

## R e f e r a t e

(zu No. 3; ausgegeben am 24. Februar 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber den Einfluss der Zeit auf das Zusammenschweissen zusammengedrückter Kreide, von W. Spring (*Bull. Acad. Roy. Belg.* (3) 30, 520 — 526). In einer Reihe von Arbeiten hat Verf. bereits nachgewiesen, dass durch hohen Druck auch weit unterhalb des Schmelzpunktes feste Körper mit einander in gut haltbare Verbindung gebracht werden können. Nun werden Versuche über Kreide mitgetheilt, die seit über 17 Jahren in einem Stahlcylinder einem hohen Druck ausgesetzt worden war. Die Kreide, namentlich der äussere Theil, hatte einen viel höheren Härtegrad, etwa den des Marmors, erlangt. Die Oberfläche war bis zu einer Dicke von  $1-1\frac{1}{2}$  mm ockergelb gefärbt, zum Zeichen, dass zwischen der Kreide und dem Cylinder eine chemische Umsetzung stattgefunden hatte.

Le Blanc.

Ueber das Molybdän, von A. Vandenberghe (*Bull. Acad. Roy. Belg.* (3) 30, 527—544). Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung reinen Molybdäns werden durchgegangen und bis auf zwei als ganz fehlerhaft erkannt. Aber auch bei den beiden letzten — Reduction von Molybdänsäureanhydrid oder Molybdänschwefelverbindungen durch Wasserstoff — lassen es die Versuche zweifelhaft erscheinen, ob durch sie ganz reines Molybdän einigermaassen leicht erhalten werden kann. Verf. will nun eine neue Methode gefunden haben, veröffentlicht sie jedoch noch nicht, sondern verbirgt sie in einem »pli cacheté«, der der Akademie anvertraut wird. — Stickstoff wirkt selbst bei hoher Temperatur auf Molybdän nicht ein, ebenso wenig Wasserstoff. Dagegen ist Kohlensäure wirksam. Wahrscheinlich tritt folgende Reaction ein:  $3 \text{CO}_2 + \text{Mo} \rightleftharpoons 3 \text{CO} + \text{MoO}_3$ .

Le Blanc.

**Die Verbindungswärme von Körpern im flüssigen und im festen Zustand**, von S. U. Pickering (*Phil. Mag.* (5) 39, 510—528). Es wird die Frage gestellt, ob Hydrate oder analog constituirte Körper dieselbe Wärmetönung zeigen, wenn sie aus den festen Componenten entstehen und wenn ihre Componenten in flüssigem Zustand vermischt werden. Die Bejahung der Frage würde als ein directer Beweis für das Bestehen von Hydraten etc. im flüssigen Zustand angesehen worden sein. Die Experimente ergaben im Allgemeinen Verschiedenheit der Wärmetönungen. Die Existenz von Hydraten etc. im flüssigen Zustand bleibt deswegen immerhin möglich. Untersucht sind auch eine Reihe organischer Doppelverbindungen, z. B. Benzol und Azobenzol, Metadinitrobenzol und Naphthalin, Dinrotoluol und Naphthalin.

Le Blanc.

**Molekularkraft und Oberflächenspannung von Lösungen**, von W. Sutherland (*Phil. Mag.* (5) 40, 477—494). Im Wesentlichen mathematische Betrachtungen.

Le Blanc.

**Ueber die Brechung und Dispersion von flüssigem Sauerstoff, und über das Absorptionsspectrum von flüssiger Luft**, von Liveing und Dewar (*Phil. Mag.* (5) 40, 268—272). Vermittelst einer von E. Wiedemann angegebenen Methode konnte jetzt der Brechungsexponent ( $n$ ) des flüssigen Sauerstoffs bei seinem Siedepunkt genauer als bisher bestimmt werden. Es wurde gefunden: Für das blaue Cadmiumlicht  $\lambda = 4416$ ,  $n = 1.2249$ ; für das rothe  $\lambda = 6438$ ,  $n = 1.2211$ ; für das grüne Thalliumlicht  $\lambda = 5350$ ,  $n = 1.2219$ ; für das rothe Lithiumlicht  $\lambda = 6705$ ,  $n = 1.2210$ , für das gelbe Natriumlicht  $\lambda = 5892$ ,  $n = 1.2214$ . Setzt man die Dichte des Sauerstoffs bei seinem Siedepunkt  $= 1.137$ , so wird seine spezifische Refraction nach der  $n$ -Formel  $= 0.1953$ , nach der  $n^2$ -Formel  $= 0.1242$ , während die gleichen Werthe für gasförmigen Sauerstoff 0.1895 und 0.1263 sind. Die Unterschiede sind also verhältnissmässig gering. Die nach Cauchy's Formel berechneten Dispersionsconstanten für Sauerstoff in den beiden Zuständen wurden ganz gleich gefunden. Sodann siehe *diese Berichte* 29, Ref. 63.

Le Blanc.

**Ueber den Gebrauch eines Jodvoltameters für die Messung schwacher Ströme**, von F. Herroun (*Phil. Mag.* (5) 40, 91—94.) Zur bequemen Messung schwacher Ströme (nicht über 5 Milliampère pro qcm Anodenfläche) wird folgende Anordnung vorgeschlagen. In einen hohen schmalen Becher, der mit 11—15procentiger neutraler Jodzinklösung gefüllt ist, taucht wenige cm tief ein mit Filtrirpapier oder Leinen umgebener amalgamirter Zinkstab als Kathode. Die Anode befindet sich am Boden und besteht aus einem Platinblech; von ihr führt ein durch Glas geschützter Platindraht aus der Flüssig-

keit heraus. Das am Platin ausgeschiedene Jod wird durch Thio-sulfatlösung bestimmt. Ein ausgeführter Versuch zeigt eine Abweichung von 8 pro Mille im Vergleich mit dem bei Benutzung des Silber-voltameters erhaltenen Resultat.

Le Blanc.

**Die Wirkung der Hitze auf Aethylen. II.**, von V. B. Lewes (*Proc. Roy. Soc.* 57, 394—404; siehe *diese Berichte* 27, Ref. 458). Es wurde die Zersetzung studirt, die Aethylengas erleidet, wenn es mit verschiedener Geschwindigkeit über erhitzte Flächen (900°) geleitet wird. Es zeigte sich, dass das Gas bis zu gewissem Grade sehr schnell zersetzt wurde. Verdünnung hatte wenig Einfluss. Die Haupt-ursache für die Zersetzung wird der strahlenden Wärme zuge-schrieben.

Le Blanc.

**Die Ursache des Leuchtens in den Flammen der Kohlen-wasserstoffgase**, von V. B. Lewes (*Proc. Roy. Soc.* 57, 450—468). D a v y hatte die Hypothese aufgestellt, dass das Leuchten in den Flammen von Kohlenwasserstoffgasen glühenden festen Kohlenpartikel-chen zuzuschreiben sei, während E. Frankland später meinte, das Leuchten werde durch die glühenden Dämpfe, die durch Polymerisation (aus Acetylen) entstünden, hervorgebracht. Da Verf. früher (*diese Berichte* 27, Ref. 458) nachgewiesen hatte, dass oberhalb 1200° nur noch Kohlenstoff und Wasserstoff vorhanden sind, so konnte eine Temperaturmessung des leuchtenden Theiles der Flamme von ent-scheidender Bedeutung sein. Vermittelt eines Le Chatelier'schen Thermo-elementes wurden Temperaturen weit über 1200° (ca. 1900°) erhalten, wonach die zweite Hypothese als unstatthaft anzusehen ist. Die Temperatur der Flamme wird hervorgebracht einmal durch die Zersetzung der (endothermen) Acetylenmolekel, sodann durch die Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenoxyds und einiger Kohlen-wasserstoffe und endlich durch die Verbrennung der festen Kohlenpar-tikelchen. Durch eine nähere interessante Untersuchung wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Localisation der Zersetzungswärme des Acetylens für das Leuchten eine Hauptrolle spielt. Die mittlere durch die Verbrennungsvorgänge allein hervorgerufene Temperatur der Flammen würde nicht im Stande sein, die Kohlenpartikeln ins Glühen zu bringen. Jene Localisation ist durch die Schnelligkeit der Zersetzung des Acetylens hervorgebracht; die Schnelligkeit hängt von der Flammentemperatur und dem Verdünnungsgrad des Acetylens ab.

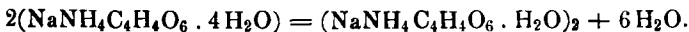
Le Blanc.

**Calorimetrische Untersuchungen**, von F. Stohmann. **XXXV.**  
**Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure**, von F. Stohmann und R. Schmidt (*Verhdlg. d. k. sächs. Ges. d. Wiss., mathem.-phys. Kl.* [1895], 375—399.)

		Mol.- Gew.	Wärmewerth bei constantem Druck		Bil- dungs- wärme Cal.	Leit- fähig- keits- constante 100 R.
			Ge- funden Cal.	Be- rechnet Cal.		
Hippursäure . . .	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	179	1012.6	1010.5	143.9	0.0222
<i>o</i> -Tolursäure . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1168.2	1168.0	151.3	0.0192
<i>m</i> -Tolursäure . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1167.6	1167.7	151.9	0.0208
<i>p</i> -Tolursäure . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1168.1	1166.0	151.4	0.0199
Benzoylalanin . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1168.7	1167.1	150.8	0.0194
Benzoylsarcosin . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1180.9	1177.1	138.6	0.0499
Phenacetursäure . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	193	1165.5	1166.2	154.0	0.0203
<i>o</i> -Toluy-Alanin . . .	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	207	1322.3	1324.6	160.2	0.0165
<i>p</i> -Toluy-Alanin . . .	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	207	1320.0	1322.6	162.5	0.0168
Anisursäure . . .	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	209	1135.7	1133.8	183.8	0.0161

Die Wärmewerthe der isomeren Tolursäuren sind ausnahmsweise gleich, ebenso die Leitvermögen. Der früher für die Phenylessigsäure gefundene Wärmewerth 933.2 Cal. ist vergleichender Rechnung nach zu hoch; letztere fordert 927.6 Cal. Der zu hohe Werth beruht wahrscheinlich auf einer Unreinheit der Phenylessigsäure. Le Blanc.

**Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi**, von J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und P. Jorissen (*Z. physik. Chem.* 17, 49–61.) Bekannt war, dass aus einer Mischung der Links- und Rechtstartrate sich bei 27° das von Scacchi dargestellte Natriumammoniumracemat bildet:



Es wird nun nachgewiesen durch dilatometrische und tensimetrische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen, dass bei 35° sich weiter Scacchis Salz in Na- und NH<sub>4</sub>-Racemat umwandelt:  $2(\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 = (\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + [(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , und dass die Mischung der Links- und Rechtstartrate, falls die Umwandlung in Scacchis Salz vermieden wird, bei 29.5° in das Na- und NH<sub>4</sub>-Racemat direct übergeht:  $4(\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = [(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]_2 + (\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Le Blanc.

**Ueber die Constanz der Calomel-Elektrode**, von Wh. Coggeshall (*Z. physik. Chem.* 17, 62–86.) Als sogenannte Hilfs-elektrode braucht man vielfach Quecksilber, das mit Quecksilberchlorür und  $\frac{1}{1}$  normaler Chlorkaliumlösung überschüttet ist. Die Constanz und andere Eigenschaften einer solchen Hilfs-elektrode wurden eingehend untersucht. Es ergab sich, dass bei Anwendung wohl gereinigter Chemikalien und einer Vorkehrung gegen Erschütterungswirkungen, wie solche in einer partiellen Sandfüllung gegeben ist, ohne Mühe Normal-Quecksilberelektroden herstellbar sind, deren elektromotorische Kraft von dem Normalwerth um nicht mehr als

0.0008 Volt abweicht. Etwa 2 Tage nach der Zusammensetzung ist der constante Werth erreicht. Die Elektroden standen bei constanter Temperatur und waren gegen Licht geschützt. Nimmt man auf Temperaturconstanz und vorsichtige Behandlung nicht Bedacht, so sind die Elektroden nur auf einige Tausendstel Volt genau. Der Temperaturcoëfficient zwischen 10—30° ist + 0.00067 Volt. Der absolute Werth des Potentialsprunges wird zur Zeit zu 0.560 Volt angenommen.

Le Blanc.

**Ueber das Verhältniss des Atomgewichtes von Wasserstoff und Sauerstoff**, von E. W. Morley (*Z. physik. Chem.* 17, 87—106.) Sehr sorgfältige und langwierige Bestimmungen wurden zur Ermittlung des Atomgewichtsverhältnisses von Wasserstoff und Sauerstoff gemacht. Vorliegende Arbeit bildet einen Auszug. Der benutzte Sauerstoff wurde aus chlorsaurem Kalium gewonnen, der Wasserstoff durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure hergestellt und nach Reinigen und Trocknen in Palladiumwasserstoff übergeführt, woraus er dann durch Erhitzen entwickelt wurde. Folgende Resultate, bezogen auf 0° unter dem Druck von 76 cm Quecksilber von 0° in Meereshöhe unter 45°, wurden erhalten. Dichten-Verhältniss  $15.9002 \pm 0.00061$ ; volumetrische Zusammensetzung des Wassers  $2.0027 \pm 0.00014$ ; Atomverhältniss nach den Dichten  $15.879 \pm 0.0012$ . Andere Bestimmungen über das Atomgewicht des Sauerstoffs durch Synthese aus gewogenen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff ergaben: Aus dem Verhältniss von Wasserstoff und Sauerstoff  $15.8792 \pm 0.00032$ ; aus dem Verhältniss von Wasser und Wasserstoff  $15.8786 \pm 0.00066$ .

Le Blanc.

**Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. II. Ueber die Molekulargrösse des Jods in Lösungen**, von E. Beckmann und A. Stock (*Z. physik. Chem.* 17, 107—135.) Vielfach herrscht der Glaube, dass die verschiedene Farbe, die Jodlösungen zeigen, von dem wechselnden Molekulargewicht des Jods herrührt. Auch experimentelle Belege dafür sind in der Literatur vorhanden. So enthalten nach Gautier und Charpy braune Lösungen die Molekel  $J_4$ , violette  $J_2$  und rothe eine Molekel von mittlerer Grösse. Um die Frage endgültig zu entscheiden, sind sorgfältige Gefrier- und Siedepunktversuche angestellt worden. In *p*-Xylol, Aethylenbromid, Bromoform, Naphtalin, Eisessig, Urethan wurden vermittelt der Gefriermethode normale,  $J_2$  entsprechende Werthe, in Benzol durchweg ein höheres Molekulargewicht erhalten. Doch ist letzteres nur scheinbar höher, weil Jod mit Benzol feste Lösungen bildet. Zieht man dies in Rechnung, so ergibt sich, dass auch in flüssigem Benzol die Molekel  $J_2$  besteht; höchst wahrscheinlich enthält die feste Benzollösung ebenfalls  $J_2$ . Dieselben Resultate wies die Siedemethode auf: in allen untersuchten Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform,

Aethylenchlorid, Benzol, Aethylalkohol, Methylalkohol, Methylal, Aceton waren  $J_2$ -Molekeln vorhanden. Sodann wird nachgewiesen, dass die chemischen Unterschiede der verschieden gefärbten Jodlösungen, die von Gautier und Charpy, z. B. Bleimalgam gegenüber beobachtet sein wollten, nur scheinbar sind und die verschiedene Löslichkeit des entstehenden Quecksilberchlorids in den einzelnen Lösungsmitteln in der Hauptsache das ganze Verhalten erklärt. Die von Krüss und Thiele (*diese Berichte* 27, Ref. 719) gegebene Erklärung für die Farbunterschiede von Jodlösungen ist völlig unhaltbar.

Le Blanc.

**Eine Studie der physikalischen Eigenschaften von Chlorlithiumlösungen in Amylalkohol**, von L. N. Andrews und C. Eude (*Z. physik. Chem.* 17, 136—144). Spezifisches Gewicht, Zähigkeit, Brechungsvermögen, Leitfähigkeit verschieden concentrirter wässriger Chlorlithiumlösungen werden bestimmt, sowie die Siedepunktserhöhungen beim Auflösen von Chlorlithium in Amylalkohol.

Le Blanc.

**Die molekulare Löslichkeitserhöhung I.**, von H. Goldschmidt (*Z. physik. Chem.* 17, 145—163). Nach Nernst's Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung soll die Löslichkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines nicht dissociirten Körpers, der chemisch indifferent ist, nicht geändert werden. Für Lösungen krystallwasserfreier Stoffe trifft dies sehr annähernd zu, dagegen bewirkt, wie näher ausgeführt wird, der Zusatz eines Nichtelektrolyten zur Lösung eines krystallwasserhaltigen Salzes eine Löslichkeitserhöhung. Man begreift diese Thatsache, wenn man in Betracht zieht, dass jedem krystallwasserhaltigen Salz eine bestimmte Umwandlungstemperatur zukommt, oberhalb deren es in das Anhydrid bezw. ein wasserärmeres Hydrat übergeht. Dieser Umwandlungspunkt ist einem Schmelzpunkt völlig entsprechend und gleichwie der Schmelzpunkt eines Körpers durch Zusatz eines Fremdkörpers erniedrigt wird, so wird auch der Umwandlungspunkt dadurch erniedrigt. Der Umwandlungspunkt stellt aber weiterhin den Temperaturpunkt dar, wo sich die Löslichkeitskurven des Hydrats und des Anhydrids schneiden. Aus seiner Verschiebung ist zu schliessen, dass sich die Löslichkeitskurve des Hydrats verschoben hat und zwar derart, dass die Löslichkeit grösser geworden ist. Durch Rechnung gelangt man zu dem vereinfachten, für schwer lösliche Salze giltigen Ausdruck  $\ln \frac{C}{c} = \frac{0.018 n}{c}$ . Hier bedeuten  $c$  die Löslichkeit des Hydrats in reinem Wasser,  $C$  seine Löslichkeit in der wässrigen Lösung eines Nichtelektrolyten, in der eine Grammolekel auf 100 g Wasser enthalten ist,  $n$  die Anzahl Grammolekeln Wasser, die eine Molekel Hydrat bei seiner Umwandlung abspaltet und  $i$  der bekannte Faktor, der das Verhältniss angiebt, in dem die

Molekelzahl durch die Dissociation verändert ist. Da der Ausdruck stets positiv ist, muss auch  $\ln \frac{C}{c}$  positiv sein.  $\frac{C}{c}$  wird die molekulare Löslichkeitserhöhung genannt. Ist der Körper, in den sich das Hydrat umwandelt, kein Anhydrid, sondern ein wasserärmeres Hydrat, so gestaltet sich die Formel etwas anders, da die Löslichkeitskurve des wasserärmeren Hydrats nicht wie die des Anhydrids durch den Zusatz unverändert bleibt, sondern sich ebenfalls verschiebt.

Unter Vornahme derselben Vereinfachungen wie vorher erhält man  $l \frac{C}{c}$ .

$$\frac{c'}{C} = \frac{0.018 n}{i}. \quad c', C' \text{ beziehen sich auf das wasserärmere Hydrat.}$$

Man erfährt in diesem Fall also nur das Verhältniss der molekularen Löslichkeitserhöhungen, nicht die Löslichkeitserhöhungen selbst. Experimente, die mit *p*-Nitrophenolnatrium, das mit 4 und mit 2 H<sub>2</sub>O krystallisirt, ausgeführt wurden, bestätigten im Allgemeinen die Theorie. Die Löslichkeitserhöhungen, die durch Zusatz molekularer Mengen von Fremdkörpern einerseits beim Bihydrat und andererseits beim Tetrahydrat hervorgerufen wurden, waren mit einigen Ausnahmen, für die vielleicht eine andere Erklärung möglich ist, gleich. Nur die Alkohollösungen zeigten ein ganz abweichendes Verhalten. Aethylalkohol schien nicht als Fremdkörper zu wirken. Le Blanc.

**Ueber die Bestimmung isosmotischer Concentrationen durch Centrifugiren von Blutmischungen**, von S. G. Hedin (*Z. physik. Chem.* 17, 164—170). Einige Bemerkungen zu Köppe's Abhandlung: Eine neue Methode zur Bestimmung isosmotischer Concentrationen (*diese Berichte* 28, Ref. 721). Le Blanc.

**Bemerkungen zu Hedin's Abhandlung: Ueber die Bestimmung isosmotischer Concentrationen durch Centrifugiren von Blutmischungen**, von H. Köppe (*Z. physik. Chem.* 17, 552—553). Zurückweisung einiger Einwände (siehe vorst. Ref.). Le Blanc.

**Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule II.**, von G. Bakker (*Z. physik. Chem.* 17, 171—172; siehe *diese Berichte* 27, Ref. 843). Le Blanc.

**Ueber die wasserhaltigen Metallchloride. Antwort an Hrn. Lescoeur**, von P. Sabatier (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 598—601). Eisenchlorür, bei dessen Darstellung die Bildung von Chlorid mit aller Sorgfalt vermieden war, lieferte Krystalle von der Zusammensetzung FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O; die molekulare Lösungswärme betrug 2.7 Cal. (Thomsen: 2.8). Das von Lescoeur erhaltene Salz mit 6 H<sub>2</sub>O konnte nicht dargestellt werden. Ebenso wenig konnte die Angabe von Lescoeur bestätigt werden, dass das gelbbraune Kupferchlorid, welches bei 80° oder bei Gegenwart von Phosphorsäurean-

hydrid in der Kälte aus dem grünen gewässerten Chloride erhalten wird, die Zusammensetzung  $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  besitze; es wurde fast wasserfrei (0.5 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$  statt 11.9 pCt.) gefunden. Schertel.

**Die Zusammensetzung von Mischungen brennbarer Gase mit Luft an der Grenze der Explosibilität**, von F. Clowes (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 1024). Mischungen von brennbaren Gasen mit verschiedenen Mengen von Luft wurden von oben oder von unten mit einer Flamme in Berührung gebracht und untersucht, welche Mischung unabhängig von weiterem Luftzutritt abbrannte. Mischungen von Luft mit Methan brannten innerhalb der Grenzen von 5 pCt. und 13 pCt. Methan, Wasserstoff innerhalb 5 pCt. und 72 pCt., Kohlenoxyd innerhalb 13 und 75 pCt., Aethylen innerhalb 4 pCt. und 22 pCt., Wassergas innerhalb 9 und 55 pCt., Leuchtgas innerhalb 5 und 28 pCt. Die Entzündung erfolgt leichter von unten als von oben. Schertel.

**Die Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung**, von G. H. Bailey (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 1020). Lösungen von Lithiumchlorid und Calciumchlorid wurden auf einem Wasserbade eingedampft, während über der Schale ein Trichter mit der Oeffnung nach unten angebracht war. Etwa 80 pCt. des Dampfes wurden condensirt und auf Chlorid untersucht.

	Stärke d. Lösung	mg Chlorid in d. condens. Flüssigk.
LiCl . . . . .	$\frac{n}{10}$	0.25
„ . . . . .	$\frac{9}{10} n$	2.45
CsCl . . . . .	$\frac{21}{100} n$	2.40
„ . . . . .	$\frac{17}{10} n$	18.86
„ . . . . .	$\frac{32}{10} n$	43.50

Die Flüchtigkeit wächst also mit dem Molekulargewichte und mit der Concentration. Schertel.

**Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf die Halogenverbindungen des Zinns**, von V. Thomas (*Compt. rend.* 122, 32—35). Leitet man Stickstoffdioxyd durch eine verdünnte Chloroformlösung von Zinntetrachlorid, so erhält man in reichlicher Menge einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser löslich ist, und dessen Analyse zu der Formel  $\text{SnOCl}_2 \cdot 3 \text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  führte. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung nach folgender Gleichung:  $2 (\text{SnOCl}_2 \cdot 3 \text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5) = 4 \text{SnO}_2 + 3 \text{SnCl}_4 + 4 \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ . Aus Zinntetrabromid wird in analoger Weise eine in



Wasser unter Zersetzung theilweise lösliche Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{SnO}_2 \cdot 3 \text{SnOBr}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  entspricht. Zinntetrajodid endlich liefert eine amorphe Verbindung, die, von beigemengtem Jod befreit, weiss ist und eine der Formel  $\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot (\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  entsprechende Zusammensetzung besitzt.

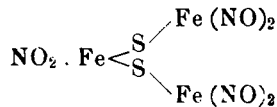
Täuber.

Ueber die Multirotaion der reducirenden Zuckerarten und den Isodulcit, von Tanret (*Compt. rend.* 122, 86—87.) Verf. hat vor einiger Zeit (*diese Berichte* 28, Ref. 461f.) drei molekulare Modificationen des Glucose in reinem Zustande dargestellt. Das Gleiche ist ihm nun auch beim Isodulcit gelungen. Löst man 1 Th. gewöhnlichen oder  $\alpha$ -Isodulcit in 0.5 Th. siedenden Wassers, und setzt zu der heissen Lösung 5 Th. Alkohol und 9 Th. Aether, so erhält man eine krystallinische Fällung von  $\alpha$ -Isodulcit. Das Filtrat lässt auf weiteren Zusatz von Aether den  $\beta$ -Isodulcit fallen. Für diesen wurde  $\alpha_D$  ungefähr =  $+10^\circ$  gefunden, während die  $\alpha$ -Modification linksdrehend ist. Durch Erwärmen des  $\beta$ -Isodulcits auf  $90^\circ$  wird die  $\gamma$ -Modification erhalten. Letztere ist anhydrisch, während die  $\beta$ -Form  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthält. Unmittelbar nach dem Lösen wurde für den  $\gamma$ -Isodulcit  $\alpha_D = +20^\circ$  gefunden, nach einer Stunde bereits war  $\alpha_D$  auf  $+10^\circ$  zurückgegangen. Der wasserfreie Isodulcit schmilzt bei  $108^\circ$ ; an feuchter Luft geht er theilweise in die  $\alpha$ -Modification über.

Täuber.

Ueber Eisennitrososulfüre, von C. Marie und R. Marquis (*Compt. rend.* 122, 137—140.) Anknüpfend an ältere Arbeiten von Roussin wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ferrosulfid studirt. Frisch gefälltes Ferrosulfid wurde in einer Lösung von Natriumnitrit, die auf 1 Th.  $\text{FeS}$  3 Th.  $\text{NaNO}_2$  enthielt, suspendirt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade erwärmt, und so lange Kohlendioxyd durchgeleitet, bis alles Eisensulfür in Lösung gegangen war. Die filtrirte Lösung setzte nach einiger Zeit glänzende Nadeln ab. Dieselben waren schwarz und lösten sich in Wasser, Alkohol und besonders in Aether, ferner in Chloroform, Aceton, aber nicht in Benzol und Ligroin. Ihre Analyse führte zu der Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_2 \text{N}_3\text{O}_8 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung zersetzt sich an der Luft und in Berührung mit Säuren; auch durch kochende Kalilauge wird sie zersetzt unter Bildung einer neuen Verbindung, deren Studium in Aussicht gestellt wird. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf  $220^\circ$  erhitzt wird die Verbindung zerlegt unter Bildung von Ammoniumsulfat, Eisenoxyd und freiem Stickstoff. Für die Verbindung, die als Eisennitrososulfür bezeichnet wird, und die vielleicht schon von Roussin, wahrscheinlich auch von einigen anderen Autoren, nament-

lich von Rosenberg (*diese Berichte* 3) erhalten worden ist, stellen Verff. folgende Constitutionsformel auf:



Täuber.

### Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink. I. Theil.

**Analyse von Zinkbromid**, von Th. W. Richards und E. F. Rogers (*Z. angew. Chem.*, 10, 1—24.) Die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Zinks haben sehr von einander abweichende Ergebnisse geliefert; die zuverlässigsten Untersuchungen sind diejenigen von Morse und Burton, welche das Aequivalentverhältniss von Zinkoxyd und Zink feststellten, von Baubigny, welcher das Verhältniss von Zinksulfat und Zinkoxyd ermittelte, und von Gladstone und Hibbert, welche das elektrochemische Aequivalent des Zinks der Atomgewichtsbestimmung zu Grunde legten. Das erste Verfahren leidet an dem Uebelstande, dass aus Zinknitrat gewonnenes Zinkoxyd bei hohen Temperaturen Sauerstoff zurückzuhalten vermag (*diese Berichte* 27, Ref. 69); beachtet man dies, so ergibt sich das Atomgewicht 65.458; doch dürfte dieser Werth zu hoch sein, ähnlich wie die von Baubigny gefundene Zahl 65.41, da 1 g Zinkoxyd selbst bei der Temperatur des schmelzenden Goldes noch 0.35 mg SO<sub>3</sub> zurückhält; auch der von Gladstone und Hibbert gefundene Werth 65.44 dürfte den Untersuchungen von Vanni (*diese Berichte* 24, 882) zu Folge zu hoch sein. Um nun das Atomgewicht des Zinks an die Stas'schen Atomzahlen anzuschliessen, haben Verff. Zinkbromid analysirt und die daraus entstehende Menge Bromsilber oder die zur Fällung nöthige Silbermenge festgestellt, zur Controlle wurden gelegentlich beide Werthe bei dem gleichen Versuche bestimmt, wobei sich völlige Uebereinstimmung ergab. Das Zinkbromid (spec. Gew. 4.22 bei 20°) wurde zu den vorläufigen Versuchen aus Zinkoxyd, welches aus Zinkcarbonat bereitet war, und reiner Bromwasserstoffsäure, zu den endgültigen Bestimmungen aus reinstem, elektrolytischem Zink und Brom dargestellt; die aus der Lösung gewonnenen Krystalle von Bromzink wurden zunächst unter langsamer Steigerung der Temperatur im Strome von trockener Kohlensäure völlig getrocknet, darauf bei Gegenwart von Bromwasserstoffgas geschmolzen und schliesslich im Strome trockener Kohlensäure destillirt und unter Abhaltung der Luft gewogen. Die interessanten Einzelheiten dieser mit äusserster Sorgfalt ausgeführten Arbeiten sind in der Abhandlung selbst nachzusehen. Das mittlere Resultat von 6 unter sich sehr gut übereinstimmenden Analysen ist Zn = 65.404 (O = 16).

Foerster.

**Notiz über die Krystallisation des Broms**, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 10, 25—26). Da die in der Literatur vor-

liegenden Angaben über das Aussehen von festem Brom recht auseinandergehen, theilt Verf. mit, dass er das aus Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur krystallisirende Brom in Nadeln vom Aussehen der Chromsäure erhalten habe; das reine Brom erstarrte nach seinen Beobachtungen zu einer aus feinen Nadeln zusammengesetzten braunrothen Masse von weniger ausgesprochenem Metallglanze, als ihn das Jod aufweist.

Foerster.

**Zur Krystallographie des Quecksilberchlorids**, von H. Arcowski (*Z. anorg. Chem.* 10, 27—30). Es wird die Beobachtung von Étard (*Compt. rend.* 114, 112) bestätigt, dass aus einer bei 200° gesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung dieses nicht in Nadeln, sondern in Tafeln krystallisirt, welche nur äusserlich, nicht aber krystallographisch von der gewöhnlichen Form des Quecksilberchlorids verschieden sind.

Foerster.

**Ueber die Darstellung von Zinntetrachlorid in grossen Quantitäten**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 10, 44—46). Chlor wirkt schon sehr schnell und glatt bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinn ein, und man kann, wenn man in einem hohen und weiten, oben mit Rückflusskühler verbundenen Rohre Zinngranalien von unten her durch einen beliebig schnellen Strom von Chlor durchstreichen lässt, mit Leichtigkeit in einigen Stunden reines Zinntetrachlorid kilogrammweise darstellen. Vergl. auch *diese Berichte* 28, Ref. 832.

Foerster.

**Ueber Molybdändihydroxychlorid**, von A. Vandenberghe (*Z. anorg. Chem.* 10, 47—59.) Die mit der durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Molybdänsäureanhydrid entstehenden, flüchtigen Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  nach dem Siedepunkts- und dem Gefrierpunktsverfahren vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben bei Anwendung von Aether oder Aceton als Lösungsmittel für das Molekulargewicht Werthe, welche der Zahl 217 nahe lagen, in Methyl- und Aethylalkohol sowie in Eisessig wurden nur die Hälfte dieses Werthes bzw. zwischen beiden Werthen liegende Zahlen gefunden, und die bei Anwendung wässriger Lösungen gewonnenen Werthe lagen nahe an  $\frac{1}{4} \cdot 217$ . Diese Ergebnisse führen für die in Rede stehende Verbindung offenbar zu der Formel  $\text{OMo}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ ; Verf. deutet nun aber seine Ergebnisse so, dass die Verbindung in wässriger und alkoholischer Lösung nur elektrolytisch, in wässriger Lösung z. B. in die Ionen  $\text{OMo}(\text{OH})\text{O}$ , H, Cl, Cl zerfallen sein soll. Dadurch aber würde ihr eine ganz eigenartige Stellung unter den anderen Säurechloriden zukommen, welche alle zunächst hydrolytisch gespalten werden. Alsdann wäre ein Zerfall in 2Cl, 2H, und in  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (bzw. in geringerem Maasse in dessen Ionen) zu erwarten, und in wässriger Lösung müsste sich ein Molekulargewicht von höchstens  $\frac{1}{5} \cdot 217$  herausstellen, vorausgesetzt, dass die hydrolytische

Spaltung vollkommen wäre. Ein solches ergab sich in der That auch in einigen Fällen, in denen sehr verdünnte Lösungen zur Untersuchung kamen. Die Auffassung des Verf. dürfte also nach den vorliegenden Untersuchungen noch nicht einwandfrei begründet sein.

Foerster.

**Studium einiger Fluoride und Oxyfluoride des Kaliums**, von G. Marchetti (*Z. anorg. Chem.* 10, 66—73). Die Salze  $K_2TiFl_6$ ,  $K_2MoO_2Fl_4$  und  $K_2WO_2Fl_4$  krystallisiren aus reinem Wasser stets mit je einem Molekül Krystallwasser, aus starker Flusssäure oder Salzsäure jedoch wasserfrei; diese wasserfreien Formen weichen in ihrem Aussehen von den wasserhaltigen oft beträchtlich ab und scheinen mit den betreffenden Ammoniumsalzen isomorph zu sein.

Foerster.

**Ueber die Umwandlung von Chlor in Salzsäure**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 10, 74—77). Wenn die elektrolytische Gewinnung der Alkalihydrate, sowie die elektrometallurgische Zerlegung von Metallchloriden eine erhebliche technische Bedeutung gewinnt, dürfte insofern ein sehr wesentlicher Umschwung sich vollziehen, als sehr reichliche Mengen von Chlor nutzbar gemacht werden müssten. Das Nächstliegende ist, sie in Salzsäure überzuführen. Diese Umwandlung gelingt mit grösster Leichtigkeit, wenn man Chlor mit einem Wasserdampfstrom über schwach glühende Kohlen bläst; sie ist so vollständig, dass den Reactionsproducten keine Spur von Chlor mehr beigemischt ist; das mit ihnen entweichende Kohlenoxyd könnte zur Heizung bei dem Prozesse Verwendung finden.

Foerster.

**Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 10, 78—116). Geschmolzenes Zinkchlorid enthält stets noch gewisse Mengen Wasser, die man am Besten auf elektrolytischem Wege entfernt; derartig entwässertes Chlorzink zieht noch stärker Wasser an als selbst Phosphorsäureanhydrid. Man bedient sich seiner sehr zweckmässig zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks, welche in einem V-Rohr und mit Kohlenelektroden ohne alle Schwierigkeiten erfolgt. Aehnlich leicht lässt sich mit Hülfe des elektrischen Stromes aus geschmolzenem Bleichlorid Blei gewinnen, während der Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid oder Kupferchlorid grosse, zum Theil unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Löst man jedoch diese Chloride in geschmolzenem Chlorzink oder Chlorblei, so werden sie glatt durch den Strom zersetzt, und zwar scheiden sich der Reihe nach Silber, Kupfer, Blei, Zink, eines nach dem anderen ab. Hat man z. B. ein Silber und Blei enthaltendes Zink, so scheidet der Strom anfangs die Gesamtmenge dieser Metalle neben etwas Zink, später aber ein so vollkommen reines Zink ab, dass in ihm auch mit den schärfsten Mitteln keine

Verunreinigungen wahrgenommen werden konnten. Die zu diesen Metallabscheidungen nothwendige Spannung am Bade ist verhältnissmässig gering, die Elektrolyse erfolgt noch ziemlich lebhaft bei einer Spannung von wenigen Zehntelvolt, und eine Badspannung von 0.9 Volt reicht aus, um Nebenvorgänge auszuschliessen, welche die der vorhandenen Stromstärke entsprechende Zinkmenge zu vermindern geeignet wären. Auf Grund dieser Erfahrungen konnte nun ein elektrometallurgisches Verfahren zur gleichzeitigen Ausbringung von Zink und Blei aus Erzen ausgearbeitet werden. Zinkreiche Erze werden mit Hilfe von Salzsäure nach vorangehendem Rösten ausgelaugt, bleireiche Erze jedoch mit verdünnter Essigsäure; in letzterer wird nach erfolgter Auslaugung durch Salzsäuregas Chlorblei gefällt, während die zinkhaltige Mutterlauge zum Ausziehen neuen Erzes dient. Die erhaltenen Chloride werden geschmolzen und alsdann der Elektrolyse unterworfen in einem schräg stehenden, cylindrischen, aus Thon bestehenden Ofen, in welchen durch den Deckel 4 Kohlenelektroden parallel der Achse des Ofens hineinragen; an den nach oben zu gelegenen, den Anoden, steigt der Chlorstrom in die Höhe, von den unteren tropfen die ausgeschiedenen Metalle in einen mit ihnen leitend verbundenen Sumpf, aus dem das erhaltene Metall zeitweilig abgestochen wird. Das entweichende Chlor wird in Salzsäure zurückverwandelt (vergl. das vorangehende Referat).

Foerster.

Zur Kenntniss der Verbindungen des Selen mit dem Arsen, von A. Clever und W. Muthmann (*Z. anorg. Chem.* 10, 117—147). Zur Untersuchung der Selenoarseniate wurden Arsen und Selen in dem der Formel  $As_2Se_3$  entsprechenden Verhältniss zusammengeschmolzen. Das so erhaltene Arsenpentaselenid löst sich unter starker Erwärmung und theilweiser Zersetzung in conc. Kalilauge; lässt man die Einwirkung aber unter Eiskühlung vor sich gehen, so erhält man eine klare grünbraune Lösung. Filtrirt man eine so bereitete Lösung von 5 g  $As_2Se_5$  in 10 g möglichst concentrirter Kalilauge in 300 ccm absoluten Alkohol hinein, so erhält man eine aus orangerothen Nadelchen bestehende Krystallmasse der Verbindung  $3 K_2O \cdot As_2Se_5, 10H_2O$ . Das Salz ist gegen Luft und Feuchtigkeit ungemein empfindlich; aus seiner wässrigen Lösung fallen Säuren rothbraunes reines Arsenpentaselenid. Während dieses in kaustischen Alkalien sich sehr leicht löst, wird es, zum Unterschied von Schwefel, durch kohlen-saure Alkalien nur in der Hitze aufgenommen und beim Erkalten der Lösungen wieder fallen gelassen. Lässt man 11 g Arsenpentaselenid auf Selenkalium einwirken, indem man es zu einer Lösung von 5 g Selen und 6 g Kalihydrat in möglichst wenig Wasser unter Aufkochen hinzufügt, so erhält man, wenn die so dargestellte Lösung in Alkohol fiesst, mehrere Körper, aus denen sich die am schwersten lösliche, in braunrothen Prismen krystallisirende

Verbindung mit Hülfe von wenig Wasser abscheiden lässt; sie erweist sich als das Salz  $\text{KAsSe}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches in wässriger Lösung wie im trocknen Zustande sehr zersetzlich ist. Auch in heisser Kaliumsulfidlösung löst sich Arsenpentaselenid, und durch Alkohol wird aus der Lösung das Salz  $3\text{K}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{Se}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in orangerothem Nadelchen gefällt, aus welchen Säuren nur eine Entbindung von Schwefelwasserstoff veranlassen, während alles Selen als  $\text{As}_2\text{Se}_5$  gefällt wird. Sehr verschieden von diesen Kaliumsalzen verhalten sich die Natriumsalze. Durch Eintragen von Arsenpentaselenid in Natronlauge erhält man eine grüne Lösung, aus welcher beim Erkalten weisse, äusserst zersetzliche Nadeln krystallisiren; in ihnen liegt ein bisher nicht beschriebenes, 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltendes Hydrat des Natriumselenids vor. Im Filtrat von dieser Verbindung fällt Alkohol weisse Krystalle, welchen die Zusammensetzung  $3\text{Na}_2\text{Se} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben wird; da hierauf aber weder die Analysenzahlen noch die angeführte Analogie mit dem von Preis (*diese Berichte* 23, Ref. 381) beschriebenen Salze  $\text{Na}_{12}\text{As}_4\text{S}_5\text{O}_{11} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$  stimmen, dürfte wohl die Formel  $3\text{Na}_2\text{Se} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$  gemeint sein. Bei der Einwirkung von Selenatrium auf Arsenpentaselenid und Eintragen der erhaltenen Lösung in Alkohol krystallisiren mehrere Verbindungen aus, von welchen eine in rothen Tetraëdern auftretende durch Auslesen getrennt wurde. Trotz der grossen äusseren Aehnlichkeit mit dem Schlippe'schen Salz liegt in ihnen kein Selenoarseniat, sondern ein Selenoarsenit,  $\text{Na}_2\text{AsSe}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , vor; Säuren veranlassen eine complexe Zersetzung; der von ihnen gefällte Niederschlag ist weder  $\text{As}_2\text{Se}_3$  noch  $\text{As}_2\text{Se}_5$ . Mit Schwefelnatrium giebt Arsenpentaselenid eine dem oben erwähnten Kalisalz analoge Verbindung  $3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{Se}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , welche in glänzenden, hellgelben Krystallen erscheint und im Vergleich mit den anderen vorbeschriebenen Verbindungen verhältnissmässig beständig ist. Diese sind meist ausserordentlich empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit; noch mehr gilt dies von den Selenoarseniaten des Ammoniums, deren Abscheidung daher nicht durchführbar war. — Bei Versuchen, zu Kaliumselenoarseniaten durch Einwirkung von Selenkalium auf arsensaures Alkali zu gelangen, wurde statt der erwarteten Verbindungen eine in braunen Nadeln anschliessende, arsenfreie Substanz erhalten, in welcher der Analyse nach das erste bisher erhaltene Alkalipolyselenid,  $\text{K}_2\text{Se}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vorlag.

Foerster.

Ueber einige Salze der Chrom- und Bichromsäure mit den Schwermetallen, von J. Schulze (*Z. anorg. Chem.* 10, 148—154). Angesichts des Umstandes, dass Krüss und Unger (*diese Berichte* 28, Ref. 535) zu den Bichromaten der Schwermetalle nicht gelangen konnten, theilt Verf. einige dem entgegenstehende Beobachtungen mit, die er schon vor langer Zeit unter Mitscherlich machte, bisher aber unveröffentlicht liess. Chromsäurelösung löst von den basischen oder

neutralen Carbonaten der Schwermetalle bei gewöhnlicher Temperatur gerade so viel, dass auf 2 Mol.  $\text{CrO}_3$  1 Mol. Oxyd kommt; und im luftverdünnten Raum krystallisiren aus den so erhaltenen Lösungen die Bichromate der Schwermetalle. Von diesen wurden  $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CdCr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCr}_2\text{O}_7$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  in gut ausgebildeten, dunkel gefärbten, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten. Wurden diese mit Wasser und den betreffenden Oxyden auf 200 bis  $220^\circ$  erhitzt, so wurden sie in die einfachen Chromate verwandelt, welche als mikrokrySTALLINE, in Wasser unlösliche Pulver gewonnen wurden und beim anhaltenden Kochen mit Wasser Chromsäure und Metalloxyd im Verhältniss 2:1 in Lösung gehen liessen. Foerster.

Ueber die Farbe der Ionen als Funktion der Atomgewichte, von J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* 10, 155). Verf. weist darauf hin, dass bei der von ihm vorgeschlagenen systematischen Anordnung der chemischen Elemente (*diese Berichte* 28, Ref. 731) der von Carey Lea erhobene Einwand, dass die Farbe der Elemente im periodischen System nicht genügend berücksichtigt sei, wegfällt, da alsdann stets nur die mittleren Glieder der grösseren Reihen solche Elemente sind, welche farbige Ionen geben. Foerster.

Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz (I. Mitthlg.), von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields (*Z. anorg. Chem.* 10, 178—180). Platinschwarz nimmt etwa 100 Raumtheile Sauerstoff auf, von denen erst bei  $300^\circ$  reichlichere Mengen zu entweichen beginnen, während die Hauptmenge sich bei  $400^\circ$  entwickelt, und der Rest erst bei Rothgluth ausgetrieben wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff im Platinschwarz bewirkt, dass stets erheblich mehr Wasserstoff absorbiert zu werden scheint, als thatsächlich der Fall ist. Sieht man von den zur Wasserbildung verwendeten Wasserstoffmengen ab, so werden etwa 110 Raumtheile dieses Gases von Platinschwarz aufgenommen; dieser Vorgang beginnt schon unter sehr geringem Gasdruck und ist unter einem Quecksilberdruck von 200—300 mm nahezu beendigt. Die Abgabe des Wasserstoffs aus dem damit gesättigten Platinschwarz erfolgt zum Unterschiede von der Sauerstoffabgabe schon bei geringer Temperaturerhöhung. Bezüglich der Frage, ob Platin und Wasserstoff feste Lösungen, Legirungen oder Verbindungen bilden, glauben Verf., dass sie nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial keineswegs spruchreif sei. Foerster.

Untersuchungen über das Tellur, von L. Staudenmaier (*Z. anorg. Chem.* 10, 189—221). Ungarisches rohes Tellur wurde in Salpetersäure gelöst, darauf mit Salzsäure bis zur Verjagung allen freiwerdenden Chlors eingedampft, alsdann mit schwefliger Säure gefällt und schliesslich aufs Neue in Salpetersäure gelöst. Es erwies sich

zur Gewinnung reiner Tellursäure als sehr zweckmässig, das in dieser Lösung enthaltene Tellurdioxyd mit Chromsäure zu oxydiren. Dampft man dann zur Krystallisation ein, wäscht mit Salpetersäure, löst in wenig heissem Wasser, fällt dann mit Salpetersäure und wiederholt dieses abwechselnde Lösen und Fällen einige Male, so gewinnt man ganz reine Tellursäure. Ihr Hydrat  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erwies sich als dimorph; ausser in den bekannten, bisher für monoklin gehaltenen, wahrscheinlich aber trigonalen Säulchen erscheinen auch reguläre Octaëder oder Würfel, welche früher mit Tellurdioxyd verwechselt wurden. Ausser diesem Hydrat erhält man bei niederer Temperatur noch ein solches mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , welches in grossen, tetragonalen, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständigen Krystallen auftritt. Die so gewonnene reine Tellursäure wurde zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs benutzt. Dazu wurde sie einmal in langhalsigen Glaskolben erhitzt und in Tellurdioxyd übergeführt, von welchem sich bei dieser Versuchsanordnung nichts verflüchtigen konnte, und ferner wurde die Säure mit Wasserstoff reducirt, wobei durch eine Beimischung von Silber einer Verflüchtigung von Tellur oder der Bildung von Tellurwasserstoff vorgebeugt wurde. Dabei ergab sich in befriedigender Uebereinstimmung mehrerer mit verschiedenen Präparaten vorgenommener Versuchsreihen im Mittel das Atomgewicht 127.5, also fast der gleiche Werth, den vor einiger Zeit Brauner erhalten hat. Dieser änderte sich auch nicht, als die zu den Analysen benutzte Tellursäure einer fractionirten Krystallisation unterworfen und die erhaltenen Anschüsse jeder für sich untersucht wurden. Die erhaltene Zahl ist also höher als das Atomgewicht des Jods; die von Brauner erhobenen Zweifel, dass das Tellur vielleicht kein einheitliches Element sei, hält Verf. für nicht begründet, zumal er mit allen drei Formen der Tellursäure die gleichen Ergebnisse erhielt. Auch der von Retgers gemachte Versuch, die hohe Atomzahl des Tellurs mit den Forderungen des periodischen Systems dadurch in Einklang zu bringen, dass er es von der Schwefelgruppe lostrennte und zu den Platinmetallen verwies, muss als der Natur des Tellurs nicht entsprechend angesehen werden, so dass also nach den bisherigen Forschungen das Tellur ausserhalb der Periodizität aller übrigen Elemente zu stehen scheint.

Foerster.

**Ueber Ozonbildung**, von O. Brunck (*Z. anorg. Chem.* 10, 222–247). Die Arbeit ist im Wesentlichen eine ausführlichere Darlegung der in *diesen Berichten* 26, 1790 schon kurz beschriebenen Versuche, welche darthun, dass gewisse Oxyde, welche selbst kein Ozon entwickeln, zur Entstehung dieses Körpers Veranlassung geben, wenn man in der Hitze über sie hinweg Sauerstoff leitet oder sie mit Kaliumchlorat erhitzt. Zu manchen dieser Oxyde, wie z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Mangandioxyd, sind noch höhere Oxyde bekannt,



welche dann, für sich erhitzt, schon ozonhaltigen Sauerstoff liefern; daraus schliesst Verf., dass stets eine vorübergehende Bildung von Superoxyden, in denen dann besondere Verkettungen der Sauerstoffatome anzunehmen wären, die Ozonbildung veranlasse. Zu der angeführten kurzen Abhandlung wird berichtend bemerkt, dass reines Silberoxyd und Quecksilberoxyd, für sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt, kein Ozon entwickeln; einen Sauerstoffstrom vermögen beide Oxyde in der Hitze zu ozonisiren, die Sauerstoffentwicklung aus chlorsaurem Kali aber befördern sie nicht nur nicht, sondern halten sie hintenan. Als ein den Sauerstoff in der Hitze verhältnissmässig stark ozonisirender Körper erwies sich das Goldoxyd. Vor Kurzem hat sich MacLeod (*diese Berichte* 27, Ref. 379) gegen Verf. gewandt, indem er glaubte, nachgewiesen zu haben, dass in dem chlorartig riechenden, aus Kaliumchlorat entwickelten Sauerstoff freies Chlor, aber kein Ozon vorhanden sei. Verf. hat nun die Menge Chlor in dem aus 11.58 g eines Gemisches von 2 Th. Braunstein und 1 Th. Kaliumchlorat entwickelten Gase gewichtsanalytisch zu 0.22 mg gefunden, während die von einem auf gleiche Art erzeugten Sauerstoff in Freiheit gesetzte Jodmenge 8.4—9.8 mg Cl äquivalent war, hierdurch dürften die Einwände von MacLeod als widerlegt gelten.

Foerster.

**Ein explosives Gemisch von Cyankalium und Kaliumnitrit**, von K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 10, 259—261). Verf. fand, dass man Nitroprussidnatrium dadurch in guter Ausbeute erhalten kann, dass man auf die gemischte wässrige Lösung gleicher Gewichtstheile Natriumnitrit und Cyankali das fünffache Gewicht des ersteren Salzes an Eisenvitriol in concentrirter Lösung zusetzt; nach fünfständigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur macht man die Lösung schwach alkalisch, erwärmt sie kurze Zeit auf 25° und filtrirt vom Eisenhydroxyd ab. Um zu untersuchen, ob hierbei Cyankali und Kaliumnitrit ein Zwischenproduct geben, wurden 50 g Kaliumnitrit mit 20 g Cyankali in wenig Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Nach einer Abscheidung von Cyankali erfolgte eine Krystallisation kurzer Prismen des Doppelsalzes  $\text{KCN}, \text{KNO}_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , welches durch Wasser in seine Bestandtheile gespalten wird und wie nitrithaltige Gemische bei 400—500° heftig explodirt (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 556), gegen Inductionsfunken, Stoss oder Schlag aber unempfindlich ist.

Foerster.

**Ueber das Nitroprussidnatrium**, von K. A. Hofmann. [I. Mittheilung.] (*Z. anorg. Chem.* 10, 262—276.) Trägt man in eine auf — 5° gehaltene Lösung von 12 g Nitroprussidnatrium in 100 ccm Wasser 250 g 4procentiges Natriumamalgam im Laufe von 2 Stunden ein, so färbt sich die Lösung rothgelb und scheidet hellgelbe Nadeln

ab, deren Menge sich auf Zusatz von 25 ccm Spiritus erheblich vermehrt und bei steter Eiskühlung schliesslich 4 g erreicht. Der Körper hat die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2 \cdot \text{Na}_3$  und krystallisirt je nach der Darstellungsweise mit  $2\frac{1}{2}$ , 5, 6 oder 7 Mol. Krystallwasser. Er giebt mit Chlorkalk und Schwefelsäure eine prachtvoll roth-violette Lösung und mit  $\text{FeSO}_4$  eine grünlich-blaue, mit  $\text{FeCl}_3$  eine tief blaugrüne Färbung. Er entsteht auch in guter Ausbeute, wenn man in eine Lösung von 30 g Nitroprussidnatrium in 120 g Wasser Ammoniakgas leitet und die Temperatur unter  $20^\circ$  hält. In wässriger Lösung zersetzt sich der Körper in der Wärme in Ammoniak, Eisenhydroxyd und Ferrocyanat; mit Silbernitrat giebt er ein Salz,  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2 \cdot \text{Ag}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ , der Ammoniakrest bleibt also unverändert und der Körper ist als Amidoprussidnatrium anzusprechen. Da er auch bei der Einwirkung substituirtter Ammoniake entsteht, so ist die Wirkung des Ammoniaks auf Nitroprussidnatrium keine substituierende, sondern eine reducirende; dabei entsteht statt der zweibasischen Nitroprussidwasserstoffsäure eine dreibasische Amidosäure. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe derselben unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht von dem sonst üblichen Verhalten dieser Gruppe, wenn sie an Kohlenstoff od. Stickstoff gebunden auftritt; sie ist gegen Essigsäureanhydrid, Benzolsulfochlorid und Schwefelkohlenstoff unempfindlich; bei der Oxydation mit Jod, Permanganat od. den Oxyden des Stickstoffs wird sie wieder in die NO-Gruppe des Nitroprussidnatriums verwandelt; statt des ursprünglichen Salzes aber entsteht ein quarternäres Salz,  $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_2\text{H}, 7 \text{aq}$ . Sehr verwickelt ist die Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure; je nachdem das erstere in etwas grösserer od. geringerer Menge angewandt wird, entsteht neben Nitroprussidnatrium die Verbindung  $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Na}_3)_2\text{NO Na}, 16 \text{H}_2\text{O}$  (bernsteingelbe Nadeln) od.  $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Na}_3)_2\text{NH}, 16 \text{H}_2\text{O}$ . Aus diesem ganzen Verhalten der  $\text{NH}_2$ -Gruppe ist die Folgerung erlaubt, dass sie im Amidoprussidnatrium an Eisen gebunden ist, dieses also die Constitution  $\text{NH}_2 \cdot \text{Fe} \cdot (\text{CN})_5\text{Na}_3$  besitzt.

Foerster.

**Ueber das Nitroprussidnatrium, von K. A. Hofmann.**  
[II. Mittheilung.] (*Z. anorg. Chem.* 11, 31—36.) Nitroprussidnatrium ist gegen die reducirende Wirkung von Zinn od. Zink in saurer und in alkalischer Lösung unempfindlich, mit Natriumsulfit hingegen erhält man eine Einwirkung, wenn man 50 g einer 40 procentigen Lösung von Natriumbisulfit neutralisirt und dann noch, was wichtig ist, 20 ccm 10procentige Natronlauge hinzusetzt. Man giebt 20 g Nitroprussidnatrium hinzu und lässt über Schwefelsäure eindunsten; von den zunächst entstehenden Glaubersalzkrystallen trennt man die Mutterlauge, aus welcher nun lange, gelbe Fasern eines Salzes,  $\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Na}_5\text{SO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiren; schon durch warmes Wasser wird die Verbindung in Eisenoxyd und Ferrocyanat

zerlegt, Natronlauge giebt kein Ammoniak, Salzsäure bewirkt das Entweichen von schwefliger Säure. Stickoxyd verwandelt das Salz quantitativ in Nitroprussidnatrium, während die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird. Das Salz, welches als Sulfidprussidnatrium bezeichnet wird, braucht zur Oxydation soviel Permanganat, als zur Ueberführung des Ferroatoms in das Ferriatom und zur Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthig ist. Seine Bildung erfolgt daher, wie man annehmen darf, in der Weise, dass das Natriumsulfit die NO-Gruppe des Nitroprussidnatriums entfernt, eine Ferroverbindung erzeugt und an die nunmehr freigemachte Coordinationsstelle Natriumsulfit sich anlagert; zu erklären bleibt dann aber immer noch, warum ein fünftes Na-Atom in dem Salze vorhanden ist. Offenbar liegen hier ähnliche Gründe vor, wie die, welche die Anwesenheit von 3 Na im Amidoprussidnatrium veranlassen. Vergl. das vorangehende Ref.

Foerster.

**Beitrag zur Kenntniss der Kupferzinnlegirungen**, von F. Foerster (*Z. anorg. Chem.* 10, 309—319). Die Metalllegirungen sind in geschmolzenem Zustande als Lösungen, in festem Zustande als Gemenge zu betrachten; in letzteren kommen neben reinen Metallen vielfach Verbindungen solcher unter sich vor, die oft die besonderen mechanischen Eigenschaften gewisser Legirungen bedingen. Diese Verbindungen sind, da im geschmolzenen Zustande die Metalle aus selbstständigen einzelnen Atomen bestehen, solchen Körpern an die Seite zu stellen, welche durch Aneinanderlagern mehrerer gesättigten Molekeln sich bilden, also z. B. den Doppelsalzen oder den krystallwasserhaltigen Salzen. Der sichere Nachweis, dass solche Verbindungen vorhanden oder nicht vorhanden sind, kann nur durch ihre Reinabscheidung auf chemischem Wege erbracht werden. Die neben reinem Metall vorkommenden Metallverbindungen können bei den zinnreichen Kupferzinnlegirungen leicht mit Hülfe von concentrirter Salzsäure rein gewonnen werden, welche eine vollkommene Sonderung des Zinns von den in ihr sehr schwer löslichen krystallisirten Zinnkupferverbindungen erlaubt. Diese sind je nach dem Kupfergehalt der ursprünglichen Legirung verschieden zusammengesetzt; aus einer 1 v. H. Cu enthaltenden Legirung wurde ein angenähert der Formel  $\text{CuSn}$  entsprechender Rückstand gewonnen, und mit zunehmendem Kupfergehalt der Ausgangsmaterialien näherten sich die Rückstände immer mehr in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Es zeigte sich, dass in diesen Rückständen Gemenge einer zinnärmeren und einer zinnreicheren Verbindung, wahrscheinlich von  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  und  $\text{CuSn}$  vorliegen, und dass die Temperatur, bei welcher diese im Zinn schwer löslichen Verbindungen aus diesem auskrystallisiren, ihren Gehalt an Krystallzinn bestimmt. Daher zersetzen sich auch die zinnreicheren

Rückstände beim Umschmelzen unter Abscheidung freien Zinns. Da somit ausser der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  auch eine solche von der Formel  $\text{CuSn}$  besteht, dürfte die Ansicht Le Chatelier's (*diese Berichte* 28, Ref. 373), dass Kupfer und Zinn nur zu der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  zusammentreten, als widerlegt gelten. Unter ähnlichen Gesichtspunkten sollen noch andere Legirungen untersucht werden.

Foerster.

**Ueber die Iridiumammoniakverbindungen**, von W. Palmaer (*Z. anorg. Chem.* 10, 320—386). Ueber den grössten Theil der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen hat Verf. in *diesen Berichten* 22, 15; 23, 3810; 24, 2090 schon Mittheilungen gemacht. Jetzt werden in mancher Hinsicht verbesserte Darstellungsverfahren für einzelne Verbindungen ausführlicher beschrieben, worauf verwiesen sei, und ausserdem werden eine Anzahl bisher noch nicht beschriebener Verbindungen besprochen. Zu diesen gehören das Iridiumpentaminjodojodid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{J} \cdot \text{J}_2$ , gelbe rhombische Krystalle und das Iridiumpentaminitratonitrat, weisse, mikroskopische quadratische Täfelchen; ferner die Reihe der Iridiumhexaminverbindungen  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6 \text{X}_3$ . Das Chlorid dieser Reihe wird aus dem Pentaminchlorochlorid durch 48-stündiges Erhitzen mit starkem Ammoniak auf  $140^\circ$  dargestellt und aus seiner Lösung durch Natriumpyrophosphat als Iridiumhexamin-Natriumpyrophosphat von unzersetztem Pentaminsalz getrennt; diese Verbindung wird in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf mit starker Salpetersäure das darin schwer lösliche Hexaminnitrat gefällt wird. Letzteres bildet weisse, tetragonale Tafeln und wurde in Chlorid, (monosymmetrische, dem Leukokobaltchlorid sehr ähnliche Krystalle), Bromid, und Jodid verwandelt, welche sämmtlich in den zugehörigen Wasserstoffsäuren schwer löslich sind. Kennzeichnend für die Iridiumhexaminverbindungen ist auch das schwer lösliche, krystallische orangefelbe Ferricyanid; eine Anzahl weiterer Reactionen dieser Körper sind in der Abhandlung zusammengestellt.

Foerster.

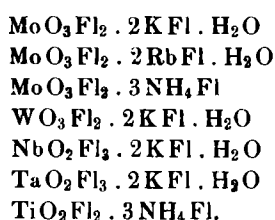
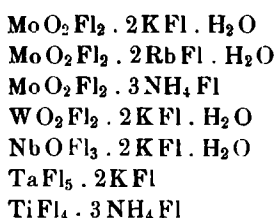
**Ueber eine eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise grosser Kalk- und Strontiankrystalle und über Gasglühöfen**, von G. Brügelmann (*Z. anorg. Chem.* 10, 415—433). Verf. ist es gelungen, durch Zersetzung von ganz wasserfreiem Calciumnitrat und von Strontiumnitrat die Oxyde des Calciums und Strontiums in wohl entwickelten prächtig glänzenden Krystallen zu erhalten, welche eine Kantenlänge bis zu 2 mm aufwiesen. Der Weg hierzu war ein unter Beachtung besonderer Maassnahmen ausgeführter Glühprocess; die Einzelheiten des interessanten Verfahrens können aber nicht in kurzem Auszuge wiedergegeben werden und sind daher in der Abhandlung selbst nachzusehen.

Foerster.

**Ueber die Doppelfluoride von Cäsium und Zirkonium**, von H. L. Wells und H. W. Forte (*Z. anorg. Chem.* 10, 434—437).

Es wurden drei Doppelsalze von Cäsium- und Zirkonfluorid erhalten:  $2\text{CsFlZrFl}_4$  (hexagonale Tafeln),  $\text{CsFl}$ ,  $\text{ZrFl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (monoklin) und  $2\text{CsFl}$ ,  $3\text{ZrFl}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  (kleine schwer lösliche Krystalle). Von diesen können die beiden ersteren unzersetzt umkrystallisirt werden, das dritte Salz aber geht dabei in  $\text{CsFl}$ ,  $\text{ZrFl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  über. Die beiden ersteren Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung den von Marignac dargestellten Kaliumsalzen; eine den auch von diesem Forscher erhaltenen Salzen  $3\text{KFl}[\text{NH}_4\text{Fl}]$ ,  $\text{ZrFl}_n$  entsprechende Cäsiumverbindung konnte auch aus sehr zirkonarmen Lösungen nicht gewonnen werden, während zu dem an Zirkon reichsten Salze  $2\text{CsFl}$ ,  $3\text{ZrFl}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  kein analoges Kaliumsalz bekannt ist. Foerster.

**Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.** III, von A. Piccini (*Z. anorg. Chem.* 10, 438 bis 445.) Verf. hat seine Untersuchung über die Herstellung von den Superoxyden gewisser Elemente entsprechenden Oxyfluoriden (*diese Berichte* 25, Ref. 545 und *Z. anorg. Chem.* 2, 21) abgeschlossen, indem er die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf fluotitansaures Kalium bezw. Ammonium untersuchte. Das dabei entstehende fluoxypertitansäure Kalium  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  krystallisirt wasserfrei, ist aber nur schwer in reinem Zustande zu erhalten; behandelt man fluotitansaures Ammonium bei Gegenwart von Fluorammonium mit Wasserstoffsperoxyd, während man mit Ammoniak die Lösung neutral hält, so fällt ein gelbes Pulver nieder, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Wasser glänzende, gelbe Octaëder des Salzes  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  gewonnen werden, einer auf anderen Wegen schon vor Jahren vom Verf. dargestellten Verbindung. Die ausgedehnten Untersuchungen des Verf. haben nun gezeigt, dass eine Anzahl verschiedenartigen Elementen angehöriger Superoxyde in Gestalt von Oxyfluoriden mehr oder weniger beständige Salze zu liefern vermögen; sie entstehen entweder nach dem Schema:  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MoO}_3\text{Fl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder in der durch die Gleichung  $\text{TiFl}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{TiO}_2\text{Fl}_2 + 2\text{HFl}$  ausgedrückten Weise. Ihre Beständigkeit ist verschieden je nach der Natur des in ihnen vorhandenen positiveren Elementes; so lassen sich die Fluoxyperwolframate und -molybdate aus starker Flusssäure ohne nennenswerthe Veränderung umkrystallisiren, die letzteren erleiden dadurch aber mit der Zeit schon eine geringe, die Fluoxypertantalate schon eine stärkere Zersetzung. Fluoxypertitanate widerstehen auch kalter Flusssäure nur theilweise und Fluoxyperzirkonate können nach der Gleichung  $\text{ZrFl}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{ZrO}_2\text{Fl}_2 + 2\text{HFl}$  gar nicht dargestellt werden. Die den Superoxyden entsprechenden Oxyfluoride sind nach Herstellung und Zusammensetzung Analoga der den Oxyden entsprechenden Oxyfluoride, wie folgende Reihen darthun.



Die entsprechenden Glieder dieser beiden Reihen zeigten, soweit ihre Krystalle messbar waren, neben analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform; sie unterscheiden sich mitunter durch die Farbe, sowie dadurch, dass die den Superoxyden entsprechenden Fluorsalze leicht Sauerstoff abzugeben vermögen, z. B. bei Wechselwirkung mit Kaliumpermanganat.

Foerster.

**Kritische Präparatenstudien. Darstellung einiger Kobaltidverbindungen,** von S. P. L. Sørensen (*Z. anorg. Chem.* 11, 1—5). Kobaltidkalium- bezw. Ammoniumoxalat kann man leicht in beliebiger Menge und grosser Reinheit erhalten, wenn man Kobaltoxalat bei Gegenwart von Kalium- bezw. Ammoniumoxalat in essigsaurer oder oxalsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt. Die Einzelheiten der zur Erzielung reiner Salze in guter Ausbeute gegebenen Vorschriften sind in der Abhandlung selbst nachzusehen.

Foerster.

**Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff,** von J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* 11, 14—30). Während bei den bisherigen gewichtsanalytischen Bestimmungen des Atomgewichtsverhältnisses von Wasserstoff und Sauerstoff stets die Menge des Wasserstoffs nur mittelbar gefunden wurde, hat es sich Verf. zur Aufgabe gemacht, das genannte Verhältniss in der Weise festzustellen, dass er die zu Wasser zusammentretenden Mengen des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs durch Wägung jede für sich bestimmte und dabei keinen dieser Bestandtheile in Gasform wog. Er hat diese Aufgabe dadurch gelöst, dass er einerseits in einem mit Wasserstoff gefüllten besonderen Apparat Wasserstoff aus Aluminium und Kalilauge entwickelte und durch die dabei eintretende Gewichtsabnahme des Apparates die Menge dieses Gases auffand. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der so entwickelte Wasserstoff in einem anderen mit dem Wasserstoffdarstellungsgefässe verbundenen, mit Sauerstoff gefüllten und von diesem durchströmten Apparate nach Zündung durch einen Inductionsfunken zu Wasser verbrannt. Die Gesamtmenge des letzteren verblieb im Apparat; die Gewichtszunahme des ganzen Apparates ergab die zur Wasserbildung verbrauchte Sauerstoffmenge. Beide Gewichtsänderungen wurden auf die Einheit gelösten Aluminiums bezogen, und das Verhältniss der so erhaltenen Werthe giebt das

Verhältniss, in welchem sich Sauerstoff und Wasserstoff mit einander zu Wasser verbinden. So wurde als Mittel aus 21 Versuchen festgestellt  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015$  und  $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018$ , daher  $O : H = 15.8690 \pm 0.0022$ . Dieser Werth stimmt sehr nahe überein mit dem aus den gasvolumetrischen Bestimmungen von Cooke und Richard, Rayleigh und Scott und von Morley zu berechnenden mittleren Werthe  $O : H = 15.87$ , und entfernt sich wenig von dem Mittel der bei der Oxydation des Wasserstoffs mit Kupferoxyd bei den neueren Untersuchungen von Noyes, von Dittmar und Hendersen und von Leduc gefundenen Zahlen, nämlich dem Werthe 15.878.

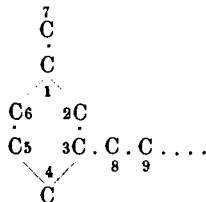
Foerster.

## Organische Chemie.

**Synthesen in der Campher- und Terpenreihe**, von E. Knoevenagel (*Lieb. Ann.* 288, 131—172). Ueber die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Synthesen, bei welchen 1.5-Diketone und 1.3-Diketocyclohexanderivate das Ausgangsmaterial bilden, sind kurze Mittheilungen bereits in *diesen Berichten* (26, 1085, 1951; 27, 2337; s. auch ebend. 3019; 28, 2044) erschienen. An dieser Stelle sei zum leichteren Verständniss Folgendes den experimentellen Einzelheiten vorausgeschickt:

I. Die 1.5-Diketone gehen durch Wasserabspaltung (vergl. Knoevenagel, diesen Band, Ref. 82) in Cyclohexenone ( $\Delta_2$ -Keto-R-hexene)<sup>1)</sup> über:

<sup>1)</sup> Die Stellungenbezeichnung geschieht durch Zahlen nach Maassgabe des Schemas:



und zwar gelten die Zahlen nicht bloss für die Kohlenwasserstoffe, sondern auch für die übrigen von ihnen derivirenden Körperklassen (Alkohole, Ketone, Säuren u. s. w.). Demzufolge werden die früher als  $\Delta_2$ -Keto-R-hexene bezeichneten Körper nunmehr Cyclohexenone — im Speciellen z. B. 3.5-Dimethyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen, jetzt Dimethyl-1.3- $\Delta_6$ -cyclohexenon — zu nennen sein.