

Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 11. Februar 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien über die Graphite im Eisen, von H. Moissan (*Compt. rend.* 119, 1245—1250). Bei seinen Untersuchungen über die Entstehung des Graphits im Eisen bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur hat Verf. gefunden: 1. Der bei gewöhnlichem Druck entstandene Graphit ist um so reiner und widersteht um so besser der Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat, je höher die Versuchstemperatur war; 2. Unter dem Einflusse des Druckes nehmen die Graphitkrystalle und -Massen das Aussehen einer geschmolzenen Materie an; 3. Der geringe Wasserstoffgehalt der Graphite nimmt mit ihrer Reinheit deutlich ab. Ein Graphit, den man mit keinem Reagens behandelt und zuvor im Vacuum erhitzt hat, liefert beim Verbrennen im Sauerstoff kein Wasser; 4. Bei der Einwirkung von Säuren auf Gusseisen bilden sich wasserstoff- und sauerstoffhaltige Körper, welche der Dunkelrothgluth widerstehen und, wie der Graphit, bei der Verbrennung zerstört werden. Gabriel.

Ueber die Sulfide des Nickels und Kobalts, von A. Villiers (*Compt. rend.* 119, 1263—1266). Im Anschluss an seine frühere Notiz (*diese Berichte* 28, Ref. 10) theilt Verf. Untersuchungen über die genannten Sulfide mit. 1. Nickelsulfid löst sich bekanntlich in Ammoniumsulfid nur dann auf, entweder wenn letzteres Schwefel gelöst enthält, oder wenn man der Luft den Zutritt gestattet. Aehnlich verhalten sich Ammonium- und Natriumsulphydrot und Natriumsulfid. Man kann jedoch mit einer keinen Schwefel enthaltenden Sulfidlösung eine völlige Lösung des Metallsulfides, wie folgt, bereiten: Wenn man eine Nickellösung mit überschüssigem Natron versetzt, nachdem man zuvor soviel Weinsäure zugegeben hatte, dass das Alkali keine Fällung hervorruft und dann Schwefelwasserstoff einleitet, so entsteht Schwefelnickel, welches jedoch in der Flüssigkeit mit schwarzer Farbe gelöst bleibt und selbst beim Kochen nicht ausfällt. Dagegen tritt keine Lösung von Nickelsulfid ein, wenn man

eine ammoniakalische Nickellösung unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff behandelt. Demnach verhält sich gegen Natriumsulfid das Nickelsulfid im Entstehungszustande anders als der farbige Niederschlag; dieser Unterschied beruht offenbar auf einer nahezu momentan erfolgenden molecularen Veränderung; dies zeigt folgender Versuch: Werden gleiche Volumina Nickellösung, die eine schnell, die andere langsam mit der gleichen überschüssigen Menge Natriumhydrosulfid versetzt, so geht im ersten Fall viel, im zweiten Fall wenig Nickelsulfid in Lösung. Ueberdies nimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung mit steigender Temperatur nachweislich zu. 2. Analoge Versuche mit Kobaltsulfid führten zu dem Schluss, dass es sich entweder auch im Entstehungszustande nicht in Alkalisulfid löst oder sich so schnell umwandelt, dass es der Wirkung des Alkalisulfids entgeht. Für letztere Auffassung spricht die Beobachtung: dass sehr stark verdünnte Kobaltlösungen (schwächer als 0.3—0.4 g pro Liter), welche mit nicht zu grossem Ueberschuss an Natron versetzt sind, ähnliche Erscheinungen wie Nickellösungen zeigen, insofern sich das Metallsulfid im Alkalisulfid völlig löst und nun selbst beim Kochen nicht ausfällt.

Gabriel.

Thermische Studie der Nitrobenzoësäuren. Einfluss der Isomerie und der Nitrirung, von Massol (Bull. soc. chim. (3) 11, 560—562). 1. Lösungs- und Neutralisationswärme. Ein Aequivalent der Säuren wurde in 4 L Wasser, welche 1 Aequiv. Natriumhydroxyd enthielten, gelöst. Die beobachteten Wärmetönungen waren: *o*-Nitrobenzoësäure + 9.45 cal., *m*-Nitrobenzoësäure + 7.15 cal., *p*-Nitrobenzoësäure + 6.20 cal. — Die Lösungswärme der festen wasserfreien Natriumsalze in gleicher Reihenfolge wie oben: + 0.31 cal., — 1.03 cal., — 1.90 cal. Daraus ergeben sich als Bildungswärmen der festen Salze: + 20.39 cal., + 19.39 cal., + 19.31 cal. Der Vergleich mit der Bildungswärme des benzoësauren Natriums (+ 17.4 cal.) zeigt, dass die Nitrogruppe die Acidität in gleicher Weise erhöht wie Chlor, Brom oder Sauerstoff und dass die Gesamtmenge der entbundenen Wärme sich vermindert in dem Maasse, als die Nitrogruppe sich von dem sauren Wasserstoffatome entfernt.

Schertel.

Bemerkungen über gewisse wasserhaltige Metallchloride, von P. Sabatier (Bull. soc. chim. (3) 11, 546). Im Gegensatze zu Lescoeur findet Verf., dass die Krystalle von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bei der Verwitterung im trockenen Vacuum stets zu $MnCl_2 \cdot \frac{5}{3}H_2O$ (nicht zu $MnCl_2 \cdot 2H_2O$) werden. Chlormagnesium liefert durch Verwitterung oder durch Krystallisation aus gesättigter Chlorwasserstoffsäure das Hydrat $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, Eisenchlorür krystallisirt aus kochender wässriger Lösung mit $4H_2O$; durch Verwitterung im Vacuum entsteht das blassgrüne Hydrat $FeCl_2 \cdot 2H_2O$. Das Hydrat des Kupferchlorides $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ wird im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid wasserfrei.

Schertel.

Ueber krystallisirte harte Verbindungen im Cementstahl und in Legirungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Mangan, von H. Behrens und A. R. van Linge (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 513—533). Die Untersuchungen einer Anzahl von Forschern, neuerdings erst diejenigen von J. O. Arnolds und A. A. Read (*diese Berichte* 28, Ref. 3) haben zu der Auffassung geführt, dass im nicht gehärteten Stahl der darin chemisch gebundene Kohlenstoff zum weitaus grössten Theil in Gestalt eines Carbides vorhanden ist, welchem sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung Fe_3C zukommt. Ein Carbid von diesem Kohlenstoffgehalt wurde von den Verff. auch im Cementstahl mit dem Mikroskop gefunden und mittels mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 Raumtheile) von der es umgebenden kohlenstoffarmen Mutterlauge in Gestalt harter und spröder Flittern und Drähte abgeschieden; von beigemengter kohligter Substanz konnte es durch Schlämmen befreit werden. Auch aus Ferrowolfram (mit 50 v. H. W) wurde in dieser Weise ein glitzender, in kleinen Octaëdern krystallisirter Rückstand erhalten, welcher Feldspath ritzt und vom Magneten nicht angezogen wird; er enthält nur wenig Kohlenstoff und entspricht in seiner Zusammensetzung sehr nahe der Formel Fe_2W . Im Ferrochrom zeigen sich silberglänzende Krystallnadeln von oft beträchtlicher Ausdehnung, sie lassen sich mit Hülfe von Königswasser oder von rauchender Salzsäure abscheiden. Aus einem Ferrochrom mit 13 v. H. Cr wurde etwa 60 v. H. der angewandten Substanz von einem Rückstande der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Fe}_7\text{C}_3$ erhalten, während aus einem Ferrochrom mit 50 v. H. Cr eine der Formel Cr_3FeC_2 nach zusammengesetzte Substanz abgeschieden wurde. Diese Legirungen werden vom Magneten nicht angezogen, sie sind spröde und haben die Härte des Turmalins. Zu der weicheren, übrigens durchaus nicht chromfreien Grundmasse, in der sie eingebettet sind, verhalten sie sich etwa wie Diamantsplitter, welche auf weicher Grundlage angebracht sind. In dieser Weise erhalten Chromstahl und Wolframstahl, in denen die vorgenannten krystallisirten Verbindungen auch enthalten sind, ihre grosse Härte. Auf die Entstehung einer ähnlichen harten Verbindung eines jedoch unbeständigen Carbids von verhältnissmässig niedrigem Kohlenstoffgehalt glauben Verff. die Erscheinungen beim Härten des gewöhnlichen Stahls zurückführen zu können; der von manchen ausgesprochenen Annahme von der Existenz zweier allotropen (α - und β -) Eisensorten treten sie, wie es auch von anderer Seite schon geschehen, mit Recht entgegen. Schliesslich wird auf die experimentellen Schwierigkeiten hingewiesen, welche der Abscheidung der im Ferromangan und Spiegeleisen vorkommenden krystallinen Verbindungen im Wege stehen.

Foerster.

Calorimetrische Untersuchungen. XXXII. Ueber den Wärmewerth des Glykogens, von F. Stohmann und R. Schmidt (*Journ.*

f. prakt. Chem. 50, 385—387). Die Verbrennungswärme von einem Gramm-Molekül Glykogen wurde bei constantem Druck zu 678.9 Cal. gefunden, also etwas höher als die entsprechenden Werthe bei Cellulose und Stärkemehl 678.0 bezw. 677.5 Cal.

Foerster.

Calorimetrische Untersuchungen. XXXIII. Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und $C_8H_8O_3$, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 388—400). Die beobachteten molecularen Verbrennungswärmen sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

<i>o</i> -Oxybenzoësäure	727.1 Cal.
<i>m</i> -Oxybenzoësäure	726.6 »
<i>p</i> -Oxybenzoësäure	725.9 »
Oxytoluylsäuren, bez. durch Stellung	
COOH, OH, CH ₃ 1, 2, 6	883.4 »
1, 2, 3	879.3 »
1, 2, 5	880.1 »
1, 2, 4	878.4 »
Anissäure	895.2 »
Mandelsäure	890.9 »
Phenoxylessigsäure	903.3 »
<i>o</i> -Oxymethylbenzoësäure	887.8 »
Phtalid	884.7 »

Es zeigt sich zunächst der schon früher beobachtete Einfluss der Stellungsisomerie auf den Wärmewerth, welcher von den Ortho- zu den Paraverbindungen hin abnimmt; auch bei dieser Untersuchung zeigte sich allgemein, dass ein höherer Energiegehalt mit dem höheren elektrischen Leitvermögen zusammenfällt (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 105). Durch Vergleich der in obiger Uebersicht mitgetheilten Werthe mit früher ermittelten (vergl. auch *diese Berichte* 27, Ref. 235) ergibt sich, dass der durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die CH₃- bezw. CH₂.COOH-Gruppe bewirkte Energiezuwachs der Verbindungen am kleinsten ist, wenn das Wasserstoffatom an Kohlenstoff, grösser, wenn es an Stickstoff, und am grössten, wenn es an Sauerstoff gebunden war. Die mittleren Werthe dieser Energiezunahmen sind folgende:

	CH ₃	CH ₂ .COOH	
an C	156.6 Cal.	150.9 Cal.	
an N	166.6 »	162.7 »	
an O	171.7 »	170.8 »	Foerster.

Ueber das Atomgewicht des Wismuths, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 461—471). Verf. hält die von Classen (*diese Berichte* 23, 938) gegen die von ihm früher ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Wismuths erhobenen Einwände für hinfällig.

Er hat auf's Neue das Atomgewicht des Wismuths bestimmt und zwar in der Weise, dass er reines Metall in Nitrat und dieses in Oxyd überführte; hierbei wurde besonders Bedacht darauf genommen, die kleinen von den beim Erhitzen des Nitrats entweichenden Stickstoffoxyden mitgerissenen Mengen von Wismuth zurückzuhalten. Auf diese Weise wurde bei 6 Bestimmungen das Atomgewicht des Wismuths im Mittel zu 208.05 ($O = 16$) gefunden, in Uebereinstimmung mit dem früher vom Verf. und von Marignac gefundenen Werthe; Classen jedoch fand die Zahl 208.9.

Foerster.

Ueber die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfids in rothes und die Dichte und specifische Wärme beider Körper, von W. Spring (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 371—383). Während andere Körper, welche in verschiedenen allotropen Modificationen vorkommen, durch grossen Druck dauernd von der weniger dichten in die dichtere Form übergeführt werden können, ist dies bei den beiden Modificationen des Quecksilbersulfids nicht möglich. Dies hat seinen Grund darin, dass die specifischen Volumina derselben so weit aneinander liegen, dass es eines praktisch nicht mehr erreichbaren Druckes bedürfen würde, um das schwarze Quecksilbersulfid auf das Volumen des rothen zusammenzudrücken. An diesem Umstande lässt sich auch durch Erhöhung der Temperatur nichts ändern, da beide Quecksilbersulfide durch sie in der gleichen Weise beeinflusst werden und bei hoher Temperatur (über 410°) grade das schwarze allein beständig ist. Wie in anderen Fällen auch beobachtet ist, zeigt die specifische Wärme der beiden Quecksilbersulfide bei Erhöhung der Temperatur den gleichen Gang wie die specifischen Volumina, und dies bestätigt die bezüglich der letzteren gemachten Beobachtungen. Es gelang nun aber dem Verf., ein schwarzes Quecksilbersulfid zu erhalten, welches erheblich dichter ist als das mit Schwefelwasserstoff gefällte oder das aus Zinnober bei 410° entstehende schwarze Sulfid. Ein solches bildet sich, wenn man Schwefelquecksilber in der Weise sublimirt, dass man seine Dämpfe mit einer genügenden Menge eines indifferenten Gases verdünnt, es schlägt sich dann ein schwarzes, auch bei starker Vergrösserung amorph erscheinendes Pulver nieder, dem auch kleine schwarze Kryställchen beigemischt sind. Diese Form des schwarzen Quecksilbersulfids wird langsamer als die gewöhnliche durch gelbes Schwefelammonium in Zinnober verwandelt; sie hat das spec. Gew. 8.0395 bei 17° (Zinnober 8.1289 bei 21.6° , gefälltes Quecksilbersulfid 7.6242 bei 18.3°) und schon bei kräftigem Reiben im Achatmörser geht sie in rothes Schwefelquecksilber über.

Foerster.

Ueber einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalks und Eisenoxyds, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7,

386—391). Die schon kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 1004) mitgetheilten Erfahrungen über die Lösung von Eisenphosphat in Eisenchloridlösung werden erweitert, zumal dahin, dass auch eine starke Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aus Calciumphosphat Phosphorsäure in reichlicher Menge zu lösen vermag, während schwefelsaurer Kalk ausfällt. Aus einer so entstandenen Lösung scheidet Wasser fast alle Phosphorsäure als Eisenphosphat, welches etwas Schwefelsäure enthält, wieder ab und dieser Niederschlag kann durch Kalilauge nahezu vollständig in Eisenoxydhydrat und phosphorsaures Kali zerlegt werden. Verf. hält es nicht für ausgeschlossen, dass auf diese Vorgänge sich ein technisches Verfahren werde begründen lassen, durch welches die Phosphorsäure in Gestalt von Alkaliphosphat aus Phosphoriten, Thomasschlacke und ähnlichen Stoffen gewonnen werden kann.

Foerster.

Gesättigt-orthophosphorsaures Ammoniumoxyd, von K. Kraut (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 392). Die kürzlich über diesen Gegenstand von Schottländer (*diese Berichte* 27, Ref. 904) gemachte Mittheilung enthielt lange bekannte Thatsachen.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff, von K. Seubert und R. Rohrer (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 393—405). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der die Einwirkung von Jodkalium und Jodwasserstoff auf Ferrichlorid und Ferrisulfat betreffenden Versuchsreihen (*diese Berichte* 27, Ref. 156 und 721). Es ergab sich, dass Ferriacetat und Jodkalium weder in neutraler noch in stark essigsaurer Lösung auf einander unter Jodabscheidung einwirken. Diese tritt jedoch auf Zusatz starker Säuren ein; sind 3 Aequivalente Salzsäure oder Schwefelsäure auf 1 Aequivalent Ferriacetat in der Lösung vorhanden, so wirkt diese mit der Zeit wie eine solche der entsprechenden Mengen von Ferrichlorid bezw. Ferrisulfat. Ferriacetat und Jodwasserstoff geben freies Jod, jedoch bei Anwendung gleicher Aequivalente beider viel weniger, als durch Ferrichlorid oder -sulfat abgeschieden wird. Dieser Unterschied verschwindet, wenn man die auf 1 Aequivalent Eisensalz vorhandene Menge Jodwasserstoff auf 10 Aequivalente steigert. Einen ähnlichen Einfluss übt die Anwesenheit von Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Verff. führen das Verhalten der drei untersuchten Eisensalze auf die verschiedene Avidität der in ihnen enthaltenen Säuren zurück. Da aber diese von ihrer elektrolytischen Dissociation abhängt, so muss wohl die letztere zur Erklärung der interessanten Beobachtungen Seubert's und seiner Mitarbeiter herangezogen werden; es dürften eben nur die dreiwertigen Eisenionen es sein, welche aus Jodkalium oder Jodwasserstoff Jod in Freiheit zu setzen vermögen.

Foerster.

Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren.

VII. Abhandlg. Ueber Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteomolybdänsäure, von F. Kehrman (Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 406—426). Die von E. Böhm experimentell ausgeführte Arbeit zeigt zunächst, dass die Phosphorduodecimwolframsäure, $3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 + \text{Aq}$, ganz wie jede andere Säure sich in Bezug auf Salzbildung verhält, sodass ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser complex zusammengesetzten Säure und einer einfacheren nicht besteht. Für andere ähnliche Säuren hat Friedheim dargethan (diese Berichte 27, Ref. 500—503), dass sie nicht als freie Säuren in fester Form zu erhalten sind, obgleich sie in Gestalt von gut gekennzeichneten Salzen mehr oder weniger beständig sind. Darum aber stehen die letzteren in keinem Gegensatz zu den Salzen solcher complex zusammengesetzten Säuren, welche auch für sich beständig sind. Die Dinge liegen hier wie bei den Salzen verschiedener Säurehydrate; von diesen, welche ja auch als »condensirte Verbindungen« sich denken lassen, bestehen bald die den Salzen entsprechenden Formen, bald ist dies nicht oder in beschränktem Maasse der Fall. — Bleibt die concentrirte Lösung von Phosphorduodecimolybdänsäure längere Zeit in Reaction mit Phosphorsäure, so entsteht eine neue Säure von der Zusammensetzung $3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{MoO}_3$, die Phosphorluteomolybdänsäure, welche durch Eindunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in zerfliesslichen, orangeröthen Krystallen erhalten werden kann. Ihre wässrige Lösung wird durch starke überschüssige Chlorkalium- oder Chlorammoniumlösung gefällt, und es entstehen die aus wenig warmem Wasser in orangeröthen prismatischen Krystallen anschliessenden Salze $3 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{MoO}_3$, $14 \text{H}_2\text{O}$ und $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{MoO}_3$, $14 \text{H}_2\text{O}$, welche in ihrem Aeussern ganz den Phosphorluteowolframat entsprechen. Andererseits sind die neuen Verbindungen vollkommene Analoga der von Pufahl hergestellten Arsenluteomolybdänsäure und ihrer Salze $3 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{MoO}_3$, $14 \text{H}_2\text{O}$ und $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{MoO}_3$, $14 \text{H}_2\text{O}$, welche zwar weit weniger beständig sind als jene, welche ihnen aber in allen Reactionen ebenso gleichen wie die Phosphorluteowolframate den Arsenluteowolframat. Diese beiden Gruppen geben wiederum unter einander gleich wie die Phosphorduodecimwolframsäure und -molybdänsäure sehr ähnliche Reactionen, welche nebst denen obiger Salzpaare vom Verf. in einer Uebersicht zusammengestellt sind. Die Arsenluteomolybdänsäure unterscheidet sich von der Phosphorluteomolybdänsäure dadurch, dass der Uebergang der Duodecensäure durch Arsensäure in die Luteosäure nicht wie dort sehr langsam, sondern mit so grosser Geschwindigkeit erfolgt, dass bei der Einwirkung von Molybdänsäurehydrat auf Arsensäure stets sofort die Luteosäure entsteht, während aus Phos-

phorsäure und Molybdänsäurehydrat zunächst eine Duodecensäure sich bildet. Dass aber doch zunächst auch in diesem Falle Duodecensäure entsteht, ergibt sich, wenn man 24 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Arsensäure bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes wirken lässt, da in diesem Falle das schwer lösliche $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ auftritt. Den Phosphorluteowolframaten entsprechen die Phosphorluteomolybdate in ihrem Verhalten gegen Alkalibarbonate, indem man bei vorsichtiger Ausführung des Versuches dadurch ein Salz $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{MoO}_3$ in hellgelben schuppigen Krystallen erhält, welches aber schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. Foerster.

Ueber die Atombrechung des Selens, von J. Zoppellari (*Gazz. Chim.* 24, 2, 396—407 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1894, II. Sem., 330—338). Folgende Uebersicht ergibt die aus den untersuchten Verbindungen des Selens für dieses berechnete Atombrechung bezogen auf den Strahl D:

	<i>n</i> -Formel	<i>n</i> ² -Formel
Aethylselenid	19.56	10.94
Diäthylselenid	21.57	11.82
Selenoxen	19.33	11.18
Selensäure in 41.81procentiger Lösung	16.25	9.22
Selensäure in 27.33procentiger Lösung	15.85	9.00
Selenige Säure in 22.97procentiger Lösung	15.95	9.12
Selenige Säure in 30.59procentiger Lösung	16.09	9.19
Kaliumselenocyanat in 32.77procentiger Lösung	25.79	15.50
Kaliumselenocyanat in 43.55procentiger Lösung	25.30	15.04

Das Selen zeigt somit ein ähnliches optisches Verhalten wie der Schwefel, doch sind die Schwankungen der aus den verschiedenen Verbindungen abgeleiteten Werthe hier verhältnissmässig geringer als beim Schwefel. Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Constitution der anorganischen Verbindungen [II. Mittheil.], von A. Werner und A. Miolati (*Gazz. Chim.* 24, 2, 408—427). Die Fortsetzung der von den Verff. kürzlich begonnenen Versuchsreihen (*diese Berichte* 26, Ref. 864) hat weiter ergeben, dass die Werner'schen Auffassungen über die Constitution gewisser anorganischer Verbindungen mit Hilfe der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens ihrer wässrigen Lösungen wichtige Bestätigung finden können. Die vorliegenden Versuche be-

ziehen sich auf eine grosse Reihe ammoniakalischer Platin-, Kobalt- und Chromverbindungen und zeigen unter Anderem deutlich, dass die wässrige Lösung des Dichrokokobaltchlorids, deren Verhalten Jörgensen (*diese Berichte* 27, Ref. 5—7) als der Werner'schen Theorie zuwiderlaufend erklärte, gar kein Dichrochlorid sondern Triaminroseokobaltchlorid enthält (vergl. hierzu auch *diese Berichte* 27, Ref. 842 und 864—868).

Foerster.

Ueber die Correctionen bei thermochemischen Messungen, von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. Chim.* 24, 2, 432—437). Es werden die Werthe für die mittlere spezifische Wärme des Wassers innerhalb zweier beliebigen zwischen $+ 8^{\circ}$ und $+ 28^{\circ}$ liegenden Temperaturen in einer Uebersicht zusammengestellt und weiter wird auf die Wichtigkeit der verschiedenen Thermometercorrectionen und besonders auf die Correction für die Abkühlung bei genauen calorimetrischen Versuchen hingewiesen.

Foerster.

Organische Chemie.

Untersuchungen über das Velloxin, ein Alkaloid aus der Pereirorinde, von M. Freund und Ch. Fauvet (*Lieb. Ann.* 282, 247—267). Verff. theilen die bereits in *diesen Berichten* 26, 1084, kurz skizzirte Untersuchung nunmehr ausführlich mit. Zur Ergänzung der vorläufigen Publication diene Folgendes: Das Geissospermin »Trommsdorff«, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, wird jetzt Velloxin und die daraus durch Wasserabspaltung erhaltliche Base $C_{46}H_{64}N_4O_7$ Apovelloxin genannt. Das Velloxin krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch, zeigt $\alpha_D = + 22.8^{\circ}$ (in Chloroform), enthält 2 Methoxyle, liefert die Salze $RHCl + H_2O$ (Schmp. 180°), $RHBr + H_2O$ (Schmp. $194-195^{\circ}$), $RHJ + H_2O$ (Schmp. $217-218^{\circ}$), $RH_2SO_4 + H_2O$ (Schmp. 210°), $RH \cdot NO_3 + H_2O$ (wird bei 180° weich, bei 200° gelb, zersetzt sich bis 225°), RCH_3J (Schmp. 264°). — Apovelloxin enthält 4 Methoxyle, giebt die Verbindungen $R \cdot 4HJ + 4H_2O$ (Schmp. $253-254^{\circ}$ u. Zerf.), $R \cdot 4HBr$ (Schmp. 210° u. Schäumen), $R \cdot 2CH_3J$ (Schmp. 265°). Velloxin wird durch längeres Erhitzen mit Bromwasserstoff gespalten nach der Gleichung: $2C_{23}H_{28}N_2O_4 + 8HBr = H_2O + 4CH_3Br + C_{46}H_{64}N_4O_7 \cdot 4HBr$ (Apovellosolbromhydrat); letzteres kry-

¹⁾ Zuweilen wird die Masse wieder halb fest und zersetzt sich erst gegen 240° .