

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 25. November 1895)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Wesen isomorpher Mischungen, von F. W. Küster (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 525—528). Auf Grund einiger an isomorphen Mischkrystallen gemachten Beobachtungen kamen Ambronn und Le Blanc vor Kurzem (*Ber. d. math.-physik. Kl. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig*, 2. Juli 1894) zu der Ansicht, dass es sich in solchen Krystallen nicht um molekulare, sondern um gröbere Mischungen handle, die man zweckmässiger als isomorphe Gemenge bezeichne. Verf. bekennt sich zu entgegengesetzter Meinung und versucht, sie aus dem zur Zeit vorliegenden Versuchsmaterial zu stützen.

Le Blanc.

Die Krystallformen chemisch einfacher Körper. Nebst einigen Bemerkungen über Ausführungen des Hrn. Retgers. Von F. Rinne (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 529—545). Im Wesentlichen Polemik (S. diese Berichte 28, Ref. 410).

Le Blanc.

Die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid, eine Reaction dritter Ordnung, von A. A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 546—561). Trotzdem zahlreiche Reactionen in Bezug auf ihre Geschwindigkeiten untersucht worden sind, so ist doch noch keine ausfindig gemacht worden, von der man mit Sicherheit sagen kann, dass sie dem Massenwirkungsgesetz der dritten oder einer höheren Ordnung unterworfen ist. Dies ist um so merkwürdiger, als bei vielen der untersuchten Reactionen mehrere Molekeln in Wechselwirkung treten, und es deshalb zu erwarten war, dass der Reactionsverlauf durch eine Formel dargestellt werden konnte, die von einer jener Molekelzahl entsprechend hohen Ordnung war. Diese bisher ungünstigen Ergebnisse haben den Verf. nicht abgehalten, auf diesem Gebiet weiter zu arbeiten, und er hat die Reaction zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Reaction: $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ ist trimolekular, und ihre Geschwindigkeit sollte demnach

durch eine Formel dritter Ordnung ausgedrückt werden können. Und in der That ist das in neutraler Lösung der Fall; wenn schon gewisse störende Einflüsse sich bemerkbar machen. Ein dreifacher Beweis wird für diesen Satz erbracht. Setzt man eine genügende Menge Salzsäure hinzu, so findet eine theilweise Umwandlung des Reactionsverlaufs in einen solchen zweiter Ordnung statt. Le Blanc.

Berichtigung von Ferd. J. Smale (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 562—564). Die in einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 27, Ref. 843) für Gasketten gegebene Formel wird durch eine andere ersetzt; doch muss bemerkt werden, dass auch diese nicht richtig ist. Die elektromotorische Kraft einer Gaskette, die aus Wasserstoff und Sauerstoff bezw. Halogen und einem die zugehörigen Ionen enthaltenden Elektrolyten besteht, ist $= 0.0002 T \log \frac{P_1 P_2}{p_1 \cdot p_2}$ und nicht $= 0.0002 T \log \left(\frac{P_1}{p_1} + \frac{P_2}{p_2} \right)$. Die experimentellen Ergebnisse stehen mit der richtigen Formel im Einklang. Le Blanc.

Berichtigung von F. Swarts (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 565). Zwei Druck- und ein Rechenfehler in einer vor Kurzem erschienenen Arbeit werden berichtigt (*diese Berichte* 28, Ref. 594). Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus XI. XXIX. Ueber chemische Verbindungen isomorpher Körper (Fortsetzung). XXX. Die Bedeutung der Aetzmethode für das Studium des Isomorphismus. XXXI. Ueber einige Aenderungen im periodischen System der Elemente. XXXII. Das Gesetz von Buys-Ballot, von J. W. Retgers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 577—658). (S. *diese Berichte* 28, Ref. 410.) Es wird in der Untersuchung fortgefahren, ob die Regel, dass isomorphe Mischung und chemische Bindung einander ausschliessen, Ausnahmen erleidet, und das interessante Resultat erhalten, dass die in den Lehrbüchern angegebenen Verbindungen nach einfachen Proportionen isomorpher Körper, soweit sie nachgeprüft sind, thatsächlich nicht existiren, sondern nur echte isomorphe oder isodimorphe Mischungen mit continuirlich sich ändernder chemischer Zusammensetzung vorkommen. Hierzu gehören unter anderen die Mischungen der Vitriole in der Magnesiumreihe mit einander und mit Cadmiumsulfat. Es sind daher aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen: $ZnSO_4$ bezw. $FeSO_4$ bezw. $CuSO_4 + MgSO_4 + 14aq$, $2MgSO_4$ bezw. $2ZnSO_4$ bezw. $2FeSO_4$ bezw. $2NiSO_4$ bezw. $2CoSO_4 + CuSO_4 + 21aq$ und alle analogen Zusammenstellungen. Le Blanc.

Ueber die Volumina einiger wässriger Salzlösungen zwischen 100° und 150°, von K. Zepernick und G. Tammann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 659—676). In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Isobaren solcher Wassermengen, die bei 0° unter

verschiedenem Druck gleiche Volumina einnehmen, sich bei 120—130° schneiden, die Volumina also bei dieser Temperatur wiederum einander gleich werden. Verhalten sich die Lösungen in Bezug auf ihre Wärmeausdehnung wie das einem höheren von der Temperatur unabhängigen Druck unterworfenen Lösungsmittel, so wäre zu erwarten, dass sich die auf gleiche Volumina bei 0° und gleiche constante äussere Drucke bezogenen Isobaren verschieden concentrirter Lösungen ebenfalls bei 120—130° schneiden, oder mit anderen Worten, dass die bei 0° gleichen Volumina verschieden concentrirter Lösungen bei dieser Temperatur wiederum gleich werden. Die Experimente entsprachen angenähert den Erwartungen.

Le Blanc.

Dissociation und optische Drehung activer Salzlösungen, von E. Rimbach (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 671—676). Kennt man das specifische Drehungsvermögen eines gelösten Salzes, das ein actives Ion enthält, einerseits für unendliche Verdünnung $[\alpha]_{\infty}$, andererseits für unendlich grosse Concentration, d. h. für das Salz im festen amorphen Zustand $[\alpha]_0$, so ist bei der Annahme, dass im ersten Falle alle, im letzten keine Molekeln in ihre Ionen gespalten sind, der Procentgehalt n der in einer beliebigen, die Drehung $[\alpha]$ zeigenden Lösung vorhandenen dissociirten Molekeln, d. i. der optische Dissociationsgrad $= 100 \cdot \frac{[\alpha] - [\alpha]_0}{[\alpha]_{\infty} - [\alpha]_0}$. Vorausgesetzt ist hierbei jedoch noch, dass das Lösungsmittel keinen specifischen Einfluss ausübt. Dies ist, wie die Versuche lehren, nicht der Fall: der optische Dissociationsgrad stimmt nicht mit dem nach anderen Methoden erhaltenen Dissociationsgrad überein, aber der Anstieg der Kurven, die man bekommt, wenn man die optischen und elektrischen Dissociationsgrade als Functionen des Procentgehaltes der Lösungen graphisch darstellt, ist angenähert parallel.

Le Blanc.

Ueber die capillarelektischen Erscheinungen, von H. Luggin (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 677—707). Verf. hat Versuche nach Art der bekannten Lippman'schen angestellt, indem er Quecksilber in einem wässrigen Elektrolyten der kathodischen Polarisirung unterwarf. Bei einigen Versuchen wurde statt des Quecksilbers Lipowitzsche Legirung, bei anderen Blei und als Elektrolyt geschmolzenes wasserfreies Salz verwendet. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass weder die Helmholtz'sche Doppelschichtentheorie, noch die übrigen Hypothesen haltbar seien, nach Meinung des Ref. sind jedoch die Versuche nicht einwandsfrei.

Le Blanc.

Die Affinitätsgrössen der Ureide und Isonitrosoderivate, von P. A. Trübsbach (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 708—728). Die Leitfähigkeiten einer Anzahl obiger Verbindungen wurden in verschiedenen Verdünnungen untersucht.

Le Blanc.

Ueber die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol, von G. Bodländer (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 729—730). In einer früheren Arbeit ist gezeigt, dass die Löslichkeit einiger in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Stoffe, in einem Alkohol-Wasser-Gemisch sich angenähert durch die Beziehung $\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{constant}$, ausdrücken lässt (*diese Berichte* 24, Ref. 515). W

und S bedeuten die in 100 ccm der Lösung enthaltenen Mengen Wassers und gelösten Stoffes in Grammen. Hollemann und Antusch (*diese Berichte* 28, Ref. 274) fanden die Formel nicht bestätigt. Es wird nun darauf hingewiesen, dass ihre Berechnung nicht richtig ist. Einmal ist die Formel für einen Stoff, der sowohl in Alkohol wie in Wasser löslich ist, überhaupt nicht anwendbar, und sodann bedeutet für einen in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Stoff W die in 100 ccm der Lösung enthaltenen Mengen Alkohols. Bei richtiger Rechnung kommt eine angenäherte Constanz obigen Ausdrucks zum Vorschein.

Le Blanc.

Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit, von R. Knietsch (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 731—732). Prioritätsbeanspruchung gegenüber Pictet und Altschul (*diese Berichte* 28, Ref. 589).

Le Blanc.

**Ueber Messung hoher Temperaturen mit dem Thermo-
element und den Schmelzpunkt einiger anorganischer Salze**, von John Mc Crae (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 55, 95—99). Ein Thermo-
element aus Drähten von Platin und Platinrhodium (10 pCt. Rhodium) eignet sich gut zur Bestimmung von hochliegenden Schmelz-
punkten und überhaupt von hohen Temperaturen. Wird die eine
Contactstelle eines solchen Elementes erwärmt, während die andere
auf constanter Temperatur gehalten wird, so entsteht ein elektrischer
Strom in der Richtung vom Platin zum Platinrhodium an der erwärmten
Contactstelle. Bei Temperaturen von 300° bis 1400° ist die elektro-
motorische Kraft dieses Elementes nahezu proportional der Temperatur.
Folgende Schmelzpunkte etc. wurden bestimmt, die von den bisherigen
Angaben zum Theil beträchtlich abweichen: SnCl₂ 603°; NaJ 695°;
KJ 723°; KBr 745°; NaBr 761°; CaCl₂ 802°; KCl 800°; NaCl
813°; SrCl₂ 854°; Na₂CO₃ 861°; Na₂SO₄ 883°; K₂CO₃ 892°; BaCl₂
916°; K₂SO₄ 1059°; Alkoholflamme 1488°; Bunsenflamme, blaue
Spitze 1542°; Bunsenflamme, heissester Theil 1725°. 1 g Salz genügt
zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach dieser Methode.

Le Blanc.

Ueber einige Meteoriten, von H. Moissan (*Compt. rend.* 121, 483—486). Die Entdeckung des durchsichtigen Diamanten in dem Meteoriten von Cañon-Diablo hat Verf. veranlasst, das Studium

einiger metallischer Meteoriten wieder aufzunehmen, um festzustellen, ob und in welcher Form dieselben Kohlenstoff enthalten. Es hat sich dabei ergeben, dass einige derselben keinen Kohlenstoff enthalten, andere den amorphen Kohlenstoff, wieder andere ein Gemisch des amorphen mit Graphit, aber nur in einem einzigen Meteoriten, nämlich in demjenigen von Cañon-Diablo, finden sich alle drei Modificationen des Kohlenstoffs vereinigt vor, und zwar schwarzer und durchsichtiger Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff.

Täuber.

Ueber ein Carbid des Berylliums, von P. Lebeau (*Compt. rend.* 121, 496—499). Durch Erhitzen eines innigen Gemisches von reiner Beryllerde mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf hohe Temperaturen wurde Berylliumcarbid erhalten. Dasselbe bildet gelbe, durchscheinende, mikroskopische Kryställchen, die mit Leichtigkeit den Quarz ritzen und das spec. Gew. 1.9 besitzen. Im chemischen Verhalten ähnelt das Carbid demjenigen des Aluminiums; mit Wasser reagirt es unter Bildung von Methan und Berylliumhydrat. Diese Reaction vollzieht sich langsam mit reinem oder angesäuertem Wasser, rasch dagegen mit concentrirter, warmer Kali- oder Natronlauge, da in diesem Falle das Berylliumhydroxyd in Lösung geht. Hiernach und nach der Analyse scheint dem Berylliumcarbid die Formel C_3Be_4 zuzukommen und das Berylliumoxyd ein Sesquioxyd von der Formel Be_2O_3 zu sein.

Täuber.

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Kupfer, von R. Engel (*Compt. rend.* 121, 528—530). Die Einwirkung der Salzsäure auf das Kupfer ist eine so träge, dass sie wenig bekannt ist. Verf. hat dieselbe einem näheren Studium unterworfen und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Eine Zersetzung der Salzsäure durch Kupfer unter Wasserstoffentwicklung beginnt erst, wenn die Salzsäure die der Formel $HCl + 10 H_2O$ entsprechende Concentration erreicht. Mit zunehmendem Gehalt an Kupferchlorür verlangsamt sich die Reaction bei gleichbleibendem Gehalt der sauren Lösung an ungebundener Salzsäure. Es wird anscheinend eine gewisse Menge Salzsäure dazu gebraucht, das Kupferchlorür in Lösung zu halten, und diese Salzsäure übt dann keine Wirkung auf das Kupfer mehr aus, sodass schliesslich, trotz der Gegenwart freier Salzsäure, die Wasserstoffentwicklung aufhört und erst beim Erwärmen wieder beginnt, da die Salzsäure in der Wärme ein grösseres Lösungsvermögen für das Kupferchlorür besitzt als in der Kälte.

Täuber.

Untersuchung des aus einem Schriftgranit gewonnenen Graphits, von H. Moissan (*Compt. rend.* 121, 538—540). Es ist früher gezeigt worden, dass jede Varietät des Kohlenstoffs durch Erhitzen in Graphit umgewandelt wird, dass aber nur der im geschmolzenen Metall entstandene Graphit die Fähigkeit besitzt, aufzuquellen während dem durch blosses Erhitzen von Kohlenstoff entstandenen

Graphit diese Fähigkeit abgeht. Es war daher interessant, festzustellen, wie sich ein aus Schriftgranit durch Hinweglösen des Gesteins mittels Flusssäure blossgelegter Graphit verhalten würde. Es hat sich gezeigt, dass dieser Graphit in ganz besonderem Maasse die Fähigkeit besitzt, aufzuquellen. Sowohl, wenn man ihn mit concentrirter Salpetersäure angefeuchtet erhitzt, als ganz besonders, wenn man ihn mit einem Oxydationsgemisch von monohydratischer Salpetersäure und Kaliumchlorat übergiesst, und dieses Oxydationsgemisch öfter erneuert, erleidet er eine ungeheure Volumenvermehrung und geht dabei zuletzt in farbloses Graphitoxyd über. Fragmente von Quarz und von Feldspath, auf welchen im Schriftgranit die Graphitkrystalle aufsitzen, zeigen genau die Abdrücke dieser Krystalle. Aus diesen Beobachtungen lässt sich der Schluss ziehen, dass der Graphit des Schriftgranits unter ähnlichen Bedingungen entstanden ist, wie der in geschmolzenen Metallen gebildete.

Täuber.

uchungen über einige Varietäten des Graphits, von H. Moissan (*Compt. rend.* 121, 540—542.) Die Untersuchung einer Reihe natürlicher Graphite hat ergeben, dass man dieselben, wie Luzi vorgeschlagen hat, in zwei Gruppen eintheilen kann, nämlich in aufquellende und nicht aufquellende. Die ersteren scheinen in einer geschmolzenen Materie, besonders in geschmolzenen Metallen entstanden, die anderen dagegen das Product der Einwirkung blosser Hitze auf beliebige Varietäten amorphen Kohlenstoffs zu sein.

Täuber.

Ueber das Atomgewicht des Tellurs, von B. Brauner (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 549—551.) Die vom Verf. ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen haben für das Tellur die Zahl 127.64 ergeben, während ihm das natürliche System der Elemente eine in der Nähe von 125 liegende Zahl zuweist. Die Beobachtung, dass die tellurige Säure sich wie ein Gemisch von zwei Substanzen verhält, führt den Verf. zu der Hypothese, dass das gewöhnliche Tellur eine Mischung, Legirung oder Verbindung des wahren Tellurs mit dem vierten Gliede einer neuen Gruppe von Elementen sei, deren erstes Glied das Argon bildet, und denen die Atomgewichte 20, 38, 82, 130 zukommen. Nach der Gleichung $\frac{x + 130}{2} = 127.64$ würde sich dann für das Atomgewicht des Tellurs die Zahl 125.4 ergeben.

Täuber.

Ueber krystallinisches Münzgold, von T. K. Rose (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 552—556.) Geht Münzgold, welches ausser Gold nur Silber und Kupfer enthält, aus dem geschmolzenen in den festen Zustand über, so behält es, wie ältere Untersuchungen ergeben haben, eine homogene Beschaffenheit. Setzt man aber zu dem geschmolzenen Metall kleine Mengen Wismuth oder Blei hinzu, so

nimmt die Legirung beim Erkalten eine krystallinische Beschaffenheit an und zeigt an den zuerst erkalteten Stellen, also an der Peripherie eine etwas andere Zusammensetzung als in der Mitte. Das in der Mitte befindliche Metall ist etwas reicher an Gold und Silber als das an der Peripherie befindliche. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird darin gefunden, dass das zugefügte Wismuth oder Blei nicht gleichzeitig mit den anderen Metallen erstarrt, sondern länger flüssig bleibt als diese, und dass es ein grösseres Lösungsvermögen für Gold und Silber besitzt als für Kupfer. Das flüssige Metall zieht sich nach der Mitte und führt dieser die beiden Edelmetalle in stärkerem Maasse zu, als sie in der ursprünglichen Münzlegirung enthalten waren.

Tänber.

Ueber Darstellung eines Arsenikphosphats, von A. de Schulten (*Acta soc. scient. fenn.* 20, No. 4). Arsenitrioxyd löst sich in heisser concentrirter Phosphorsäure. Aus der gesättigten Lösung scheiden sich beim Abkühlen kugelförmige Aggregate aus. Sie werden von Wasser sofort zersetzt unter Abscheidung von Arsenitrioxyd. Nachdem sie durch Absaugen von der Mutterlauge möglichst getrennt waren und im Exsiccator längere Zeit gestanden, gaben sie bei der Analyse Zahlen, welche annähernd mit der Formel $3\text{As}_2\text{O}_3$, $2\text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{H}_2\text{O}$ (ev. $3\text{H}_2\text{O}$) übereinstimmen. Sie stellen also ein basisches Arsenphosphat dar, welches der von Joly (*diese Berichte* 17, Ref. 369) durch unvollständige Oxydation des Arsenitrioxyds erhaltenen Verbindung $3\text{As}_2\text{O}_3$, $2\text{As}_2\text{O}_5$, $3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Arsenitrioxyd kann also unter Umständen als basisches Oxyd auftreten.

Hjelt.

Ueber einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu Meeresablagerungen; mit einem Anhang, enthaltend die Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See, ausgeführt von Dr. Adolf Heider (†), von C. Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 16, 639—673).

Gabriel.

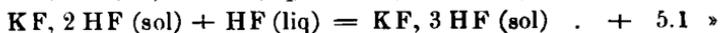
Ueber einige Thonerdeverbindungen, von E. Schlumberger (*Bull. soc. chim.* (3) 13, 41—65.) Versetzt man eine Lösung von Kalialaun mit Kaliumhydroxyd, so zeigen Lösung und Niederschlag neutrale Reaction, sobald auf 1 Mol. Al_2SO_4 5 Mol. KHO treffen. Fügt man noch ein sechstes Mol. Kaliumhydroxyd hinzu, so werden Niederschlag und Lösung alkalisch und die Flüssigkeit enthält bereits etwas Thonerde gelöst. Mit einiger Vorsicht beim Auswaschen erhält man den Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{OH})_5\text{Al}_2\text{SO}_4$. $\text{Al}_2(\text{OH})_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ nach dem Trocknen bei 100° . Die beiden Wassermoleküle entweichen bei 130° . Sowohl das bei 100° als das bei 130° getrocknete Product löst sich langsam in kalter Essigsäure; die Lösung wird durch Kochen gefällt, während des Erkaltes löst sich

der Niederschlag wieder auf. Die Lösung stellt die Rothbeize der Krappfärberei im reinen Zustande dar. — Fällt man Thonerdesulfat mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte, so erhält man nach sorgfältigem Auswaschen ein basisches Carbonat, welches im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(\text{OH})_5 \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt; es giebt schon unter 100° Wasser und Kohlensäure ab. Aus einer Lösung von Aluminiumchlorid werden auch basische Carbonate gefällt, doch sind dieselben noch unbeständiger, als die aus der Sulfatlösung. — Thonerdehydrate. Fällt man ein Thonerdesalz mit einem Alkali oder mit Ammoniak, so enthält der Niederschlag entweder noch Säure oder er giebt wegen eingetretener Condensation beim Glühen ein höheres Gewicht als der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ entspricht. Behandelt man den mit grossem Ueberschuss von Ammoniak aus Chloraluminium gefällten, chlorfrei gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, so bleibt ein Theil ungelöst. Behandelt man diesen, nachdem die Flüssigkeit mit der Pumpe abgesaugt ist, mit viel Wasser, so erhält man eine colloidale opalisirende Lösung, welche durch Natriumsulfat oder Schwefelsäure gefällt wird. Man erhält um so mehr davon, je mehr Alkali man zur Fällung verwendet hat. Diese colloidalen Hydrate sind keineswegs gleicher Zusammensetzung. Man erhält jedoch ein Hydrat von constanten Beschaffenheit nach folgendem Verfahren: Man bereitet ein Kaliumaluminat, indem man eine Quantität Kalihydrat, welche ungefähr 64 g KOH enthält, in 150 g Wasser löst und mit 75 g käuflichem Thonerdehydrat erhitzt. Nach erfolgter Lösung verdünnt man auf 2 L und giebt davon kochend zu einer gleichfalls kochenden Lösung von 180 g reinem Kalialaun in 2 L Wasser, bis eine schwache alkalische Reaction auftritt. Nun fügt man eine conc. Lösung von 40 g Natriumcarbonat hinzu und erhält noch eine halbe Stunde länger im Kochen. Dann filtrirt man und wäscht den Niederschlag frei von Schwefelsäure. Bei 100° getrocknet hält derselbe constant 77.3 bis 77.4 pCt. Al_2O_3 und entspricht sonach einem Trialuminiumoxyhydrat $\text{Al}_6\text{O}_{14}\text{H}_{10}$. Er bildet weisse, durchscheinende an der Zunge haftende Massen und zieht an der Luft in wenigen Stunden 10—12 pCt. Wasser an. Von concentrirten Mineralsäuren wird er nicht gelöst, dagegen löst er sich rasch in 1 Mol. verdünnter (1 procentiger) Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine steife Gallerte. Sie wird durch eine grosse Anzahl verschiedener Substanzen gefällt. Stets geht dabei ein Theil des Colloides wieder in den normalen Zustand über; denn hat man das Colloid mit Schwefelsäure oder Natriumsulfat gefällt, so enthält die vom Niederschlag getrennte Lösung durch Ammoniumcarbonat fällbare Thonerde; geschah die Fällung durch ein Alkalihydrat, so enthält die Flüssigkeit ein Aluminat. Dabei ist nicht anzunehmen, dass das normale

Hydrat schon im Trialuminiumoxydhydrat bestehe, denn so oft man das Colloid aus der salzsauren Lösung fällt, erhält man es stets mit gleicher Zusammensetzung und von gleichen Eigenschaften, und stets findet man in der Lösung etwas normales Chlorid. Auch kann man die Lösung des Trialuminiumoxydhydrates in Chlorwasserstoffsäure nicht als eine Lösung des colloidalen Hydrates in dem normalen Chlorid betrachten, denn dieses ist ohne Wirkung auf das Trialuminiumoxydhydrat. — Dampft man die salzsaure Lösung des colloidalen Hydrates zur Trockniss, so bleibt eine gummiartige, farblose und durchsichtige Masse, welche mit Wasser die ursprüngliche Lösung liefert. Der Rückstand verliert bei 100° etwas Salzsäure, bleibt aber in Wasser löslich und hat die Zusammensetzung $\text{Al}_6\text{O}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{HCl}$. Bei der Dialyse der Chlorverbindung bleibt das ursprüngliche Trialuminiumoxydhydrat auf dem Dialysator. — Das Nitrat des Trialuminiumoxydhydrates entspricht in seinen Eigenschaften der Chlorwasserstoffverbindung. — 2 Gewichtstheile 10procentiger Essigsäure lösen langsam 1 Th. des Oxydhydrates. Man verjagt den Ueberschuss der Säure durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Der weisse Rückstand löst sich in warmem Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche nicht mehr durchs Filter geht; die weisse Masse enthält 74.9 pCt. Al_2O_3 — Wendet man bei der Darstellung des Trialuminiumoxydhydrates einen Ueberschuss von Alkali oder Aluminat an, so erhält man Condensationsproducte mit höherem Thonerdegehalt. Dieselben entstehen auch, wenn man verdünnte Lösungen des Chlorides oder Acetates des Trialuminiumoxydhydrates in geschlossenen Röhren einige Stunden auf 150° erhitzt. Die Lösungen erscheinen zähflüssiger, mit stärker sauren Eigenschaften und haben ausgeprägteren colloidalen Charakter. — Das lösliche Hydrat von Walter Crum ist eine den beschriebenen ähnliche Substanz. Die verschiedenen colloidalen Hydrate, welche Verf. bei seiner Untersuchung beobachtet hat, vermögen nicht die Rolle von Beizen zu spielen.

Schertel.

Ueber die sauren Fluoride des Kaliums und Silbers, von Guntz (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 114—115). Die thermische Untersuchung der Bildungswärmen der Fluorhydrate des Kaliums ergab:



Die beiden letzten Salze sind in verdünnter (etwa 1.5 proc.) wässriger Lösung, wie die Gefrierpunktsbestimmung zeigte, völlig dissociirt. — Wasserfreies Fluorsilber löst sich in Fluorwasserstoffsäure in beträchtlicher Menge unter Erwärmung. Kühlt man die Lösung durch Methylchlorid, so erhält man weisse an der Luft rauchende Krystalle

von $\text{AgF} \cdot 3 \text{HF}$. Die grosse Dissociationsspannung lässt das Salz nicht rein gewinnen.

Schertel.

Ueber einige Thiohypophosphate, von L. Ferrand (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 115). Nach Friedel's Verfahren (*diese Berichte* 27, Ref. 623) wurden dargestellt: $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kleine lichtgelbe, hexagonale Blättchen, die von Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen werden; spec. Gew. 2.2. — $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ orangegelbe Krystallmasse. — $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ graue, stark glänzende Krystalle des hexagonalen Systems, welche selbst von Königswasser schwer angegriffen werden. Spec. Gew. 2.4.

Schertel.

Untersuchungen über die basischen Nitrate, von Athanasesco (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 175—182). (Siehe *diese Berichte* 28, Ref. 449.) Durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von Bleinitrat im geschlossenen Rohre auf $310\text{--}320^\circ$ wurden kleine prismatische Nadeln des Salzes $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$ erhalten. Dieselben sind in Wasser fast unlöslich, werden aber durch längere Einwirkung desselben zersetzt, sodass Bleioxydhydrat zurückbleibt; bei 250° verlieren sie alles Wasser. Das Salz ist identisch mit dem von Chevreuil auf anderem Wege hergestellten basischen Salze. Verf. fand, dass auch dieses, entgegen den Angaben der Autoren, fast gar nicht von Wasser gelöst werde. Durch Behandlung einer Lösung des normalen Nitrates mit einem mehr oder minder grossen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch man nach Angabe älterer Autoren die basischen Nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{PbO}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{PbO}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{PbO}$ erhalten soll, erhält man nach dem Verf. stets nur das oben erwähnte halbgesättigte Nitrat. Als gepulvertes neutrales Bleinitrat einige Wochen lang in verschlossener Flasche mit überschüssigem Ammoniak in Berührung gestanden hatte, fand man nicht das vermuthete Sechstelnitrat, sondern das Viertelnitrat 4PbO , N_2O_5 , $2 \text{H}_2\text{O}$, ein krystallisches, in Wasser unlösliches und fast unveränderliches Pulver, welches bei etwa 200° Wasser zu verlieren beginnt.

Schertel.

Monazit, ein Helium enthaltendes Mineral, von Albert Thorpe (*Chem. News* 72, 32). Ein Monazit von N. Carolina, in welchem Helium gefunden wurde, hat folgende Zusammensetzung: LaO 23.62 pCt.; CeO 25.98 pCt.; ThO 18.01 pCt.; P_2O_5 28.43 pCt.; SnO_2 1.62 pCt.; MnO 1.33 pCt.; CaO 0.91 pCt.

Schertel.

Die Stellung des Argons im periodischen System, von W. W. Andrews (*Chem. News* 71, 235).

Bemerkungen über die Gase vom Typus des Heliums und Argons, von Bohuslav Brauner (*Chem. News* 71, 271). Beim Erhitzen von Cerit oder von böhmischen Uranerzen im Vacuum, für sich oder mit einem Sulfate, wurde ein Gemenge von Gasen erhalten, welche in der Geissler'schen Röhre ein an Linien sehr reiches Spec-

trum zeigen und sicher dem Typus des Heliums oder Argons angehören. Pechblende von Pribram giebt ein Gas, welches in der Geissler'schen Röhre, wenn ein schwacher Strom durchgeleitet wird, ein blauviolettes, im starken Strome ein carmoisinrothes Licht giebt. Im Spectroskope erblickt man die charakteristische Linie D_3 zusammen mit 19 anderen, von welchen nur drei dem Argon angehören. Nach längerem Durchleiten des Stromes zwischen Aluminiumelektroden waren die Heliumlinien völlig verschwunden. — Die vom Verf. über die Natur der neuen Elemente angestellten Betrachtungen sind hier zu übergehen.

Schertel.

Cerium, von Bohuslav Brauner (*Chem. News* 71, 283). Gegenüber den Veröffentlichungen von Schützenberger (*diese Berichte* 28, Ref. 318) erinnert Verf. daran, dass er bereits vor etwa 10 Jahren genau nach demselben Verfahren wie der französische Forscher das weisse Oxyd des Ceriums mit dem Atomgewichte 140.2 und das fleisch- und orangefarbige mit den Atomgewichten 142.6—145.7 erhalten und beschrieben habe.

Schertel.

Auffindung von Kobalt in den tertiären Sandschichten von Woluave-Saint-Lambert, von J. Crocq (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3], 28, 485—498). Bei dem Weiler Roodebeek, 5 km von Brüssel, findet man in den Sandschichten (Brüsseler Schichten) schwarze Punkte und Flecke, welche cylindrischen Concretionen angehören, die bis zu 1 m lang und 3—4 cm dick sind und den Sand unregelmässig unter verschiedenen Winkeln durchsetzen. Die Concretionen bestehen aus Sand, welcher durch ein schwarzes Bindemittel ver kittet ist, welches 1.18—5.68 pCt. Kobaltoxydul enthält. Verf. berechnet aus einer Analyse die Formel $Fe_2O_3 + 2[(MnO \cdot CoO)Mn_2O_3] + 4H_2O$. In den Laeckener Sandschichten kommen ebenfalls kleine Anhäufungen einer schwarzen pulverigen, theilweise verzweigten Masse vor, in welcher 2.05 pCt. CoO gefunden wurde. Für die Zusammensetzung derselben ist die Formel $(MnO, CoO) + 2MnO_2 + 4H_2O$ berechnet, wenn man den Eisengehalt als beigemengten Limonit betrachtet.

Schertel.

Ueber die Einwirkung einiger Gase auf rothen Phosphor in der Wärme, von A. J. J. Vandevelde (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 29, 400—403). Retgers (*diese Berichte* 27, Ref. 864) will beobachtet haben, dass beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über erhitzten rothen Phosphor Phosphamin entstehe. Nach Versuchen des Verf. treten dabei nur Phosphordämpfe auf, welche beim Austritte an die Luft sich entzünden. Das nach Retger's Verfahren erhaltene Gas vermag mit trockenem Jodwasserstoff kein Jodphosphonium zu bilden, dagegen erhält man dieselben entzündlichen Dämpfe, wenn man Stickstoff oder Kohlensäure über erhitzten rothen Phosphor leitet.

Schertel

Natriumbisulfit, von R. E. Evans und C. H. Desch (*Chem. News* 71, 248). Eine grössere Menge einer Lösung von Natriumbisulfit, spec. Gew. 1.290, wurde strenger andauernder Winterkälte ausgesetzt. Man erhielt eine reichliche Krystallisation regulärer Krystalle von $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. An der Luft zeigten sie Neigung zu effloresciren und gaben schwachen Geruch nach schwefeliger Säure. Diese Krystalle, in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt, zerflossen bei wärmerem Wetter zu einem halbflüssigen Brei, in welchem perlweisse Krystalle des wasserfreien Bisulfites suspendirt waren.

Schertel.

Organische Chemie.

Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff, von J. Herzig und H. Meyer (*Monatsh. f. Chem.* 16, 599—608). Verff. haben mit ihrer Methode (*diese Berichte* 28, Ref. 306), welche gestattet, die an Stickstoff gebundenen Alkyle — ev. neben Methoxylen und Aethoxylen — zu ermitteln, einige weitere Bestimmungen ausgeführt: bei der Mono- und Dimethylharnsäure, Dimethylpseudobarnsäure, Trimethylcolhidimethinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3(\text{N}[\text{CH}_3]_2)\text{CO}_2\text{H}$, dem Methyleinchinon, Narceïn, Harmin und Harmalin stimmten ihre Beobachtungen mit den bisherigen Angaben anderer Autoren überein. Dagegen haben Verff. im Sparteïn entgegen F. B. Ahrens (*diese Berichte* 21, 828) kein an Stickstoff gebundenes Methyl, im Pilocarpin entgegen Hardy und Calmels (*diese Berichte* 20, Ref. 575) nur ein an Stickstoff gebundenes Methyl und im sog. Methylester des Methyl-betaïns der Papaverinsäure (Schrantzhofer, *diese Berichte* 26, Ref. 930¹⁾) lediglich 4 Methoxyle aufgefunden.

Gabriel.

Zur Constitution des Resacetophenons, von Georg Gregor (*Monatsh. f. Chem.* 16, 619—629). Wechsler's Diäthylresacetophenon (*diese Berichte* 27, Ref. 627) wird durch kalte alkalische Chamäleonlösung allmählich (1 Woche) zu Diäthoxylbenzoylameisensäure $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (aus Benzol in Kryställchen vom Schmp. 127°) oxydirt, welche ein Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4 : \text{NOH}$ vom Schmp. 130° (u. Zerfall), die krystallisirten Salze $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AgO}_5$, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NaO}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5)_2\text{Ba} + 8 \text{H}_2\text{O}$ liefert, durch Natriumamalgam zur Alkoholsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ vom Schmp. 115° reducirt und durch

¹⁾ Ebenda Zeile 8—9 v. u. lies: »Methylester des Papaverinsäuremethyl-betaïns« statt »Papaverinsäuremethylester«.