

Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 23. November 1896).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Oenanthylsäure, von E. Altschul (*Monatsh. Chem.* 17, 567—577). Verf. berechnet aus seinen Beobachtungen folgende Werthe für die Löslichkeit 1) des *n*-capronsauren Silbers: $L = 0.07802 + 0.0003335(t - 0.5) + 0.000040136(t - 0.5)^2$; 2) des *n*-capronsauren Kalks: L (für 0—47°) = $2.713 - 0.01625t + 0.0001257t^2$; (für 47—70.5°) = $2.226 + 0.02335(t - 47°) - 0.0001517(t - 47°)^2$; 3) des önanthylsauren Silbers: $L = 0.04492 + 0.0006416(t - 2°) - 0.00000957(t - 2°)^2 + 0.0000002905(t - 2°)^3$; 4) des önanthylsauren Calciums: L (für 0.5—47.5°) = $0.9015 - 0.00199007(t - 0.5°) + 0.000001702(t - 47.5°)^2$; (für 47.5—77.5°) = $0.7923 + 0.0020102(t - 47.5°) + 0.00002056(t - 47.5°)^2$. — Die Werthe 1) und 2) kommen den von Keppich (*diese Berichte* 21, Ref. 781) beobachteten im Allgemeinen ziemlich nahe, während die Werthe 3) und 4) von denjenigen Landau's (*ebend.* 27, Ref. 107¹⁾) wesentlich abweichen. — Beide Kalksalze zeigen um 47° die geringste Löslichkeit. — Eine beigegebene Tafel enthält die Löslichkeitskurven der genannten Salze. Gabriel.

Darstellung der activen Milchsäuren und die Drehung ihrer Metallsalze in Lösung, von T. Purdie und J. Wallace Walker (*Journ. Chem. Soc.* 67, 616—640). Verff. haben ihre früher beschriebenen Methoden modificirt, um dieselben für die Bereitung grösserer Quantitäten activer Milchsäure brauchbar zu machen. Von den Salzen gelangten diejenigen des Lithium, Natrium, Kalium, Silber, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Zink, Cadmium und Zinkammonium, und zwar immer nur entweder die *d*- oder die *l*-Modification, zur Untersuchung. Die Darstellung dieser Salze geschah, ausgehend von den Zinklactaten, indem

¹⁾ Ebenda Z. 17 von oben lies Calciumsalz statt Baryumsalz.

aus diesen mit Schwefelsäure die freien Säuren abgeschieden, letztere mit Aether aufgenommen und der Aetherrückstand mit den betreffenden Metallcarbonaten neutralisirt wurde. Die Untersuchung erstreckte sich auf Lösungen verschiedener Concentrationen und umfasste sowohl Beobachtungen in Bezug auf die Drehung wie auf die Gefrierpunkts-erniedrigung.

Freund.

Ein Vergleich einiger Eigenschaften der Essigsäure und ihrer Chlor- und Brom-Derivate, von S. U. Pickering (*Journ. Chem. Soc.* 67, 664—684). Verf. hat die Wärmecapazität, Schmelzwärme und Lösungswärme, sowie die Gefrierpunkte der Verbindungen bestimmt und seine Resultate tabellarisch zusammengestellt. In Bezug auf die Einzelheiten der Untersuchung muss auf das Original verwiesen werden.

Freund.

Helium, ein Bestandtheil gewisser Mineralien, von W. Ramsay, Norman Collie und Morris Travers (*Journ. Chem. Soc.* 67, 684—701). Verff. haben eine grössere Anzahl seltener Mineralien auf einen Gehalt an Helium geprüft. Yttrotantalit, Samarskit, Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Pitschblende, Polycras enthalten nur geringe Mengen des Gases, während Cleveit und Bröggerit bei weitem die besten Ausbeuten liefern. Auch Monacit, ein uranfrees Mineral, gab ein nicht unbeträchtliches Quantum Helium, so dass man sich jener Verbindung, welche in grossen Mengen zu haben ist, sehr wohl zur Darstellung des Gases bedienen könnte. Xenotim lieferte nur eine Spur, Orangeit eine ziemliche Menge, während aus Thorit nichts gewonnen werden konnte. — Zur Bestimmung des spec. Gew. wurde eine grössere Menge des Gases aus Bröggerit durch Erhitzen hergestellt, durch Alkali von Kohlensäure, durch Palladium von Wasserstoff befreit, dann über glühendes Kupferoxyd, zuletzt über glühendes Magnesium und nochmals über Kupferoxyd geleitet. Das spec. Gew. (Wasserstoff = 1) betrug 2.152. Hierauf wurde der Rest des im Bröggerit nach dem Erhitzen noch verbliebenen Helium durch Schmelzen des Minerals mit Kaliumbisulfat ausgetrieben. Nach der Reinigung zeigte das so gewonnene Gas das spec. Gew. 2.187, während ein aus Cleveit dargestelltes Helium die Dichte 2.205 besass. Das Verhältniss der specifischen Wärmen wurde zu 1.632 und 1.652 gefunden. Hieraus geht hervor, dass das Helium ein einatomiges Gas oder ein Gemisch einatomiger Gase ist. — Es ist bisher nicht gelungen, Verbindungen des Heliums herzustellen; ebenso wie Argon wird es durch elektrische Entladung bei Gegenwart von Sauerstoff nicht verändert. Versuche, das Gas durch Leiten über erhitzten Cleveit oder über heisses metallisches Uran zur Absorption zu bringen, waren ohne Erfolg. Der Lösungscoefficient für Wasser ist 0.0073 bei 18.2°; in absolutem Alkohol und in Benzol ist es unlöslich. Inbetreff des Spectrums ist zu bemerken, dass wenigstens zwei der

Linien mit solchen des Argonspectrums zusammenfallen; weitere Einzelheiten werden von Crookes publicirt werden. Zum Schluss weisen Verff. auf die vielfachen Analogien hin, welche Argon und Helium zeigen.

Freund.

Untersuchung wässriger Aceton-Lösungen, von A. Saposhnikow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 (1), 223—278). Vollkommen entwässertes, chemisch reines Aceton siedet unter 760 mm bei 56.52° und hat das spec. Gew. 0.81378 bei 0°, 0.79705 bei 15° und 0.77986 bei 30°. Die specifischen Gewichte der Lösungen desselben in Wasser wurden von 100 bis zu 0 pCt. in Abständen von 2.5 pCt. Aceton bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde dann nach der Methode der kleinsten Quadrate, unter Zugrundelegung der Hypothese über die Lösungen von Mendelejew, die Abhängigkeit der specifischen Gewichte und anderer Werthe von der Zusammensetzung der Lösungen abgeleitet. Als Resultat dieser Berechnungen ergab sich die Existenz von 6 besonderen Punkten, denen entsprechend die folgenden 6 in den Lösungen möglichen Hydrate des Acetons anzunehmen sind: $6\text{ C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{ C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 14\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 48\text{H}_2\text{O}$. Für die drei Lösungen mit 76.3, 51.19 und 18.71 pCt. Aceton wurden die specifischen Gewichte von 15° bis zu 60° bestimmt. Dieselben ergaben, dass in diesen Grenzen die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes von der Temperatur für jede Lösung sich durch eine ununterbrochene Curve zweiten Grades ausdrücken lässt. Das Maximum der Concentration für Aceton-Lösungen entspricht dem Hydrate $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ mit 51.78 pCt. Aceton. Die Versuche des Gefrierens von Aceton-Lösungen führten zur Beobachtung eines bedeutenden Einflusses der Zustandsbedingungen der letzteren. Aus Lösungen, die sich in vollkommener Ruhe befanden, fro das Wasser leicht in Form einer dichten Eismasse aus. Bei starkem Schütteln schieden Lösungen mit 55 pCt. Aceton beim Abkühlen mittels Kohlensäure schneeige Massen aus, nachdem sie zunächst einen fein krystallinischen Zustand angenommen hatten. In 10 Fällen enthielt die ausgefrorene Schneemasse 36—39 pCt. Aceton, was einem Hydrate mit 4 oder 5 H_2O entsprechen würde, d. h. einem solchen, auf welches die specifischen Gewichte nicht hingewiesen hatten. Beim Gefrierenlassen von Lösungen mit etwa 25 pCt. Aceton wurde in 2 Fällen eine schneeige Masse mit 19.78 Aceton erhalten. Wurde dieselbe geschmolzen und wieder zum Gefrieren gebracht, so erstarrte sie vollständig. Verf. nimmt an, dass hier das Hydrat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 14\text{H}_2\text{O}$ mit 18.17 pCt. Aceton als bestimmte chemische Verbindung vorliegt. Bei ruhigem Stehen enthält die vollständig, d. h. in ihrer ganzen Masse gefrierende Lösung etwa 51 bis 52 pCt. Aceton. Das Lichtbrechungsvermögen von chemisch reinem Aceton wurde zu 15.415 gefunden, während es sich nach der Formel

der Gebr. Lorentz zu 16.089 berechnet. Die Differenz 0.674 entspricht der Zunahme, die durch die Gegenwart der Acetongruppe C:O bedingt wird. Das spezifische Lichtbrechungsvermögen der Aceton-Lösungen steht in geradliniger Abhängigkeit von der procentischen Zusammensetzung derselben. Berechnet man die gefundenen Acetonhydrate auf die gleiche Menge von Aceton und zwar auf 3 Moleküle dieses, so erhält man für dieselben die allgemeine Formel: $6 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{T} (\text{H}_2\text{O})$. Für die 6 Hydrate beträgt der Werth von T: 1, 2, 6, 18, 83 und 288. In Betreff der Einzelheiten muss auf das ausführliche Original verwiesen werden.

Jawein.

Ueber „Zwillingselemente“, von R. Lorentz (*Z. anorg. Chem.* 12, 329 — 339). Verf. nennt Zwillingselemente solche Elemente, deren Atomgewichte sich um weniger als 1.4 Einheiten von einander unterscheiden; derartige Paare von Zwillingselementen giebt es 14 im System der Elemente. Die ersten derselben zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sowohl die geradzabligen wie die ungeradzabligen Atomzahlen zweier auf einander folgenden Zwillingspaare sich um nahezu 4 Einheiten von einander unterscheiden und die abgerundeten Atomgewichte der übrigen Zwillinge zeigen bei ähnlichem Vergleich sämmtlich Differenzen unter einander, welche angenähert gleich 4 oder einem Multiplum von 4 sind. Zwischen diesen Zwillingspaaren liegen Einzelemente, von denen ein sehr grosser Theil ebenfalls um angenähert 4 oder $n \times 4$ Einheiten von dem einen oder anderen der Zwillingselemente verschieden sind. Dieser »Zwillingsregel« gehorchen 52 Elemente, während die Atomgewichte der übrigen sich an Stellen finden, denen kein Multiplum von 4 genügend nahe liegt, und an den von diesen Multiplum angezeigten Plätzen stehen dann keine Elemente. Zu den diese Ausnahmen bildenden Elementen gehören neben vielen solchen von noch nicht genau bestimmten Atomgewichten auch solche mit ganz sicher bekannten Atomzahlen, wie N, Zn, Ba, Au. Diese Ausnahmen sprechen somit ersichtlich gegen die Allgemeingültigkeit der Zwillingsregel. Diese trifft zudem auch stets nur näherungsweise, nicht genau zu, und kein Vergleich der Elemente mit den homologen Reihen der organischen Verbindungen, welche genau gleiche Molekulargewichtsdifferenzen zeigen, hat sich bisher als frei von gewisser Willkür gezeigt.

Foerster.

Ueber die Beziehungen der Farben von Atom, Ion und Molekül. II., von M. Carey Lea (*Z. anorg. Chem.* 12, 340 — 352). Die Arbeit enthält ausser einigen willkürlichen Speculationen über die Abhängigkeit der Farbe von dem meist falsch aufgefassten Ionenzustande der gelösten Substanzen einige kritische Bemerkungen über die elektrolytische Dissociationstheorie, welche eine hinreichend genaue Kenntniss derselben vermissen lassen.

Foerster.

Notiz über künstliche Dendriten, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 12, 353—357). Die bei der Hydrolyse von Quecksilberchloridlösungen mittels Marmor (*diese Berichte* 28, Ref. 730) entstehenden Oxychloride sind in der Lösung etwas löslich, natürlich um so weniger, je verdünnter die Lösung ist. Demgemäss krystallisiert auch das bei der genannten Hydrolyse entstehende schwarze Salz $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ nur aus concentrirter Lösung in gut ausgebildeten Krystallen, aus stark verdünnter jedoch in Gebilden, welche mit den von manchen Stoffen natürlich vorkommenden Dendriten viele Aehnlichkeit haben.

Foerster.

Ueber Merkuronitrit, von P. C. Rây (*Z. anorg. Chem.* 12, 365—374). Wenn man gelbe Salpetersäure vom spec. Gew. 1.410 mit 3 Theilen Wasser verdünnt und einen grossen Ueberschuss von Quecksilber der Flüssigkeit zusetzt, so findet bei einer Aussentemperatur von etwa 30° eine schwache Gasentwicklung statt, und es erscheinen gelbe, prismatische Krystalle, welche aus Merkuronitrit bestehen, und nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung bleiben dürfen, da sie sonst allmählich in basische Nitrite und schliesslich in krystallisiertes basisches Nitrat übergeben. Man giesst die Lösung und das Quecksilber von den Krystallen ab und trocknet diese auf Thonplatten; sie haben die Formel $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ und werden durch Wasser im Sinne der Gleichung $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ zerlegt, wobei jedoch ein Theil des Salzes unverändert in Lösung geht. Die Bildung des Merkuronitrits ist derjenigen des Silbernitrits bei der Einwirkung von Silber auf nitritbaltige Salpetersäure völlig analog, und es scheinen in beiden Fällen die Nitrite die nothwendigen Zwischenglieder beim Uebergange der beiden Schwermetalle in Nitrate zu sein, und ihr Entstehen ist nur bei Gegenwart von salpetriger Säure möglich, welche ja auch die Lösung des Kupfers in Salpetersäure hervorruft.

Foerster.

Vergleichende Studien über die dilute Färbung der Mineralien, von E. Weinschenk (*Z. anorg. Chem.* 12, 375—392). Verf. gelangt zu dem Schluss, dass die dilute Färbung der Mineralien in den allermeisten, vielleicht in allen Fällen ihre Ursache in äusserst geringen Beimengungen hat, in welchen Titan, Zirkon, Zinn, die Cermetalle und vielleicht auch das Vanadium und die sich an diese anschliessenden Elemente eine Rolle spielen.

Foerster.

Einige Bemerkungen über die Löslichkeit fester Körper in Gasen, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 12, 413—416). Den Vorgang der Sublimation fasst Verf. so auf, dass dabei der feste Körper sich in dem umgebenden Gase löst.

Foerster.

Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quecksilberhaloidsalze: ein Beitrag zur Löslichkeit fester Körper in Gasen, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 12, 417—426).

Verf. hat ähnlich wie früher die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids (*diese Berichte* 27, Ref. 721) nunmehr diejenige des Quecksilberbromids und -Jodids sowie des Calomels bei steigenden Temperaturen verfolgt, indem er die genannten Salze in fein gepulvertem Zustande durch Feststampfen auf dem Boden einer Krystallisirschale vollkommen eben ausbreitete, sie dann bestimmte Zeiten hindurch den Versuchstemperaturen aussetzte und die dabei verdampfte Salzmenge durch Wägung ermittelte. Dabei zeigten die Kurven, welche für Chlorid, Bromid und Jodid des Quecksilbers die Abhängigkeit ihrer Verdampfungsgeschwindigkeit von der Temperatur darstellen, einen völlig parallelen Verlauf; eine unmittelbare Beziehung zwischen Molekulargewicht und Verdampfungsgeschwindigkeit liess sich aber nicht auffinden. Die für das Quecksilberchlorür aufgefundene Kurve zeigte aber einen etwas anderen Verlauf als die vorerwähnten Kurven. Während des Erhitzens nahmen die Salzpulver an Dichte zu, so dass sie oberflächlich zu Krusten zusammensinterten; damit war eine Verminderung in der Flüchtigkeit der Salze verbunden. Foerster.

Untersuchungen über die Sublimationsspannungen des Jods, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 12, 427—430). Die nach des Verf. Verfahren (vergl. das vorangehende Referat) ausgeführten Bestimmungen der Flüchtigkeit des Jods bestätigten und ergänzten im Wesentlichen die früher hierüber ausgeführten Messungen von Ramsay und Young sowie von v. Richter. Sie zeigten ferner, dass Druckverminderung die Verdampfungsgeschwindigkeit von Jod erhöht, Anwesenheit von Aetherdampf in der umgebenden Atmosphäre sie vermindert. Foerster.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 436—441). Wird ein neutrales Alkalisalz, Chlorid, Sulfat oder Nitrat, in einer Zelle elektrolysiert, in welcher die Anode aus irgend einem löslichen Metall und die Kathode aus Platin besteht, treffen in der Lösung die von der Kathode kommenden Hydroxytionen die von der Anode heranwandernden Metallionen; dadurch scheiden sich zumal beim Durchrühren der Lösung in ihr Metallhydroxyde ab, und zwar, da die Lösung neutral ist, in gut auswaschbarer Form. Des Näheren ergab sich, dass bei Anwendung von Chlorkalium als Elektrolyten und Kupfer als Anode in der Lösung Kupferhydroxydul, bei Anwendung von Kupfernitrat aber Kupferhydroxyd entstand, wodurch die bekannte Thatsache, dass Kupfer in Salzsäure oder Chlorkaliumlösung nur einwertige Ionen entsendet, bestätigt wird. Auch Silberoxyd lässt sich zwischen Silber- und Platinelektrode und mit Kaliumnitratlösung sehr bequem darstellen; Quecksilberoxyd liess sich aber bisher auf diesem Wege nicht gewinnen. Mit Zinn als Anode entsteht in der Lösung von Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat stets Ortho-

zinnssäure, für welche hierdurch das beste Darstellungsverfahren gegeben sein dürfte. Eisen giebt in Alkalichlorid und -sulfat Hydroxydul, in Alkalinitrat Hydroxyd; reines Nickelhydroxyd entsteht sehr leicht bei Anwendung von Kaliumchlorid als Elektrolyten.

Foerster.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallsulfiden auf elektrochemischem Wege, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 442—443). Wenn man eine (von E. Merck in Darmstadt käufliche) Stange aus Schwefelkupfer, mit Seide umwickelt, als Kathode und ein beliebiges Schwermetall als Anode in die neutrale Lösung eines Alkalisalzes taucht, so fällt während des Durchganges des elektrischen Stromes durch die Lösung in ihr das Sulfid des als Anode dienenden Metalles in völliger Reinheit aus.

Foerster.

Ueber einige Metallverbindungen der Triphosphorsäure, von M. Stauge (*Z. anorg. Chem.* 12, 444—463.) Verf. hat das von Schwarz (*diese Berichte* 28, Ref. 829) beschriebene Natriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{20} + 8\text{H}_2\text{O}$, leicht erhalten können und erbringt neue Beweise dafür, dass die Triphosphorsäure ein wenn auch nicht sehr beständiges, besonderes Hydrat der Phosphorsäure ist und sich in mannigfacher Hinsicht von einem Gemenge gelöster Meta- und Pyrophosphorsäure unterscheidet. Das schon von Schwarz dargestellte Salz $\text{CoNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}, 12\text{H}_2\text{O}$ erhielt Verf. in feinen Prismen; weiter wurden die sehr schwer löslichen, krystallinen Salze: $\text{FeNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, weisse Nadelchen, $\text{MgNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$, lange, dünne blaugrüne Prismen neu dargestellt. Statt des zuletzt erwähnten Kupfersalzes scheidet sich ein krystallines Pulver von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuNa}_2\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ ab, wenn man mit Kupfersulfat im Ueberschusse fällt. Ein triphosphorsaures Bleisalz konnte Verf. ebenso wenig erhalten wie Schwarz; während dieser aber das bei der Umsetzung von triphosphorsaurem Natrium mit Bleilösung ausfallende Salz als ein Tetraphosphat anspricht, führen die Analysen des Verf. zu der Formel $\text{Pb}_5\text{P}_6\text{O}_{20}, \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$; auch auf Zusatz von Silberlösungen giebt Natriumtriphosphat bei theilweiser Ausfällung zunächst das Pyrophosphat, $\text{Ag}_3\text{NaP}_2\text{O}_7$, und später fällt Silbermetaphosphat aus; das erstere Salz entsteht auch statt des gewöhnlichen Silberphosphates, wenn Natriumpyrophosphat vorsichtig mit verdünnter Silberlösung vermischt wird, und bildet ein feines Krystallmehl.

Foerster.