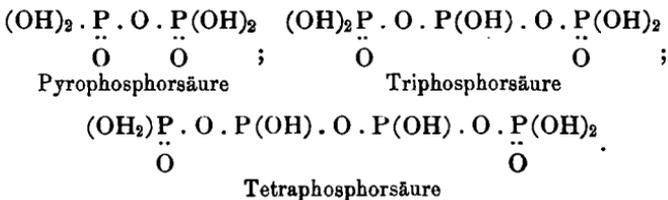


Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 11. November 1895)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber eine neue Polyphosphorsäure, $H_5P_3O_{10}$, und einige Verbindungen derselben, von F. Schwarz (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 249—266). Nachdem schon vor Jahren Fleitmann und Henneberg ein zwischen der Pyro- und Metaphosphorsäure stehendes Hydrat der Phosphorsäure, die Tetraphosphorsäure, $H_6P_4O_{13}$, kennen gelehrt hatten, ergaben die vorliegenden Versuche, dass auch eine Triphosphorsäure, $H_5P_3O_{10}$, besteht; folgende Constitutionsformeln dürften den hier obwaltenden Verhältnissen entsprechen:



Das Natriumsalz des neuen Phosphorsäurehydrats erhält man, wenn man 100 g Natriumpyrophosphat mit 50—55 g Natriumhexameta-
 phosphat gut durchschmilzt, die langsam erkaltete Schmelze in grobe
 Stücke vertheilt, über Nacht mit kaltem Wasser auszieht und die
 erhaltene Lösung freiwillig verdunsten lässt. Das auskrystallisirende
 Salz $Na_5P_3O_{10}$ enthält reichliche, aber schwer genau bestimmbare
 Mengen Krystallwasser; es bildet in Wasser sehr lösliche, trikline,
 vierseitige Täfelchen, welche sehr deutlich von den Krystallen des
 Pyrophosphats oder Tetraphosphats verschieden sind. Durch kochen-
 des Wasser gehen sie in Pyrophosphat über; die freie Säure ist noch
 viel unbeständiger. Das Natriumtriphosphat unterscheidet sich vom
 Pyrophosphat durch sein Verhalten gegen die Lösungen gewisser
 Schwermetalle. Während Kobalt, Nickel oder Zink von Pyrophos-
 phorsäure schon in verdünnter Lösung völlig gefällt werden, erfolgen
 durch Natriumtriphosphat nur in concentrirten Lösungen dieser Metalle

theilweise, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Ausscheidungen. Diese letzteren besitzen keine einheitliche Zusammensetzung; lösen sie sich in der Trinatriumphosphatlösung auf, so erhält man daraus die Salze $\text{CoNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} + 19\text{H}_2\text{O}$ in schönen, recht beständigen Krystallen. Aus Kupferlösungen wurde ein krystallinischer Niederschlag $\text{Cu}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 + 13\text{H}_2\text{O}$ gewonnen; in Bleinitratlösung erzeugt Natriumtriphosphat die Abscheidung von Bleitetraphosphat; Calcium- und Baryumtriphosphat sind weisse, wenig gut gekennzeichnete Niederschläge.

Foerster.

Ueber die muthmaassliche Gruppe inactiver Elemente, von J. Thomsen (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 283—288). Im periodischen System der chemischen Elemente steigt in jeder Reihe die Werthigkeit von einem Minimum zu einem Maximum an, um alsdann wieder ein Minimum zu erreichen. An letzterer Stelle erfolgt der Uebergang zur nächsten Reihe; doch zeigt sich hier stets, dass das am stärksten elektronegative Element der vorangehenden Reihe sich dem am meisten elektropositiven der folgenden anschliesst; es liegt hier also in der bisherigen Darstellung eine Unterbrechung der Stetigkeit in der Abhängigkeit des chemischen Verhaltens vom Atomgewicht vor. Die Periodicität würde aber gewahrt sein, wenn der Uebergang zweier Reihen durch ein Element gebildet würde, dessen elektrischer Charakter als $\pm \infty$ zu bezeichnen wäre, welches also elektrisch indifferent wäre. Man kann sich dann vorstellen, wie Verf. des Näheren ausführt, dass ein solches elektrisch indifferentes, also nicht ionisirtbares Element chemisch indifferent sei, also die Valenz 0 habe. Eine Reihe derartiger Elemente, für welche das Argon ein erstes Beispiel wäre, und welche die Atomgewichte 4, 20, 36, 84, 132, 212, 292 besitzen müssten, wäre dann in das periodische System einzuführen. Dadurch würde die Aenderung des chemischen oder elektrischen Verhaltens eine continuirliche, periodische Function des Atomgewichts, eine Function, welche z. B. mit den trigonometrischen Functionen grosse Aehnlichkeit besitzt.

Foerster.

Ueber eine merkwürdige Structuränderung des Glases durch Erwärmen, von E. Příklad (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 289—290). Verf. beschreibt die längst bekannte und vielfach eingehend untersuchte Erscheinung des Abblätterns gewisser Gläser beim Erwärmen als eine »merkwürdige Structuränderung«. Es ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass diese durch das Entweichen des vom Glase zuvor in seine Substanz aufgenommenen Wassers verursacht wird.

Foerster.

Ueber sogenannte amidochromsaure Salze, von A. Werner und A. Klein (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 291—294). Die von Heintze beschriebenen Versuche, unter denen er durch Einwirkung von Ammoniak auf in Aether aufgeschwemmtes chlorchromsaures Kali

amidochromsaures Kali erhalten zu haben glaubte, wurden wiederholt unter Innehaltung der von Heintze angegebenen sowie von mannigfach abgeänderten Bedingungen, ohne dass es gelang, etwas anderes als Kaliumbichromat zu erhalten. Die kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 552) von S. Löwenthal eingehend beschriebenen Amidochromate dürften daher gleich dem Kaliumamidochromat in Wahrheit garnicht bestehen.

Foerster.

Weitere Mittheilungen über Nitrosoverbindungen des Eisens, von K. A. Hofmann und O. F. Wiede (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 295—303). Aus dem dinitrosoeisenstiosulfosauren Natrium (*diese Berichte* 28, R-f. 414) wurden durch doppelte Umsetzung die gut krystallisirten Salze $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Rb}, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Cs}$ dargestellt, von denen namentlich das letztere in Folge seiner geringen Löslichkeit zur Kennzeichnung der Dinitro-eisenstiosulfosäure sehr geeignet ist. Ein Thalliumsalz dieser Säure konnte nicht erhalten werden, wodurch sie sich von der durch ihr schwer lösliches Thalliumsalz ausgezeichneten Eisenheptanitrososulfosäure unterscheidet (*diese Berichte* 26, Ref. 143). Kocht man die wässrige Lösung des dinitrosoeisenstiosulfosauren Natriums, so erfolgt Abspaltung der Sulfogruppe, und es entsteht unter Entbindung von schwefliger Säure und Abscheidung von Eisenhydroxyd das Natriumsalz der Eisenheptanitrososulfosäure. Auch diese giebt ein ziemlich schwer lösliches Rubidiumsalz, $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Rb}, \text{H}_2\text{O}$, und ein entsprechendes, durch besondere Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit hervortretendes Cäsiumsalz. Das Ammoniumsalz der Heptasäure entsteht auch, wenn man in eine Aufschwemmung von frisch gefälltem Eisensulfid oder in eine solche von frisch gefälltem Eisenhydroxyd und Schwefelkohlenstoff Stickoxyd einleitet, welches dabei zum Theil zu Ammoniak reducirt wird. Ein ähnlicher Vorgang erfolgt, wenn man eine concentrirte Lösung von 150 g Eisenvitriol mit Kalilauge fällt, 25 g Aethylmercaptan hinzusetzt und Stickoxyd einleitet. Es entsteht in ziemlich guter Ausbeute der schon von Pavel (*diese Berichte* 15, 2607) aus dem Kalisalz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}, 2\text{H}_2\text{O}$ mittels Jodäthyl dargestellte Aether $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5$, welcher aus Alkohol in grossen, sechsseitigen, schwarzen Tafeln vom Schmp. 78° krystallisirt; die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, welche bei dem vorherbeschriebenen Salze nicht ausführbar ist, ergab hier in benzolischer Lösung die Formel $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Aehnlich diesem Aethyläther konnte auch der entsprechende Phenyläther $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ unter Anwendung von Thiophenol dargestellt werden; er krystallisirt aus Benzol (Schmp. 179°) und besitzt gleich dem Aethyläther grosse Beständigkeit.

Foerster.

Zur Geschichte des periodischen Systems, von K. Seubert (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 334—338).

Foerster.

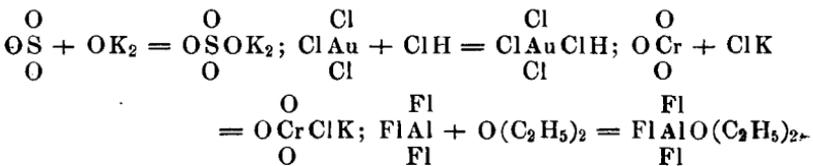
Ueber die Herstellung von Zinntetrabromid in grossen Quantitäten, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 365—368). Während Brom auf geschmolzenes oder seinem Schmelzpunkt nahes Zink nur sehr träge wirkt, greift es grob vertheiltes Zinn bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig an, und man kann, wenn man auf Stücken Stangenzinn langsam aus einer Capillare Brom zutropfen lässt, in verhältnissmässig kurzer Zeit recht grosse Mengen Zinntetrabromid darstellen, welches so *alsbald in völliger Reinheit vom Sdp. 201° erhalten wird.

Foerster.

Ueber die beiden Modificationen der Zinnsäure, von R. Lorenz (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 369—381). Es wurden zunächst eingehend die bisher gemachten Erfahrungen über das verschiedene chemische Verhalten der beiden Modificationen der Zinnsäure zusammengestellt. Nach Allem ist die Annahme unrichtig, dass die Verschiedenheit von beiden Arten der Zinnsäure auf einem verschiedenen Hydratationsgrade beruhe. Die Versuche des Verf. bestätigen dies auch, indem sie die schon früher von Anderen über den Wassergehalt der Zinnsäuren gemachten Erfahrungen ergänzen und zeigen, dass sie beide in jedem Hydratationsgrade vorkommen, also beide auch unter geeigneten Bedingungen den Formeln H_4SnO_4 bzw. H_2SnO_3 entsprechen können. In den wässrigen Lösungen von Zinntetrachlorid oder -bromid, welche mit den mittels Chlor- oder Bromwasserstoffsäure aus *a*-Zinnsäure entstehenden Lösungen übereinstimmen, vermindert sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich die Zahl der Zinnionen, d. h. der von Ferrocyankalium fällbaren Zinnmenge; dabei wird, zumal aus den Lösungen des Bromids, gelatinöses Zinnhydroxyd abgeschieden. Die Natur dieses Vorganges bleibt noch näher festzustellen; vermuthlich liegt Hydrolyse vor, welche zur Entstehung von *b*-Zinnsäure führt.

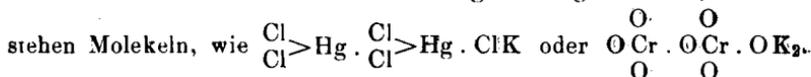
Foerster.

Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen [4. Mittheilung], von A. Werner (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 382—417). Die Arbeit setzt frühere Aufsätze des Verf. (*diese Berichte* 26, Ref. 351, 864; 28, Ref. 222, 223) fort und zeigt zunächst, dass die auf den Erfahrungen der organischen Chemie aufgebaute Valenzlehre nicht im Stande ist, die Gesamtheit der anorganischen Verbindungen zu umfassen; sie zieht vielmehr eine durch die Natur der Sache nicht gegebene Grenze zwischen Sauerstoffsalzen und den sogenannten Halogendoppelsalzen, während vollkommen analog folgende Vorgänge verlaufen:

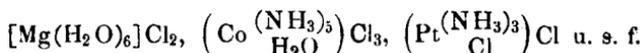


Man muss daher die Valenzlehre erweitern, da auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schliessen, das Bindevermögen eines Atoms erschöpft ist, diese trotzdem noch vielfach am Aufbau weiterer complexerer Molekeln mitzuwirken vermögen. Es handelt sich also darum, zu einer umfassenden Theorie der sogenannten Molekülverbindungen neben dem Valenzbegriff einen neuen Begriff einzuführen, und hierzu dient dem Verf. die Coordinationszahl; die Nothwendigkeit dieses Begriffes wurde aus der Untersuchung über die Metallammoniakverbindungen schon früher abgeleitet. Es zeigt sich, dass viele Elementaratome sechs andere Atome — gleichgültig, ob es einwerthige Halogen- oder zweiwerthige Sauerstoffatome sind — oder gesättigte Molekeln unmittelbar an sich anzulegen vermögen, und zwar darf man sich diese, wie die bisher bekannt gewordenen Isomeriefälle in den Metallammoniakverbindungen zeigen, räumlich symmetrisch um das sie bindende Atom angeordnet denken. Da die Natur desselben hierbei nicht mitspricht, dürfte die Grenzzahl 6 lediglich durch die räumlichen Verhältnisse bedingt sein. Die Art einzelner Elemente aber macht sich dadurch geltend, dass in Wirklichkeit oft nicht die dem Typus (MX_6) entsprechende Anzahl von Atomen oder Molekeln, also die, welche gerade Platz hat, sondern eine geringere gebunden wird. Geschieht dies in den vier in einer Ebene gelegenen der 6 Coordinationsstellen, so zeigen solche Elemente die plane Coordinationszahl 4 und geben Verbindungen vom Typus (MX_4) . Wir haben es nun zunächst mit Verbindungen zu thun, welche in einfachster Weise aus wenigen darin durch ihre Valenzen sich bindenden Elementen bestehen; zu diesen Verbindungen erster Ordnung gehören Oxyde, Sulfide, Halogenide, Nitride, Phosphide, Arsenide, Carbide u. s. f. Diese treten nun in den verschiedenartigsten Weisen mit einander zu Molekülverbindungen zusammen. Die wichtigsten derselben sind die Sauerstoffsalze; viele Metalloide haben die Coordinationszahl 4: ihre höchsten Oxydationsstufen vermögen noch eine grössere als die ihrer höchsten Valenz entsprechende Anzahl von Sauerstoffatomen aufzunehmen, und zwar sind es dann deren stets 4; diese Complexe freilich bestehen dann nicht mehr frei, sondern, was Verf. nicht hervorhebt, nur als Ionen, z. B. ClO_4^I , SO_4^{II} , PO_4^{III} , SiO_4^{IV} ; daher sind die Oxyde $M^{VII}O_4$ indifferent und neigen nicht mehr zu Salzbildung. Derartige Complexe sind dann im Stande, die der Zahl ihrer elektrischen Ladungen entsprechenden positiven Ionen zu binden; so erklärt sich die Salzbildung durch Zusammenlagerung zweier Oxyde. Ganz ähnlich treten auch z. B. Chloride unter sich zusammen, wobei als Coordinationszahl bald 6, bald 4 auftritt. Meist sind es wenig dissociirte Chloride, deren Metall seine Coordinationszahl zur Geltung bringt, so entstehen z. B. die Ionen $(PtCl_6)^{II}$, $(AuCl_4)^I$, $(SiF_6)^{II}$ u. s. f.; namentlich ist es das Quecksilberchlorid, welches

durch die grosse Mannigfaltigkeit seiner »Doppelsalze« ausgezeichnet ist. Es treten nämlich auch gleichartige Halogenide oder Oxyde zunächst zusammen und ziehen dann ungleichartige an sich; so entstehen Molekeln, wie



Die Art und die Zahl der sich vereinigenden Molekeln von Verbindungen erster Art ist äusserst mannigfaltig, doch lässt sich die grosse Vielseitigkeit der Erscheinungen unter den vorgelegten Gesichtspunkten einheitlich zusammenfassen; in Bezug auf die Einzelheiten sei auf die interessante Abhandlung selbst verwiesen. — Neben den soeben behandelten, durch einfachen Zusammentritt sich bildenden Molekülverbindungen besteht auch eine grosse Klasse solcher, welche durch Einlagerung gewisser Molekeln in andere hinein entstanden zu denken sind. Hierher gehören die Hydrate und Metallammoniakverbindungen, welche, wie früher (*diese Berichte* 26, Ref. 351) schon dargelegt, in der von den beispielsweise angeführten Formeln:



ausgedrückten Weise constituirt zu denken sind. Bei einer sehr grossen Anzahl von Salzen hat sich auch hier die grosse Bedeutung der Coordinationszahl 6 darthun lassen; vielfach sind aber auch Verbindungen mit 12 Mol. Wasser bekannt, wie z. B. die Alaune. In diesen nimmt Verf. an, dass an der Stelle eines Wassermoleküls ein Doppelwassermolekül Platz gefunden; so stellt er sich z. B. folgende Anordnungen vor:



Die Wasser- oder Ammoniakmolekeln darf man sich um das Metallatom gelagert denken, ohne dass dessen Valenzen dadurch beeinträchtigt werden. In Bezug auf weitere Folgerungen, welche Verf. später noch näher auszuführen gedenkt, sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Wie schon angedeutet, scheint dem Referenten die Hineinziehung der elektrolytischen Dissociation der Molekeln in die Betrachtungen des Verf. stellenweise wünschenswerth.

Foerster.

Ueber einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers, von F. W. Schmidt (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 418—433). Silbernitrat fällt aus einer kaltgesättigten Quecksilbercyanidlösung bei Abwesenheit freier Salpetersäure die krystallisirte Verbindung $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wendet man eine ammoniakalische Quecksilbercyanidlösung an, so entsteht, wenn diese in grossem Ueberschuss vorhanden ist, reines Cyansilber; setzt man mehr Silberlösung hinzu, so enthält der Niederschlag immer mehr Quecksilber. Aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von ammoniakalischem Queck-

silbercyanid scheidet Silbernitrat seidglänzende Nadelchen einer Verbindung aus, welcher die Formel $\text{Hg}(\text{NO}_3)\text{OH} \cdot \text{AgCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben wird. Hier, sowie bei der Analyse der des Weiteren aus Quecksilbercyanidammoniak und Silbernitratammoniak bezw. Silberoxydammoniak erhaltenen Niederschläge sind nur Silber- und Quecksilberbestimmungen ausgeführt worden, sodass die vom Verf. aufgestellten, in den beiden letzten Fällen auch höchst verwickelten Formeln keinesfalls als begründet betrachtet werden können.

Foerster.

Calorimetrische Untersuchungen. 34. Abhdlg. Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide einbasischer Säuren, von F. Stohmann und R. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 59—71). Die beobachteten und in der Abhandlung nach den verschiedensten Seiten erörterten molekularen Verbrennungswärmen sind folgende:

I. Amide:

Formamid	134.9 Cal.	Isovaleramid	751.6 Cal.
Acetamid	282.7 »	Laurinamid	1849.7 »
Propionamid	439.8 »	Myristinamid	2160.6 »
Norm. Butyramid	596.1 »	Palmitinamid	2472.9 »
Iso-Butyramid	596.0 »	Benzamid	847.8 »

Ammoniumformiat 129.5 Cal.

II. Anilide:

Formanilid	861.4 Cal.	Laurinanilid	2578.4 Cal.
Acetanilid	1010.8 »	Myristinanilid	2891.4 »
Propionanilid	1168.0 »	Palmitinanilid	3204.9 »
Norm. Butyranilid	1324.3 »	Benzanilid	1576.3 »

Hieraus geht hervor, dass ebenso wie bei den homologen Säuren (*diese Berichte* 27, Ref. 104) auch die Verbrennungswärmen von deren Amiden und Aniliden sehr regelmässig und genau wiederkehrende Unterschiede aufweisen. Nur zwischen Formamid und Acetamid, sowie zwischen Formanilid und Acetanilid bestehen geringere Differenzen in den Verbrennungswärmen als zwischen je zwei anderen Gliedern obiger Reihen, ein auch bei den Fettsäuren beobachtetes Verhalten. Bemerkenswerth ist, dass Formanilid eine höhere Verbrennungswärme besitzt als Benzamid; es zeigt sich auch hier wieder (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 50), dass eine an Stickstoff gebundene Gruppe einen höheren Wärmewerth besitzt als die gleiche an ein Kohlenstoffatom gebundene Gruppe. Für die hier in Rede stehende Phenylgruppe ergab sich:

Gebunden an	C	N	O	
Wärmewerth	714.9	729.3	733.9 Cal.	Foerster.

Pentadekahydrate des Brom- und Jodaluminiums, von J. Panfilow (*Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1895 (1), 77—80). Wird eine wässrige Lösung von Aluminiumbromid mit 46.5 pCt.

wasserfreien Salzes durch Chlorcalcium und Schnee auf -18° abgekühlt, so erstarrt die ganze Masse zu feinen Krystallnadeln und die Temperatur steigt auf -9° . Durch die entstehenden Kryställchen lässt sich diese Krystallisation auch in weniger concentrirten Aluminiumbromid-Lösungen hervorrufen. Bestimmungen der Brom- und Aluminiummenge in den durch Fliesspapier, bei $-10-12^{\circ}$, getrockneten Krystallen zeigten, dass hier das Pentadekahydrat $\text{AlBr}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ vorlag. Die farblosen, durchsichtigen Nadeln desselben schmelzen bei -7° und zerfallen hierbei in Wasser und ein niederes Hydrat, wahrscheinlich das gewöhnliche Hydrat $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das bekanntlich in Tafeln krystallisirt und erst bei $+135^{\circ}$ zerfällt. Auf analoge Weise wurde das Pentadekahydrat des Aluminiumjodids, $\text{AlJ}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, dargestellt, obgleich die Isolirung der äusserst feinen Krystalle desselben von der anhaftenden Mutterlauge nur unvollständig zu erreichen war. Der Schmelzpunkt konnte daher nur annähernd zu etwa -25° bis -18° bestimmt werden. Hiernach ist also beim Aluminium das Hydrat des Jodürs unbeständiger, als das des Bromürs, während beim Natrium und Magnesium, die gleichfalls in der 2. Reihe des periodischen Systems stehen, das Umgekehrte der Fall ist, indem die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen ihrer Bromürhydrate niedriger, als die der Jodürhydrate sind.

Jawein.

Ueber die Anwesenheit des Argons und des Heliums in gewissen Mineralwässern, von Ch. Bouchard (*Compt. rend.* 121, 392—394). Schon lange weiss man, dass gewisse Mineralquellen der Pyrenäen ein indifferentes Gas enthalten, das bisher für Stickstoff angesehen wurde. Bouchard hat die aus einigen dieser Quellen gesammelten Gase untersucht und gefunden, dass dieselben ausser Stickstoff auch Argon und Helium enthalten.

Täuber.

Ueber die Verbindung des Magnesiums mit dem Argon und dem Helium, von L. Troost und L. Ouvrard (*Compt. rend.* 121, 394—395). Lässt man starke elektrische Ströme auf ein aus Stickstoff, Argon und Helium bestehendes Gasmengenge, das sich in einer mit feinem Magnesiumdraht beschickten Plücker'schen Röhre befindet, einwirken, so wird zunächst der Stickstoff von dem Magnesium absorbirt. Bei fortgesetzter Einwirkung des Stromes aber, wenn in Folge der entwickelten Wärme das Magnesium zu verdampfen beginnt, wird allmählich auch das Argon und das Helium langsam von den Magnesiumdämpfen absorbirt, sodass man schliesslich ein vollständiges Vacuum erhält.

Täuber.

Ueber ein neues stickstoffhaltiges Düngmittel, das Calciumcyanat, von C. Faure (*Compt. rend.* 121, 463). Das Calciumcyanat, das bisher keine praktische Anwendung gefunden hat, wird als ein guter Ersatz für Natriumnitrat als Düngmittel empfohlen, da es sogar

mehr assimilirbaren Stickstoff enthält als der Salpeter. Die Herstellung des Calciumcyanats im Grossen soll leicht in der Weise auszuführen sein, dass man eine Mischung von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen zunächst auf 1500^o, sodann bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von reinem Stickstoff auf 2500^o erhitzt und das Product endlich durch Luft oxydirt.

Täuber.

Ewart Johnstone's Verfahren zur Darstellung von Stickoxydgas, von Masumi Chikashigé (*Chem. News* 71, 16). Die in Michaelis Lehrbuch aufgenommene Darstellung des Stickoxydgases nach E. Johnstone (vergl. *diese Berichte* 15, Ref. 1434) ist nach Versuchen des Verf., wie vorauszusehen war, eine durchaus erfolglose.

Schertel.

Zersetzung von Sulfaten durch Ammoniumchlorid nach Fresenius, von Masumi Chikashigé (*Chem. News* 71, 17). Gegenüber einer Bemerkung in der englischen Ausgabe von Fresenius' quantitativer Analyse, wonach geringe Mengen von Schwefelsäure aus einer Mischung von Magnesium- und Alkalisalzen durch Glühen mit Ammoniumchlorid ausgetrieben werden können, wird auf Grund von Versuchen festgestellt, dass solche Zersetzung nicht stattfindet.

Schertel.

Ueber die Einwirkung reducirender Agentien auf Kalium-Nickelcyanid. Magnetisches Nickeloxyd, von Thomas Moore (*Chem. News* 71, 81). Lässt man auf Kalium-Nickelcyanid Natriumamalgam oder das Zink-Kupferpaar einwirken, so entsteht eine rothe Lösung. Dieselbe wird erhalten, wenn man eine alkalische Lösung des Doppelcyanides elektrolysiert und dabei Quecksilber als Kathode benutzt. Der Niederschlag, welchen Salzsäure in der rothen Lösung hervorruft, zersetzt sich rasch unter Wasserstoffentwicklung. Die Zersetzung der gelösten Verbindung wird überhaupt befördert durch die Gegenwart von freiem Cyankalium. Deshalb füge man während der Reduction von Zeit zu Zeit etwas Nickelsulfat hinzu, welches sich mit dem freien Alkalicyanid zu neuem Doppelsalze umsetzt. Man hat dabei zu vermeiden, dass das Quecksilber aufzuschwellen beginnt und die Lösung durch schwimmende Quecksilberkügelchen verunreinigt wird. Kocht man die Lösung, welche nur wenig oder kein freies Alkalicyanid enthält, mit Chlorammonium unter Ausschluss von Luft, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher durch Decantation mit heissem Wasser und dann mit kochendem verdünntem Ammoniak, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, so lange gewaschen wird, bis die Flüssigkeit nickelfrei ist. Das anhaftende Chlorammonium entfernt man durch destillirtes Wasser, der Niederschlag wird in einer Schale getrocknet. Er stellt eine schwarze schwere Masse dar, welche vom Magneten stark angezogen wird und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sich nicht verändert. In Schwefelsäure oder Salzsäure

ist er leicht löslich unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung der gewöhnlichen grünen Nickelsalze. Auch von Cyankalium wird er unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Die Verbindung ist frei von Cyan. Uebergiesst man dieselbe mit neutralem Silbernitrat, so scheidet sich metallisches Silber aus. Durch Bestimmung des gefällten Silbers und des gleichzeitig in Lösung gegangenen Nickels wurde gefunden, dass der schwarze Niederschlag ein Suboxyd des Nickels von der Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darstellt. Die Zersetzung desselben mit Silber verlief nach der Gleichung $\text{Ni}_3\text{O} + 4\text{AgNO}_3 = 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NiO} + 4\text{Ag}$. Der Bildungsvorgang folgt wahrscheinlich der Gleichung $3(\text{K}_2\text{Ni} \cdot 4\text{CN}) + 4\text{K} = \text{Ni}_3\text{CN}_2 + 10\text{KCN}$.

Schertel.

Krystallisirtes Kohlendioxyd, von A. Liversidge (*Chem. News* 71, 152). Betrachtet man feste Kohlensäure unter dem Mikroskope, so bemerkt man an den Rändern drahtähnliche Krystalle, von welchen augenscheinlich unter rechtem Winkel Verzweigungen ausgehen, ähnlich den Gruppen kleiner Krystalle, welche in krystallisirtem Gold, Eisen oder Chlorammonium beobachtet werden. Die grosse Flüchtigkeit der Kohlensäure lässt die wahre Krystallform nicht erkennen.

Schertel.

Die industrielle Synthese leuchtender Kohlenwasserstoffe, von V. B. Lewes (*Chem. News* 71, 27—30). Die Vortheile, welche der Gasindustrie durch die Synthese des Acetylens erwachsen, werden besprochen.

Schertel.

Bemerkungen über Argon, von B. Brauner (*Chem. News* 71, 79).

Schertel.

Wie ist Argon in grösseren Mengen zu gewinnen, von B. Brauner (*Chem. News* 71, 116). Zur Gewinnung grösserer Mengen Argons wird auf die Absorptionsfähigkeit des neuen Körpers durch Wasser verwiesen.

Schertel.

Ueber die Natur des vermutheten neuen Elementes in der Atmosphäre, von T. L. Phipson (*Chem. News* 71, 91).

Ueber das Spectrum des Argons, von H. F. Newall (*Chem. News* 71, 115). Photogramme des Spectrums, welches man erhielt, als man elektrische Entladungen durch eine weit ausgepumpte Glas-kugel erfolgen liess, zeigten die Argonlinien. Dieselben traten aber erst auf, als der Druck in dem Gefässe durch die Entladungen von 0.14 mm auf 0.015 mm herabgesunken war.

Schertel.

Die Existenz eines Elementes ohne Valenz vom Atomgewichte des Argons, erkannt vor der Entdeckung des Argons durch Lord Rayleigh und Professor Ramsay, von Lieut. Col. Sedgwick (*Chem. News* 71, 139). Verf. verweist auf Entwicklungen in seinem 1890 erschienenen Buche: »Force as an Entity«, in welchem

die gröbsten sinnlichen Vorstellungen von der Natur der Atome vorgetragen werden.

Schertel.

Vorhersage der Entdeckung des Argons, von C. J. Reed (*Chem. News* 71, 213). In einer vor etwa 10 Jahren erschienenen Abhandlung: Graphical Representation of the Relation between Valence and Atomic Weight (*Trans. St. Louis Academy of science*, IV, No. 4) ist das Bestehen einer Gruppe bis dahin noch unbekannter Elemente vorhergesehen, ausgestattet mit nur schwachen Affinitäten, von welchen Argon mit dem Atomgewichte 20 das erste bekannt gewordene Glied ist. Bemerket sei, dass die vom Verf. aufgestellte Gruppe in Bezug auf die Atomgewichte und Werthigkeit der Glieder mit der von de Boisbaudran (*diese Berichte* 28, Ref. 178) aufgestellten grosse Uebereinstimmung zeigt.

Schertel.

Entdeckung des Heliums, von W. Ramsay (*Chem. News* 71, 151). Das von Hillebrand aus Cleveit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas ist nicht Stickstoff, sondern zeigt neben dem Argonspectrum noch eine der D-Linie nahe liegende glänzende gelbe Linie. Drei Linien im Violet, welche das atmosphärische Argon zeigt, fehlen dem Cleveitspectrum. Die gelbe Linie ist nach Crookes diejenige des bisher nur in der Sonne beobachteten Heliums.

[Schertel.

Das Spectrum des Gases aus Cleveit, von C. Crookes (*Chem. News* 71, 151). Die glänzende gelbe Linie des Spectrums des Cleveitgases D_3 hat die Wellenlänge 587.45 und ist identisch mit der Heliumlinie ($D_3 = 587.49$ nach Angström und 587.46 Cornu). Das Spectrum des Gases aus Cleveit ist im rothen und blauen Ende fast identisch mit dem des Stickstoffes.

Schertel.

Ein Gas, welches das Spectrum des Heliums zeigt, der vermuthlichen Ursache der Linie D_3 im Spectrum der Corona, von W. Ramsay (*Chem. News* 71, 211). Die Abhandlung enthält eine qualitative Vergleichung des Spectrums des Cleveitgases mit dem des atmosphärischen Argon. Der Umstand, dass das letztere zwei rothe und drei violette Linien enthält, welche dem Cleveitgase fehlen, lässt vermuthen, dass dem atmosphärischen Argon ein anderes Gas beigemischt ist.

Schertel.

Vermuthliche Verbindung des Argons, von W. Ramsay (*Chem. News* 72, 51). In einer Glaskugel liess man zwischen zwei dünnen Kohlenstäben den Flammenbogen überspringen und pumpte leer, um occludirtes Gas zu entfernen; dann füllte man die Kugel mit Argon und setzte sie mit einem graduirten Argonbehälter in Verbindung. Nach einigen Stunden liess man abkühlen. Das Volum des Gases war um ein Fünftel gewachsen und erlitt keine Verminderung über Wasser, Natronlauge oder einer ammoniakalischen

Lösung von Kupferchlorür. Das Gas zeigte neben einem schwachen Argonspectrum ein sehr schönes, gebändertes Spectrum, so leuchtend, dass es fast als continuirliches erschien.

Schertel.

Das Spectrum des Heliums, von W. Crookes (*Chem. News* 72, 87—89). Die Untersuchung wurde an Gasen aus Cleveit, Uraninit und Bröggerit vorgenommen. Eine grosse Anzahl von Linien wurde nach den Wellenlängen bestimmt und mit den Linien der Chromosphäre verglichen.

Schertel.

Bemerkung über Helium und Argon, von H. Kayser (*Chem. News* 72, 89). Die Quellen von Wildbad im Schwarzwalde, aus welchen nach Fehling Stickstoff entweicht, enthalten Argon und Helium. Das Spectrum derselben zeigt die glänzende Linie D_3 , sowie auch die im Gase aus Bröggerit und Cleveit von Runge und Paschen beobachtete Linie $\lambda = 501.6 \mu\mu$. — Eine Geissler'sche Röhre, mit dem reinsten atmosphärischen Argon gefüllt, zeigte beim Vergleiche mit Heliumröhren die Gegenwart der Linie D_3 , sodass dem Verf. die Anwesenheit von Helium in der Bonner Atmosphäre erwiesen gilt.

Schertel.

Das blaue Spectrum des Argons, von H. Kayser (*Chem. News* 72, 99). Gegeben wird eine vorläufige Liste der Wellenlängen der blauen Linien des Argonspectrums zwischen $\lambda = 340 \mu\mu$ und $\lambda = 520 \mu\mu$. Das Gas stammt aus der atmosphärischen Luft. Die Linien des blauen Argonspectrums fehlen unter den Fraunhofer'schen Linien, wie der Vergleich mit Rowlands Tafeln zeigt.

Schertel.

Das Spectrum von Ramsay's Verbindung des Argons mit Kohlenstoff, von W. Crookes (*Chem. News* 72, 99). Das sehr leuchtende Spectrum enthält alle stärkeren Linien des Argons. Ausserdem erscheinen darin schöne Gruppen von Bändern, welche besonders in den Photographieen deutlich hervortreten. Vergleicht man dieselben mit den Photogrammen der Spectren des Benzols, der Kohlensäure und des Cyans, so ergibt sich, dass die Bänder gleichfalls einer Kohlenstoffverbindung angehören. Es konnte keine Heliumlinie in diesem Spectrum aufgefunden werden, überhaupt keine Linie, welche nicht dem Spectrum des Argons, Kohlenstoffes und des Wasserdampfes angehörte.

Schertel.

Beitrag zur Geschichte des Molybdändihydrooxychlorides [Vorläufige Mittheilung], von Ad. Vandenberghé (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 29, 281—286). Debray erhielt, als er trockenes Chlorwasserstoffgas auf Molybdänsäure wirken liess, welche auf $150-200^\circ$ erhitzt war, ein weisses Sublimat, welches entweder als Additionsproduct $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$ oder als ein Oxychlorid $\text{O} : \text{Mo}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ angesehen wird. Da diese Verbindung in Aether, Aceton, Chloroform,

Essigsäureäthyläther und in Alkoholen löslich ist, so wurde versucht, das Molekulargewicht derselben nach Beckmann's Methode festzustellen. Der unitären Verbindung kommt das Molekulargewicht 217 zu; liegen Additionsproducte vor, so hatte man 108.5 (für $\text{Mo O}_2 \text{Cl}_2$) oder 72.3 (für $\text{Mo O}_3, 2 \text{HCl}$) zu erwarten. Die Siedepunktserhöhungen in ätherischer Lösung ergaben Werthe zwischen 208.6 und 229, in Lösungen in Aceton: 220.8 bis 236.1, so dass die Verbindung als Dihydrooxychlorid des Molybdäns erscheint.

Schertel.

Untersuchungen über die Erscheinung des molekularen Drehungsvermögens, von G. Wyruboff (*Ann. Chim. Phys.* [7] 1, 1—90). Die Abhandlung enthält die Experimentaluntersuchungen, welche die in *diesen Berichten* 26, Ref. 136, angeführten Folgerungen begründen. Die Versuche haben ergeben: 1. Dass das Rotationsvermögen einer Verbindung, welche nur wasserfrei existirt, weder mit dem Lösungsmittel noch mit der Concentration oder der Temperatur sich ändert; 2. dass das Rotationsvermögen eines Körpers, welcher mit einem Lösungsmittel nicht mehr als eine Verbindung bildet, weder mit der Concentration noch mit der Temperatur veränderlich ist; 3. dass das Rotationsvermögen eines Körpers, welcher mit dem Lösungsmittel mehrere Verbindungen eingeht, mit der Concentration und der Temperatur variirt; 4. dass das Rotationsvermögen eines Körpers, welcher mit verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Verbindungen eingeht, mit dem Lösungsmittel, der Concentration und der Temperatur variabel ist. Es wird daraus der Schluss gezogen, dass die Theilchen des Körpers, welche in der Lösung bestehen, von gleicher Ordnung sind und dieselben Eigenschaften besitzen, wie diejenigen, aus welchen der Aufbau des Krystalles gebildet ist.

Schertel.

Verbindungen der Sulfide des Phosphors, Arsens und Antimons mit den Halogenen, von L. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 212—251). Trockener Schwefelwasserstoff wirkt nur sehr langsam auf zweifach Jodphosphor, welches auf $110\text{--}112^\circ$ erhitzt ist. Es entsteht dabei Phosphorjodosulfid $\text{P}_4\text{S}_3\text{J}_2$. Leichter erhält man die Verbindung, wenn man die drei Elemente in den der Formel entsprechenden Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff löst, die Lösung verdunsten lässt und den Rückstand im Strome eines inerten Gases auf 120° erhitzt. Die Verbindung krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Gestalt ziemlich grosser goldgelber stark lichtbrechender Prismen, welche bei 106° schmelzen. — Löst man Phosphor, Schwefel und Jod in Schwefelkohlenstoff in dem Verhältnisse der Formel $\text{P}_2\text{S}_2\text{J}_2$ oder schmilzt man 1 Mol. Phosphortrisulfid mit 1 Mol. Phosphortriiodid zusammen, so erhält man ein neues Phosphorjodosulfid, welches aus Schwefelkohlenstoff in grossen rothen Prismen sich ausscheidet, welche an der Luft Dämpfe von Jodwasserstoff abgeben. Dieselbe

Verbindung entsteht auch, wenn trockenes Schwefelwasserstoffgas auf geschmolzenes Phosphortrijodid einwirkt, oder wenn Jod auf Phosphortrisulfid reagirt ($2P_2S_3 + 6J = 2P_2S_2J_2 + S_2J_2$). Ein drittes Phosphorjodosulfid P_2SJ_4 entsteht, wenn überschüssiges Phosphortrijodid auf Phosphortrisulfid wirkt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und bildet tiefrothe an der Luft veränderliche Krystalle. — Ueber die entsprechenden Verbindungen des Arsens und Antimons vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 672.

Schertel.

Ueber die Sublimation des rothen und gelben Quecksilberjodides, von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] 3, 431). Die von Frankenheim (*Journ. f. prakt. Chem.* 16, 1) ausgesprochene Ansicht, dass die beiden Jodide auch in Dampfform bestehen, wird widerlegt.

Schertel.

Ueber die Krystallisation einiger Metalle, welche auf die Lösungen ihrer Chloride in Salzsäure einwirken, von A. Ditte und R. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] 1, 547—559). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 1. Die mit Zinn und Cadmium beobachteten Erscheinungen konnten mit Nickel, Antimon und Wismuth nicht hervorgerufen werden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Sulfonsäuren des Isochinolins, von Ad. Claus und A. Seelemann (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 1—8). Lässt man rauchende Schwefelsäure mit nicht weniger als 50—60 v. H. Anhydridgehalt 5 Stunden bei 115° auf Isochinolin einwirken, so entstehen zwei Säuren, deren eine (Säure I) ein schwerer lösliches und in glasglänzenden Nadeln, deren andere (Säure II) ein nur undeutlich krystallisirendes Baryumsalz giebt. Die Menge der letzteren Säure erreicht einen Höchstwerth, wenn die Temperatur bei der Sulfonirung auf 250 — 260° gesteigert wird; beide Säuren enthalten, wie schon Hoogwerff und van Dorp (*diese Berichte* 20, Ref. 65) nachwiesen, die Sulfogruppe im Benzolkern; die beiden ausser ihnen noch theoretisch möglichen Isochinolin-B-sulfosäuren konnten von den Verff. unmittelbar durch Sulfonirung nicht gewonnen werden. Säure I (vergl. das folgende Referat) krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen oder Nadeln, $a : b : c = 0.3063 : 1 : 0.385$ und mit 1 Mol. H_2O ; ihre Salze krystallisiren gut: das K- und NH_4 -salz mit 1 Mol. H_2O , das Na-salz mit 3, das Ca-salz mit 2 und das Ba-salz, wie schon bekannt, mit 9 Mol. Wasser. Die Säure II bildet undurchsichtige