

Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 11. März 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Borstahl, von H. Moissan und G. Charpy (*Compt. rend.* 120, 130—132). Borstahl erlangt durch Abschrecken grössere Zugfestigkeit, aber keine merklich grössere Härte; Bor und Kohlenstoff üben also nicht den gleichen Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens aus.

Gabriel.

Einfluss der Temperatur auf die Umwandlung des amorphen Zinksulfids, von A. Villiers (*Compt. rend.* 120, 149—151). Wenn man durch eine alkalische Zinklösung Schwefelwasserstoff nur so lange leitet, dass sich das ausgefallene amorphe Zinksulfid noch nicht wieder löst (vergl. Villiers, *diese Berichte* 28, Ref. 105), so verliert es seine Löslichkeit in Schwefelwasserstoff fast augenblicklich, sobald man Fällung sammt Mutterlauge auf 70—100° erhitzt. Unterhalb dieser (Umwandlungs-) Temperatur verlangsamt sich die Umwandlung sehr schnell und hört bei 10—15° anscheinend völlig auf. Die Umwandlungstemperatur ist übrigens von der Beschaffenheit des Mediums abhängig, wie später gezeigt werden soll.

Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des Boreisens, von H. Moissan (*Compt. rend.* 120, 173—177). Wie sich der Kohlenstoff unter dem Einfluss der durch den elektrischen Strom erzeugten hohen Temperatur mit den Metallen zu wohl charakterisirten, krystallisirten Verbindungen vereinigen lässt, so gelingt es auch, ähnliche Verbindungen der Metalle mit Bor und Silicium herzustellen, die sowohl von praktischem wie auch von theoretischem Interesse sein dürften. In der vorliegenden Abhandlung werden zunächst Darstellung und Eigenschaften des Boreisens beschrieben. Die Darstellung kann entweder in der Weise geschehen, dass man einen langsamen Strom von Borchlorid durch ein auf dunkle Rothgluth erhitztes Porzellanrohr streichen lässt, in welchem sich Eisenpulver befindet, wobei das Eisenborür als amorphe graue Masse im Rohr zurückbleibt; oder man erhitzt Eisenpulver und Bor im ge-

eigneten Mengenverhältniss (9 Bor, 100 Eisen) in einem Wasserstoffstrome auf 1100—1200°. Man erhält so ein Reactionsproduct von krystallinischem Gefüge. Der Schmelzpunkt dieses Products liegt ungefähr bei 1050°. Wendet man mehr Bor an im Verhältniss zum Eisen, so sind höhere Temperaturen erforderlich, um die Vereinigung herbeizuführen. Man ist hier genöthigt, den elektrischen Ofen anzuwenden, während man bei dem Verhältniss von 9 Bo zu 100 Fe mit Coaksfeuer auskommt. Das Rohproduct wird zur Entfernung überschüssigen Eisens mit verdünnter Salzsäure digerirt, die zurückbleibende krystallinische Masse wird mit Wasser, Alkohol und absolutem Aether gewaschen und besitzt dann die constante Zusammensetzung BoFe. Das Boreisen stellt glänzende Krystalle dar, die mehrere Millimeter gross sind. Spec. Gew. 7.15. Feuchtigkeit ruft einen Beschlag hervor. Im Chlorstrom auf Rothgluth erhitzt tritt Zersetzung ein unter Feuererscheinung, Brom wirkt noch leichter ein, nicht dagegen das Jod und die Jodwasserstoffsäure bei Temperaturen bis 1100°. Im Sauerstoffstrom erhitzt verbrennt das Boreisen mit hellem Licht, Schwefel und Phosphor greifen es gleichfalls an, ebenso Kaliumchlorid und Kaliumnitrat bei hoher Temperatur, geschmolzene Carbonate der Alkalien und geschmolzenes wasserfreies Aetzkali. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte, verdünnte auch in der Wärme ohne Wirkung, ebenso verdünnte Salzsäure; beim Kochen mit conc. Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd und Ferrosulfat gebildet. Conc. Salzsäure zerstört die Verbindung langsam in der Wärme. Conc. Salpetersäure und Königswasser wirken heftig auf das Eisenborür ein, während verdünnte Salpetersäure nur in der Wärme wirkt. Verbindungen des Bors mit dem Eisen von anderer Zusammensetzung sind nicht beobachtet worden.

Täuber.

Ueber die Lösung fester Körper in Gasen, von P. Villard (*Compt. rend.* 120, 182—184). Bezugnehmend auf eine kürzlich erschienene Mittheilung von Raoul Pictet fasst Villard seine schon an anderer Stelle (*Journ. de Physique*, 3^e série, t. III, Oct. 1894) veröffentlichten Beobachtungen über die Lösung von Jod in Kohlendioxyd kurz dahin zusammen: Wird wenig Jod mit Kohlendioxyd im geschlossenen Rohr bis nahezu auf die kritische Temperatur erhitzt, so ist das im Rohr befindliche Gas vollkommen farblos; beim Abkühlen kommt sofort die violette Jodfarbe zum Vorschein. Wird in der Spitze des Rohres ein wenig Jod befestigt, so lösen die Dämpfe beim Erhitzen des Rohres einen Theil davon auf und nehmen eine Färbung an, die unter Umständen intensiver sein kann, als diejenige der Flüssigkeit. Eine ungefärbte Zone indessen bleibt bestehen, solange die kritische Temperatur nicht erreicht ist. Bei niedriger Temperatur ist der Dampf viel weniger gefärbt als die Flüssigkeit, die Differenz wird gleich Null beim kritischen Punkt. Auch Kohlendioxyd, das nur

unter geringem Druck steht, löst kleine Mengen Jod auf. Aus diesen Beobachtungen, sowie aus dem Umstande, dass das Absorptionsspectrum weder der Flüssigkeit noch des Dampfes die charakteristischen Linien des gasförmigen Jods zeigt, schliesst Verf., dass sich das Jod im Zustande wirklicher Lösung in dem Gase befindet. Täuber.

Einwirkung eines elektrischen Stromes auf geschmolzene Schwefelmetalle, von J. Garnier (*Compt. rend.* 120, 184—185). Die vorliegende Experimentaluntersuchung führt zu folgenden Ergebnissen: Der mit Metallen verbundene Schwefel verschwindet allmählich, wenn durch die geschmolzenen Schwefelmetalle unter Luftabschluss der elektrische Strom hindurchgeht und die Elektroden, wenigstens die Anode, aus Kohle bestehen; es bildet sich zweifellos Schwefelkohlenstoff. Passirt der elektrische Strom ein geschmolzenes Gemisch von Schwefelmetallen unter Luftabschluss, so bleibt die Masse in jedem einzelnen Augenblick homogen in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit, die allmählich zunimmt in dem Maasse, wie der Schwefel verschwindet. Was die verbleibenden Metalle und den Schwefel anlangt, so gruppieren sie sich derart, dass jeder Elementarabschnitt des Stromleiters die gleiche Leitfähigkeit besitzt. Kupfer also, das an und für sich eine grössere Leitfähigkeit besitzt, als Eisen oder Nickel, hält mehr Schwefel zurück, als die letzteren Metalle, sodass der Schwefel das Gleichgewicht in Beziehung auf die Leitfähigkeit herstellt. Man kann sich auf Grund dieser Beobachtungen gewisse Naturerscheinungen erklären, wie beispielsweise die Art der Vertheilung der Schwefelmetalle in den natürlichen Erzgängen. Täuber.

Ueber einige Eigenschaften des Schwefelwismuths, von A. Ditte (*Compt. rend.* 120, 186—188). Das mit Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelwismuth löst sich in der Kälte leicht mit rother Farbe in einer Auflösung von Kaliummonosulfid. Die kalt gesättigte Lösung löst in der Wärme neue Mengen gefällten Schwefelwismuths. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, röthlich-gelbe, durchsichtige Krystalle aus, die hohen Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen besitzen. Sie haben die Zusammensetzung Bi_2S_3 , $4 \text{K}_2\text{S}$, $4 \text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle sind sehr empfindlich gegen Wasser, sie müssen zum Zwecke der Isolirung auf poröses Porzellan gebracht werden, das im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen getrocknet war. Jede Spur Feuchtigkeit färbt die Krystalle unter Zersetzung dunkel; im Vacuum über Schwefelsäure verwittern sie. Das Doppelsalz kann zur Darstellung von krystallisirtem Schwefelwismuth auf nassem Wege dienen, indem man z. B. zu einer heiss gesättigten Lösung der beiden Sulfide ein wenig Wasser zufügt. Das hierdurch sich abscheidende Schwefelwismuth ist krystallinisch. Die Krystalle sind immer nur sehr klein, im Uebrigen aber dem in

der Natur vorkommenden krystallisirten Schwefelwismuth durchaus ähnlich. Wenig verschieden von dem Schwefelkalium verhält sich das Schwefelnatrium, das gleichfalls zur Herstellung von krystallinischem Schwefelwismuth verwendet werden kann.

Täuber.

Ueber den Einfluss, den in Lösung befindliche Alkalien und Salze auf die Transformation des amorphen Schwefelzinks ausüben, von A. Villiers (*Compt. rend.* 120, 188—190). Die Geschwindigkeit, mit der sich die Transformation des, aus einer alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällten, amorphen Schwefelzinks vollzieht und die Umwandlungstemperatur hängen von verschiedenen Umständen ab, 1) von dem Grade der Verdünnung: Die Umwandlung erfolgt um so langsamer und die Temperatur der Umwandlung liegt um so höher, je verdünnter die Lösungen sind. 2) von der Menge des freien Alkalis: Bei geringer, stetiger Zunahme des Alkalis erhöht sich die Umwandlungstemperatur sehr rasch. 3) von der Gegenwart fremder Salze: Gelöste Salze, namentlich Alkali- und Ammoniumsalze, wirken ähnlich wie Concentration der Flüssigkeit. Es wird noch speciell darauf aufmerksam gemacht, dass das Schwefelzink besonders bei Anwesenheit von viel Chlorammonium in krystallinischem Zustande fällt, was bei der quantitativen Analyse Beachtung verdient.

Täuber.

Einige Versuche über die Veränderung der Steinkohle unter Wasser, von G. Arth (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 619). Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Steinkohlen angestellt. Die zu kleinen Splintern zerstoßenen Kohlen blieben zwölf Monate unter fließendem und unter stehendem Wasser und wurden dann wieder analysirt. Die Veränderungen, welche dadurch die organische Substanz und die Heizkraft erfährt, sind wenig belangreich, wenn auch nicht verschwindend. Sie sind geringer als diejenigen, welche die Kohle an der Luft erleidet. Doch greift auch die Luft die Kohle nicht bedeutend an, wenn keine Erwärmung eintreten kann.

Schertel.

Ueber Stickstoffbaryum, von Berthelot und Matignon (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 744). Stickstoffammonium wurde mit der äquivalenten Menge Baryumhydroxyd im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Das Baryumsalz N_6Ba wird in wohlgebildeten Krystallen erhalten. Die Lösungswärme des Moleküls N_6Ba ist = 221—7,8 cal.

Schertel.

Ueber einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, von Berthelot und Vieille (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 744—748). Stickstoffammonium, auf seine explosiven Eigenschaften untersucht, erzeugte Pressionen, welche denjenigen der Schiessbaumwolle nahe stehen. Die Explosionstemperatur wurde auf 1350—1400° berechnet. Die Analyse der Explosionsproducte ergab, dass nur die Stickstoffwasserstoffsäure

in ihre Elemente zerfällt, während das Ammoniak in Folge der niedrigen Explosionstemperatur unverändert bleibt. Dieser Umstand begünstigt die Entwicklung einer hohen Energie, denn wenn auch durch Zersetzung des Ammoniaks das Gasvolumen sich vergrösserte, so würde dadurch auch die entwickelte Wärme von + 31,2 cal. auf + 19,0 cal. herabgedrückt. Das entbundene Gasvolum betrügt bei 0° und 760 mm Druck gemessen 1148 Liter vom Kilogramm. Es ist grösser, als bei irgend einem der bekannten Explosivkörper. — Das Mercurisalz der Stickstoffwasserstoffsäure (Mercuritritnitrid) wird durch Neutralisiren der verdünnten Säure mit frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd als weisses Pulver erhalten. Es ist in warmem Wasser löslich und krystallisirt beim Abkühlen in langen weissen Nadeln. Die Untersuchung musste wegen der Gefährlichkeit der Verbindung unterbleiben. Mercurotritnitrid, N_6Hg_2 , wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von Stickstoffammonium mit Mercuronitrat fällt. Die Zersetzungswärme des Salzes ($N_6Hg_2 = 484$) ist + 144,6 cal.

Schertel.

Einwirkung des Thionylchlorides auf die Mineralsäuren, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 767—770). Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 wurde durch Destillation reiner Handelssäure aus einer Platinretorte dargestellt, indem man die ersten übergehenden Antheile entfernte. 50 g Thionylchlorid und 20 g Schwefelsäure wurden in ein Kölbchen gegeben. Sie sind kaum mischbar und lagern sich übereinander. Nach wenigen Minuten beginnt eine regelmässige Gasentwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd, ohne von Erwärmung begleitet zu sein. Sobald die Reaction beendet war, hatte man eine homogene Flüssigkeit, welche sogleich destillirt wurde. Anfänglich ging etwas überschüssiges Thionylchlorid über, der Haupttheil destillirte zwischen 130 und 157°. Bei der Rectification desselben stieg das Thermometer stetig zwischen 138° und 157°; das Destillat bestand aus dem Monochlorhydrin der Schwefelsäure, $SO_2OH.Cl$, Sdp. 158° und aus Pyrodichlorhydrin, $Cl.SO_2.O.SO_2.Cl$, Sdp. 140°. Mit rauchender Salpetersäure, Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure und Borsäure reagirt Sulfurylchlorid ebenfalls, ohne dass bestimmte Producte erhalten werden konnten.

Schertel.

Einige Bemerkungen über die Amidochromate, von G. Wyruboff (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 845—853). Nachdem Heintze 1872 zuerst ein Kaliumamidochromat beschrieben hatte (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] 5, 332), hat neuerdings Löwenthal über einige neue Salze derselben Säure eine Arbeit veröffentlicht. Nach den Versuchen des Verf. existirt Heintze's Salz nicht, denn das nach seiner Vorschrift dargestellte Kaliumamidochromat schmilzt bei Rothgluth ohne Zersetzung und Gewichtsverlust. Das beim Auflösen von

Heintze's Präparat in Wasser zurückbleibende braune Pulver, welches als $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)$ beschrieben worden ist, hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $3\text{CrO}_3 \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$; aus der Lösung krystallisirt Kaliumbichromat in den gewöhnlichen Formen. — Das von Löwenthal beschriebene Ammoniumamidochromat ist selbst nach Löwenthal's Analyse und nach der von Fock ausgeführten krystallographischen Untersuchung Ammoniumbichromat. Löwenthal's Kaliumamidochromat ist, wie die Krystallform beweist, ebenfalls identisch mit Ammoniumbichromat und das Amidochromat des Lithiums erwies sich als Kaliumbichromat.

Schertel.

Bemerkungen über gewisse wasserhaltige Metallchloride.
Antwort auf eine Note des Hrn. P. Sabatier, von H. Lescoeur (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 853—857). Verf. hält theils an seinen früher gewonnenen Ergebnissen fest, theils sucht er die Abweichung seines Befundes von den Resultaten Lescoeur's durch die Verschiedenheit der Methoden zu begründen.

Schertel.

Thermische Untersuchung des Calciumoxybromides und des Calciumoxyjodids, von Tassilly (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 931). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 624.

Schertel.

Beobachtungen über die Beziehungen zwischen der Dichte und dem Moleculargewicht bei festen und flüssigen Körpern, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndot.* 1894, II. Sem. 376—382 und *Gazz. chim.* 25, 1, 31—41). Der Quotient aus dem Aequivalentgewicht und der Dichte im festen bezw. flüssigen Zustande, das Aequivalentvolumen, hat bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden im Allgemeinen je einen nahezu constanten Werth, welcher bei den Chloriden um 26, bei den Bromiden um 32 und bei den Jodiden um 38 herum schwankt, allerdings oft nicht unbeträchtlich. Erheblich höhere Werthe geben solche Halogensalze, welchen noch halogenreichere Salze des gleichen Metalles entsprechen, z. B. giebt InCl_3 25 und InCl 51.7; ferner geben die Chloride Cr_2Cl_6 und Fe_2Cl_6 wesentlich unter jenen Werthen liegende Aequivalentvolumina. Aehnlich wie bei den eigentlichen Halogensalzen liegen die Verhältnisse der Raumerfüllung bei den Fluoriden.

Foerster.

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 1—11). Verf. hat die früher von ihm ausgeführten Bestimmungen der Atomgewichte von Nickel und Kobalt (*diese Berichte* 26, Ref. 477 und 745), gegen welche der Einwand erhoben werden konnte, dass für die wirkliche Neutralität der analysirten Chloride keine volle Gewähr vorhanden war, controllirt. Die beiden Metalle wurden aus den ammoniakalischen Lösungen ihrer Sulfate elektrolytisch gefällt; dabei zeigte sich, dass, während das so erhaltene Nickel ganz rein war, dem Kobalt stets kleine Mengen Oxyd

beigemengt waren, welche erst durch Reduction in Wasserstoff beseitigt werden mussten. Die rein abgeschiedenen Metalle wurden durch Behandeln mit einem mässigen Ueberschusse einer Jodlösung bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und das zurückbleibende Jod mit Natriumbiosulfatlösung zurückgemessen. Aus dem Verhältniss der angewandten Metalle zu der von ihnen gebundenen Jodmenge ergaben sich als Mittel aus je 8 Versuchen: das Atomgewicht des Nickels Ni = 58.7155 und dasjenige des Kobalts Co = 59.3678, bezogen auf H = 1 und J = 126.53. Diese Werthe weichen zwar von den früher mitgetheilten etwas ab, das Verhältniss der Atomgewichte von Nickel und Kobalt aber ergibt sich aus den neuen Bestimmungen sehr nahe gleich dem früher ermittelten. Foerster.

Das atomare und moleculare Lösungsvolumen, von J. Traube (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 12—76).

Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente, von J. Traube (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 77—80). Der wesentlichste Inhalt dieser Arbeiten ist vom Verf. selbst schon in *diesen Berichten* 27, 3173 und 3179 mitgetheilt worden. Foerster.

Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans [I. Mittheilung], von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 81—97). Das Product, welches durch Reduction von Titanfluorkalium mit Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht, enthält reichliche Mengen Wasserstoff. Andererseits ist in ihm auch Sauerstoff vorhanden; doch reicht dessen Menge nicht aus, um die Annahme zu stützen, das Reductionsproduct bestehe lediglich aus einem niederen Titanoxyde; dasselbe enthält vielmehr im Wesentlichen amorphes Titan. Dieses vermag mit Kupfer eine sehr harte Legirung einzugehen. Es bestehen wahrscheinlich zwei Nitride des Titans; das höhere indigoblaue Nitrid geht bei Weissgluth in ein bronzegelbes, niederes und stabiles Nitrid über. Das erstere kann durch Erhitzen mit Schwefel auf Rothgluth in ein krystallisirtes Titansulfid (wahrscheinlich Sesquisulfid) übergeführt werden. Ein Titanchloroform konnte bisher noch nicht erhalten werden. Foerster.

Ueber die Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 98—102). Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin entsteht Wasser, welches zum Theil vom Serpentin chemisch gebunden wird. Foerster.

Ueber den Einfluss der Hydratation auf die Löslichkeit, von N. Kurnakow (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 103—114). Zeichnet man die Löslichkeitskurven eines wasserreicheren und eines wasserärmeren Hydrates eines Salzes bezw. des wasserfreien Salzes, so findet man im Allgemeinen, dass die erstere Kurve steiler verläuft als die

letztere. Daher ist unterhalb des durch den Schnittpunkt beider Kurven gegebenen Uebergangspunktes das wasserärmere bezw. wasserfreie Salz löslicher als das wasserreichere. Hiervon giebt es aber zahlreiche Ausnahmen, z. B. sind die Roseosalze löslicher als die Purpureosalze; überhaupt zeigt sich, dass Abspaltung von Constitutionswasser die Löslichkeit der Substanz in Wasser vermindert, eine schon bei vielen Lactonen und ähnlichen Anhydriden beim Vergleich mit den zugehörigen Hydraten beobachtete Erscheinung. Bei genauerer Verfolgung der Löslichkeitskurven des Roseo- und Purpureokobaltchlorids zeigte sich, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur oberhalb eines unter 0° liegenden Uebergangspunktes verlaufen, und dass man es hier mit ähnlichen Gleichgewichtszuständen zu thun hat, wie sie z. B. von Roozeboom für verschiedene Hydrate des Thoriumsulfats oberhalb des Uebergangspunktes beobachtet sind. Dem entspricht auch der leichte Uebergang des löslicheren Roseochlorids in das schwerer lösliche Purpureochlorid. Andererseits ist aber zu beachten, dass in vielen Fällen Hydratverbindungen schwerer löslich sind als die durch Abspaltung eines Moleküls Constitutionswasser aus ihnen entstehenden Verbindungen; dieses den krystallwasserhaltigen Salzen entsprechende Verhalten findet sich z. B. bei einer Anzahl von Abkömmlingen des Harnstoffs, des Thioharnstoffs oder des Guanidins. Das zur Zeit vorliegende Beobachtungsmaterial lässt einen allgemeinen Ueberblick über den verschiedenen Einfluss der beiden Grenzformen, in denen das Wasser sich in Verbindungen findet, des Constitutionswassers und des Krystallwassers, auf die Löslichkeit der Verbindungen noch nicht gewinnen; dieser Einfluss dürfte bei verschiedenen Gruppen von Verbindungen verschieden sein.

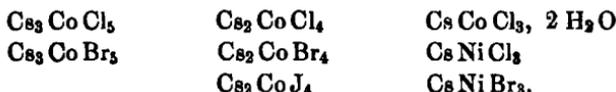
Foerster.

Ueber einige neue Darstellungsverfahren von Platinchloriden und die wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorids, von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 121—125): Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorid erwärmt man 12 g Kaliumplatinchlorid mit 9 g Kaliumbisulfid in 160 ccm Wasser 10—12 Stunden im bedeckten Gefäss auf dem heissen Wasserbade und dampft dann bis zur beginnenden Krystallisation ein. Man kann auch (in einem Kolben 24 g Kaliumplatinchlorid und je 12 g Kaliumbisulfid und Chlorkalium mit 300 ccm Wasser 25 Minuten kochen lassen und dann durch Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die Krystallisation des Kaliumplatinchlorids herbeiführen. Andererseits gelingt die Reduction des Platinchlorids sehr leicht mit Hülfe von Kaliumhypophosphit. Man verfährt entweder so, dass man 10 g Kaliumplatinchlorid mit 2 g Kaliumhypophosphit und 400 ccm Wasser 10 bis 12 Stunden im Kolben auf 66 — 70° erhitzt, oder so, dass man auf 9 Th. Platinechlorid 1 Th. Kaliumhypophosphit anwendet und die Umwandlung bei Gegenwart der 30-fachen Wassermenge bei 70 — 90° vor sich gehen lässt; sie

erfordert dann 18—20 Stunden. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt Kaliumplatinochlorid aus. Lässt man die Einwirkung des Hypophosphits zu weit gehen, so tritt ein Uebergang der rothen Farbe der Lösung in Dunkelbraun auf; diese Lösung enthält nun wahrscheinlich ein Platinsubchlorid. Sie wird durch Kalilauge gefällt; der entstehende braune Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich; beim Auswaschen geht er zum Theil in metallisches Platin über. Die gleiche Reduction erleidet Kaliumplatinochlorid vermuthlich, wenn ein mit seiner rothen Lösung getränktes Papier im Sonnenlichte eine gelbbraune Farbe annimmt.

Foerster.

Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide des Cäsiums mit Kobalt und Nickel, von G. F. Campbell (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 126—128). Folgende Salze wurden krystallisirt erhalten:



Von diesen sind die cäsiumreichsten regulär krystallisirt, diejenigen mit 2 At. Cs bilden Tafeln oder Prismen, und die Doppelsalze des Nickels sind mikrokrySTALLINISCH. Die letzteren sind gelb, die Chlorkobaltdoppelsalze sind blau, die Bromide und das Jodid sind grün. Dieses ist zerfliesslich, während die anderen Salze luftbeständig sind.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Arsenite, von A. Stavenhagen (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 1—42). Verf. hat alle zeitlich meist weit zurückliegenden Litteraturangaben über die verschiedenen arsenigsäuren Salze einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen und diese dabei vielfach nicht bestätigen können. Es wurde festgestellt, welche Arsenite sicher bestehen und mehr oder weniger leicht erhalten werden können, wobei eine Anzahl neuer Salze der arsenigen Säure dargestellt und beschrieben wurden. Dieselben erwiesen sich im Allgemeinen als verhältnissmässig einfach und fast ausnahmslos nach einem der drei Typen $\text{R}^1_3 \text{AsO}_3$, $\text{R}^1_2 \text{As}_2 \text{O}_3$ bezw. $\text{R}^1 \text{AsO}_2$ zusammengesetzt; die häufig sehr grosse Unbeständigkeit dieser Salze verursacht mancherlei Schwierigkeiten bei ihrer Reindarstellung. Ein näheres Eingehen auf die vielen interessanten Einzelheiten der vorliegenden Arbeit ist in Kürze schwer angängig, und es sei daher in dieser Beziehung auf die Arbeit selbst verwiesen.

Foerster.

Ueber das Pyroantimonoxydhydrat, von C. Serano (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 97—99). Vergl. diese Berichte 27, Ref. 859.

Foerster.

Ueber die Bindungswärme des Krystallwassers von organischen Verbindungen, von W. J. Jorissen und E. van de Stadt (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 102—106). Die Bindungswärme des Krystallwassers in organischen Verbindungen lässt sich bestimmen.

wenn man einmal die krystallwasserhaltige und dann die krystallwasserfreie Substanz in einer mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffatmosphäre verbrennt; die Differenz beider so zu findenden Verbrennungswärmen entspricht der gesuchten Bindungswärme. Diese ergibt sich aber andererseits aus dem Unterschiede der Lösungswärme der Substanz in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustande. Beide Bestimmungsarten führten zu genügender Uebereinstimmung bei Citronensäure (3.2 und 2.7 cal), Milchzucker (6.2 und 6.16 cal), Oxal-säure (7.4 und 6.33 cal) und Raffinose (16.0 und 17.74 cal).

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren, von R. Fittig [I. Abhandl.] (*Lieb. Ann.* 283, 47—148; 269—341). Einbasische ungesättigte Säuren. Bezüglich der zusammenfassenden Bemerkungen, welche Verf. den nachfolgenden Einzeluntersuchungen vorausschickt (S. 47—65), wird auf den Vortrag Fittig's in *diesen Berichten* 27, 2658 ff. verwiesen.

I. Umlagerung der $\beta\gamma$ -Pentensäure (Aethylidenpropionsäure), von J. G. Spenser (S. 66—79). Die genannte Säure, $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, wurde durch Destillation der Methylparakonsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{COO}$, in einer Ausbeute von ca. 22.5 pCt. erhalten; letztere Säure war aus Acetaldehyd und Natriumsuccinat (*diese Berichte* 28, Ref. 91) oder bequemer durch Reduction des Acetbernsteinsäureesters bereitet. Die $\beta\gamma$ -Pentensäure wird durch Kochen mit Natronlauge in die $\alpha\beta$ -Pentensäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCO}_2\text{H}$ vom Schmp. $7.5-8.5^\circ$ verwandelt, welche schwach nach Essigsäure riecht, schon bei 45° mit Aetherdämpfen sich etwas verflüchtigt, die krystallisirten Salze $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}$ (4?) H_2O und $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ liefert, und mit Brom sich zu $\alpha\beta$ -Dibrom-Valeriansäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CHBr}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (aus Ligroin in Prismen vom Schmp. 56°) und mit Bromwasserstoff sich zu β -Bromvaleriansäure (aus Petroläther in monoklinen Krystallen vom Schmp. $59-60^\circ$) vereinigt. Neben der $\alpha\beta$ -Pentensäure bildet sich eine mit Dampf nicht flüchtige Säure, die β -Oxyvaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, welche eine leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit darstellt, die krystallisirten Salze $\text{A}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, A Ag liefert, durch Kochen mit Natronlauge grossentheils unverändert