sich beim Kochen der Lösung nicht unter Abscheidung eines basischen
 Salzes. Auf 130° erhitzt zeigen sie beginnende Zersetzung. Folgende
 thermo-chemische Daten wurden ermittelt:

Lösungswärme des wasserfreien Pikrats in reinem Wasser = — 4.7 Cal.

Lösungswärme des Hydrates mit 4 H_2O = — 12.4 »

HgO (gefällt) + 2 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (gelöst)

= $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$ (gelöst) + H_2O (flüssig) + 6.2 Cal.

HgO (gefällt) + 2 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (fest)

= $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$ (gelöst) + H_2O (fest) — 4.0 Cal.

2 $[\text{C}_6$ (Diamant) + H_2 (Gas) + N_3 (Gas) + O_6 (Gas) + O (Gas)]

+ Hg (flüssig) = $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$ (fest) + 44.35 Cal.

Le Blanc.

Wirkung von Pikrinsäure und Pikraten auf Metallcyanide.
Isopurpurate, von R. Varet (*Compt. rend.* 119, 562). Bei der
 Einwirkung von Pikrinsäure und Pikraten auf Metallcyanide findet
 stets Bildung von Isopurpuraten statt, wenn die Pikrinsäure die Cyan-
 wasserstoffsäure ersetzt, während dies im umgekehrten Fall nicht statt-
 hat; ob das Eine oder das Andere eintritt, kann aus den thermischen
 Werthen für die Neutralisation vorhergesehen werden. Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss des Lösungsvorganges. II. Ueber
die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die
Natur dieser Auflösung, von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg.*
Chem. 6, 392—410). Feststellung der Löslichkeit von Jod in Schwefel-
 kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen; daran knüpfen sich
 theoretische Betrachtungen über den Lösungsvorgang. Siehe auch
diese Berichte 27, Ref. 499. Le Blanc.

Untersuchung der Flusssäurehydrate, von R. Metzner (*Compt.*
rend. 119, 682—684). Wasserfreie, sowie 70procentige Flusssäure
 gefrieren noch nicht bei —70°, dagegen scheiden sich aus 55procen-
 tiger Säure bei —45° Krystallbüscheln von $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. eine
 52.3procentige Säure ab, welche bei —35° schmelzen, an der Luft
 rauchen, sich in concentrirter Flusssäure lösen und eine grössere Dichte

als 1.15 besitzen. Aus der käuflichen 43.4procentigen Säure scheidet sich bei -50° eine unkrystallinische, feste Masse ab, welche keinen constanten Schmelzpunkt zeigt, 43.1 pCt. Säure enthält und wohl ein Gemisch von Eis und Monohydrat darstellt.

Gabriel.

Antimonzinnober ist kein Oxysulfid, nach H. Baubigny (*Compt. rend.* 119, 687—690), sondern reines Sb_2S_3 , dessen eigenthümliche Farbe durch die Darstellungsart bedingt ist; man erhält ihn aus Brechweinstein, Weinsäure und Natriumhyposulfit in der Wärme (Wagner) sowie in der Kälte. Aus Antimontrichlorid und Natriumhyposulfit wird Antimonzinnober nur sehr schwer — wenn überhaupt — rein gewonnen ohne nachheriges Auswaschen mit Weinsäure, und er verdankt seinen Sauerstoffgehalt lediglich einer Beimischung von Oxychlorid. (Vgl. das folgende Ref.)

Gabriel.

Ueber Kermesit, von H. Baubigny (*Compt. rend.* 119, 737—740). Im Anschluss an die vorangehend referirte Untersuchung hat Verf. die Analyse des Kermesit vorgenommen und dabei die von H. Rose aufgestellte Formel Sb_2OS_2 bestätigt gefunden.

Gabriel.

Uebereinanderlagerung der optischen Effecte verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem activen Molekül, von Th. A. Guye und Gautier (*Compt. rend.* 119, 740—743). Bei ihren Versuchen, die Wirkungen der verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome im selben Moleküle und die Art der Uebereinanderlagerung dieser Wirkungen zu ermitteln, gehen Verff. von dem Grundsatz aus, dass das Drehungsvermögen eines Körpers mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen a priori erhalten wird, wenn man den optischen Effect eines jeden asymmetrischen Kohlenstoffs so berechnet, als ob der ganze Rest des Moleküls inactiv wäre, und alsdann die verschiedenen Effecte addirt. Die ersten Untersuchungen der Verff. betreffen den einfachsten Fall, d. h. einen Körper, welcher zwei identische asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, nämlich das active Amyloxyd, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)^*\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}]_2$. Um den optischen Effect eines einzigen der beiden gleichwerthigen $^*\text{C}$ dieser Substanz zu ermitteln, haben sie ein Amyloxyd der Formel $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)^*\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ aus activem Amylbromid und $\text{NaO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bereitet und dessen Drehung bestimmt, wobei sich $\alpha_D = +0.27^{\circ}$ für $L = 0.5$ dem ergab; dies α_D stellt den gesuchten Werth dar, allerdings nur annähernd, weil das active und das inactive Radical nicht die gleiche Structur haben und nach älteren Untersuchungen unter diesen Umständen die Drehvermögen nicht völlig identisch sind. Der optische Effect des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms lässt sich nun aber in anderer Weise, nämlich dadurch vollständig verdecken, dass man actives Amylbromid mit racemischem Natriumamylalkoholat umsetzt; das dabei erhaltene, nicht spaltbare Gemisch von activem und inactivem Amyloxyd, in welchem

also die Wirkung des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffs gleichsam ausgeschaltet ist, ergab $\alpha_D = + 0.25^\circ$ für $L = 0.5$ dcm, d. i. also der genaue Werth der Wirkung des einen asymmetrischen Kohlenstoffs. Hiernach berechnet sich für das Amyloxyd mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Drehung $2 \times 0.25 = 0.50^\circ$; in der That wurde nahezu die berechnete Zahl, nämlich 0.49° , beobachtet. (Vergl. das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber gesättigte Kohlenwasserstoffe mit activen Amylradi- calen, von Ida Welt (*Compt. rend.* 119, 743 — 747). Für einige mittels Amyljodids ($[\alpha]_D = + 3.77$) bereitete Kohlenwasserstoffe findet Verf. folgende (corrigirte) Werthe: Aethylamyl $[\alpha]_D = 6.23$ — 6.43 resp. 6.09 bei -17° resp. 60° , Propylamyl $[\alpha]_D = 6.44$ resp. 6.25 bei 16° resp. 54° , *i*-Butylamyl $[\alpha]_D = 5.88$ resp. 5.66 bei 20° resp. 51° , Diamyl $[\alpha]_D = 12.08$ resp. 12.06 bei 21° resp. 78° . Letzteres dreht also fast doppelt so stark als die anderen Kohlenwasserstoffe (vergl. dazu das vorangehende Referat.).

Gabriel.

Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren, von G. Neumann (*Monatsh. f. Chem.* 15, 489 — 494). Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd soll nach Fischer (1878) Mangantetrachlorid, nach Pickering (1878) dagegen Mangantrichlorid entstehen. Verf. hat Pickering's Ansicht bestätigt gefunden; als er nämlich Mangansuperoxyd in concentrirter, unter Kühlung mit Chlor und Chlorwasserstoff gesättigter Salzsäure löste und in die dunkelbraune Flüssigkeit Salmiaklösung eintropfte, schieden sich violettbraune Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_5$ ab; analog erhält man K_2MnCl_5 von gleichen Eigenschaften. — Beim Einleiten von Salzsäure in Kupferchloridlösung soll nach Engel (1888) CuCl_2HCl , nach Sabatier (1888) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ entstehen. Verf. erhielt dagegen beim Einleiten von Chlor und Salzsäure in die gekühlte Kupferchloridlösung glänzend rothe, sehr bald sich grün färbende Nadeln von der Formel CuH_3Cl_5 . Aus Kupferchlorürlösung und Salzsäure wurden perlgraue Krystalle von CuHCl_2 gewonnen. — Die beiden Verbindungen $\text{MnR}_2^I\text{Cl}_5$ und CuH_3Cl_5 bestätigen auf's Neue das periodische Gesetz, und zwar die Siebenwerthigkeit des Mangans resp. die Achtwertigkeit des Kupfers.

Gabriel.

Ueber Natriumpyrophosphate, von Th. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 232, 365—375). Trinatriumpyrophosphat, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Eindampfen einer Lösung von 10 g krystallisirtem, saurem und 13.5 g neutralem Natriumpyrophosphat. Es ist klein krystallisirt und reagirt amphoter. Mononatriumpyrophosphat, $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, konnte nicht rein erhalten werden. Schliesslich werden die Angaben, welche in der Literatur über ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ vorliegen, einer Besprechung unterzogen. Die von Fleitmann und Henneberg beschriebene Verbindung ist, nach des Verf.

Ansicht, mit dem von Uelsmann erhaltenen Salz nicht identisch. Durch Erhitzen des Trinatriumpyrophosphats, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, liess sich ein einheitliches Product von der Formel $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ nicht erhalten.

Freund.

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien. I., von G. Kassner (*Arch. d. Pharm.* 232, 375—387; vergl. diese Berichte 23, Ref. 192). Reines Calciumplumbat vereinigt sich mit Wasser in der Kälte zu einem krystallisirten Hydrat, $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wird dagegen Calciumplumbat mit Wasser unter Druck auf 150° erhitzt, so zersetzt es sich in Calciumhydroxyd und eine Verbindung $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$, welche als saures Calciumsalz einer Dibleisäure, $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$, aufzufassen ist.

Freund.

Ueber die Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet, von H. Beckurts (*Arch. d. Pharm.* 232, 387—408).

Freund.

Ein vermuthetes neues gasförmiges Element in der Atmosphäre, von Rayleigh und Ramsay (*Chem. News* 70, 87). Der Anomalie, welche Lord Rayleigh bei der Bestimmung des spec. Gew. von Stickstoff beobachtet hat, ist in diesen Berichten 27, Ref. 727, Erwähnung geschehen. Auf der Versammlung der British Association zu Oxford haben Lord Rayleigh und Prof. Ramsay angezeigt, dass sie ein neues, vermuthlich elementares Gas aus der Atmosphäre dargestellt haben. Die Isolirung geschieht dadurch, dass man durch ein Gemenge von Luft und Sauerstoff, welches über verdünnter Kalilauge abgesperrt ist, eine Reihe hochgespannter elektrischer Funken schlagen lässt und, sobald eine Volumverminderung nicht mehr eintritt, den Ueberschuss an Sauerstoff durch Pyrogallussäure entfernt. Ein anderes Verfahren besteht darin, Luft über rothglühendes metallisches Kupfer zu leiten und darauf den Stickstoff über erhitztes Magnesium streichen zu lassen. Das Magnesium bildet mit dem Stickstoff ein Nitrid und das neue Gas bleibt zurück. Dasselbe ist inerte als Stickstoff und 19—20mal dichter als Wasserstoff. Das Funkenspectrum des verdünnten Gases gleicht einem metallischen, die Linien sind in ihrer Lage von den Stickstofflinien verschieden. — In zwei Zuschriften an die Times erwähnt Dewar, dass man bei der Verflüssigung der Luft nie eine klare Flüssigkeit erhalte, sondern eine durch flockige Ausscheidungen getrübte. In diesen könne die neue Substanz enthalten sein, obwohl sie zumeist aus bekannten Verunreinigungen bestehen. Weiterhin führt er die Gründe an, welche ihn annehmen lassen, dass das neue Gas eine allotrope Modification des Stickstoffs darstelle (N_3 mit der Dichtigkeit = 21), welche erst bei der Darstellung entstehe.

Schertel.

Neue Beiträge zur Kenntniss des Atomgewichtes des Kohlenstoffes, von J. A. Wanklyn (*Chem. News* 70, 88). Aus russischem Kerosen hat Verf. durch fractionirte Destillation einen Kohlenwasserstoff isolirt, welchem er auf Grund der Dampfdichte die Formel $C_{7\frac{1}{2}}H_{15}$ ($C = 12$) zuertheilt. Noch mehrere Kohlenwasserstoffe der gleichen Reihe sind von ihm isolirt worden. Das Atomgewicht des Kohlenstoffes wird deshalb von ihm = 6 angenommen. Schertel.

Ueber die Annahme eines besonderen status nascendi, von L. Andrews (*Chem. News* 70, 152). Es wird die Ansicht entwickelt, dass die Annahme einer besonderen Wirkung der Atome im Entstehungszustande theils mit bekannten Thatsachen im Widerspruch stehe, theils keine Erklärung biete, die nicht auf andere Weise ebenso einfach gegeben werden könne. Schertel.

Der Entstehungszustand, von J. C. Gregory (*Chem. News* 70, 188). Verf. hält die Annahme eines besonderen Entstehungszustandes für gerechtfertigt. Wenn zwei Elemente, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen, bei ihrer Verbindung nur wenig Wärme entwickeln, so ist möglich, dass zur Einleitung der Reaction eine gewisse Temperatur nöthig ist und kurz unter derselben keine Einwirkung stattfindet. Sie wird aber eintreten, wenn der Betrag der nothwendigen Energiezufuhr herabgemindert wird. Dieses ist der Fall, wenn eines der Elemente im Entstehungszustande sich befindet und daher keine Energie erfordert wird, um die Atome des Moleküls zu trennen. Die oxydirende Kraft des Ozons kann nur erklärt werden dadurch, dass das eine der drei Sauerstoffatome im Ozonmoleküle im Entstehungszustande frei wird. Schertel.

Einige Versuche mit freiem Hydroxylamin, von Lobry de Bruyn (*Chem. News* 70, 111—112). Freies Hydroxylamin brennt mit gelber Flamme. Es oxydirt sich an der Luft unter Temperatursteigerung und Entwicklung von salpetriger Säure. Oxydirende Verbindungen reagieren heftig mit der freien Base. Festes Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. bringen dieselbe zum Entflammen, Natriumjodat und Silbernitrat werden augenblicklich reducirt; auch wasserfreies Kupfersulfat wirkt lebhaft ein, bisweilen unter Entflammung. Natrium erzeugt eine heftige Reaction; wird dieselbe durch Zufügung von wasserfreiem Aether gemässigt, so bildet sich unter Wasserstoffentbindung eine weisse Substanz $NaONH_2$, welche bei Berührung mit Luft explodirt. Chlor entzündet die freie Base, Brom und Jod werden sofort in Wasserstoffsäuren verwandelt, daneben entstehen Wasser und Stickoxydgas. Von der freien Base werden viele Salze gelöst, einige wie z. B. Jodkalium in sehr grosser Menge. Ammoniakgas wird von der geschmolzenen Base begierig absorbt und giebt eine Lösung, welche 20 pCt. Gas enthält. Methyl- und Aethylalkohol mischen sich mit der Basis in jedem Verhältnisse, da-

gegen ist sie, wie Wasser, in den gewöhnlichen organischen Flüssigkeiten unlöslich. Festes Aetznatron wird von der geschmolzenen Basis reichlich gelöst; in dieser Lösung neigt das Hydroxylamin weit mehr zur Oxydation, als in freiem Zustande, so dass an der Luft Entflammung eintreten kann. Befeuchtet man Zinkstaub in einer Atmosphäre von Stickstoff mit freiem Hydroxylamin, so tritt nach einigen Minuten eine ziemlich heftige Reduction ein, wobei Wasserstoff frei wird und Zinkoxyd zurückbleibt.

Schertel.

Ueber Schuller's gelbe Modification des Arsens, von H. Mc Leod (*Chem. News* 70, 139). Die Beobachtungen, welche Verf. über die Bildung des gelben Arsens bei der Sublimation des Arsens im luftleeren Raume unabhängig von Schuller gemacht hat, werden mitgetheilt.

Schertel.

Die Einwirkung reducirender Agentien auf Jodsäure, von Ch. F. Roberts (*Chem. News* 70, 163—164). Nach Kämmerer wird Jodsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur in wässriger Lösung von Stickoxydgas reducirt, während das Gas auf wasserfreie Säure oder auf die in conc. Schwefelsäure gelöste ohne Wirkung ist. Verf. leitete Stickoxydgas durch Lösungen von Jodsäure in so verdünnter Salzsäure, dass zwischen den beiden Säuren in der Kälte keine Reaction stattfand. Das Gas wurde unter diesen Umständen zwar absorbiert, jedoch ohne dass Jod abgeschieden wurde, nur manchmal färbte die Säure sich schwach gelblich. Liess man das Gas in Röhren aufsteigen, welche mit der Jodsäurelösung gefüllt waren, so bemerkte man keine Absorption während des Durchganges; aber nachdem das Gas wenige Augenblicke über der Säure gestanden, begann die Ausscheidung von Jod und ein langsames Steigen der Lösung. — Aehnlich verhalten sich andere Reductionsmittel gegen Jodsäure bei Gegenwart verdünnter Salzsäure. Wird die reducirende Substanz in sehr concentrirter Form zugegeben, so erfolgt manchmal eine Ausscheidung von Jod, bisweilen tritt sie nur an der Berührungsstelle ein, verschwindet aber wieder beim Schütteln, und man erhält eine gelbe Flüssigkeit mit chlorähnlichem Geruch. 10 ccm einer $\frac{N}{10}$ Jodsäurelösung wurden mit dem halben Volumen verdünnter Salzsäure (1.05) und 4 ccm $\frac{N}{10}$ Jodkaliumlösung versetzt. In der lichtgelben Mischung war weder mit Stärke noch mit Chloroform freies Jod nachzuweisen. Benzol nahm aus derselben kein Jodtrichlorid auf; Aether aber färbte sich gelb und hinterliess Jodmonochlorid. Auf verschiedenen Wegen wurde übereinstimmend nachgewiesen, dass hier zwei Moleküle Jodkalium auf ein Molekül Jodsäure gewirkt haben nach der Gleichung $HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl$. Die Reaction zwischen Jodkalium und Jodsäure, welche mit der

Ausscheidung des gesammten in Reaction gebrachten Jodes endet, vollzieht sich also auf zwei Stufen; auf der ersten wird Jodmonochlorid gebildet, auf der zweiten zersetzt sich dieses mit mehr Jodkalium in freies Jod und Chlorkalium. — Die von Gay-Lussac gegebene Gleichung für die Reaction von Kaliumcarbonat oder -hydrat und Chlorjod, $6\text{KOH} + 5\text{JCl} = 5\text{KCl} + \text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$, wurde bestätigt gefunden, gegenüber der von Grüneberg, nach welcher Kaliumchlorat entstehen soll. — Werden mit Stärke gefärbte Lösungen von Jod in Jodsäure und Jod in Salzsäure gemischt, so wird die Mischung farblos, und die blaue Färbung tritt erst wieder auf, wenn ein Alkali zugefügt wird. Auch hier wurde durch den Versuch nachgewiesen, dass die Reaction der Gleichung $\text{HJO}_3 + 2\text{J}_2 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{JCl}$ folgt.

Schertel.

Das Paraxylole als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen, von E. Paternò und C. Montemartini (*Gazz. chim.* 24, 2, 197—208; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem. 175—184). Wendet man Paraxylole als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen an, so beobachtet man ganz das Verhalten, welches das Benzol in dieser Beziehung an den Tag legt: die Kohlenwasserstoffe, die Ester, die Säureanhydride und andere neutrale Verbindungen sowie auch die Basen ergeben normale Gefrierpunkts-erniedrigungen; die Säuren hingegen zeigen nur die Hälfte derselben, und Alkohole und Phenole geben nur in sehr verdünnter Lösung die berechnete moleculare Gefrierpunkts-erniedrigung, welche aber mit zunehmender Concentration der Lösungen sich schnell und stark vermindert. Nur Pyrrol und Thiophen, welche sich in Benzol unregelmässig verhalten, thun dies, in Paraxylole gelöst, nicht mehr, offenbar da dieses mit ihnen keine analoge Constitution besitzt (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 925).

Foerster.

Ueber die maximale Gefrierpunkts-erniedrigung von Gemischen, von E. Paternò und C. Montemartini (*Gazz. chim.* 24, 2, 208—222; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem. 215 bis 224). Die Theorie verlangt, dass der Gefrierpunkt eines Gemenges zweier in flüssigem Zustande vollkommen mischbarer Stoffe ein Minimum besitzt, welches tiefer liegt als jeder der Gefrierpunkte der Bestandtheile der Mischung. Dies ist schon bei Untersuchungen, welche von den verschiedensten Gesichtspunkten ausgingen (vergl. Ostwald, *Allgem. Chem.* I, 1018 u. ff.), wiederholt bestätigt worden. Die Versuche der Verff. beziehen sich auf Gemische von Paraxylole und Benzol, Paraxylole und Essigsäure, Paraxylole und Phenol, Paraxylole und Trimethylcarbinol und von Phenol und Trimethylcarbinol. Die Verhältnisse der beiden Bestandtheile der Gemische wurden, soweit sich nicht gelegentlich gewisse experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellten, stetig geändert, indem man mit nahezu 100 Theilen

des einen Stoffes anfang und mit annähernd 100 Theilen des anderen aufhörte. Für alle diese Gemische wurden die Gefrierpunkte bestimmt, und es zeigte sich im Allgemeinen vom Gefrierpunkt des einen Bestandtheiles der Mischung an eine ziemlich regelmässige Abnahme desselben bis zu einem Minimum, von welchem aus die Gefrierpunkte bis zu dem des anderen Mischungsbestandtheiles wieder anstiegen. Nur die Mischung von Trimethylcarbinol und Phenol zeigte zwei niedrigste einander ziemlich nahe liegende Gefrierpointemperaturen, welche aber einmal erreicht wurden, als das Trimethylcarbinol, das andere Mal als das Phenol im Gemenge stark überwog. Den Grund hierfür erblickten Verff. darin, dass jeder dieser Stoffe complexe Molekeln bildet, und dass, je nachdem das Trimethylcarbinol oder das Phenol als Lösungsmittel dienen, das letztere oder das erstere als gelöste Substanzen in kleinere Molecular-complexe zerfallen. Das Minimum des Gefrierpunktes der genannten Gemenge scheint mit molecularen Zusammensetzungen derselben zusammen zu fallen; doch müssten, damit dies sicher festgestellt wird, die Versuche noch mit ganz reinen Substanzen wiederholt werden.

Foerster.

Ueber das kryoskopische Verhalten von Stoffen, welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzen [zweite Mittheilung], von F. Garelli und C. Montanari (*Gazz. chim.* 24, 2, 229 — 263). Die durch die vorausgehende Untersuchung von Garelli (*diese Berichte* 26, Ref. 925) für viele Fälle nachgewiesene Thatsache, dass solche Stoffe, welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzen, dadurch, dass sie mit diesem feste Lösungen bilden, ein unregelmässiges kryoskopisches Verhalten zeigen, wird durch die vorliegende Untersuchung in erweitertem Umfange bestätigt. Das Diphenylenoxyd und das Cumaron, welche beide den Furankern enthalten, bilden mit Phenanthren bezw. Naphtalin feste Lösungen, doch nimmt hier diese Fähigkeit in dem Maasse ab, als in den Molekeln weniger Benzolkerne mit dem Furankern condensirt sind; die Brenzschleimsäure giebt daher, in Benzoësäure gelöst, die regelmässige Gefrierpunktserniedrigung; die Molekeln dieser beiden analogen Säuren sind also nicht einander ähnlich gestaltet. In Phenanthren gelöst, giebt ferner β -Naphtochinolin eine zu geringe, Phenanthrolin jedoch die normale Gefrierpunktserniedrigung. Dass aliphatische Seitenketten im Benzol die Gestalt der Molekeln stark verändern, war schon beobachtet worden und wird jetzt für das Toluol und das Isomethyleugenol in benzolischer Lösung bestätigt. Dagegen ändert der Eintritt einer OH- und einer NH₂-Gruppe in einen aromatischen Kern dessen Gestalt nicht wesentlich; ebenso wie Phenol mit Benzol, bilden auch Brenzkatechin und Resorcin mit Phenol feste Lösungen, während Hydrochinon hierzu weit weniger befähigt ist und

in Phenol fast die normale Gefrierpunktserniedrigung giebt. Grössere Versuchsreihen wurden mit Benzoëssäure und mit Acetophenon als Lösungsmittel ausgeführt. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung der ersteren wurde zu 78.5, die des letzteren zu 56.5 gefunden. Während, wie erwähnt, Brenzschleimsäure in Benzoëssäure sich normal verhält, giebt α -Thiophensäure feste Lösungen; das Gleiche thun *o*- und *m*-Oxybenzoëssäure sowie *o*- und *m*-Amidobenzoëssäure, während die isomeren Paraverbindungen sich wieder normal verhalten. Mit Acetophenon bilden die analogen Verbindungen α -Acetylpyrrol, *n*-Acetylpyrrol und Acetothiënon feste Lösungen, und es dürften wohl allgemein die Abkömmlinge zweier zu festen Lösungen zusammen tretenden ringförmigen Verbindungen dann auch ihrerseits durch Bildung fester Lösungen unter einander ein anormales kryoskopisches Verhalten zeigen, wenn sie analog constituirt sind. Von den untersuchten Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten gaben Toluol, Apiol und Dihydroisapiol, als sie in Isapiol gelöst wurden, mit diesem keine festen Lösungen. Während ferner Maleïnsäureanhydrid in Bernsteinsäureanhydrid (moleculare Depression = 63) zur Entstehung fester Lösungen Veranlassung gab, war ein Gleiches für Lösungen von Oelsäure in Stearinsäure nicht der Fall, sodass wohl nur dann die Lösung einer doppelten Bildung durch Hinzutritt von zwei Wasserstoffatomen keine Aenderung in der Gestalt der Molekeln herbeiführt, wenn sie zwischen zwei zu einem Ringe gehörenden Kohlenstoffatomen eintritt (vergl. hierzu auch das frühere Referat). Schliesslich zeigte sich bei Untersuchung einer Lösung von Isocrotonsäure in Crotonsäure, dass, wie zu erwarten war, Stoffe von verschiedener Configuration nicht zu festen Lösungen zusammenzutreten vermögen.

Foerster.

Ueber die Gefrierpunkte isomorpher Mischungen, von F. Garelli (*Gazz. chim.* 24, 2, 263—274; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem. 97—104). Küster hat dargethan, dass der Erstarrungspunkt geschmolzener isomorpher Gemenge derjenige ist, welcher sich aus den Erstarrungspunkten der beiden Bestandtheile nach der Gesellschaftsrechnung ergibt, wenn das sich ausscheidende feste isomorphe Gemisch die Zusammensetzung des flüssig bleibenden Antheils besitzt. Verf. hat nun Gemenge von Anthracen und Phenanthren, von Carbazol und Phenanthren und von Carbazol und Anthracen, in denen die Mengen der beiden Bestandtheile stetig von 0 bis 100, bzw. 100 bis 0 Molekeln wechselten, auf ihre Erstarrungspunkte untersucht und gefunden, dass diese ausschliesslich zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Bestandtheile lagen. Sie wichen jedoch oft recht erheblich von den aus der Zusammensetzung der angewandten Gemenge berechneten Gefrierpunkten ab und zwar aus dem Grunde, weil die auskrystallisirenden Antheile anders zusammengesetzt

waren als diejenigen, welche geschmolzen blieben; es krystallisirt in erster Linie der schwerer schmelzbare, bezw. bei einander nahe liegenden Schmelzpunkten der mit besonderer Krystallisationsfähigkeit begabte Bestandtheil des Gemenges in isomorpher Mischung mit verhältnissmässig kleinen Mengen des anderen Bestandtheils aus, und zwar überwiegt seine Menge um so mehr, je grösser der Unterschied der Gefrierpunkte der beiden gemengten Substanzen ist; der so sich ergebenden Zusammensetzung des sich ausscheidenden Gemenges entspricht dann die Erstarrungstemperatur. Diese behält hier übrigens auch nicht wie sonst längere Zeit einen constanten Werth bei, sondern, wenn das Gemenge eine geringe Ueberkaltung erfahren hat, steigt alsdann, wenn es zu erstarren beginnt, das Thermometer auf einen höchsten Punkt, um alsbald allmählich zu fallen; die Beobachtungen bezogen sich auf diese Maxima der Thermometerangaben. Diese an isomorphen Gemischen gefundenen Ergebnisse erhalten durch die van't Hoff'sche Theorie der festen Lösungen keine Erklärung; sie vermag daher durchaus nicht alle beim Gefrieren von Lösungen auftretenden Abweichungen vom Raoult'schen Gesetze hinreichend zu deuten.

Foerster.

Ueber das Pyroantimonigsäurehydrat, von C. Serano (*Gazz. chim.* 24, 2, 274—276). Ein Pyroantimonigsäurehydrat $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soll nach den Angaben von Fresenius und von Schaffner (*Lieb. Ann.* 51, 182) entstehen, wenn man Antimontrisulfid mit Kalilauge kocht, die vom entstandenen Kermesniederschlage abgegossene Lösung dann so lange mit starker Kupfersulfatlösung behandelt, bis Essigsäure in der Lösung keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag erzeugt, und schliesslich filtrirt und mit Essigsäure fällt. Die dabei sich abscheidende Verbindung giebt aber beim Erhitzen keine Spur eines Sublimates von Antimonigsäureanhydrid und erweist sich, der Analyse nach, vielmehr als Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 . Die Oxydation des zum Ausgangspunkt dienenden Sb_2O_3 , bezw. Sb_2S_3 geschieht im vorliegenden Falle, wie nachgewiesen wurde, durch die Kupferlösung.

Foerster.

Ueber das saure Thalliumcarbonat, von G. Giorgis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem. 104—109). Als eine mit Kohlensäure gesättigte, nicht zu concentrirte Lösung von Thalliumoxydul in einer Atmosphäre von Kohlensäure über Schwefelsäure langsam bei kühler Temperatur der Umgebung verdunstet wurde, krystallisirte Thalliumbicarbonat, TlHCO_3 , in Nadeln aus. Bei Wiederholung der Darstellung wurden jedoch, anscheinend weil dabei die Temperatur der Umgebung zu hoch stieg, diese Krystalle nicht wieder in reinem Zustande erhalten, sondern es entstanden Gemenge, deren Kohlensäuregehalt zwischen dem des sauren und des normalen Carbonats lag.

Foerster.

Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids, von T. Curtius und F. Schrader (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 311—346). Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind von Curtius schon in *diesen Berichten* (26, 410) kurz angedeutet worden. Das Diamid verhält sich thermochemisch und in Bezug auf seinen Einfluss auf die Inversion wie eine einsäurige Base (*diese Berichte* 25, Ref. 493), und dementsprechend sind die das einwerthige Radical N_2H_5 enthaltenden Salze die beständigeren, und die von dem zweiwerthigen Radical N_2H_6 sich ableitenden Körper bestehen entweder nur in Lösung wie $N_2H_6(OH)_2$ oder gehen doch leicht in jene Verbindungen über wie $N_2H_6Cl_2$, $N_2H_6I_2$ und $N_2H_6SO_4$. Damit erscheint das Diammoniumsemisulfat $(N_2H_5)_2SO_4$ (*diese Berichte* 25, Ref. 11) dem Ammoniumsulfat und dem Hydroxylaminsulfat analog; demgemäss giebt es auch gleich diesen mit den Sulfaten zweiwerthiger Metalle Doppelsalze vom Typus $(N_2H_5)_2SO_4, R''SO_4$, in denen R'' durch Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn vertreten sein kann. Diese Salze sind alle sehr beständig, von den Doppelsulfaten des Ammoniaks und des Hydroxylamins aber durch ihren Mangel an Krystallwasser sowie durch ihre Schwerlöslichkeit unterschieden. Sie scheiden sich auch aus sauren Lösungen, aus welchen sonst das Sulfat $N_2H_6SO_4$ auskrystallisirt, ab, da dieses, wie es scheint, keine Doppelsalze zu bilden vermag. Die Verbindungen sind mikrokrySTALLINISCH und durch ihre Schwerlöslichkeit oft zur Aufarbeitung hydrazinhaltiger Laugen recht geeignet; fällt man diese z. B. mit Kupfersulfat und behandelt das in heissem Wasser aufgeschwemmte Doppelsalz mit Schwefelwasserstoff, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat der grösste Theil des Hydrazinsulfates aus. Ein sehr bemerkenswerther Unterschied des Diamids vom Ammoniak und Hydroxylamin besteht darin, dass es keine Alaune giebt, wodurch es sich den Sulfaten der alkalischen Erden nähert. Aehnlich den Sulfaten vereinigen sich auch die Chloride des Hydrazins mit solchen zweiwerthiger Metalle zu Doppelsalzen, welche aber leicht löslich sind und beim Eindampfen der geeigneten Lösungen auskrystallisiren. $HgCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$ schießt aus Wasser in grossen, an der Luft schnell matt werdenden Prismen vom Schmp. 178° an und krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern. Beim Eindampfen der Lösung von gleichen Molekülen $CdCl_2$ und N_2H_5Cl krystallisiren lange Nadeln des Salzes $CdCl_2 \cdot N_2H_5Cl$ aus; daneben aber entstehen oft Prismen von $CdCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl + 4H_2O$, in welche sich das erste Salz vollständig verwandelt, wenn es einige Zeit unter seiner Mutterlauge verweilt. Zinkchlorid giebt die beiden gut krystallisirten, in Wasser sehr leicht löslichen Salze $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$ und $ZnCl_2 \cdot N_2H_5Cl$, deren Reindarstellung schwierig ist. Das Gleiche gilt für die aus Zinnchlorür erhältlichen Salze $SnCl_2 \cdot N_2H_5Cl$ (Schmp. 105°) und $SnCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$ (Schmp. $55-60^\circ$); das letztere entsteht aus dem ersteren, wenn man

dieses aus heissem Alkohol umkrystallisirt; zur Reindarstellung jenes Salzes zieht man daher das durch Krystallisirenlassen einer Lösung von SnCl_2 und $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ erhaltene Product, nach dem Auswaschen von überschüssigem SnCl_2 , mit warmem Alkohol aus und erhält es so in grossen Blättern; kocht man den Rückstand mit Alkohol, so hinterbleiben ölige, beim Erkalten krystallisch erstarrende Tropfen des zerfliesslichen Salzes $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Diammoniumkupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, löst sich in Ammoniak unter Stickstoffentwicklung mit blauer Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet. Es entsteht hierbei eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxydul, ohne dass aber alles Hydrazin zu dieser Reduction nöthig wäre. Setzt man die von diesem in Gestalt des durch Ammoniak nicht zersetzbaren Sulfats noch vorhandene Menge durch Zutropfen von Natronlauge zu der heissen Lösung in Freiheit, so wird Kupfer als prächtig glänzender Spiegel niedergeschlagen. Aehnlich dem Kupfersalz werden die Diammoniumsulfate bezw. -chloride von Fe, Mn, Hg, Sn durch Ammoniak unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Die entsprechenden Salze von Ni, Co, Zn und Cd aber lösen sich ohne Gasentwicklung in Ammoniak, und wenn man den Ueberschuss desselben durch Kochen vertreibt, so fallen die Verbindungen $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ aus, von denen die erste röthlich violet, die übrigen weiss sind. Die beiden von den Sulfaten sich ableitenden Verbindungen sind krystallinisch; zu ihnen gesellt sich noch eine rothe Kobaltverbindung, welche vermuthlich $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ ist, aber nicht analysirt wurde. In allen diesen Diamidverbindungen tritt das Hydrazin mit zwei Werthigkeiten auf, und sie sind den Metallammoniakverbindungen der Typen $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ bezw. $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ an die Seite zu stellen. Aehnlich diesen entstehen sie auch durch unmittelbare Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Lösungen der betreffenden Metallsalze; sowohl nach diesem wie nach dem ersten Verfahren aber werden die Verbindungen mit kleinen Mengen der Metallhydroxyde verunreinigt erhalten.

Um neben einander Hydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak nachzuweisen, benutzt man die Thatsache, dass Hydrazin, nicht aber Hydroxylamin Goldchlorid in saurer Lösung reducirt; durch diese Reaction kann noch $\frac{1}{40000}$ g Hydrazin aufgefunden werden. Macht man das Filtrat vom ausgeschiedenen Golde ammoniakalisch, so deutet der Eintritt einer neuen Reduction auf Hydroxylamin. Um auch Ammoniak aufzufinden, führt man das Hydrazin in Benzalazin über und schüttelt dies mit Aether aus; in der rückständigen Lösung trennt man Hydroxylamin und Ammoniak nach V. Meyer (*diese Berichte* 15, 2789) mit Platinchlorid. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass Hydrazin sich in wässriger Lösung allmählich nach einem noch

nicht näher aufgeklärten Vorgange in Ammoniak zersetzt, ohne dass freier Stickstoff oder Hydroxylamin auftreten; reines Hydrazinhydrat hingegen erwies sich als sehr beständig. Dieses besitzt vielen Metalloxyden gegenüber sehr energisches Reduktionsvermögen: mit Quecksilberoxyd explodirt es, Molybdänsäureanhydrid verwandelt es in heftiger Reaction in das Dioxyd, während Wolframsäureanhydrid von ihm kaum verändert wird.

Foerster.

Notiz über das Ameisensaure Chromoxyd, von C. Haeussermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 383—384). Wird feuchtes Chromhydroxyd mit Ameisensäure vom spec. Gew. 1.15 — 1.2 auf dem Wasserbade bis zum Eintritt völliger Lösung erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne, verfilzte Nadelchen von Chromformiat ab. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser besass das lufttrockene Salz die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2 [\text{Cr}(\text{CHO}_2)_2 \cdot \text{OH}] + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in kochendem Alkohol, und seine wässrige Lösung verträgt längeres Sieden, ohne Veränderung zu erleiden.

Foerster.

Zur Kenntniss des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrids), von G. Lunge und G. Porschnew (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 209—249). Die in neuerer Zeit besonders von Ramsay und Cundall aus ihren Versuchen gezogene Schlussfolgerung, dass das Stickstofftrioxyd N_2O_3 als Gas überhaupt nicht besteht, war von Lunge bezweifelt worden; die nunmehr angestellten, äusserst sorgfältigen Versuchsreihen haben aber die thatsächliche Nichtexistenz von dampfförmigem Stickstofftrioxyd aufs Bestimmteste erwiesen. Das zu diesen Versuchen nothwendige, sehr reine Stickoxyd wurde nach Emich (*diese Berichte* 25, Ref. 365) mit Hilfe von Quecksilber aus Schwefelsäure, welche einen Zusatz von 5 v. H. an Bleikammerkrystallen erhalten hatte, dargestellt. Das Stickstoffperoxyd wurde aus rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure und grobgekörntem Arsenigsäureanhydrid bereitet, über erhitztes Arsentrioxyd und dann über Phosphorperoxyd geleitet und alsdann verdichtet. Die Analysen der auftretenden Gemenge nitroser Gase wurden nach den von Lunge angegebenen Verfahren vorgenommen. Die Versuche, deren Ausführung im Einzelnen in der Mittheilung durch eine Anzahl von Zeichnungen erläutert ist, ergaben, dass, wenn man Stickoxyd bei -21° in Stickstoffperoxyd einleitet, soviel davon aufgenommen wird, dass die entstehende blaue Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung der Formel N_2O_3 sehr nahe entspricht; Verff. nehmen daher in ihr ein chemisches Individuum an. Dieses beginnt sich aber schon in flüssigem Zustande oberhalb -21° zu zersetzen in ein Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd. Dem entsprechend zeigen auch diese beiden Gase zwischen $+27.3^\circ$ und 100° kein merkliches Verbindungsbestreben. Wirkt Sauerstoff auf überschüssiges Stickoxyd ein, so sollte nach der

älteren Ansicht N_2O_3 entstehen. Das in Wirklichkeit sich bildende Gemenge verräth aber seine Natur dadurch, dass es sich gegenüber Schwefelsäure ganz wie ein Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd verhält. Die Dämpfe des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids unterliegen der Einwirkung überschüssigen Sauerstoffs und verwandeln sich vollständig in Stickstoffperoxyd, und schliesslich nehmen die aus flüssigem N_2O_3 sich entwickelnden Dämpfe denselben Raum ein wie das Gemenge von Stickoxyd und Peroxyd, aus welchem sie entstanden sind. Dieser Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und zeigte die volle Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids unter diesen Bedingungen. Diese Erkenntniss ist für die Lunge'sche Theorie des Bleikammerprocesses von Wichtigkeit, da nach dieser hierbei das Stickstofftrioxyd eine wichtige Rolle spielt. Dennoch bedarf diese Theorie darum keiner Aenderung und Erweiterung. Die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure erfolgt jedenfalls im Sinne der Gleichung: $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$; das Stickstofftrioxyd zerfällt aber alsbald: $N_2O_3 = NO + NO_2$ oder $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$ und die Produkte wirken nun auf Schwefeldioxyd, Wasser- und Sauerstoff ein: $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$ oder $SO_2 + HNO_2 + O = SO_5NH$ und so fort. Da stets NO_2 neben NO entsteht, vermag es sich nicht selbstständig zu bethätigen, sondern es wird immer, sobald es entstanden ist, gleichzeitig mit NO von den im Ueberschuss vorhandenen Molekeln von SO_2 , H_2O und O_2 in Anspruch genommen, so dass hier kein Unterschied zwischen der Wirkung stattfindet, welche N_2O_3 ausüben würde, und welche das Gemenge $NO + NO_2$ in der That ausübt.

Foerster.

Beiträge zur Chemie des Cers, von L. M. Dennis und W. H. Magee (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 250—264). Zur Darstellung des Ceroxyds stand den Verff. eine grössere Menge Allanit zur Verfügung. Dieser wurde mit starker Salzsäure erschöpft, die erhaltene Lösung mit Salpetersäure oxydirt und mit Oxalsäure gefällt. Die abgeschiedenen Erdoxalate wurden zur Entfernung des Eisens mit einprocentiger Salzsäure behandelt und dann geglüht, wonach 21 v. H. des angewandten Allanits an seltenen Erden hinterblieben. Ein Theil dieses Rohproductes wurde nach Mosander gereinigt, indem die salpetersaure Lösung der Erden mit Kalilauge versetzt und dann andauernd mit Chlor behandelt wurde. Der entstandene Niederschlag erfuhr diese Behandlung noch siebenmal; schliesslich wurde die salzsaure Lösung des gereinigten Ceroxyds mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure vom Eisen befreit und endlich geglüht. Ein zweiter Theil der rohen Erden wurde nach Debray gereinigt, welcher das Gemenge der Erdnitate mit Kaliumnitrat schmilzt; dabei zersetzt sich Cernitrat, Didymnitrat jedoch nicht. Da

sich aber zeigte, dass bei der Schmelztemperatur des Kaliumnitrats auch schon etwas Didymnitrat zerstört wird, wandten Verff. ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat an und erhitzen hiermit die Erdnitate auf etwa 300°, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dabei wird freilich (auch bei 350° noch nicht) nicht alles Cernitrat zersetzt; das nach dem Auflösen der Schmelze in heissem Wasser und Waschen des Rückstandes mit ganz schwacher Salpetersäure und heissem Wasser hinterbleibende, nahezu weisse Ceroxyd aber ist frei von Didymoxyd. Man führt es in Sulfat und dann in Oxalat über und entfernt aus diesem durch anhaltendes Ausziehen mit Ammoniumoxalat das anwesende Thoriumoxyd; schliesslich löst man das Oxalat in Salpetersäure, neutralisirt fast mit Ammoniak und fällt etwa noch vorhandenes Thorium durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium (*diese Berichte* 27, Ref. 275). Das nunmehr durch Ammoniak gefällte Cerhydroxyd erwies sich bei spectrokonischer Untersuchung als frei von fremden Substanzen. Zunächst wurden damit Versuche zur Darstellung von Certetrachlorid gemacht, indem Chlor in die abgekühlte salzsaure Lösung des Hydroxyds geleitet wurde. Das hierbei sich abscheidende Salz entstand aber auch unter dem Einfluss des Salzsäuregases und zeigte lufttrocken die Zusammensetzung $\text{CeCl}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt rhombisch ($a:b:c = 0.80834:1:1.44187$) und ist scheinbar verschieden von dem durch Eindampfen der salzsauren Lösung von Cerhydroxyd zu erhaltenden Salze $2 \text{CeCl}_3, 15 \text{H}_2\text{O}$. Das Cerhydroxydul ist weiss und wird unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln, zu denen auch der Luftsauerstoff gehört, gelb; die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen purpurrothen Cerhydroxyde sind Zwischenproducte bei diesem Oxydationsvorgange. Hinsichtlich des qualitativen Nachweises von Cer ergab sich, dass das von Lecoq de Boisboudran vorgeschlagene Verfahren, nach welchem man in der mit Ammoniak — Ammoniumacetat ist weniger geeignet — versetzten Cerlösung durch Wasserstoffsuperoxyd eine gelbe bis orangerothe Fällung erzeugt, die empfindlichste Prüfung ist. Das Auftreten einer blauen Färbung durch Zusatz von Strychnin zu der mit Natronlauge versetzten Cerlösung ist ein nur annähernd so scharfer Nachweis von Cer wie der vorige.

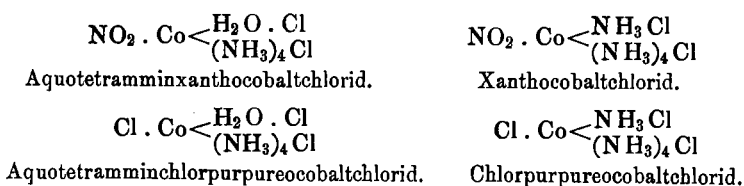
Foerster.

Ueber eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffs, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 265—266). Leitet man über erwärmten rothen Phosphor Wasserstoff, so entweichen mit diesem nicht unerhebliche Mengen von Phosphorwasserstoff, welcher sich als selbstentzündlich erweist, also flüssigen Phosphorwasserstoff enthält. Gleichzeitig erscheint auch ein gelber Beschlag von festem Phosphorwasserstoff.

Foerster.

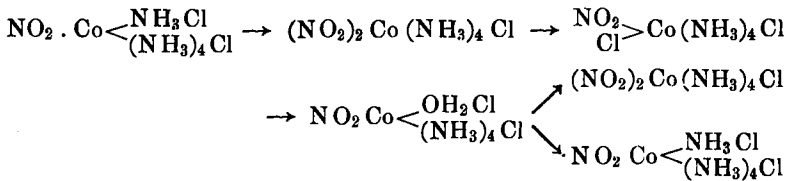
Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen. VI., von S. M. Jörgensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 289—330).

Das in der letzten Mittheilung des Verf. (*diese Berichte* 27, Ref. 5—7) erwähnte, bei der Darstellung von Triammincobaltnitrit auftretende, schwer lösliche Salz, aus welchem Chlornitrotetrammincobaltchlorid gewonnen wurde, erwies sich als Croceocobaltdiammincobaltnitrit. Es ist daher zweckmässig, zur Darstellung des Chlornitrotetrammincobaltchlorids von einer Croceoverbindung auszugehen. In recht guter Ausbeute erhält man es, wenn man 10 g Croceosulfat mit 100 ccm concentrirter Salzsäure in siedendem Wasserbade bis zu lebhafter Gasentwicklung erhitzt, dann die Lösung 24 Stunden sich selbst überlässt, das ausgeschiedene Salz säurefrei wäscht, in wenig warmem Wasser löst und mit starker Salzsäure fällt. Man erhält lange, dünne, bräunlichrothe Nadeln des Chlornitrotetrammincobaltchlorids, $\text{NO}_2\text{ClCo}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}$. In seiner frisch bereiteten Lösung sind beide Chloratome als freie Ionen vorhanden; denn in Berührung mit Wasser nimmt das Salz alsbald ein Molekül Wasser auf, welches zwischen das eine Chloratom und das Cobaltatom tritt, und geht in Aquotetramminxanthocobaltchlorid, $\text{NO}_2\text{Co} \left\langle \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Cl} \end{array} \right\rangle$, über, welches aus der wässrigen Lösung des wasserfreien Salzes in rothen Tafeln krystallisirt erhalten wird. Dieses ist ein Salz einer neuen Reihe gut krystallisirender und wohl gekennzeichneter Cobaltsalze, von denen das Bromid, Nitrat, Sulfat, Oxalat, Platinchlorürdoppelsalz, Goldchloriddoppelsalz und Diammincobaltnitrit genauer untersucht und beschrieben wurden. Das in ihnen allen enthaltene Wasser ist lockerer gebunden als in den Roseosalzen und entweicht bisweilen schon über Schwefelsäure. Die Beziehungen dieser Salze zu anderen bekannten Reihen zeigt folgende Zusammenstellung, in welcher die Verbindungen nach der Auffassung des Verf. formulirt sind:



Beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd geht das wasserfreie Chlorid in der Lösung in Aquotetramminxanthocobalhydrat über, unter verdünntem Ammoniak in der Kälte verwandelt es sich in die dunkelrothen Prismen des basischen Chlorids, $\text{NO}_2\text{Co} \left\langle \begin{array}{l} \text{OH}_2\text{OH} \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Cl} \end{array} \right\rangle$, ähnlich wie auch schon an manchen dem Aquotetramminchlorid analogen Salzen ein Uebergang in basisches Chlorid beobachtet wurde. Danach könnte man eine Verschiedenheit der beiden Chloratome im Aquotetramminchlorid annehmen, während sie eine solche gegenüber Silbernitrat nicht an den Tag legen und auch das wasserfreie Chlorid schon in

Berührung mit absolut alkoholischem Silbernitrat beide Chloratome verliert. Erhitzt man das Chlortetramminchlorid mit Salmiak, Wasser und etwas Ammoniak, so giebt es Xanthochlorid, mit Natriumnitrit und Salpetersäure hingegen geht es glatt in Croceonitrat über, so dass man unter Berücksichtigung der früher (a. a. O.) mitgetheilten Bildungsweise von Croceochlorid aus Xanthochlorid folgende jedesmal fast quantitativ verlaufenden Uebergänge hat:

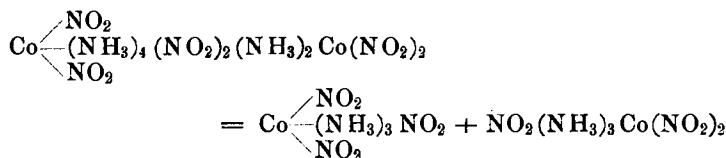


Das in der vorigen Mittheilung des Verf. besprochene Triammincobaltnitrit erwies sich bei weiteren Versuchen als das Nitrit einer Reihe von Dinitrotriammincobaltsalzen, zu dem das entsprechende Chlorid, Bromid, Sulfat u. s. w. leicht erhalten werden. Bei seiner Darstellung aus Salmiak, Natriumnitrit und Cobaltchlorid ist darauf zu achten, dass, je nachdem kein Ammoniak oder Ammoniak in verschiedenen Mengen dabei angewandt wird, ganz verschiedene Vorgänge eintreten können, nämlich:

1. $\text{CoCl}_2 + 5\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_4)_3$
Ammoniumcobaltnitrit.
2. $\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_4$
Ammoniumdiammincobaltnitrit.
3. $\text{CoCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2$
Dinitrotriammincobaltnitrit.
4. $\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_2 + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$
Croceocobaltchlorid.
5. $\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$
Xanthocobaltchlorid.

Schliesslich kann auch durch gleichzeitiges Eintreten der Vorgänge 2 und 4 das oben erwähnte Croceodiammincobaltnitrit entstehen. Der erste der genannten Vorgänge verläuft bei Gegenwart von Essigsäure; löst man 20 g Salmiak und 27 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser, fügt 5 ccm 20-procentigen Ammoniaks hinzu und die Lösung von 10 g Cobaltcarbonat in der gerade nöthigen Menge verdünnter Salzsäure und leitet $\frac{1}{2}$ Stunde Luft ein, so entsteht Ammoniumdiammincobaltnitrit; wendet man unter sonst gleichen Verhältnissen 12 ccm Ammo-

niak an und saugt 3 Stunden lang Luft durch die Lösung, so entsteht Dinitrotriäminnitrit, bei 30 ccm Ammoniak und 4-stündigem Luftdurchleiten entsteht wesentlich Croceochlorid, und wenn man 20 g Salmiak, 6 g Natriumnitrit, 25 ccm Ammoniak und 10 g als Chlorid gelöstes Cobaltcarbonat anwendet, so erhält man hauptsächlich Xanthosalz. Das Dinitrotriäminnitrit entsteht aber auch folgendermaßen: Ammoniumdiämincobaltnitrit giebt bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Ammoniak Xanthocobaltdiämincobaltnitrit, in der Hitze aber Flavodiämincobaltnitrit und bei längerem Erwärmen Dinitrotriäminnitrit. Das anfänglich entstandene Flavodiäminnitrit zersetzt sich:

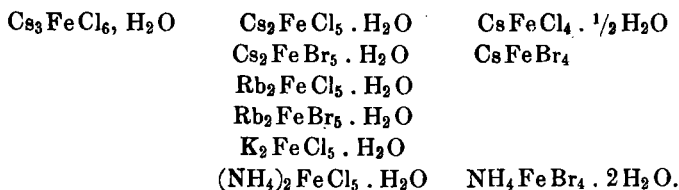


glatt in zwei Moleküle Dinitrotriäminnitrit. Werden 10 g des letzteren Salzes mit 100 ccm halbverdünnter Salzsäure verrieben und damit 24 Stunden stehen gelassen, so entsteht Dinitrotriämincobaltchlorid, $(\text{NO}_2)_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_3 \text{Cl}$, welches durch Lösen in essigsäurehaltigem, heissem Wasser und Zusatz von starker Salzsäure zu der auf 50° abgekühlten Lösung in rothen quadratischen, wasserfreien Tafeln krysalisirt erhalten wird. In kaltem Wasser löst sich das Salz schwer, leichter auf Zusatz von Salpetersäure; in der Lösung ist alles Chlor als Ion vorhanden. Wird das Dinitrotriäminchlorid mit Wasser, Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak gekocht und die abgekühlte Lösung mit Salpetersäure versetzt, so entsteht Flavocobaltnitrat, $(\text{NO}_2)_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \text{NO}_3$, aus welchem ja Dinitrotriäminnitrit auch gewonnen werden konnte. Auf Grund dieser Beziehungen giebt Verf. dem Dinitrotriäminchlorid die Formel $(\text{NO}_2)_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_3 \text{Cl}$, und da dieses beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure gleich dem Dinitrotriäminnitrit in Dichrochlorid übergeht, also bei der Bildung dieses Salzes als Zwischenproduct auftritt, so wird das Dichrochlorid entgegen der früheren Annahme (a. a. O.) als $\text{ClCo} < \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_3 \text{Cl} \end{array}$ aufgefasst. Die durch Umsetzung aus dem Dinitrotriäminchlorid entstehenden Salze sind meist leicht löslich; dargestellt wurden das Bromid und das Sulfat $[(\text{NO}_2)_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_3]_2 \text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Die Lösungen aller dieser Salze scheiden auf Zusatz von Natriumnitrit das Dinitrotriäminnitrit ab. Die Dinitrotriäminsalze leiten sich von den Flavosalzen, wie gezeigt, durch Austritt von 1 NH_3 ab; ein solcher sollte nach Werner's Theorie der Metallammoniakverbindungen (*diese Berichte* 26, Ref. 351) eine Aenderung in der Function einer der sauren Gruppen hervorrufen, wenn nicht eine Wassermolekel an Stelle des Ammoniaks

tritt. Nun zeigen aber die Dinitrotriamminsalze ebenso wie die Flavosalze je einen zu doppelten Umsetzungen befähigten negativen Rest; da diese Umsetzungen aber in wässriger Lösung vor sich gehen, so muss erst gezeigt werden, dass die nach mannigfachen Beobachtungen bei den Metallammoniakverbindungen auch hier bestehende Möglichkeit, dass das Wasser bei den Umsetzungen wesentlich betheiliget sei, ausgeschlossen ist, ehe die genannten Thatsachen gegen die Werner'sche Theorie verwerthet werden können. In Bezug auf weitere Einwendungen, welche der Verf. gegen diese richtet, sei auf die Abhandlung selbst verwiesen; bemerkt sei nur, dass er in den Versuchen von Werner und Miolati (*diese Berichte* 26, Ref. 864 und *Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 506) über das el. Leitvermögen der Metallammoniakverbindungen eine Bestätigung auch seiner Auffassung erblickt, und dass er in Verfolgung seiner Ansichten dazu gelangt ist, die von Werner als eine räumliche gedeutete Isomerie von Praseo- und Violeo- oder von Croceo- und Flavosalzen auf eine Verschiedenheit in den Valenzen des Cobalts zurückzuführen.

Foerster.

Ueber die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwertigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferroferridoppelbromide von P. T. Walden (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 331—338). Durch Zusammenkrystallisirenlassen der Lösungen der betreffenden Halogensalze wurden folgende Doppelsalze erhalten:



Die Cäsiumsalze werden am leichtesten erhalten, und unter ihnen vor Allem die Chloride, welche überhaupt unter den genannten Salzen die beständigsten sind; sie können zum Theil aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Bromide sind weniger gut erhältlich; die den zerfliesslichen Chloriden $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Doppelbromide von Kalium und Ammonium konnten nicht dargestellt werden, und Alkalisendoppeljodide waren überhaupt nicht zu gewinnen. Die erhaltenen Chloride sind dunkelroth bis orangeroth, die Bromide tief dunkelgrün. Sehr merkwürdig ist, dass aus einer überschüssiges Brom enthaltenden Lösung von Eisenbromid und Kalium- bzw. Rubidiumbromid Salze krystallisirten, welche das zweiwertige Eisen enthalten, nämlich $\text{RbBr} \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KBr} \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, beide von dunkelgrüner Farbe.

Foerster.

Zur Kenntniss des colloidalen Silbers, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 339—340). Zur Lösung des colloidalen Silbers in Aethylalkohol wurden eine Anzahl organischer Lösungsmittel gesetzt; die meisten bewirkten sofort Coagulation, andere, wie Phenol, Propylalkohol, tertiärer Butylalkohol, erst nach mehrwöchentlicher bezw. mehrmonatlicher Einwirkung.

Foerster.

Ueber Lösungen von metallischem Silber, von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 341—342). Die vom Verf. früher beschriebenen colloidalen Silberlösungen lassen unter keinen Umständen eine Trübung erkennen und behalten auch ihre Klarheit sehr lange bei. Eine solche Lösung, welche nach drei Jahren besonders an hell belichteten Stellen etwas weisses metallisches Silber abgeschieden hatte, im Uebrigen aber klar geblieben war, wurde in den Dialysator gebracht; nach 2 Wochen war keine Spur Silber herausdiffundirt. Diese Beobachtungen führen zu den Anschauungen, dass die in Rede stehenden Silberlösungen in der That colloidal sind.

Foerster.

Ueber Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate, von J. Locke (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 345—350). Das durch Glühen von Thoriumoxalat erhaltene, sogenannte Thoriummetaoxyd, welches, mit Säuren zur Trockne verdampft, bei nachheriger Behandlung mit Wasser eine opalisirende Flüssigkeit giebt, ist ein Reductionsproduct der Thorerde und hat allem Anschein nach die Zusammensetzung Th_3O_5 . Die Einwirkung von Säuren auf dasselbe ist wesentlich ein Hydratisationsvorgang; aus der opalisirenden Lösung der dabei entstehenden Substanz wird von Ammoniak ein flockiger Niederschlag gefällt, welcher in Berührung mit Säuren schleimig wird, ohne sich zu lösen; er hat die Zusammensetzung $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und dasselbe Hydrat wird durch Säuren aus der opalisirenden Lösung abgeschieden.

Foerster.

Organische Chemie.

Synthese und Constitution der Vulpinsäure, von J. Volhard (*Lieb. Ann.* 282, 1—21). Nach Spiegel (*diese Berichte* 15, 1546; *Lieb. Ann.* 219, 1) ist Vulpinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$, der saure Methylester der Pulvinsäure, welche die Constitution

