

Referate

(zu No. 9; ausgegeben am 8. Juni 1896).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts, von W. Hempel und H. Thiele (*Z. anorg. Chem.* 11, 73—105). Verff. haben zunächst die von Remmler vor einiger Zeit (*diese Berichte* 26, Ref. 146) beobachtete Erscheinung, dass Kobalhydroxyd sich in eine Anzahl von Fractionen zerlegen lasse, in denen das Atomgewicht des Kobalts schwankt, einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, indem sie eine grössere Menge Kobaltchlorür mit Kalilauge fractionirt fällten, die einzelnen Fractionen nach bekannten Verfahren auf reines Kobalt verarbeiteten und deren Atomgewicht durch Reduction des daraus dargestellten Kobaltoxyduls im Wasserstoffstrome bestimmten. Dabei zeigte sich aber, dass das bis zu constantem Gewicht im Kohlensäurestrom geglühte Kobaltoxydul auch bei sorgfältigstem Verfahren sehr schwankende Werthe für das Atomgewicht des Kobalts (58.79—58.91) ergab, offenbar in Folge des Umstandes, dass eine geringe nachträgliche Selbstoxydation des reducirten Metalles nicht zu vermeiden war. Diese Beobachtung, welche eine weitere Fortführung der Remmler'schen Versuche als unnöthig erscheinen liess, steht im Widerspruch mit der Angabe dieses Forschers, dass das Verfahren der Reduction des Kobaltoxyduls zur Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts sehr kleine Fehlerquellen besässe, und macht die von Remmler bezüglich der Nichteinheitlichkeit des Kobalts gezogenen Schlüsse fragwürdig. Es wurde nunmehr ein Verfahren zur genauen Ermittlung der gesuchten Atomzahl ausgearbeitet, welches darin bestand, dass sorgfältig gereinigtes Kobalt durch Salzsäure in Chlorür übergeführt, die Lösung mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung ohne Verlust eingedampft und in einem Strom reinen Chlorwasserstoffs bei 165° entwässert wurde, worauf einerseits die durch die Chloraufnahme entstandene Gewichtszunahme, andererseits die gebundene Chlormenge in Gestalt von Chlorsilber bestimmt wurde. Das erstere Verfahren ergab, da

auch, trotzdem die Wägungen in einer besonders eingerichteten Waage in völlig trockener Luft ausgeführt wurden, beim Einbringen des entwässerten Kobaltchlorürs in die Waage stets eine geringe Wasseraufnahme stattfand, etwas niedere Atomzahlen als die zweite Arbeitsweise. Das Mittel der nach dieser gefundenen und unter Zugrundelegung der von Kohlrausch und Rose ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen des Chlorsilbers corrigirten Werthe für das Atomgewicht des Kobalts ist 58.765 ($O = 15.96$), welche Zahl für die wahrscheinlichste gelten darf. Sie liegt dem Zimmermann'schen Werthe $Co = 58.74$ sehr nahe, ist aber erheblich verschieden von dem letzten, von Cl. Winkler ermittelten Werthe $Co = 59.37$ (*diese Berichte* 28, Ref. 136 und 414); Verff. führen dies auf den verschiedenen Reinheitsgrad des zu beiden Versuchsreihen benutzten Kobalts zurück. Sie haben ihr Kobalt in der Weise gereinigt, dass sie mehrere der wie oben erwähnt dargestellten Fractionen des Kobaltdioxyds von fremden Metallen möglichst befreiten, dann das Kobalt zweimal als Kaliumkobaltinitrit fällten und eine schwefelsaure Lösung desselben zur elektrolytischen Abscheidung des Metalls benutzten. Dazu erwies es sich als zweckmässig, zu 300 ccm der höchstens 0.3 g Co enthaltenden Kobaltlösung 100 ccm 30 procentige (eisenfreie!) Ammonsulfatlösung und 100 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0.96 hinzuzufügen, und diese Lösung mit einer Stromdichte an der Kathode von 0.6 Amp./qdm zu elektrolysiren. Wenn das so erhaltene Kobalt auch metallglänzend aussah, so war doch, da unter anderen Bedingungen bei der Elektrolyse sehr leicht Kobaltdioxyd auftrat, der Einwand, dass auch dieses Metall Spuren von Oxyd enthielt, möglich, und darum wurde es in besonders gereinigter, in Platin destillirter Salpetersäure gelöst, dieses unter Fernhaltung allen Staubes eingedampft und in Oxyduloxyd übergeführt und letzteres durch Wasserstoff im Porzellanrohr bei stärkstem Kohlenfeuer zu gesintertem Metall reducirt, welches sich nun ohne jeden Rückstand in Salzsäure löste, und auch als frei von Wasserstoff sich erwies.

Foerster.

Einige Producte, welche durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen, von F. Peters (*Z. anorg. Chem.* 11, 116—159). Kocht man eine wässrige Lösung von Bleinitrat mit metallischem Blei, so löst sich, wie seit lange bekannt ist, dieses auf, und es entsteht eine Anzahl krystallisirter Verbindungen, welche neben Bleinitrat verschiedene Mengen Bleinitrit und Bleihydroxyd bezw. Bleioxyd enthalten. Verf. hat versucht, systematisch die Menge Blei, welche auf Bleinitrat einwirkte, sowie die Zeitdauer, während welcher dies geschah, zu ändern, um alle bei diesem Vorgange auftretenden krystallisirten Verbindungen kennen zu lernen. Zu der bisher bekannten schon beträchtlichen Zahl derselben

erhielt er eine Anzahl neuer Doppelverbindungen von zum Theil sehr verwickelter Zusammensetzung. Diese äusserlich einander sehr ähnlichen Körper dürften als isomorphe Gemenge einiger einfacheren Verbindungen anzusehen sein, als welche Verf. folgende bezeichnet:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2$. | 5) $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4$ |
| 2) $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$
(bezw. 2PbO). | + $2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$. |
| 3) $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$. | 6) $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2$. |
| 4) $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$. | 7) $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$. |
| | 8) $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$. |

Aehnlich wie metallisches Blei wirkt auch Kaliumnitrit auf Bleinitrat ein; dieses wird dadurch zunächst in basische Verbindungen übergeführt, während diese daneben je nach den wirkenden Mengen Blei bezw. Kaliumnitrit zu basischem Bleinitrit reducirt werden. Für die ersteren Salze wird die Flüssigkeit am ersten gesättigt, sie krystallisirt daher zunächst rein aus, bald aber mischt sich ihnen, in dem Maasse als mehr basisches Bleinitrit entsteht, mehr und mehr davon bei, schliesslich werden Nitrat wie Nitrit, von denen letzteres bald allein auftritt, immer basischer. Da die Wirkung von Blei wie von Kaliumnitrit im Wesentlichen die nämliche ist, so hat auch ein Zusatz von Kaliumnitrit beim Kochen einer Lösung von Bleinitrat mit Blei etwa den Erfolg, den eine Steigerung der in die Lösung hineingebrachten Bleimenge herbeiführt: es entstehen keine von den nach den vorbesprochenen Weisen sich bildenden Salzen verschiedene Verbindungen.

Foerster.

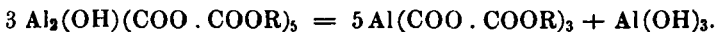
Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung, von F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* 11, 165—174). Die Untersuchungen von Seubert und seinen Mitarbeitern über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide (*diese Berichte* 27, Ref. 156, 721; 28, Ref. 52, 732) waren, wie Referent schon hervorhob, ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociationstheorie ausgeführt worden. Verf. hilft in der vorliegenden, lediglich theoretischen Arbeit diesem Mangel ab, und weist nach, dass, wie von vornherein zu erwarten war, erst an der Hand der genannten Theorie sich eine einheitliche und durchsichtige Auffassung über die gesammten Reaktionsverhältnisse gewinnen lässt. Was reagirt, sind eben nur die Ionen; in Folge dessen hat man ausschliesslich deren Concentration bei der Deutung und Vergleichung der Versuchsergebnisse ins Auge zu fassen. Die Ferrisalze sind in verdünnter wässriger Lösung zum Theil elektrolytisch, zum Theil hydrolytisch gespalten; aller Wahrscheinlichkeit nach sind es nur die Fe^{\dots} -Ionen, welche mit den J' -Ionen nach der Gleichung $2\text{Fe}^{\dots} + 2\text{J}' = 2\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{J}_2$ reagiren. Je mehr die Menge der Fe^{\dots} -Ionen, sei es durch die überwiegende Hydrolyse, sei es durch andere Gründe vermindert wird, um so unvoll-

ständiger wird die »theoretische«, d. h. die nach den Aequivalenten mögliche, Jodmenge in Freiheit gesetzt. Daher wirkt das völlig hydrolytisch gespaltene Ferriacetat garnicht, Ferrisulfat aber erheblich schwächer als Ferrichlorid auf Jodkalium ein, darum nimmt mit der Verdünnung die von Ferrichlorid abgeschiedene Jodmenge schnell ab. Andererseits drängen anwesende Wasserstoffionen unter gewissen Umständen die Hydrolyse zurück, daher erfolgt z. B. mit Jodwasserstoff und Ferrichlorid eine vollständigere Umsetzung als unter sonst gleichen Verhältnissen mit Jodkalium. Diese Auffassung lässt alle beobachteten Thatsachen leicht erklären. Jedenfalls haben wir es aber nicht, wie Seubert annahm, in den vorliegenden Fällen mit einer umkehrbaren Reaction zu thun; der Vorgang verläuft allem Anschein nach in jedem Falle vollständig, soweit die dabei wirksamen Fe^{+++} -ionen in Frage kommen; eine Gegenreaction $2Fe^{++} + J_2 = 2Fe^{+++} + 2J'$ entspricht offenbar nicht dem tatsächlichen Verhalten von Eisen bezw. Ferrosalzen und Jod zu einander.

Foerster.

Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren [II. Mittheilung], von A. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* 11, 175—222 und 225—248). In Verfolg seiner ersten Mittheilung (*diese Berichte* 26, Ref. 742) über die »complexen« Verbindungen, welche die Oxalsäure mit der Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure bildet, hat Verf. nunmehr die zum Theil schon bekannten »complexen« Säuren, welche die ganz schwach sauren Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens mit der Oxalsäure bilden, eingehend und systematisch durchforscht und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Thonerdeoxalsäure und ihre Salze: Kocht man eine Oxalsäurelösung in einer Platinschale mit reinem (aus einer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällten) Thonerdehydrat, so erhält man eine klare Lösung, welche Oxalsäure und Thonerde im Verhältnis $C_2O_3 : Al_2O_3 = 3 : 1$ enthält, aber beim Eindampfen keine krystallisirte Verbindung zur Abscheidung gelangen lässt. Aus der Lösung aber wird durch Ammoniak beim Kochen nur etwa die Hälfte der Thonerde gefällt, und die Chloride der Erdmetalle scheiden thonerde- und oxalsäurehaltige krystallisirte Niederschläge ab, Chlorbaryum z. B. das Salz $3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 + 6H_2O$. Daraus folgt, dass die Thonerde von der Oxalsäure in der Weise gelöst wird, dass sie einerseits mit dieser eine complexe Säure $Al(COO \cdot COOH)_3$ bildet und andererseits dann deren Aluminiumsalz bildet, sodass in der Lösung $Al(COO \cdot COO)_3 Al$ vorhanden ist, worin nur das als Basis vorhandene Aluminium die Reactionen dieses Metalles giebt. Die neutralen Alkalisalze dieser Thonerdeoxalsäure entstehen, wenn man ihre Lösung mit Alkalichloriden umsetzt, oder wenn man die Lösungen der sauren Alkalioxalate mit Thonerde sättigt, dann einen kleinen Ueberschuss der sauren Salze hinzufügt

und krystallisiren lässt. Es wurden dargestellt $3 \text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{C}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (lange Prismen); $3 \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{C}_2\text{O}_3 + 9\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{C}_2\text{O}_3 + 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Lässt man ohne nachherigen Zusatz von Bioxalaten die mit Thonerde gesättigte Lösung derselben krystallisiren, so scheidet sich stets neben den eben beschriebenen Salzen freie Thonerde ab. Die genannte Lösung enthält nämlich $\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{C}_2\text{O}_3$ im Verhältniss $2\frac{1}{2} : 1 : 5$. Die in ihr ursprünglich vorhandenen Salze lassen sich krystallisirt gewinnen, wenn man ihre Lösung in Gegenwart überschüssiger Thonerde unter lebhaftem Sieden eindampft, schnell filtrirt und dann schnell bis zur Bildung einer Krystallhaut weiter einkocht. Dann schiessen in rhombischen, schnell verwitternden Krystallen die Salze $2\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{C}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und $2\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{C}_2\text{O}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ an. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O fester gebunden als das übrige, offenbar die Rolle des Krystallwassers spielende Wasser. Da sie ebenso wie die vorerwähnten Verbindungen Vanadinsäure nicht reduciren, so ist in ihnen keine freie Carboxylgruppe vorhanden; das Constitutionswasser ist vielmehr, dem ganzen Verhalten der Salze nach, darauf zurückzuführen, dass sie schwach basisch sind und die Constitution $\text{Al}_2(\text{OH})(\text{COO} \cdot \text{COOR})_5$ haben; sie sind nur bei Gegenwart von Thonerde beständig und zerfallen leicht nach der Gleichung



Setzt man zu der Lösung eines Mol. dieser Salze 1 Mol. Alkali, so wird ein weiterer Oxalsäurerest abgespalten; es krystallisiren Salze vom Typus $2 \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3$ aus, von denen das Kaliumsalz (+ 3 H_2O) rhombische Säulen, das Natriumsalz (+ 5 bzw. 7 H_2O) kleine Plättchen bildet und das in nur geringer Ausbeute erhältliche Ammoniumsalz mit 2 H_2O krystallisirt. Die Constitution dieser Reihe ist $\text{Al}(\text{OH}) \cdot (\text{COO} \cdot \text{COOR})_2$; auch diese Salze zersetzen sich sehr leicht unter Thonerdeabscheidung in die Salze der Reihe $3 \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{C}_2\text{O}_3$. Durch Einwirkung eines Moleküls Salzsäure lässt sich ihnen 1 Mol. Basis entziehen, und man gelangt zu den nun aber sehr beständigen Salzen vom Typus $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3$. Diese lassen sich aber bei diesem Darstellungsverfahren schwer von anhaftenden Chloriden trennen. Man gewinnt sie besser, wenn man die Lösung der Thonerde in Oxalsäure mit soviel einer conc. Lösung der neutralen Alkalioxalate versetzt, dass 1 Mol. davon auf 3 Mol. Oxalsäure kommt, dann bis zur Syrupdicke eindampft, unter Umrühren krystallisiren lässt und umkrystallisirt. So wurden die Salze $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3 + 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3 + 10\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Ihrer Bildungsweise nach wäre für sie die Constitution $\text{Al}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{COO} \cdot \text{COOH} \\ \text{COO} \cdot \text{COOR} \end{matrix}$ anzunehmen. Da sie aber Vanadinsäure nicht reduciren, ist eine innere Anhydridbil-

dung, mithin die Formel $\begin{matrix} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Al.OOC.COOR}$ für diese Salze

wahrscheinlicher. — 2. Chromoxalsäure und ihre Salze. Chromhydroxyd löst sich in wässriger siedender Oxalsäurelösung leicht auf und nach erfolgter Sättigung enthält die Lösung auch hier das nicht krystallisirt zu gewinnende Chromsalz der Chromoxalsäure $\text{Cr}(\text{COO}.\text{COO})_3\text{Cr}$, dessen Natur in ganz derselben Weise wie im analogen Falle beim Aluminium sich zu erkennen gab. Die blauen neutralen Alkalisalze dieser Säure $3\text{K}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ und $3(\text{NH}_4)_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ wurden schon von Rammelsberg durch Sättigen von Bioxalatlösungen mit Chromhydrat, ferner von Crofts und von E. A. Werner aus Bichromaten, Bioxalaten und Oxalsäure dargestellt. Auch hier enthält die mit Chromhydroxyd gesättigte Lösung der Bioxalate R_2O , Cr_2O_3 und C_2O_3 im Verhältniss $2^{1/2} : 1 : 5$, doch gelang eine Reinabscheidung der in ihnen vorhandenen Salze nicht, welche hier noch zersetzlicher sind als in der Thonerdereihe. Dagegen konnten durch Zusatz von 1 Mol. Alkali zu dieser Lösung die grünen, schon von E. A. Werner auf anderem Wege dargestellten Salze vom Typus $2\text{R}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$ erhalten werden, für welche so die ihnen schon von diesem Forscher zuertheilte Constitutionsformel $\text{HO}.\text{Cr}(\text{COO}.\text{COOR})_2$ eine Bestätigung findet. Aus diesen grünen Salzen konnten diejenigen vom Typus $\text{R}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$ nicht durch Einwirkung von 1 Mol. HCl dargestellt werden, sondern nur nach dem auch für die Reingewinnung der entsprechenden Aluminiumverbindungen angewandten synthetischen Verfahren. Hierbei zeigte sich, dass beim Einengen der erhaltenen Lösung anfangs ein nicht krystallisirender grünrother Syrup entstand, welcher aber nach einiger Zeit purpurroth und dünnflüssig wurde und nun die auch schon von Crofts und von E. A. Werner beschriebene rothe Chromoxalate auskrystallisiren liess. Während Werner diese Salze für saure Salze von der Constitution $\text{HO}.\text{Cr} \begin{matrix} \text{COO}.\text{COOH} \\ | \\ \text{COO}.\text{COOR} \end{matrix}$ ansieht, glaubt Verf.,

dass auch hier wie bei den entsprechenden Aluminiumoxalaten neutrale Salze einer einbasischen Säure vorliegen: $\begin{matrix} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Cr.OOC.COOR}$;

hierfür spricht ausser ihrer grossen Beständigkeit vor Allem das elektrische Leitvermögen ihrer Lösung. Ein Salz von der von Werner angenommenen Constitution ist vermuthlich in der ursprünglichen grünrothen Lösung vorhanden und der Uebergang in die rothe, krystallisirende Lösung ist das Zeichen für den Eintritt der inneren Wasserabspaltung in diesem Salze. Werner hat auch angenommen, dass den Chromoxalaten das Chromhydroxyd $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ zu Grunde läge; dann aber müssten weit mehr basische Chromoxalate bestehen,

als sie die Formel $\text{Cr}(\text{OH})_3$ verlangt. Von jenen aber konnte keines erhalten werden, sodass kein Grund vorhanden ist, von der einfachen Formel $\text{Cr}(\text{OH})_3$ abzusehen. — Ferrioxalsäure und ihre Salze. Eisenhydroxyd verhält sich gegen siedende Oxalsäurelösung ganz wie Thonerdehydrat und Chromhydroxyd. Die entstehende gelbe Lösung, welche $\text{Fe}(\text{COO} \cdot \text{COO})_3\text{Fe}$ enthält, scheidet nichts Krystallisirtes ab, wenn man sie vom Lichte fernhält; andernfalls entsteht in ihr ein Niederschlag von Eisenoxyduloxalat. Die grünen Salze $\text{Fe}(\text{COO} \cdot \text{COOR})_3$ finden schon lange praktische Anwendung. Obgleich auch hier die Lösungen der Bioxalate nur soviel Eisenhydroxyd lösen, dass in ihnen $\text{R}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 = 2\frac{1}{2} : 1 : 5$ ist, können hier weder die in diesen Lösungen enthaltenen Salze noch die stärker basischen vom Typus $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$ wegen ihrer Unbeständigkeit krystallisirt erhalten werden. Dagegen gelingt die Darstellung des schon früher von Eder und Valenta beschriebenen Kaliumsalzes $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ nach dem für die entsprechenden Aluminium- und Chromverbindungen angewandten Verfahren. Entsprechend der geringen Beständigkeit der Ferrioxalate gelingt es leicht, in dem Salze $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ einen Theil der Oxalsäurereste durch Molybdäosäurereste zu ersetzen, und man gelangt zu der schön krystallisirten, gelben Verbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Es sind nunmehr folgende Reihen complexer Salze der Sesquioxyde mit Oxalsäure bekannt:

- 1) $\text{Al}(\text{COO} \cdot \text{COOR})_3$ $\text{Cr}(\text{COO} \cdot \text{COOR})_3$ $\text{Fe}(\text{COO} \cdot \text{COOR})_3$
- 2) $\text{Al}_2(\text{OH})(\text{COO} \cdot \text{COOR})_5$
- 3) $\text{Al}(\text{OH})(\text{COO} \cdot \text{COOR})_2$ $\text{Cr}(\text{OH})(\text{COO} \cdot \text{COOR})_2$
- 4) $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Al} \cdot \text{COO} \cdot \text{COOR}$ $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Cr} \cdot \text{COO} \cdot \text{COOR}$ $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Fe} \cdot \text{COO} \cdot \text{COOR}$

Die Beständigkeit dieser, zumal der basischen Salze nimmt in dem Maasse ab, als die Basicität des Sesquioxyds zunimmt. Alle leiten sich von den dreiwertigen Metallen ab, denn die Salze der Reihe 2, die beim Chrom und Eisen nur in der Lösung bestehen, sind wohl nur Gemenge der Salze der ersten und dritten Reihe. Die im Vorstehenden, sowie in der ersten Mittheilung vom Verf. den complexen Oxalaten gegebenen Constitutionsformeln haben, soweit es angesichts der entgegenstehenden analytischen Schwierigkeiten durchgeführt werden konnte, eine vollständige Bestätigung erfahren, als die Lösungen dieser Salze auf ihre Ueberführungszahlen und ihr elektrisches Leitvermögen untersucht wurden. Die ersteren ergaben stets mit aller Bestimmtheit, dass die mit der Oxalsäure als zu einem complexen Anion verbunden angenommenen anderen negativen Reste in der That mit der gleichen Geschwindigkeit wie diese nach der Anode wanderten.

Ueber einige Metallsalze mit organischen Basen [II. Mittheilung], von F. Reitzenstein (*Z. anorg. Chem.* 11, 254—263). Verf. beschreibt zu den (*diese Berichte* 28, Ref. 56) schon erwähnten Nickel- und Kobaltchloridverbindungen noch die folgenden: Wasserhaltiges Nickelchlorid geht beim Kochen mit überschüssigem Pyridin in das aus Pyridin in hellblauen Nadeln krystallisirende Salz, $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ über, welches bei $115\text{--}120^\circ$ 3 Mol. Pyridin verliert und in das gelbe $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ sich verwandelt. Das früher aus entwässertem Kobaltchlorür dargestellte $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ kann auch durch Zusatz von Pyridin zu der wässrigen Lösung von Kobaltchlorür dargestellt werden. Bei $115\text{--}120^\circ$ wird es blau und giebt 3 Mol. Pyridin ab. Auch aus dem Tetrachinolin kobaltchlorür entweichen bei $120\text{--}135^\circ$ 3 Mol. Chinolin, und es entsteht $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Im Anschluss an seine Versuche erörtert Verf., wie sowohl die Metalle als auch die mit ihnen verbundenen sauren Reste die Zahl der an die Salze sich anlagernden Molekeln von Basen beeinflussen; hierbei dürfte aber auch die Natur der Basen selbst von nicht zu vernachlässigendem Einflusse sein. Es wird erörtert, wie weit die Werner'sche Theorie der Metallammoniakverbindungen mit den Erfahrungen im Einklange steht; in den meisten Fällen findet sehr gute Uebereinstimmung statt. Fraglich bleiben nur die 8 Mol. NH_3 enthaltenden, von den Chloriden der Erdalkalimetalle sich ableitenden Verbindungen. Dem Referenten scheint daneben besonders die Frage beachtenswerth, wie die mitunter sehr beständigen, auf 1 Mol. Salz nur 1 Mol. Basis enthaltenden Salze (vergl. auch *diese Berichte* 25, 3420) in den Rahmen der Werner'schen Theorie sich einfügen lassen. Foerster.

Ueber eine Function, welche der Periodicität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht, von F. Flawitzky (*Z. anorg. Chem.* 11, 264—267). Verf. weist darauf hin, dass er schon im Jahre 1887, ähnlich wie es Thomsen vor Kurzem gethan (*diese Berichte* 28, Ref. 830), die Periodicität in den Eigenschaften der chemischen Elemente mit derjenigen einer trigonometrischen Function verglichen hat. Foerster.

Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkt der Lösungsmittel, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 11, 272—277). Aehnlich wie die Löslichkeit der Körper in Wasser oder anderen Lösungsmitteln bei deren Erstarrungspunkten nicht gleich Null wird, ergab sich auch, dass eine Anzahl Stoffe in Schwefelkohlenstoff auch nahe an dessen Gefrierpunkte noch eine nicht unbedeutliche, manche eine recht erhebliche Löslichkeit besaßen. Bei manchen dieser Stoffe, z. B. beim Brom, nahm die Löslichkeit proportional mit der Temperatur ab, bei anderen z. B. Schwefel oder Zinnjodid war die Aenderung mit der Löslichkeit auch noch weit über dem Gefrierpunkte des Schwefelkohlenstoffes sehr gering bzw. garnicht

mehr vorhanden; in anderen Fällen verliefen die Löslichkeitskurven asymptotisch zur Abscissenachse, wenn auf dieser die Temperaturen aufgetragen wurden; niemals ergab sich, dass die Löslichkeitskurve die Abscissenachse schneidet. Auf die an diese Beobachtungen geknüpften Speculationen des Verf. sei verwiesen.

Foerster.

Ueber das Nitroprussidnatrium [III. Abhdlg.], von K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 11, 278—287). In Verfolg der in *diesen Berichten* 29, Ref. 125 und 126 mitgetheilten Untersuchungen über das Nitroprussidnatrium hat Verf. jetzt das bereits bekannte, aber ungenügend studirte sogen. quaternäre Nitroprussidnatrium dargestellt, welches aus dem gewöhnlichen unter dem Einflusse starker Alkalien entsteht. Löst man 10 g Nitroprussidnatrium in 100 ccm Wasser und fügt 30 ccm 15proc. Natronlauge hinzu, so wird die Lösung leuchtend rothgelb, und Alkohol bewirkt jetzt eine ölige Ausscheidung, welche, von der Lösung getrennt, im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure zu monosymmetrischen Tafeln des quaternären Nitroprussidnatriums $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{O}_2\text{Na}_4\text{H} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Seine wässrige Lösung wird durch Schwefelalkalien dunkelroth gefärbt und in der Wärme leicht zersetzt, so dass bei der Darstellung des Salzes stets unterhalb 15° zu arbeiten ist. Silbernitrat erzeugt einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{O}_2\text{Ag}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen können ihrer nicht unbedeutenden Beständigkeit wegen nicht, wie es für das entsprechende Kalisalz früher angenommen wurde, molekulare Verbindungen der Alkalioxyde mit Nitroprussidsalzen sein. Immerhin sind zwei Atome Natrium in dem neuen Salze lockerer gebunden als die beiden anderen; sie lassen sich unter Rückbildung von Nitroprussidnatrium durch Kohlensäure wieder abspalten. Verf. hält die Annahme für die wahrscheinlichste, dass im Nitroprussidnatrium eine

Oximidoverbindung vorliegt: $\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cy}_5\text{Na}_2 \\ \text{NOH} \end{matrix}$. Diese vermag durch über-

schüssiges Alkali dann in $\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cy}_5\text{Na}_2 \\ \text{NONa} \end{matrix}$ überzugehen, welches dann als-

bald noch 1 Mol. NaOH zu $\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cy}_5\text{Na}_3 \\ \text{NO} \end{matrix}$ bindet. Für die Auffassung

des Nitroprussidnatriums als Oximidoverbindung spricht die Thatsache, dass Nitroprussidwasserstoff Aether der Formel $\text{FeCy}_5\text{H}_2(\text{NOR})$ zu bilden vermag, wenn man fein gepulvertes Nitroprussidnatrium mit einem Alkohol übergiesst und Salzsäuregas hineinleitet. So wurden erhalten: $\text{FeCy}_5\text{H}_2 \cdot \text{NOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCy}_5\text{H}_2 \cdot \text{NOC}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCy}_5\text{H}_2 \cdot \text{NOC}_3\text{H}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ — alles rothe, wenig beständige Kryställchen. Die Entstehung von salzsauren Imidoäthern, wie solche Freund (*diese Berichte* 21, 936) aus Ferro- und Ferricyanwasserstoff

durch Einwirkung von Alkoholen und Salzsäuregas erhielt, konnte im vorliegenden Falle nicht beobachtet werden.

Foerster.

Neue Darstellungsmethoden des Phenylesters der Eisentetranitrososulfosäure, von K. A. Hofmann und O. F. Wiede (*Z. anorg. Chem.* 11, 288—302). Der früher (*diese Berichte* 28, Ref. 831) in nur geringer Ausbeute erhaltene Phenylester der Eisentetranitrososulfosäure lässt sich nach folgenden Verfahren leicht in reichlicherer Menge darstellen: Wirkt man unter Eiskühlung mit 7 Mol. Phenylhydrazin auf die wässrige oder alkoholische Lösung von 1 Mol. eisenheptanitrososulfosauren Kaliums ein, so entweicht Stickstoff, und es krystallisiren braune Blättchen des gesuchten Phenylesters in reichlicher Menge aus, die man nur noch aus Benzol umzu-krystallisiren braucht. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man gleiche Moleküle Diazobenzolnitrat und heptanitrosulfo-saures Kali bei Gegenwart von absolutem Alkohol und unter Eiskühlung auf einander wirken lässt; nach wenigen Minuten fällt ein Gemenge von Eisenoxyd und Nitrosoeisenphenylmercaptid. Die Art, wie dieses sich im vorliegenden Falle gebildet hat, ist analog derjenigen, nach der auch sonst (vergl. Leuckart, *diese Berichte* 23, Ref. 327) an Schwefel gebundenes Kalium bei Einwirkung von Diazosalzen unter Stickstoffentwicklung durch die Phenylgruppe ersetzt wird. Vielleicht bildet sich auch bei dem zuvor beschriebenen Vorgange aus dem Phenylhydrazin zunächst eine Diazoverbindung. Die Molekularformel des in Rede stehenden Phenylesters erwies sich in benzolischer Lösung auch hier wieder zu $[C_5H_5SFe(NO)_2]_2$.

Foerster.

Einwirkung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff auf Phosphoroxychlorid, von A. Besson (*Compt. rend.* 122, 814—817). Leitet man Bromwasserstoff und Dämpfe von Phosphoroxychlorid durch ein mit Bimsstein gefülltes, auf 400—500° erhitztes Rohr, so bilden sich die Verbindungen $POCl_2Br$, $POClBr_2$, $POBr_3$ und PBr_5 . Die von Menschutkin schon dargestellte Verbindung $POCl_2Br$ siedet bei 135—138° und schmilzt, einmal erstarrt, bei +13°. $POClBr_2$ schmilzt bei 30° und siedet unter Zersetzung bei etwa 165°. Spec. Gew. bei 50° 2.45. Jodwasserstoff reagirt sehr energisch mit Phosphoroxychlorid. Um reichliche Abscheidung von Jod zu vermeiden, muss man die Reaction durch gute Abkühlung mässigen. Es bilden sich Phosphortrijodid und Metaphosphorsäure.

Täuber.

Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphaten, von Ferrand (*Compt. rend.* 122, 886—889). Verf. hat nach der Friedel'schen Methode eine zweite Reihe von Sulfophosphaten, die Thiopyrophosphate von der allgemeinen Formel $Me_4P_2S_7$ dargestellt und beschreibt eine Anzahl derselben.

Täuber.

Ueber die Berechnung des calorischen Effectes der Steinkohlen nach der Regel von Dulong, von G. Arth (*Bull. Soc.*

Chim. (3) 13, 820—823). Sieben sorgfältig ausgewählte und vorbereitete Kohlenproben verschiedener Herkunft wurden mit dem Calorimeter von Mahler untersucht und auf ihre elementare Zusammensetzung genau untersucht. Der aus dem analytischen Ergebnisse nach Dulong berechnete Heizwerth der Kohlen stimmt sehr nahe mit den calorimetrisch ermittelten überein (die Differenzen übersteigen nicht 1.85 pCt.) und sprechen sonach zu Gunsten der von Bunte gegen Scheurer-Kestner vertretenen Ansicht.

Schertel.

Allgemeine Betrachtungen über die Schmelzpunkte der Säuren der Fettreihe, von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 865—870). Trägt man die Schmelzpunkte der normalen fetten Säuren mit geraden Kohlenstoffzahlen und derjenigen mit ungeraden Kohlenstoffzahlen in Coordinatensysteme ein, so findet man, dass dieselben auf zwei Curven von gleichem Charakter liegen. Beide Curven durchschreiten ein Minimum, erheben sich dann und scheinen, indem die Differenzen der Schmelztemperaturen sich verringern, einem Maximum zuzustreben, welches jedoch durch keines der bisher bekannten Glieder der beiden Reihen erreicht ist. Die Vergleichung der Schmelzpunkte der normalen Säuren mit denjenigen ihrer isomeren hat keine Regelmässigkeiten ergeben.

Schertel

Organische Chemie.

Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen, von F. Kehrman (*Lieb. Ann.* 290, 247—306) Unter Hinweis auf seine ausgedehnten Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 28, 1709, 27, 3342, 3348 und frühere Jahrgänge), resumirt Verf. seine Ansichten über Induline und Safranine wie folgt: Man hat es in der That nur mit einer grossen Körperklasse zu thun, nämlich mit den Azoniumbasen und ihren Amino- oder Oxysubstitutionsproducten. Die nicht substituirten Azoniumbasen existiren nur in der Hydratform, ebenso alle diejenigen substituirten, welche, vermöge der Stellung der Substituenten, zur parachinoïden Anhydridbildung (Indulin- oder Indonbildung) unfähig sind, während endlich diejenigen substituirten Azoniumbasen, welche Amino- und Oxygruppen in der geeigneten Stellung enthalten, zwar bisweilen in der Hydratform existenzfähig, aber immer sehr zur Wasserabspaltung geneigt sind. Letzteres ist z. B. der Fall beim Rosindulin, Azosafranin und Phenosafranin. Die so entstandenen Induline und Indone geben aber keineswegs, wie dieses Fischer und Hepp (*Lieb. Ann.* 286, 187) auf Grund irr-