

Referate

(zu No. 18; ausgegeben am 11. Januar 1897).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Existenz und die sauren Eigenschaften des Nickeldioxyds, von E. Dufau (*Compt. rend.* 123, 495—497). Aehnlich wie, nach den Untersuchungen Rousseau's, das Cobalt ein Bioxyd zu bilden vermag, liefert auch das Nickel eine dem Mangansuperoxyd analoge Sauerstoffverbindung. Erhitzt man im elektrischen Ofen mit einem Strom von 60 V. und 300 A. ein inniges Gemisch von Nickelsesquioxyd (85 g), wasserfreiem Baryt (155 g) und Baryumcarbonat (200 g) sechs Minuten lang, so erhält man eine Verbindung 2NiO_2 , BaO. Dieselbe bildet, durch vorsichtige Behandlung mit kaltem Wasser aus dem Rohproduct isolirt, kleine, dunkle, glänzende Krystalle vom sp. Gew. 4.8 bei 20°. Durch Wasser wird die Verbindung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zersetzt. Die Existenz der beschriebenen Verbindung beweist die sauren Eigenschaften des Nickeldioxyds, die allerdings noch weniger ausgeprägt sind als diejenigen des Cobalt- und des Mangandioxyds. Täuber.

Ueber die gleichmässige Vertheilung des Argons in der Atmosphäre, von Th. Schloesing jun. (*Compt. rend.* 123, 696 bis 697). Die Untersuchung von Luftproben, die an den verschiedensten Orten entnommen worden waren, hat ergeben, dass das Verhältniss von Stickstoff und Argon in der Luft überall constant ist. Der Argongehalt der Luft beträgt 1.192 pCt. der Summe von Stickstoff plus Argon. Täuber.

Ueber Rhodanchrom, von A. Speransky (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 (1), 329—335). Rhodanchrom stellt eine grüne amorphe Substanz dar, die sehr hygroskopisch ist, wenn sie nicht über 80° erwärmt worden war, jedoch nach dem Trocknen bei 105 bis 110° die Eigenschaft erlangt, sich nur sehr langsam im Wasser zu lösen. Die Lösung hat eine weissrothe Farbe, die beim Stehen all-

mählich in die grüne der Chromoxydsalze übergeht. Leicht löst sich das Rhodanchrom in Weingeist, Aether und Aethylsiggester. Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung von Rhodanbaryum mit überschüssigem Chromoxyd erwärmt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Aus frisch bereiteter wässriger Lösung wird das Rhodanchrom weder durch Silbernitrat, noch auch durch Ammoniak oder Schwefelammon gefällt, denn in solcher Lösung ist es elektrolytisch nicht dissociirt, wie dies auch durch die molekulare Leitfähigkeit bestätigt wird. Diese betrug 5 bis 20 (gegen 350—400 der violetten Lösung von Chromchlorid). Die Bestimmung der Depression des Gefrierpunktes führte zur Formel $\text{Cr}(\text{CNS})_3$. Mit anderen Salzen verbindet sich das Rhodanchrom zu krystallinischen, in Wasser löslichen Doppelsalzen, die als complexe Salze der Säure $\text{H}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$ zu betrachten sind, wie dies aus der beobachteten Gefrierpunkts-Erniedrigung einer frischen Lösung des Salzes $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$ folgt. Die molekulare Leitfähigkeit betrug 308.6, nahm aber, ebenso wie die Depression des Gefrierpunktes, nachdem die Lösung gestanden hatte, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, allmählich zu. Wie das Rhodanchrom erleidet auch dieses Salz in Lösung wohl eine hydrolytische Dissociation, denn nach längerem Stehen nehmen die Lösungen die charakteristische grüne Färbung an und lassen sich durch Eisenchlorid, Ammoniak und Schwefelammon fällen.

Jawein.

Ueber den Gehalt an Thallium in einem Schwefelkiese der Galmeigruben in Russisch-Polen, von J. Antipow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 (1), 384—387). Der untersuchte Eisenkies war ein Markasit von der Zusammensetzung: Eisen = 47.831, Schwefel = 44.772, Arsen = 0.783, Thallium = 0.311 und SiO_2 = 2.840 pCt. Eine andere Probe enthielt 0.532 pCt. Thallium. Dasselbe war als TlJ bestimmt worden. Von den elektrolytischen Methoden erwies sich die Fällung aus Ammoniumoxalat-Lösung als relativ genau. Um das hierbei auf der Elektrode niedergeschlagene Thallium aufzubewahren, wurde es in Benzol getaucht. Merkwürdiger Weise überzog sich hierbei die Elektrode mit einem weissen Anfluge, der sich abrollte und vollständig verschwand, während das Benzol milchig (trübe) wurde. Beim Verdunsten des Benzols blieben ölige Tropfen zurück.

Jawein.

Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter wässriger Lösungen, von A. Ponsot (*Compt. rend.* 123, 189—192). Verf. verfährt, um den Unterschied zwischen dem wahren und dem beobachteten Gefrierpunkte wässriger Lösungen möglichst klein zu machen, in der Weise, dass er ein Kühlmittel von unveränderlicher Temperatur anwendet und so bei einer regelmässigen Art des Rührens zwischen dem ausfrierenden Eise und der Lösung sehr angenähert einen Gleichgewichtszustand erreicht (vergl. Nernst und Abegg, *diese*

Berichte 28, Ref. 412). Es ist auf diese Weise möglich, die Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösung fast = 0 zu machen. Die kürzlich von Raoult nach dieser Richtung mitgetheilten Erwägungen (*diese Berichte* 29, Ref. 941), zumal deren Ergebniss, dass der Unterschied zwischen beobachtetem und wahren Gefrierpunkte der Gefriertemperatur, also der Concentration der Lösungen, proportional sei, hält Verf. für nicht genau. Jener Unterschied ist nach seiner Ansicht stets ein störender Fehler bei genauen kryoskopischen Bestimmungen und wird am besten, wie Verf. glaubt, auf ein Mindestmaass eingeschränkt. Vergl. das folgende Referat.

Foerster.

Genauere Kryoskopie; Anwendung auf die Lösungen des Kochsalzes, von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 123, 475—478 und 631—632). Verf. hat nach der von ihm angegebenen Arbeitsweise die Gefrierpunkte von Kochsalzlösungen bestimmt, und die an diesen beobachteten Werthe zur Ermittlung der wahren Gefriertemperatur nothwendigen Correctionen nach seinem Verfahren (*diese Berichte* 29, Ref. 941) angebracht. Es zeigte sich, dass innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler die wahren molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Kochsalzlösungen den beobachteten proportional sind, wie es Verf. früher auf theoretischem Wege gefunden hatte. Ferner laufen sie für unendlich verdünnte Lösungen auf den Werth 37.82 hin, welcher der bei Annahme vollständiger Dissociation des Kochsalzes aus der Molekulardepression des Wassers berechnete ist. Diese mit grösster Sorgfalt gewonnenen Versuchsergebnisse zeigen, dass die von Ponsot (vergl. das vorangehende Referat) an dem Verfahren des Verf. geübte Kritik wenig Berechtigung hat. Eine von diesem angestrebte Beseitigung der Ausstrahlung der gefrierenden Lösung an das Kühlmittel hält Verf. bei genügendem Durchrühren der Flüssigkeit für unausführbar, da hierbei immer Wärme erzeugt und diese wieder abgegeben werden muss.

Foerster.

Ueber die Einheitlichkeit von Argon und Helium, von W. Ramsay und J. N. Collie (*Compt. rend.* 123, 214—217 und 542). Nach den Untersuchungen von Runge und Paschen über das Helium erschien es möglich, dass in diesem ein Gemenge zweier Gase vorlag. Verff. haben zur Entscheidung dieser Frage Helium wie Argon in systematischer Weise dadurch fractionirt, dass sie diese Gase durch Pfeifenthon hindurch diffundiren liessen, um so die beweglicheren Molekeln von den weniger beweglichen zu trennen. Dabei zeigte sich das Argon als so gut wie einheitlich. Das Helium hingegen liess sich in ein Gas vom specifischen Gewicht 1.874 und dem Brechungsvermögen 0.1350 und in solches vom specifischen Gewicht 2.133 und dem Brechungsvermögen 0.1524 zerlegen. Beide Fractionen aber gaben ganz genau das gleiche Spectrum. Da es auffällig ist, dass die Dichten der fraglichen Gase einander so nahe liegen,

so halten es Verff. angesichts der Uebereinstimmung der Spectren für wohl möglich, dass bei den vorliegenden Diffusionsversuchen die leichteren Molekeln eines chemisch ganz einheitlichen Gases von den gewichtigeren getrennt worden seien, und berühren hiermit eine Frage von offenbar hoher grundsätzlicher Bedeutung für unsere Auffassungen über den Gaszustand.

Foerster.

Ueber die Elektrolyse der Fettsäuren, von J. Hamonet (*Compt. rend.* 123, 252—254). Die Elektrolyse wässriger Lösungen der Kaliumsalze von Fettsäuren verläuft nicht so einfach, als man gewöhnlich annimmt; die Anionen geben bei ihrer Entladung an der Anode keineswegs immer wie das Acetyl als Hauptproduct den gesättigten Kohlenwasserstoff und Kohlensäure. In anderen Fällen ist der erstere Nebenproduct oder entsteht garnicht, und es bildet sich hauptsächlich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff neben freier Säure nach der Gleichung: $2 C_n H_{2n+1} CO_2' = C_n H_{2n+1} CO_2 H + C_n H_2 + CO_2$. Hierzu gesellt sich stets ein Alkohol, welcher ein Kohlenstoffatom weniger enthält als die Säure, deren Kaliumsalz elektrolysiert wird. Es dürfte zunächst ein Ester entstehen: $2 C_n H_{2n+1} CO_2' = C_n H_{2n+1} CO_2 C_n H_{2n+1} + CO_2$, und aus diesem durch Verseifung oder aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Wasseraufnahme wieder Alkohol sich bilden. Bedingungen, unter denen nur der eine oder der andere dieser Vorgänge sich abspielt, zu finden gelang nicht. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbutyrat vom specifischen Gewicht 1.09 wurden Propylen, Isopropylalkohol und Buttersäureisopropyläther, und aus Kaliumisobutyratlösung vom specifischen Gewicht 1.10 wieder Propylen und Isopropylalkohol neben Isobuttersäureisopropyläther erhalten; ausserdem ergab die Elektrolyse noch kleine Mengen höher condensirter Verbindungen, deren Natur noch nicht festgestellt ist. Hexan oder Normalpropylalkohol konnten bei den erwähnten Elektrolysen nicht beobachtet werden

Foerster.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Lävulinsäure, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 123, 341—343). Reine Lävulinsäure vom Sdp. 239° ist auch mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtig. Lässt man sie aber bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit im Vacuum neben Kalk oder Schwefelsäure stehen, so beobachtet man eine mit der Zeit immer grösser werdende Gewichtsabnahme, während der Rückstand fest und an Kohlenstoff ärmer, an Wasserstoff aber reicher wird. Es verflüchtigt sich also ein an Wasserstoff ärmerer, an Kohlenstoff reicherer Antheil, welcher nur durch Wasserabspaltung entstanden sein kann. Verff. glauben, dass sich das Anhydrid, $C_5 H_6 O_2$, neben viel Lävulinsäure verflüchtigt; das abgespaltene Wasser kann nicht in freiem Zustande vorhanden sein, da es dann von der Schwefelsäure oder dem Kalk hätte aufgenommen sein, der Rückstand aber in seiner Zusammensetzung un-

verändert bleiben müssen. Es ist als in Gestalt von Dioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_4$, gebunden anzusehen; es zeigt sich also hier ein sehr interessanter Fall der Selbstzersetzung einer organischen Verbindung:

Foerster.

Ueber die in der Kälte zwischen Phosphorsäure und Aether bei Gegenwart von Wasser sich abspielenden Vorgänge, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 123, 344—349). Wird eine mässig verdünnte, wässrige Lösung von Phosphorsäure mit Aether ausgeschüttelt, so stellt sich ein Gleichgewicht her, wenn nur sehr kleine Antheile der Phosphorsäure in den Aether übergegangen sind. Wenn man verflüssigte Phosphorsäure oder ihre sehr concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung eine einheitliche Flüssigkeit, welche mit Aether beliebig verdünnt werden kann, ohne dass sie etwas ausscheidet. Auch Wasser wird zunächst von jener ätherischen Phosphorsäure gelöst; erst wenn seine Menge eine grössere wird, beginnt sich eine geringe Menge einer ätherischen Schicht abzusondern, welche jetzt verhältnissmässig viel Phosphorsäure enthält. Steigert man die Wassermengen immer weiter, so erfolgt immer wieder Abscheidung ätherischer Schichten, die aber immer verdünntere Lösungen von Phosphorsäure vorstellen, bis schliesslich das für verdünnte wässrige Phosphorsäurelösungen und Aether beobachtete Theilungsverhältniss sich herstellt. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, dass Phosphorsäure und Aether eine eigenthümliche, nach ihrem Verhalten von einem Phosphorsäureäthyläther ganz verschiedene Verbindung bilden, welche durch reichliche Wassermengen vollständig zersetzt wird.

Foerster.

Thermische Untersuchungen über das Cyanamid, von P. Lemoult (*Compt. rend.* 123, 559—562). Die molekulare Verbrennungswärme (bei constantem Volumen) des Cyanamids wurde zu 171.78 cal., seine Lösungswärme zu — 3.59 cal. beobachtet. Diese letztere findet man auch für Lösungen in verdünnten Säuren, welche also ohne Wirkung auf Cyanamid sind, während die Lösung in verdünnten Alkalien von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet ist, entsprechend der Bildung monobasischer Salze. Da die dibasischen Salze des Cyanamids durch Wasser zerfallen, erfolgt auch auf Zusatz einer zweiten Alkalimolekel zur Lösung nur eine äusserst geringfügige Wärmeentwicklung.

Foerster.

Thermochemie des Hexamethylenamins und seiner Nitrosoabkömmlinge, von M. Delépine (*Compt. rend.* 123, 650—653). Es wurde die molekulare Verbrennungswärme (bei constantem Volumen) beobachtet

für Hexamethylenamin	1005.85 Cal.
› seine Dinitrosoverbindung	873.14 ›
› und › Tetranitrosoverbindung	747.24 ›

Die Lösungswärme des festen Hexamethylenamins in Wasser ergab sich zu + 4.80 Cal.

Foerster.

Ueber die Lösungen der Trichloressigsäure, von P. Rivals (*Compt. rend.* 123, 240—242). Es wurde die Verdünnungswärme der Trichloressigsäure in wässrigen Lösungen bestimmt. Wird ein Grammolekel von ihr in 0.4 l gelöst, so macht sich keine Wärmeänderung bemerkbar, concentrirtere Lösungen erfolgen unter Wärmeabsorption, verdünntere unter Wärmeabgabe; dem Uebergang von $\frac{1}{1}$ -normaler zu $\frac{1}{4}$ -normaler Lösung entspricht eine Wärmeentwicklung von 0.9 Cal.

Foerster.

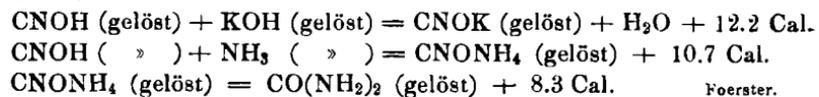
Krystallographische Eigenschaften einiger Alkylcampher der aromatischen Reihe, von J. Minguin (*Compt. rend.* 123, 248 bis 249). Es wurden Benzyl-, Anisyl-, Methylsaligenyl- und Aethylsaligenylcampher untersucht.

Foerster.

Ueber die specifische Wärme des Schwefels im zähflüssigen Zustande, von J. Dussy (*Compt. rend.* 123, 305—308). Die specifische Wärme des Schwefels steigt sehr erheblich an, wenn er aus dem eben geschmolzenen, dünnflüssigen Zustand in denjenigen der Zähflüssigkeit übergeht. Während sie zwischen 160 und 201° 0.279 beträgt, ist sie zwischen 160 und 264° 0.300 und zwischen 232.8 und 264° 0.324. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass der auf eine bestimmte Temperatur erhitzte, zähflüssige Schwefel im Calorimeter zunächst bis auf weniger als 157°, bei welcher Temperatur beim Abschrecken noch weicher Schwefel entsteht, erkaltet gelassen und nun erst mit dem Wasser des Calorimeters in unmittelbare Berührung gebracht wurde. So konnten unter Umgehung des störenden Zwischenzustandes des weichen Schwefels vergleichbare und zufriedenstellende Ergebnisse in der Messung der im Schwefel aufgenommenen Wärme gewonnen werden. Beobachtet wurde bei dieser Gelegenheit, dass Schwefel, welcher von einer unmittelbar oberhalb des Uebergangspunktes in den zähflüssigen Zustand liegenden Temperatur abgeschreckt wird, eine völlig glasartige Beschaffenheit annimmt, wie sie auch bekanntlich das Selen aufzuweisen vermag.

Foerster.

Untersuchungen über die Cyansäure, von Berthelot (*Compt. rend.* 123, 337—341). Es wurden folgende Wärmetönungen ermittelt:



Foerster.

Untersuchungen über Doppelchloride und Doppelbromide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 123, 421—423 und 497—500). Die derselben Verbindungsreihe angehörenden Doppelchloride des Quecksilberchlorids mit verschiedenen Metallchloriden zeigen ebenso wie die das gleiche Verbindungsverhältniss aufweisenden Doppelsalze des

Quecksilberbromids mit Metallbromiden stets nahezu die gleiche Bildungswärme. Daraus folgt, dass diese Verbindungen keine eigentlichen Doppelsalze sind, sondern »Abkömmlinge der wenig beständigen complexen Säuren H_2HgCl_4 , $H_2Hg_2Cl_6$, H_2HgBr_4 und $H_2Hg_2Br_6$.« Zum Theil freilich zerfallen diese Salze in wässriger Lösung in ihre Bestandtheile, wie sich durch Dialyse nachweisen liess. Die Doppelchloride des Cadmiumchlorids und Kupferbromids zeigen sehr geringe Bildungswärmen in wässriger Lösung und sind hierin auch, wie die Dialyse zeigt, sehr weitgehend in ihre Einzelbestandtheile gespalten.

Foerster.

Untersuchung über die explosiven Eigenschaften des Acetylens, von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 123, 523—530). Acetylen pflanzt als endothermische Verbindung eine in ihm an einer Stelle durch Hitze erzeugte Zersetzung nicht fort; wenn man es aber unter mässigen Druck bringt, also in unveränderliches Volumen, so lässt es sich durch einfache Entflammung mittels eines glühenden Drahtes völlig zersetzen, wobei es ganz glatt in pulvrige Kohle und Wasserstoff zerfällt. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung beträgt nur Bruchtheile einer Secunde; sie steigt mit dem von aussen ausgeübten Drucke. Im Augenblick der Reaction erfolgt eine starke Druckerhöhung, gegebenenfalls also Explosion. Natürlich verhält sich auch flüssiges Acetylen entsprechend. Wenn es durch einen glühenden Draht zum Zerfall gebracht wird, so entsteht in der geschlossenen Bombe ein solcher Druck, dass das flüssige Acetylen in seinen explosiven Eigenschaften der Schiessbaumwolle nahe zu stellen ist. Der frei werdende Kohlenstoff hinterbleibt in der Bombe als festes Stück mit glänzendem, muscheligen Bruch; er enthält keine Spur von Graphit. Durch einfachen Stoss wird flüssiges Acetylen nicht zur Explosion gebracht; doch kann eine solche, freilich aus anderem Grunde, eintreten, wenn das Gefäss zertrümmert wird, seine Theile Funken schlagen und diese in das entstandene Gemisch von vergastem Acetylen und Luft treffen. Durch Knallquecksilber hingegen wird der Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff herbeigeführt. Beim Umgehen mit Acetylen hat man es somit zu vermeiden, dass dasselbe im geschlossenen Gefäss stellenweise starke Erhitzung erfährt, wie sie z. B. eintreten kann, wenn man Acetylen aus einer Bombe, welche es in flüssigem Zustande enthält, zu schnell in ein kleines, verschlossenes Gefäss einströmen lässt. Auch Calciumcarbid kann, wenn es im geschlossenen Gefässe aufbewahrt wird, und die Feuchtigkeit nicht genügend sorgfältig ausgeschlossen war, durch die Reactionswärme bei der Einwirkung dieses Wassers stellenweise so hohe Temperaturen erfahren, dass Explosion eintreten kann.

Foerster.

Ueber einige Besonderheiten der Löslichkeitskurven, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 123, 593—595). Wiederholt hat

man beobachtet, dass die Kurven der Löslichkeit bezw. Schmelzbarkeit von Gemischen, deren Bestandtheile wie die der Legirungen zu besonderen Verbindungen zusammentreten können, oft sehr steil zu einem Maximum ansteigen und rasch wieder sinken, und dass das Maximum oft nicht dem Gemisch von der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Verbindung entspricht. Verf. führt rechnerisch aus, dass sich diese Erscheinungen unter gewissen Voraussetzungen vorhersagen lassen.

Foerster.

Ueber die Aufeinanderfolge der Atomgewichte der einfachen Körper, von Delauney (*Compt. rend.* 123, 600—603). Verf. weist ähnlich wie es Lorenz kürzlich that (*diese Berichte* 29, Ref. 902) auf Zahlenbeziehungen zwischen den abgerundeten Atomgewichten der Elemente hin. Sehr bemerkenswerth ist, dass Verf. die Atomgewichte von Iridium und von Gold für zweifelhaft hält; für das letztere schwankt er zwischen den Werthen 196.2, 196.6 und 199. Dabei liegen Seubert's hierauf bezügliche Untersuchungen schon etwa zehn Jahre zurück.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsäure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander, von F. Blau (*Monatsh. Chem.* 17, 547—566). Es wurden Kochsalzlösungen mit gewogenen Mengen Brom eine Zeit lang im geschlossenen Gefässe geschüttelt und dann das überschüssige Brom nebst dem in Freiheit gesetzten Chlor durch einen raschen Luftstrom ausgetrieben und durch Natronlauge absorbiert. In der zurückbleibenden, stets ganz neutral reagirenden Lösung und in der Vorlage wurde das Brom neben dem Chlor nach dem vom Verf. allein als zuverlässig erkannten Berglund'schen Verfahren bestimmt. Es zeigte sich, dass stets, wenn auch in geringer Menge, Chlor in Freiheit gesetzt wird, und dass das Gleichgewicht $2\text{NaCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaBr} + \text{Cl}_2$ dem Guldberg-Waage'schen Gesetze folgt, und die Reactionsconstante der Grössenanordnung nach mit der aus Berthelot's über denselben Gegenstand angestellten Versuchen berechneten übereinstimmt. Durch das Einblasen von Luft wird das in der Lösung entstandene Gleichgewicht nicht gestört; wie besondere Versuche zeigen, ist das Verhältniss des aus der Flüssigkeit austretenden Halogengemenges zu Anfang des Lufteinleitens stets dasselbe wie im weiteren Verlauf desselben. Das Berglund'sche Verfahren, Brom neben beliebigen Mengen Chlor nachzuweisen, führt Verf. so aus, dass er die zu untersuchende Lösung in eine mit Tropftrichter versehene tubulirte Retorte bringt, letztere durch Glasschliff mit einem Péligot'schen Rohr verbindet, und an diese eine Luftpumpe anschliesst. Man vermindert den Druck so weit, dass die Flüssigkeit in der Retorte bei 20—30° siedet, kühlt die Vorlage gut und lässt nun das Oxydationsgemisch von Kaliumpermanganat und Kaliumbisulfat langsam hinzu-

treten. Das in Freiheit gesetzte Brom destillirt auf diese Weise sehr schnell über, ohne dass einerseits grosse Wassermengen mit übergehen und ohne dass es andererseits Zeit hat, mit den Chloriden zu reagiren; wird kein Permanganat mehr reducirt, so hält man noch $1\frac{1}{2}$ Stunden im gelinden Sieden, wobei nicht mehr als 3—10 ccm Wasser überzugehen brauchen. War neben wenig Brom ursprünglich viel Chlor anwesend, so ist die Trennung natürlich zu wiederholen. Foerster.

Ueber die Herstellung des Ammoniumferricyanids, von N. Tarugi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 25—28). Die in der Literatur verzeichneten Darstellungsweisen für Ammoniumferricyanid gaben Verf. keine befriedigenden Ergebnisse; er konnte aber leicht beliebige Mengen des genannten Salzes im Zustande der Reinheit erhalten, wenn er Silberferricyanid mit der berechneten Menge Salmiak umsetzte und die Lösung zur Krystallisation eindampfte. Das Ammoniumferricyanid wurde so in kleinen grünen Kryställchen gewonnen, welche sich an der Luft allmählich blau färben; in Lösung erwies sich das Salz aber als völlig beständig. Foerster.

Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchströmt haben, [vorl. Mittheilung], von U. Antony und J. Benelli (*Gazz. Chim.* 26, 2, 97—107). Die Versuche bestätigen die bekannte Thatsache, dass Blei auch in luftfreiem Wasser nicht unerheblich löslich ist; die Lösung reagirt alkalisch, und es wurden in ihr nach fünf Tagen auf 100 l Wasser 3 g Blei aufgefunden. Diese Menge erfährt eine mässige Steigerung bei Zutritt von Luft, eine Verminderung aber durch Zusatz von Alkalichloriden oder -sulfaten zum Wasser oder bei Anwesenheit von Kohlensäure, indem hierdurch Oxychloride, -sulfate oder -carbonate des Bleis entstehen, welche weniger löslich sind als das Hydroxyd. Foerster.

Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchströmt haben, II, von U. Antony und T. Benelli (*Gazz. Chim.* 26, 2, 353—362). Es wird die Einwirkung von luftfreiem und lufthaltigem Wasser, welches Calciumbicarbonat bzw. Calciumsulfat gelöst enthält, auf Blei untersucht, wobei die nach der Theorie der Lösungen vorauszuhenden Ergebnisse gewonnen wurden. Vergl. das vorangehende Referat. Foerster

Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Thioschwefelsäure, von A. Longi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 119—141). Eine bestimmte Menge Chromsäure braucht zur Reduction sehr verschiedene Mengen von Natriumthiosulfat, je nach der Temperatur, der Art und der Menge anwesender Säure, der Verdünnung und der Schnelligkeit, mit welcher man das Thiosulfat hinzufliessen lässt. Es liess sich der Nachweis erbringen, dass zunächst aus Chromsäure und Thioschwefelsäure Tetrathionsäure entsteht nach der Gleichung: $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{Cr}_2(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Lässt man auf die

angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat einen grossen Ueberschuss von Natriumthiosulfat einwirken, so erhöht man die Geschwindigkeit obigen Vorganges so, dass Nebenreactionen nur in untergeordnetem Maasse eintreten können. Unter anderen Umständen aber besitzen auch diese eine grössere, je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Geschwindigkeit, und es entsteht, indem die Tetrathionsäure ihrerseits mit der Chromsäure in Wechselwirkung tritt, Schwefelsäure, oder die Thioschwefelsäure wie die Tetrathionsäure geben mit Chromsäure Schwefelwasserstoff, dessen Auftreten man fast stets bei den in Rede stehenden Vorgängen bemerkt.

Foerster.

Beitrag zur Untersuchung metallurgischer Producte, von G. Giorgis und U. Alvisi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 167—178). Es wurde eine Anzahl Stahlorten genau analysirt und im Anschluss daran die mögliche Natur des Einflusses der Verunreinigungen auf die Beschaffenheit des Stahls erörtert. Dass im Stahl unzweifelhaft Gemenge von Eisen mit seinen Carbiden, Siliciden, Phosphiden, Sulfiden bezw. den entsprechenden Manganverbindungen vorliegen, wird nicht genügend hervorgehoben.

Foerster.

Ueber den Goldpurpur des Cassius, von U. Antony und A. Lucchesi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 195—196). Wird Goldchloridlösung mit ungenügenden Mengen Quecksilberchlorür behandelt, so entsteht braunes metallisches Gold. Wird aber dieses Salz im Ueberschuss angewandt, bezw. statt dieses Ueberschusses Baryumsulfat der Goldlösung zugesetzt, so schlägt sich das Gold auf diesen mit schön rother Farbe nieder. Die gleichen Erscheinungen kann man mit Hilfe von Kupferchlorür hervorrufen; sie zeigen wieder, dass im Goldpurpur des Cassius keine besondere Verbindung vorliegt, sondern dass er seine Färbung nur dem auf der Zinnsäure in feiner Vertheilung befindlichen, freien Golde verdankt.

Foerster.

Ueber das Verhalten des Schwefelgoldes zu den Alkalisulfiden, von U. Antony und A. Lucchesi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 350—354). Ditte (*diese Berichte* 28, Ref. 177) hat das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelgold, also die Verbindung Au_2S_2 (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 51), mit Schwefelalkalien verbunden. Verff. haben nun auch das von ihnen rein erhaltene Sulfid Au_2S_3 (*diese Berichte* 24, Ref. 351 u. 817) in seinem Verhalten zu Schwefelalkalien näher untersucht. In einer frisch bereiteten Lösung von Natriumsulfid löst es sich bei 3—4° mit rothbrauner Farbe; bald aber wird die Lösung hellgelb und nimmt den Geruch der Polysulfide an, und giebt beim Einfliessen in absoluten Alkohol von 0° eine häufig krystalline Fällung, deren mittlere Zusammensetzung auf die Formel Na_3AuS_2 schliessen liess. Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt Doppelumsetzung mit Salzlösungen von Schwermetallen, von denen das rothbraune Silbersalz Ag_3AuS_2 analysirt wurde.

Foerster.

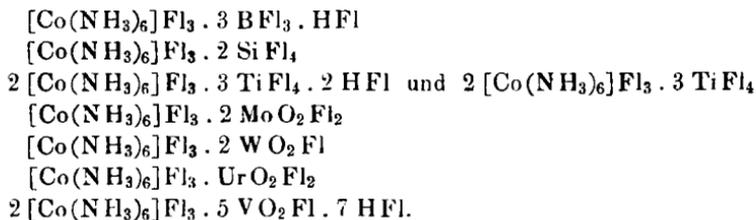
Neue Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten von Verbindungen, welche mit dem Lösungsmittel ähnliche Constitution haben, von F. Garelli (*Gazz. Chim.* 26, 2, 380—387; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndet.* 1896, II. Sem., 138—143; *Z. physik. Chem.* 21, 113—126). Verf. hat früher (*diese Berichte* 25, Ref. 937) mit Ferratini gefunden, dass Inden in Naphtalin anomale Gefrierpunktserniedrigung giebt, indem es mit dem Lösungsmittel auskrystallisirt. Er zeigt jetzt, dass das Cyklopentadien (Krämer und Spilker, *diese Berichte* 29, 552), der einfachste Kohlenwasserstoff der Indenreihe, sich in Benzol bezüglich der von ihm bewirkten Gefrierpunktserniedrigung anomal verhält, freilich in etwas geringerem Maasse als Pyrrol; ähnlich giebt Inden in Naphtalin weniger starke Abweichung als Iudol. Die Unregelmässigkeit spricht sich im vorliegenden Falle zumal dadurch aus, dass mit zunehmender Concentration bis zu einem bestimmten Punkte hin das Molekulargewicht abnehmend, anstatt wie sonst zunehmend gefunden wird. In Paraxylole giebt Cyklopentadien die von der Theorie verlangte Gefrierpunktserniedrigung, ebenso sein Polymeres, das Dicyklopentadien, in Benzol, Naphtalin, Diphenyl und Phenanthren. Fluoren, welches sich ja zum Cyklopentadien verhält wie Phenanthren zum Benzol, verhält sich regelmässig in Benzol und Naphtalin, erhöht aber den Schmelzpunkt von Phenanthren, mit dem es ein isomorphes Gemenge giebt. Diese Beobachtung sind neue Bestätigungen der Theorie des Verf.'s, nach der Verbindungen, welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution haben, sich mit diesem in fester Form ausscheiden.

Foerster.

Ueber die gemischten Halogenplatinate, von A. Miolati (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndet.* 1896, II. Sem., 143—149). Kaliumplatinchlorür geht trocken oder in gesättigter wässriger Lösung auf Zusatz von Brom in das schon von verschiedenen Forschern beschriebene Salz $K_2PtCl_4Br_2$ über, welches sich somit seiner Bildungsweise nach den z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumplatincyanür entstehenden Salzen an die Seite stellt. Lässt man die Lösung dieses Salzes in einzelnen Antheilen krystallisiren, so findet man die zunächst anschliessenden Krystalle genau von der angegebenen Zusammensetzung; allmählich aber erscheinen solche von immer höherem Platingehalt, welche sich der Zusammensetzung des Kaliumplatinchlorids langsam nähern. Es kann hieraus also nicht sicher auf die chemische Individualität des Salzes $K_2PtCl_4Br_2$ geschlossen werden. Bei Untersuchung der Leitfähigkeit seiner Lösung zeigte sich, dass diese mit der Zeit allmählich für jede Verdünnung auf ein Maximum steigt und mit der Verdünnung viel grösser wird als diejenige des Kaliumplatinchlorids. Da aber das Kaliumplatinbromid ein ähnliches Verhalten zeigt, so gestattet auch diese Beobachtung keinen weiteren Schluss auf die Natur des in Rede stehenden Salzes.

Foerster.

Ueber die Fluoride, Fluorsalze und Oxyfluorsalze der Kobaltammoniakverbindungen. I. Die Luteoreihe, von A. Miolati und G. Rossi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, II. Sem., 183—190 und 223—227). Luteokobaltchlorid giebt durch Umsetzung mit Silberfluorid oder Luteokobaltcarbonat mit Fluorwasserstoffsäure ein Luteokobaltfluorhydrat, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{F}_3 \cdot 3 \text{HFl}$, welches aus der Lösung durch Alkohol gefällt wird, in Wasser leicht löslich ist und aus Wasser in orangegelben Prismen krystallisirt. Bei 105° verliert es 3 Mol. HFl, der Rückstand ist in Wasser nicht mehr so löslich als das ursprüngliche Salz, und bei gelindem Erwärmen scheidet die Lösung Kobaltoxyd aus und wird sauer. Das Fluorhydrat der Luteokobaltreihe ist also wie diejenigen der Alkalien beständiger als das neutrale Fluorid; auch die Untersuchung seiner elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass es sich darin vollkommen übereinstimmend mit dem Salze KHF_2 verhält. Beide Salze stimmen auch darin überein, dass sie mit den Fluoriden bezw. Oxyfluoriden einer Anzahl säurebildender Elemente schwer lösliche Doppelsalze bilden; die Doppelfluoride und Doppeloxyfluoride des Luteokobaltchlorids fallen auf Zusatz der fluorwasserstoffsäuren Lösungen solcher Oxyde zur Lösung des Luteokobaltfluorhydrates als gelbe, krystalline Niederschläge aus. Folgende Salze wurden erhalten:



Man bemerkt, dass wie auch manche Kaliumfluorsalze einige der obigen Verbindungen noch Fluorwasserstoff enthalten. Der Zusammensetzung nach stimmen nur das Fluorborat, Fluortitanat und Fluoroxuranat mit den betreffenden Kaliumsalzen überein, während den Silicium-, Molybdän-, Wolfram- und Vanadium-Salzen keines der bekannten Alkalisalze entspricht. Zu bemerken ist aber, dass die aufgeführten Salze diejenigen sind, welche unter den genannten Versuchsbedingungen am leichtesten entstehen, und dass sehr wohl unter anderen Bedingungen auch Salze von veränderter Zusammensetzung entstehen können.

Foerster.

Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Ionen-geschwindigkeit, von C. Cattaneo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, II. Sem., 207—214). Verf. hat in einem besonderen Apparat die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors im Chlornatrium und Chlorammonium bestimmt, wenn beide in reinem Glycerin gelöst waren, und hat zum Vergleich in seinem Apparat die gleichen Grössen für

wässrige Lösungen ermittelt. Die Ueberführungszahl des Chlors ergab sich:

für NaCl in Wasser = 0.66; in Glycerin = 0.64;
 » NH₄Cl » = 0.51; » » = 0.57.

Man sieht, der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit ist so klein, dass die verhältnissmässig grossen Versuchsfehler derartiger Bestimmungen ihn kaum sicher erkennen lassen. Aehnliches fand Campetti für methyl- und äthylalkoholische Lösungen. Bemerkenswerth ist, dass das Lösungsmittel das Chlor des Chlornatriums und Chlorammoniums in verschiedenem Sinne zu beeinflussen scheint.

Foerster.

Ueber Convectionsströme, von F. Richarz und C. Lonnes (*Z. physik. Chem.* 20, 145—158). Die Versuche zeigen, dass der schon früher von Richarz angenommene Zusammenhang zwischen den in verdünnter Schwefelsäure entstehenden Convectionsströmen und einer unter Mitwirkung des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffes erfolgenden Bildung von Wasserstoffsperoxyd an der Kathode in der That besteht. Sorgt man dafür, dass die Elektroden vor Beginn des Versuches mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff gesättigt sind, also der Strom diese Arbeit nicht mehr zu leisten braucht, so lassen sich bei Anwendung von 1 Daniell an Platinkathoden mit Hülfe der Titansäurereaction ungefähr $\frac{2}{3}$ derjenigen Menge von Wasserstoffsperoxyd bestimmen, welche der gleichzeitig vom Convectionsstrom niedergeschlagenen Silbermenge entspricht. Bleibt die elektromotorische Kraft an den Polen der Zelle unter 1 Daniell, so ist die Intensität der Convectionsströme wie bekannt sehr klein, und es entstehen keine sicher nachweisbaren Mengen von Wasserstoffsperoxyd. Erreicht die Spannung aber den Werth von 1 Daniell, so steigt die Intensität der Convectionsströme stark, und gleichzeitig entstehen sehr erhebliche Bruchtheile der nach der Stromintensität zu erwartenden Menge Wasserstoffsperoxyd. Steigert man die Spannung und damit die Stärke des Convectionsstromes, so nimmt das Wasserstoffsperoxyd, vermuthlich in Folge einer Reduction durch die reichlicher sich entladenden Wasserstoffionen, seiner Menge nach wieder ab. [Beachtenswerth ist, dass der Werth der elektromotorischen Kraft, bei welcher an glatten Platinelektroden Wasserstoffsperoxydbildung beginnt, demjenigen sehr nahe liegt, bei dem an rauhen Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure dauernde Wasserzersetzung eintritt. D. Ref.] Bei der Elektrolyse von Natronlauge wurde bei 1 Daniell eine kaum merkliche, bei 2 Daniell aber sehr deutliche Bildung von Natriumsperoxyd wahrgenommen, während gleichzeitig sichtbare Wasserzersetzung noch nicht eintrat.

Foerster.

Ueber die Lösungswärme des Chlornatriums, von Ed. Frhr. v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* 20, 159—167). Verf. führt theoretisch aus, dass die völlige Sättigung einer fast gesättigten Lösung

von Chlornatrium unter Wärmeentwicklung erfolgen muss. Verschiedene Forscher haben dies auch schon beobachtet, und ihre Versuche werden rechnerisch erörtert.

Foerster.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, von V. Rothmund (*Z. physik. Chem.* 20, 168—179). Die Ergebnisse der Untersuchung werden von Verf. folgendermassen zusammengefasst: Erhöhter Druck kann einen beschleunigenden oder verzögernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben; bei der Zuckerinversion mittels Salzsäure nimmt dieselbe bei einem Druck von 500 Atmosphären um etwa 5 pCt. ab, bei der Verseifung von Methyl- oder Aethyl-Acetat durch die gleiche Säure um etwa 20 pCt. zu; bei Zusatz von Chlorkalium oder bei einer Aenderung der Concentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Die Annahme, dass der Druck nur die Stärke der Säure ändere, wird durch diese Beobachtungen widerlegt; eine Erklärung der Erscheinung liess sich im Anschluss an eine von Arrhenius aufgestellte Hypothese geben.

Foerster.

Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsfächen verdünnter Lösungen, von O. F. Tower (*Z. physik. Chem.* 20, 198—206). Wenn man in Ketten von der Art $\text{MnO}_2 \mid \text{conc. Säure} \mid \text{verd. Säure} \mid \text{MnO}_2$ eine normale Chlorkaliumlösung zwischen die beiden verschieden concentrirten Säuren schaltet, so wird dadurch die Potentialdifferenz zwischen ihnen nahezu aufgehoben. Diese Thatsache lässt sich auf Grund der Planck'schen Formel, welche die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen mit verschiedenen Ionen angiebt, auf rechnerischem Wege voraussagen; es ergiebt sich weiterhin, dass mit abnehmender Concentration der Chlorkaliumlösung der genannte Einfluss geringer werden muss, so dass Ketten der Art $\text{MnO}_2 \mid \frac{1}{10} n \text{ HNO}_3 \mid a \text{ KCl} \mid \frac{1}{20} n \text{ HNO}_3$ (bezw. $\frac{1}{100} n \text{ HNO}_3$) $\mid \text{MnO}_2$, worin a die in 1 l gelöste Menge KCl-Molekeln bedeutet, mit abnehmendem a in ihrer elektromotorischen Kraft sich der Kette $\text{MnO}_2 \mid \frac{1}{10} n \text{ HNO}_3 \mid \frac{1}{20}$ (bezw. $\frac{1}{100}$) $n \text{ HNO}_3 \mid \text{MnO}_2$ nähern. Die Versuche haben dies völlig bestätigt. In der gleichen Weise, aber noch stärker als Chlorkalium, wirkt Chlornatrium, und ihm sehr ähnlich verhält sich Natriumnitrat: normale Lösungen dieser Salze vermögen den Potentialunterschied zwischen $\frac{1}{10} n \text{ HNO}_3 \mid \frac{1}{20}$ (bezw. $\frac{1}{100}$) $n \text{ HNO}_3$ so gut wie vollständig aufzuheben; auch hier stimmen für verschiedene Concentrationen der zwischengeschalteten Lösung Versuch und Rechnung sehr gut überein. In etwas geringerem Maasse, freilich immer noch in erster Annäherung gilt dies für Concentrationsketten $\text{Zn} \mid \frac{1}{10} n \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \mid \frac{1}{50} n \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Zn}$, wenn man in ihnen zwischen die Zinknitratlösungen Lösungen von KCl, NaCl oder NaNO_3 einschaltet, so dass die Versuchsreihen als gute Bestätigungen der Planck'schen Formel gelten können.

Foerster.

Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen, von R. Abegg (*Z. physik. Chem.* 20, 207—233). In Verfolg der vor einiger Zeit von Nernst u. Verf. (*diese Berichte* 28, Ref. 412) vorgenommenen, auf den möglichsten Ausschluss aller Fehlerquellen bei den Gefrierpunktsbestimmungen gerichteten Untersuchungen ist Verf. jetzt diesem Ziele noch erheblich näher gekommen. Es zeigte sich vor Allem, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die gefrierende Lösung umgerührt wird, von sehr grossem Einfluss auf den zu beobachtenden Gefrierpunkt ist, und es wurde daher das Umrühren mit Hilfe eines in seiner Geschwindigkeit genau einzustellenden Motors bewirkt. Die Temperatur des Kühlbades lag von der zu beobachtenden Gefriertemperatur nur um wenige Zehntelgrade entfernt und liess sich sehr lange auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ constant erhalten. Als Thermometer diente ein in $\frac{1}{500}^{\circ}$ getheiltes Instrument, an welchem noch $\frac{1}{10000}^{\circ}$ zu schätzen war. Die ganze mit grosser Sorgfalt hergestellte Versuchsanordnung, die in der Abhandlung durch eine Zeichnung erläutert ist, gestattete eine ausserordentliche Constanz der Einstellung, so lange nicht erhebliche Barometerschwankungen vorkamen. Dem Einfluss derselben auf die Thermometerablesungen wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Versuche bezogen sich von Nichtelektrolyten auf Rohrzucker, Harnstoff, Dextrose und Alkohol; eine besondere Untersuchung lehrte, dass die mit der angewandten Versuchsanordnung an sehr verdünnten, weniger als $\frac{1}{100}$ bis über $\frac{1}{10}$ Grammmolekel enthaltenden Lösungen der genannten Stoffe beobachteten »scheinbaren« Gefriertemperaturen von den wirklichen um weniger als 1 pCt. abwichen. Die Molekulareerniedrigung ergab sich als völlig constant und im Mittel zu 1.85, d. h. dem theoretisch zu berechnenden und durch Versuche schon von Raoult und von Wildermann gefundenen Werthe. Damit im Einklange stehen auch die für Weinsäure gemachten Beobachtungen, wenn man deren Dissociationsgrad berücksichtigt. Von Elektrolyten wurden Chlorkalium, Chlornatrium und Kaliumsulfat untersucht, und es ergab sich, wenn man die obige Constante 1.85 in Betracht zieht, dass der Dissociationsgrad dieser Salze stets nicht unerheblich höher aus der Gefrierpunktserniedrigung als aus der Leitfähigkeit sich berechnen liess, was nicht auf Fehler in der Bestimmung der ersteren zurückzuführen ist. Vergl. zu der Untersuchung auch *diese Berichte* 29, Ref. 577 u. 941, ein Referat weiter oben über eine Arbeit von Raoult.

Foerster.

Zur Alkoholhydratfrage, von H. P. Barendrecht (*Z. physik. Chem.* 20, 234—241). Es wurden Alkoholwassermischungen mit flüssiger Kohlensäure und Aether stark abgekühlt, um nach etwa bestehenden festen Hydraten des Alkohols zu suchen. Dabei schieden sich bei einem Alkoholgehalt unter 50 pCt. stets hexagonale, freilich manchmal besonders gestaltete Eiskrystalle ab. Aus 75 procentigem

Alkohol schossen isotrope, kubische Krystalle an, welche sich aber in ganz ähnlicher Gestalt auch aus anderen Wassermischungen ab-schieden und daher nichts als Eis sein dürften, auf dessen Dimorphie schon wiederholt geschlossen wurde. Alkoholhydrate dürften daher in fester Form nicht bestehen und wohl auch kaum in der Lösung; die bisherigen Schlüsse auf solche Hydrate, zumal diejenigen Men-delejeff's, sind in hohem Maasse willkürlich und unsicher.

Foerster.

Einige Bemerkungen über den Endpunkt der Silbertitration nach Gay-Lussac, von C. Hoitsema (*Z. physik. Chem.* 20, 272 bis 282). Die bekannte Thatsache, dass nach Zusatz der äquivalenten Menge eines Chlorids zu einer Silbernitratlösung ein weiteres Hinzufügen von Chlorid bezw. Silbersalz neue Ausscheidungen von Chlorsilber veranlasst, beruht darauf, dass durch Hinzukommen von Chlor- oder Silber-Ionen die Dissociation des Chlorsilbers in seiner Lösung und damit das Gleichgewicht zwischen dissociirtem und nicht dissociirtem Chlorsilber gestört wird. Es werden diese Verhältnisse zumal an der Hand Stas'scher Beobachtungen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes rechnerisch erörtert, und die Grenze der Empfindlichkeit der Chlorsilberreaction festgestellt. Es ergibt sich, dass eine Ausscheidung von $15-25 \cdot 10^{-8}$ Grammmolekeln Chlorsilber in 100 ccm der Lösung eine noch gerade sichtbare Trübung hervorruft. Da aus den vorliegenden Bestimmungen der Löslichkeit von Bromsilber oder Jod-silber in Wasser sich ergibt, dass die Menge, welche von ihnen durch überschüssige Bromionen bezw. Jodionen noch zur Ausscheidung gebracht werden kann, weit unterhalb jener Grenze liegt, so ergibt sich nothwendig die von Stas zuerst erkannte Thatsache, dass die bei der Ausfällung von Chlorsilber hervortretenden Schwierigkeiten in der Erkennung des Endpunktes der Titration bei Brom- und Jod-silber nicht bestehen.

Foerster.

Ueber den Einfluss des Zusatzes von Aethylalkohol auf die elektrolytische Dissociation des Wassers, von R. Löwenherz (*Z. physik. Chem.* 20, 283—303). Den von Ostwald zuerst betretenen Wege, aus der elektromotorischen Kraft einer Gaskette, in welcher sich Wasserstoff einerseits über Salzsäure, andererseits über der äquivalenten Natronlauge befand, die elektrolytische Dissociation des Wassers zu ermitteln, hat der Verf. aufs Neue beschritten. Er hat, da sich die von Ostwald vernachlässigte Potentialdifferenz zwischen Salzsäure und Natronlauge nach der Planck'schen Formel schwer berechnen liess, die Versuche so angeordnet, dass er zwischen Salzsäure und Natronlauge äquimolekulare Chlorlithiumlösungen einschaltete, da die Potentialunterschiede zwischen diesen und Salzsäure bezw. Natronlauge sich leicht ermitteln liessen. Es ergab sich der Dissociationsgrad des Wassers aus Messungen mit $1/10$ normaler Säure

bezw. Basis = $1.187 \cdot 10^{-7}$ bei 25° und aus Messungen mit $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen = $1.075 \cdot 10^{-7}$, d. h. in naher Uebereinstimmung mit einer Anzahl auf anderen Wegen gefundener Werthe und etwas höher als er nach den von Nernst umgerechneten Ostwald'schen Bestimmungen gefunden war. Wurden nun statt mit reinem Wasser mit Wasser-Alkohol-Mischungen $\frac{1}{100}$ normale Salz-äure oder Natronlauge, sowie die äquivalente Chlorlithiumlösung hergestellt, so stieg die elektromotorische Kraft der damit hergestellten Ketten anfangs langsam und mit zunehmendem Alkoholgehalt der Mischungen schneller an. Aus den gemessenen elektromotorischen Kräften wurde wieder die Dissociation des Wassers berechnet, und es ergab sich, dass die in einem Liter der Lösung vorhandene Anzahl dissociirter Wassermolekeln bei steigendem Alkoholgehalt abnahm und zwar stärker als der zunehmenden Verdünnung entsprach. Ist wenig Wasser in viel Alkohol gelöst, so haben wir Lösungen des Wassers in Alkohol, welches sich darin völlig wie ein schwach dissociirter binärer Elektrolyt verhält, d. h. die Concentration seiner Ionen ist der Quadratwurzel aus der Concentration des Wassers selbst proportional. Je reicher aber die Lösung an Wasser wird, umso mehr steigt im Verhältniss die Dissociation des Wassers an: dieses dissociirt seine eigenen Molekeln stärker, als es der Alkohol zu thun vermag.

Foerster.

Ueber die Beziehungen zwischen den Gesetzen der activen Massen und des osmotischen Druckes, von A. A. Jakowkin (*Z. physik. Chem.* 20, 321—327). Die an die in *diesen Berichten* 29, Ref. 766 mitgetheilten Beobachtungen anknüpfenden theoretischen Betrachtungen lassen sich im Auszuge nicht gut wiedergeben.

Foerster.

Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht: Prioritätserklärung, von A. H. Bucherer (*Z. physik. Chem.* 20, 328—330). Verf. führt an, dass er die kürzlich von R. Luther mitgetheilten Beobachtungen über elektrolytische Erscheinungen (*diese Berichte* 29, Ref. 761) schon vorher veröffentlicht und auf Grund seiner eigenen Theorie der Elektrolyse vorhergesagt habe.

Foerster.

Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck, von E. Frhr. v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* 20, 337—358). Mit Hülfe eines besonderen, durch Zeichnungen erläuterten Apparates wurde die Löslichkeit von Chlornatrium, Chlorammonium und Alaun unter Ueberdrucken von 500 oder 400 Atmosphären mit derjenigen unter Atmosphärendruck verglichen; freilich war die Anordnung insofern unvollkommen, als man keine ganz sichere Gewähr dafür erlangen konnte, dass die Lösung wirklich gesättigt war. Es wurden daher ungesättigte und übersättigte Lösungen unter den genannten Drucken mit den festen Salzen in Berührung gelassen und die mittleren Werthe der so beobachteten Löslichkeiten als die richtigen an-

genommen. Die Beobachtungsergebnisse stimmen im Wesentlichen mit denen ähnlicher früherer Untersuchungen überein und zeigen, dass die Löslichkeit des Kochsalzes für 100 Atmosphären Drucksteigerung bei etwa 18° auf 1 g Lösung um 1.2 mg, die des Alauns um 5 bis 6.7 mg zu-, die des Chlorammoniums um 2.8 mg abnimmt. Diese Werthe sind kleiner, als die auf Grund der von van Laar hierüber zuerst angestellten thermodynamischen Betrachtungen berechneten, doch ist es fraglich, ob die Grundlagen dieser Rechnungen so sicher sind, dass diese Abweichungen allein auf Versuchsfehler zurückzuführen wären.

Foerster.

Die Genesis von Dalton's Atomtheorie, von H. Debus (*Z. physik. Chem.* 20, 359—376).

Foerster.

Ueber die optische Drehung stereoisomerer Verbindungen, von P. Walden (*Z. physik. Chem.* 20, 377—388). Verf. stellt die Ergebnisse seiner Untersuchung fogendermaassen zusammen: Stereoisomere, flüssige Körper mit offenen Ketten und von einfachem Bau besitzen eine verschiedene spezifische Drehung. Sowohl die Fumarsäure, als auch ihre Halogen- und Alkylsubstitute besitzen durchweg ein um 4.5° grösseres, molekulares Drehungsvermögen als die entsprechenden Abkömmlinge der Maleinsäurereihe. Dagegen zeigen die diesen Constitutionstypen untergeordneten, gesättigten (der Bernsteinsäurereihe angehörigen) Verbindungen ein wechselndes Verhalten, indem bald die fumaroide, bald die maleinoide Modification die stärker drehende ist. Die beobachtete Molekularrefraction der Malein- und Fumarsäure, sowie ihrer Halogen- und Alkylsubstitute weicht sehr erheblich ab von der nach der n^2 -Formel theoretisch berechneten; diese Abweichungen sind am grössten in der Fumarsäurereihe.

Foerster.

Ueber Löslichkeitserniedrigung, von St. Tolloczko (*Z. physik. Chem.* 20, 389—411). Verf. beschreibt eingehender sein auf der Löslichkeitserniedrigung beruhendes Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung, über welches er schon kurz in *diesen Berichten* 28, 804 Mittheilung gemacht hat.

Foerster.

Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungs Vorgange, von St. Tolloczko (*Z. physik. Chem.* 20, 412—416.) Wenn ein optisch-actives Lösungsmittel in der Weise lösend wirkt, dass seine Molekeln mit denen der gelösten Körper complexe Molekeln bilden, so werden racemische Verbindungen dadurch in zwei Componenten von verschiedenen Eigenschaften verwandelt werden, und es wäre so ihre Zersetzung in die beiden optisch-activen Isomeren möglich. Versuche, bei denen die Lösung von Traubensäure in activem Amylalkohol mit Wasser, oder diejenige inactiver Mandelsäure in einer concentrirten wässrigen Lävuloselösung mit Aether ausgeschüttelt wurde, zeigten in keinem Falle, dass eine

irgend nennenswerthe Trennung der beiden enantiomorphen Isomeren eingetreten war; stets zeigte sich, dass durch die Vertheilung zwischen den beiden Lösungsmitteln dem inactiven Lösungsmittel nur ein grade noch wahrnehmbares Drehungsvermögen ertheilt war. Foerster.

Ueber die Temperaturcoefficienten der elektromotorischen Kräfte einiger galvanischen Combinationen aus Silber und Silbersalzen, von J. M. Lovén (*Z. physik. Chem.* 20, 456—460). Es wurde Silberblech einmal in $\frac{1}{10}$ -normale Silbernitratlösung, ein anderes Mal in $\frac{1}{10}$ -normale Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jodkali eingetaucht, in denen sie mit den entsprechenden Silberhalogensalzen völlig überschichtet wurden zur Erzielung gesättigter Lösungen derselben. Beide Lösungen standen mit einer $\frac{1}{10}$ -normalen Kaliumnitratlösung in Verbindung, und es wurde die Aenderung der schon wiederholt bestimmten elektromotorischen Kräfte dieser Anordnungen mit der Temperatur untersucht. Es ergab sich stets eine Abnahme der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur, was zu erwarten war, da es sich im vorliegenden Fall um Concentrationsketten zwischen den Lösungen der Silberhalogenide und $\frac{1}{10}$ -normaler Silbernitratlösung handelt, und die Löslichkeit jener Salze mit der Temperatur steigt. In den genannten Ketten geht an der Halogenseite das Silber der Elektrode in Halogensilber über, während auf der anderen Seite metallisches Silber ausgeschieden wird; als das Treibende in ihnen kann also die Fällung der Silberhalogensalze gedacht werden. Die Fällungswärme derselben ist nun auch gegen die der elektromotorischen Kraft jener Ketten entsprechende Wärmemenge um einen Betrag geringer, welcher mit dem nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung aus den ermittelten Temperaturcoefficienten berechneten Unterschied beider Grössen für Chlorsilber recht befriedigend, für Brom- und Jodsilber weniger gut übereinstimmt. Diese Abweichungen rühren wohl daher, dass die Silberhalogenide je nach ihrer äusseren Beschaffenheit verschiedene Löslichkeit und auch gewiss verschiedene Fällungswärme besitzen, so dass deren Grösse wohl als unsicher zu bezeichnen ist. Foerster.

Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule u. s. w., von G. Bakker (*Z. physik. Chem.* 20, 461—462). Bezieht sich auf eine Bemerkung von Baynes (*diese Berichte* 29, Ref. 340). Foerster.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. XII., von J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* 20, 481—546). Die Arbeit enthält zunächst den eingehenden Nachweis, dass Beryllium mit den Metallen der Magnesiumgruppe nicht isomorph ist. Nachdem zunächst die bisher für die entgegengesetzte Auffassung angeführten Belege kritisch besprochen und als unzulänglich nachgewiesen sind, werden die Er-

gebnisse von Versuchen mitgeteilt, bei denen Lösungen von Berylliumsulfat mit denen der Sulfate von Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan, Zink und Magnesium in mehrfachen Verhältnissen gemischt und krystallisiren gelassen wurden. Es zeigte sich bei der sorgfältigen Untersuchung, dass stets die beiden Sulfate neben einander auskrystallisirten und keine Spur von Mischkrystallen auftrat. Das Gegentheil war früher von Klatzo gefunden worden, aber an einigen der genannten Mischungen schon von Marignac als irrthümlich nachgewiesen worden; eine eingehende Bestätigung der Beobachtungen des Letzteren war aber erwünscht, da die frühere, falsche Ansicht immer noch in den Lehrbüchern zu finden ist. — Weiterhin enthält die Arbeit einen eingehenden Hinweis darauf, wie wichtig die Untersuchung der Aetzfiguren bei der krystallographischen Einordnung von Verbindungen ist, und welche interessanten Aufschlüsse auf diesem Wege schon die Arbeiten von H. Traube gebracht haben. Endlich erfahren die »anomalen Mischungen« eine ausführliche Besprechung, zumal die diesen Gegenstand behandelnden Arbeiten von H. Vater (*Z. f. Krystallographie* 24, 366) und von H. Traube (*Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd.* 10, 470), welche zeigen, wie chemisch ganz verschiedenartige Verbindungen, z. B. organische Farbstoffe mit Mineralien, doch zu Mischungen zusammentreten können, die so innig sind wie isomorphe Gemenge. Diese Erfahrungen haben vielfach für die Deutung der Färbung der Mineralien eine hohe Bedeutung; bezüglich der Einzelheiten kann aber auf diese sehr interessanten Abschnitte der vorliegenden Arbeit hier nur verwiesen werden. Foerster.

Ueber Borsäure und ihre Salze, von L. Kahlenberg und O. Schreiner (*Z. physik. Chem.* 20, 547—568). Wässrige Lösungen von Borsäure enthalten nach den an ihnen beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen Molekeln mit 1 Atom Bor, und zwar stets gleichgültig ob sie durch Lösen von krystallisirter oder mehr oder weniger vollständig entwässerter Borsäure frisch hergestellt sind. Die Lösungen von krystallisirtem Borax verhalten sich, wie die Untersuchung ihres Gefrierpunkts und ihrer elektrischen Leitfähigkeit zeigte, ganz so, wie gleichconcentrirte Lösungen der äquivalenten Mengen von Borsäure und Natronhydrat; in concentrirtem Zustande sind in ihnen Natriumionen und Anionen, welche je 2 Boratome enthalten, anzunehmen. Mit zunehmender Verdünnung erfahren die letzteren hydrolytische Zerlegung, indem Anionen mit einem Atom Bor neben kaum dissociirter Borsäure entstehen. Die gleiche Umwandlung der zweiatomigen Anionen in einatomige erfolgt durch Zusatz von Natronhydrat zu Borax. Es entsteht dieselbe Lösung, welche auch beim Auflösen von metaborsaurem Natron NaBO_2 oder von gleichen Molekeln Natronhydrat und Borsäure in Wasser erhalten wird, und in welcher die Ionen Na und H_2BO_3 nach ihrem kryosko-

pischen Verhalten unzweifelhaft anzunehmen sind. Das Salz reagirt zwar alkalisch, seine Lösung ist aber höchstens unbedeutend hydrolytisch gespalten, denn bei der Untersuchung mit den Tower'schen Mangansperoxydelektroden erwies sie sich als sehr arm an Hydroxylionen. Andererseits zeigte sich auf demselben Wege, dass, wenn man auf 1 Mol. Borsäure mehr als 1 Mol. Natronhydrat einwirken lässt, dieser Ueberschuss so gut wie vollkommen unverbunden bleibt; hiermit in Uebereinstimmung befinden sich die Ergebnisse der Thom sen'schen Bestimmungen der Neutralisationswärmen der Borsäure. Fügt man andererseits zu einer nicht zu verdünnten Lösung von $2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_3\text{BO}_3$ immer weiter je 2 Mol. H_3BO_3 , so werden die beiden ersten aufgenommen, indem fast keine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung erfolgt, und diese Bildung complexerer Anionen findet immer noch statt bei weiterem Zusatz von überschüssiger Borsäure. Im Anschluss hieran wurden die in der letzten Zeit besonders von Magnanini (*diese Berichte* 23, Ref. 542 u.f.) studirten, eigenthümlichen Verbindungen der Borsäure mit mehrwerthigen Alkoholen, zumal mit Mannit, in Bezug auf die von ihnen hervorgerrufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. Es fand sich auch hier bestätigt, dass complexe Säuren entstehen, welche stärker dissociirt sind als Borsäure selbst, und welche mit zunehmender Verdünnung zerfallen. Man ist daher im Stande, Borsäure mit Hülfe von Phenolphthaleïn wenigstens annähernd zu titriren, wenn man einen Ueberschuss von Glycerin oder Mannit zur Lösung hinzufügt; Neutralität wird erreicht, wenn auf 1 Mol. Natronhydrat 1 Mol. Borsäure kommt. Boraxlösung wird durch Zusatz mehrwerthiger Alkohole sauer, beim Verdünnen aber schliesslich gegenüber Phenolphthaleïn wieder alkalisch. Während das Leitvermögen der Borsäure durch die genannten Alkohole erhöht wird, indem stärker dissociirte Verbindungen entstehen, wird das Leitvermögen von Boraxlösungen von diesen Alkoholen umsomehr vermindert, je grösser die Neigung des Alkohols ist, sich mit dem Anion der Borsäure zu vereinigen; der Grund hierfür liegt darin, dass die entstehenden complexen Anionen eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit haben als diejenigen des Borax. Bezüglich der Zusammensetzung der aus Borsäure bzw. Borax und Mannit entstehenden complexen Säuren giebt die Gefrierpunktserniedrigung keine ganz sichere Auskunft, da hierbei zwar Mannitmolekeln verschwinden, aber andererseits Wasserstoffionen auftreten. Setzt man aber zu einer Lösung von NaH_2BO_3 steigende Mengen von Mannit, so findet man aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, dass ein Anion sich bildet, welches zwei Atome Bor und zwei Mol. Mannit enthält, ein von Magnanini's Ergebnissen etwas abweichender Befund.

Foerster.

Ueber den Einfluss der Bindung auf das optische Drehungsvermögen, von P. Walden (*Z. physik. Chem.* 20, 569—585.) Die

Ergebnisse der Untersuchung werden folgendermaassen zusammengefasst: Der Einfluss der Doppelbindung — verglichen mit der einfachen — äussert sich in folgenden parallel gehenden Aenderungen: 1) in einer Zunahme des specifischen Gewichts und entsprechend in einer Abnahme des Molekularvolumens; 2) in einer abnormen Molekularrefraction, welche sowohl grösser ist als die für die ungesättigte Verbindung berechnete, als auch grösser als die der zugehörigen gesättigten Verbindung zukommende; 3) in einer starken Steigerung der molekularen Dispersion und 4) in einem erheblichen Anwachsen der Grössen für die optische Drehung; nimmt man die für die Molekularrefraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ experimentell gefundenen Werthe als ein Maass des wahren, von den Molekeln eingenommenen Raumes an, so ergibt sich, dass bei allen chemischen Eingriffen (z. B. Uebergang von der einfachen zur Doppelbindung), wo eine Zunahme dieses Molekularvolumens stattfindet, auch die Dispersion und parallel mit diesen beiden, die specifische Drehung eine Steigerung erfährt. Die optische Wirkung der dreifachen Kohlenstoffbindung ist analog der der zweifachen, jedoch geringer als diese. Die Naphtalinderivate zeigen Anomalien sowohl in der Refraction und Dispersion als auch in der optischen Drehung; die letztere ist bei den β -Derivaten des Naphtalins ungewöhnlich gross. Die von J. Traube ausgearbeitete Methode der Berechnung und Ermittlung des Molekularvolumens liefert auch in den vorliegenden Fällen befriedigende Ergebnisse.

Foerster.

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen, von Ad. Blümcke (*Z. physik. Chem.* 20, 586—592.) Verf. hat seine früheren Versuche fortgesetzt (*diese Berichte* 25, Ref. 494) und gefunden, dass eine ganze Anzahl von Salzen sich in überschmolzenem Natriumthiosulfat oder Natriumacetat auflösen und diese Lösungen die Eigenschaften gewöhnlicher Lösungen aufweisen. Es gelang auch, Krystalle von Natriumthiosulfat mit überschmolzenem Natriumacetat zusammenzubringen oder umgekehrt, ohne dass dadurch das labile Gleichgewicht gestört wurde; es war hierzu nothwendig, die überschmolzene Lösung zu erwärmen, wodurch der eingetragene Krystall im Augenblick der Berührung mit der Lösung oberflächlich schmolz und alle Ecken und Kanten verlor; beim Erkalten schied sich das geschmolzene Natriumthiosulfat in Krystallen aus, während das essigsaure Natron flüssig blieb. Diese Dinge werden theoretisch etwas näher betrachtet.

Foerster.

Zur Theorie der Flüssigkeitsketten, von J. M. Lovén (*Z. physik. Chem.* 20, 593—600.) Verf. hat das Problem der Flüssigkeitsketten zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyten mit Ionen von verschiedener Werthigkeit rechnerisch behandelt und gefunden,

dass sich in dem Falle, in welchem die sich berührenden Lösungen in Bezug auf die gesammten in ihnen vorhandenen Ionen isoosmotisch sind, die mathematische Behandlung der Frage so vereinfacht, dass man für die gesuchte Potentialdifferenz zu dem Ausdruck:

$$\pi_2 - \pi_1 = 0.0002 T - \frac{3 u_1 - 2 u_2 + v}{3 u_1 - 4 u_2 - v} \log \frac{3 (u_1 + v)}{4 (u_2 + v)}$$

gelangt. In diesem bedeuten u_1 und u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten eines einwerthigen und eines zweiwertigen Kations, v die eines beiden gemeinschaftlichen Anions. Die Formel wurde an Flüssigkeitsketten mit Salzsäurelösungen gegen die Lösungen von Baryum-Calcium- und Zinkchlorid geprüft. Dabei ergab sich für Lösungen von 0.01 normaler Salzsäure gegen die isoosmotischen Lösungen dieser Chloride, die also $\frac{2}{3} \times 0.01$ Grammmoleküle in 1 l enthielten, gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Bei zehnmal concentrirteren Lösungen war stets die gefundene Potentialdifferenz erheblich grösser als die berechnete, offenbar in Folge der bei dieser Verdünnung verschiedenen weit gehenden Dissociation der Säure und der angewandten Salze.

Foerster.

Einfluss der Temperatur des Kühlbades auf die kryoskopischen Messungen, von F. M. Raoult (*Z. physik. Chem.* 20, 601—604.) Vergl. (*diese Berichte* 29, Ref. 941.)

Foerster

Ueber das Verhalten der Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen, von Th. Estreicher (*Z. physik. Chem.* 20, 605 bis 609). Mittels eines mit Helium gefüllten Gasthermometers wurden folgende Siede- und Schmelzpunkte bestimmt und im Zusammenhang damit die kritischen Temperaturen von Brom- und Jodwasserstoff ermittelt:

Chlorwasserstoff schmilzt bei -111.1° und siedet unter 745.2 mm Druck bei -83.7° .

Bromwasserstoff schmilzt bei -87.9° , erstarrt bei -88.5° und siedet unter 738.2 mm Druck bei -64.9° .

Jodwasserstoff schmilzt bei -50.8° und siedet unter 730.4 mm Druck bei -34.14° und unter 739.8 mm Druck bei -34.12° .

Diese Ergebnisse bestätigen, zum Theil ganz vollständig, die Messungen Faraday's. Die kritischen Temperaturen ergaben sich für Bromwasserstoff zu 91.3° und für Jodwasserstoff zu 150.7° . Als interessante, anderweitige Erfahrungen bestätigende Beobachtung ist aus der Untersuchung zu bemerken, dass fester Jodwasserstoff durch gelöstes Jod bräunlich, flüssiger Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur dadurch aber violett gefärbt wird.

Foerster.

Ueber die Hydrolyse des Eisenchlorids, von H. M. Goodwin (*Z. physik. Chem.* 21, 1—15). Die Hydrolyse sehr verdünnter neutraler Eisenchloridlösungen, welche kürzlich auch von Antony und Giglio (*diese Berichte* 28, Ref. 971) mittels chemischer Umsetzungen

näher untersucht wurde, hat Verf. mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens eingehend verfolgt. Seine Messungen zeigen, dass die molekulare Leitfähigkeit verdünnter Eisenchloridlösungen mit der Zeit ansteigt; die Geschwindigkeit dieser Zunahme wächst, wie auch Fousserau schon fand, schnell mit der Verdünnung, sie beginnt nicht sofort, sondern erst eine bestimmte Zeit nach geschehener Verdünnung. Diese Zeit, welche verfließt, bis der Vorgang beginnt, ist um so kürzer, je stärker die Verdünnung ist; je grösser diese, um so schneller wird auch der Endzustand erreicht. Die Geschwindigkeit des Vorganges wächst erst langsam, dann schneller bis zu einem Höchstwerth und fällt dann ab, bis sie gleich Null wird; das anfangs langsame Ansteigen macht sich umsomehr bemerkbar, je concentrirter die Lösung ist. Diese Erscheinungen wurden für Lösungen, welche 0.0024 bis 0.0601 Mol. FeCl_3 im Liter enthielten, bei 25° beobachtet, und lassen sich dadurch deuten, dass zunächst Hydrolyse im Sinne der Gleichung $\text{Fe}^{++} + 3\text{Cl}' + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{++} + \text{H}' + 3\text{Cl}'$ erfolgt, und erst in zweiter Linie dann solche hydroxylhaltige Ionen in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergehen. Da letzteres colloïdal wird, tritt es aus dem Gleichgewicht aus, und die Geschwindigkeit des Vorganges wächst. Gleichzeitig färbt sich die Lösung sehr viel stärker durch Entstehung dieses Eisenhydrates. Die Ergebnisse der Untersuchung stimmen also gut mit den von Antony und Giglio aus ihren Beobachtungen gezogenen Folgerungen überein; während diese fanden, dass bei 12° eine 0.00005 molekulare Lösung in 48 Std. völlige Hydrolyse erfährt, beobachte Verf., dass das Gleiche bei 25° in einer doppelt so starken Lösung schon nach 3 Std. eintritt.

Foerster.

Bemerkung über das Gesetz der Geschwindigkeit der Reaction zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür, von A. A. Noyes (*Z. physik. Chem.* 21, 16). Verf. weist darauf hin, dass nach den Beobachtungen von Goodwin (vergl. das vorangehende Referat) in einer Eisenchloridlösung von 0.05 Mol. in 1 l nur 2 v. H. des Eisenchlorids der Hydrolyse verfallen, und dass daher hydrolytische Erscheinungen bei dem von ihm kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 895) erörterten Vorgange der Einwirkung von Eisenchlorid auf Zinnchlorür nicht merklich in Frage kommen.

Foerster.

Ueber die Lage der thermodynamischen Fläche eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande, von G. Tamman (*Z. physik. Chem.* 21, 17—34). Die interessanten theoretischen Darlegungen lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben; es muss auf sie verwiesen werden.

Foerster.

Ueber den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol, von N. Zelinsky und S. Krapiwkin (*Z. physik. Chem.* 21, 35—52). Verff. haben die in jüngster Zeit gleichzeitig mit ihnen auch von Carrara (*diese Be-*

richte 29, Ref. 491; vergl. auch 29, Ref. 541) bearbeitete Frage nach der Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in methylalkoholischer Lösung mit etwa den gleichen Ergebnissen behandelt wie genannter Forscher. Die Bromide und Jodide von Kalium und Ammonium erweisen sich in methylalkoholischer Lösung als Elektrolyte; ihre molekulare Leitfähigkeit wächst mit der Verdünnung, ohne aber ganz den für wässrige Lösungen zu beobachtenden Grenzwert zu erreichen; ähnlich verhält sich Aethylendiaminchlorhydrat. Die Halogensalze von organischen Ammoniumverbindungen verhalten sich aber in wässriger und in methylalkoholischer Lösung bezüglich ihres Leitvermögens fast gleich; das Gleiche gilt für die Salze von Aethylmethylamin und für Trimethylsulfinjodid, wohingegen für Triäthylsulfinjodid die Messungen die schon von Carrara (*diese Berichte* 28, Ref. 106) beobachtete Thatsache bestätigten, dass in grösster Verdünnung seine methylalkoholischen Lösungen etwas besser leiten als die wässrigen. Zinnäthyljodid und Zinntriäthyljodid verhalten sich in Methylalkohol wie schwach dissociirte Elektrolyte und folgen dem Verdünnungsgesetz. Für in wässriger Lösung so starke Säuren, wie Oxalsäure, Jodsäure, Trichloressigsäure, ergab sich in Methylalkohol eine sehr geringe Leitfähigkeit; die letztere Säure folgt dem Verdünnungsgesetz. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten wässrig-methylalkoholischer Lösungen. Setzt man 2 pCt. Methylalkohol zur wässrigen Lösung der Alkalihalogensalze, so wird ihre Leitfähigkeit vermindert; aber auch ein Zusatz von 2 pCt. Wasser zur methylalkoholischen Lösung ergibt eine Lösung von geringerer Leitfähigkeit, als sie diejenige in reinem Methylalkohol besitzt. Selbst die Lösungen der Alkalisalze in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Wasser und Methylalkohol leiten noch um 25—30 pCt. weniger als die rein methylalkoholischen; ihre Leitfähigkeit verhält sich zu derjenigen reiner wässriger Lösungen für alle Verdünnungen wie 1:2.

Foerster.

Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze, von R. Knickmeyer (*Z. physik. Chem.* 21, 53—89). Retgers hat vor einiger Zeit festgestellt, dass streng isomorphe Mischungen daran kenntlich sind, dass sich ihr specifisches Gewicht rein additiv aus den specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile zusammensetzt. Die sehr sorgfältigen Untersuchungen des Verf. weisen dies für isomorphe Mischungen von Kalium- und Ammoniumalaun und für diejenigen der Doppelsulfate der Magnesiumreihe mit Kalium- und mit Ammoniumsulfat nach. Ebenso liess sich die völlige Isomorphie von Chlorkalium und Chlorammonium auf diese Weise bestätigen. Diese Salze mischen sich freilich nur in beschränktem Verhältniss; wie aber schon theoretisch vorausgesagt (Nernst, *Theoret. Chem.* S. 157), lässt sich durch Temperaturerhöhung diese Mischungsfähigkeit steigern. Aehn-

lich zeigen KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nur beschränkte Mischbarkeit. Versuche, auch sie durch Temperatursteigerung zu erhöhen, scheiterten an der unter diesen Umständen schlechten Ausbildung der Krystalle. [Somit geben K- und NH_4 -Salze vollkommen isomorphe Mischungen. Salze solcher positiven Bestandtheile geben nach Retgers keine Doppelsalze; andererseits findet sich die Angabe, dass Kalium- und Ammoniumtartrat ein Doppelsalz geben, doch konnte Verf. bei seinen Versuchen nur das Gegentheil beobachten. Weiterhin zeigen seine Untersuchungen, dass K, Na und Li in ihren Salzen auch nicht in einem einzigen Falle mit einander sich zu Mischkrystallen vereinigen; jedes von ihnen nimmt eine besondere Stelle ein, sie bilden nicht, wie man vielfach angegeben findet, eine isomorphe Gruppe. Selbst Kalium- und Natriumalaun, für welche bisher immer angenommen wurde, dass sie sich isomorph mischen konnten, thun dies, wie die sorgfältigsten Versuche zeigten, auch nicht spurenweise; aus gemischten Lösungen dieser Salze wurden nur reine Krystalle von Kaliumalaun neben ebenfalls ganz reinen Krystallen von Natriumalaun erhalten. Ähnliches ergab sich für gemischte Lösungen von $\text{NaBr} - \text{KBr}$, $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{LiCl} - \text{NaCl}$; ferner zeigten $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ und $\text{LiCl} - \text{KCl}$ grosse Neigung zur Doppelsalzbildung, sind also schon deshalb nicht isomorph.

Foerster.

Nachtrag zu »Studien über Superoxydelektroden«, von O. F. Tower (*Z. physik. Chem.* 21, 90—92). Es wird ein die Bestimmung der H-Dissociation der sauren Salze in der früheren Abhandlung (*diese Berichte* 29, Ref. 335) betreffender rechnerischer Fehler berichtigt und die mit Berücksichtigung desselben aufs Neue berechneten Versuchsergebnisse werden in einer Uebersicht zusammengestellt.

Foerster.

Zu O. F. Tower's »Studien über Superoxydelektroden«, von W. A. Smith (*Z. physik. Chem.* 21, 93—107). Verf. hat mit Hülfe der Mangansuperoxydelektroden (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 335 und das vorbergeh. Ref.) die Concentration der Wasserstoffionen in den Lösungen saurer Salze bestimmt und sie mit den aus der Leitfähigkeit oder der Inversion von Rohrzuckerlösungen ermittelten Werthen verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die auf beiden Wegen ermittelten Werthe nicht übereinstimmten. Es ist also die von Tower angegebene Formel, nach der aus dem Potentialsprung zwischen Mangansuperoxydelektroden und Wasserstoffionen enthaltenden Lösungen die Concentration der letzteren berechnet wird, nicht richtig. Es erwies sich eine Aenderung der Formel an der Hand der Beobachtungen als nothwendig, und wenn auch eine theoretische Begründung dieser nunmehr rein empirischen Formel nicht gegeben werden konnte, so führte sie doch angenähert zu Ergebnissen, welche mit den auf anderen Ge-

bieten gewonnenen übereinstimmten. Es zeigte sich, dass streng genommen die Natur der Anionen jedesmal eine kleine Aenderung der Formel bedingt, die aber für dasselbe Anion, also für eine freie Säure und ihre sauren Salze dieselbe ist, trotz der so erheblichen Unterschiede im Dissociationsgrad. Die Aenderungen des Dissociationsgrades Wasserstoffionen liefernder Verbindungen mit der Verdünnung fand Verf., entgegen den Beobachtungen von Tower in Uebereinstimmung mit der Theorie von Noyes und den Befunden von Trevor (*diese Berichte* 25, Ref. 847 und 26, Ref. 433). Bei der Messung der Wasserstoffconcentration freier Säuren mit Superoxydelektroden ergab sich, dass sie sich verschieden verhalten, indem nur einige, wie die Bernsteinsäure oder die Phtalsäure, ein constantes Potential ergaben, andere aber, wie Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoëssäure, kein constantes Potential gaben, und daher keine sicheren Messungen nach dem in Rede stehenden Verfahren zulassen.

Foerster.

Zur Theorie der übereinstimmenden Zustände, von G. Bakker (*Z. physik. Chem.* 21, 127—133). Theoretische Betrachtungen, auf welche verwiesen sei.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss von Explosionen, von C. Hoitsema (*Z. physik. Chem.* 21, 137—148). Die Reactionen bei den Zersetzungen von Explosivstoffen lassen sich näher verfolgen, wenn man bei hinreichend niedriger Temperatur arbeitet, dass die Geschwindigkeit der Reaction eine messbare wird, und die bei dem Vorgange frei werdenden Wärmemengen Zeit haben, sich mit der Umgebung auszugleichen. Auf diese Weise wird ja zur Zeit von verschiedenen Seiten die Wasserbildung untersucht, hat auch van't Hoff den Zerfall des Chlorstickstoffs studirt. Verf. hat die explosive Zersetzung des Silberoxalats, sowie diejenige des Schwefelstickstoffs so mässigen können, dass er ihren Verlauf messend verfolgen konnte. Das Silberoxalat beginnt bei 150° etwa sich gemäss der Gleichung $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Ag}_2 + 2\text{CO}_2$ zu zerlegen und bei 170° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark. Es liess sich für 150°, 155°, 160° und 170° je eine Constante der Reaktionsgeschwindigkeit in bekannter Weise bestimmen; sie wächst sehr schnell mit der Temperatur. Der Zerfall des Schwefelstickstoffs liess sich nicht scharf durch Messungen der entstehenden Gasmengen verfolgen, da schon bei 110° Theile desselben unzersetzt sublimiren; sie beginnt bei 100° und wächst langsam bis 170°, darüber hinaus aber äusserst schnell; es entweicht nichts als Stickstoff. Es kann nun aber vorkommen, dass Explosivstoffe bei niedrigeren Temperaturen andere Zerlegungen erfahren als bei den Explosionstemperaturen. Ein solcher Fall bietet sich beim Knallsilber und Knallquecksilber. Jenes zerfällt zwischen 140 und 167°, dieses bei 132° mit mässiger bei 133° aber explosiver Geschwindigkeit

vollständig, dabei tritt aber als Gas nur Sauerstoff auf, und es hinterbleibt Silberoxyd bezw. Quecksilberoxyd und wahrscheinlich Paracyan, während bei der Explosion aus Knallquecksilber Kohlenoxyd, Stickstoff und Quecksilber entsteht.

Foerster.

Thermoelemente aus Amalgamen und Elektrolyten, von A. Hagenbach (*Ann. Phys. Chem.* 58, 21—36). Mit einer Versuchsanordnung, ähnlich der früher (*diese Berichte* 28, Ref. 6) vom Verf. benutzten, wurden flüssiges Cadmium- bezw. Bleiamalgam in je zwei mit einander durch einen besonders gestalteten Heber verbundenen Gefässen mit Cadmium- bezw. Bleisalzlösungen in Berührung gebracht und dem einen Gefäss eine constante, dem anderen eine wechselnde Temperatur gegeben und die elektromotorischen Kräfte dieser Thermoelemente gemessen. Es zeigte sich ausnahmslos, dass für einen Temperaturunterschied von 70° die thermoelektromotorischen Kräfte stetig abnehmen, während die Verdünnung von 0.1 auf 0.0001 Mol. der in 1 l gelösten Salze stieg. Die an Salzen mit nur einwerthigen Ionen gut bestätigte Theorie verlangt ein umgekehrtes Verhalten, und Gründe für diese Nichtübereinstimmung liessen sich zunächst noch nicht finden. Bemerkenswerth ist, dass für CdBr_2 , CdJ_2 und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in den äussersten Verdünnungen ein kleines Wiederansteigen der thermoelektromotorischen Kraft zu beobachten war. Die Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur erfolgte in den untersuchten Fällen annähernd proportional mit der Temperatursteigerung, nur Bleichloridlösungen zeigten ein etwas verwickelteres Verhalten.

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz, von G. C. Schmidt (*Ann. Phys. Chem.* 58, 103—130). Die Versuche wurden mit festen Lösungen einer Anzahl von Anilinfarbstoffen und mit Hülfe des E. Wiedemann'schen Phosphoroskops ausgeführt; als Lösungsmittel dienten theils fluorescirende Verbindungen, wie Hippursäure oder Chininbisulfat, oder Zucker, welcher schwach roth leuchtet, oder nicht fluorescirende Stoffe wie Eiweiss, Benzoësäure, Bernsteinsäure u. s. w. Es zeigte sich, dass viele organische Stoffe in fester Lösung fluoresciren; da andererseits auch viele anorganische Körper, z. B. Mangansulfat in Calcium- oder Zinksulfat, Wismuth- oder Kupfersulfid in Schwefelcalcium oder Schwefelstrontium, schön fluoresciren, so wird der Satz aufgestellt: Alle Körper vermögen zu fluoresciren, wenn man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet. Für die Farbe des Fluorescenzlichtes des gelösten Körpers ist es meistens gleichgültig, ob das Lösungsmittel fluorescirt oder nicht, auch ist sie oft fast unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. In anderen Fällen spielt diese jedoch eine grosse Rolle; hierbei handelt es sich oft um chemische Wechselwirkungen, jedoch nicht immer. So zeigt Echtblau in Gelatine rothes, in Eiweiss blaues Phosphorescenzlicht. Das Spectrum

des Fluorescenzlichtes ist gewöhnlich ein mehr oder weniger breites, continuirliches Band. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist manchmal je nach der Zeit, welche seit der Erregung verflossen ist, verschieden, seine Intensität ist in nicht sehr hohem Grade von der Concentration abhängig. Bedingung, dass die Farbstoffe fluoresciren ist im Allgemeinen, dass sie gelöst sind. Auf Wolle, Papier, Seide u. s. w., wo sie als durch Absorption festgehalten zu betrachten sind, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet. Vergl. zu diesen Beobachtungen, diejenigen von Dewar (*diese Berichte* 29, Ref. 638). In theoretischer Hinsicht zeigt die vorliegende Arbeit, dass die v. Lommel'sche Theorie der Fluorescenz durch Versuche sich nicht bestätigen liess.

Foerster.

Experimentelle Untersuchung über die Elektrolyse des Wassers, von A. P. Sokolow (*Ann. Phys. Chem.* 58, 209 — 248). Verf. schliesst seine Untersuchungen an die Helmholtz'schen über die Elektrolyse des Wassers an und sucht die geringste elektromotorische Kraft zu finden, bei welcher Wasserzersetzung eintritt. Er bringt dazu verdünnte Schwefelsäure in ein ringförmiges Rohr und macht es möglichst vollständig luftleer. In ihm stehen zwei grössere Platinelektroden zwei Platinspitzen gegenüber. Wurde nun an die ersteren eine beliebig kleine, 0.005 bis 0.002 Daniell betragende elektromotorische Kraft angelegt, so nahmen die Spitzen allmählich entgegengesetztes Potential an, und die Spannung wuchs hier nahezu auf den Werth derjenigen zwischen den Elektroden, ohne ihn völlig zu erreichen. Diese Erscheinung war vorausgesehen für den Fall, dass Wasserzersetzung eintrat; denn dann werden an den Elektroden Gasschichten von Wasserstoff bezw. Sauerstoff entstehen und diese polarisiren. Diese Gase diffundiren frei in die Lösung, gelangen an die Spitzen und polarisiren diese im gleichen Sinne wie die Elektroden. Die Versuche haben also erwiesen, dass die geringsten elektromotorischen Kräfte in der Flüssigkeit diffusionsfähigen freien Wasserstoff und Sauerstoff erzeugen. Weiterhin wurde versucht, ob bei einer etwa 1 V. betragenden elektromotorischen Kraft eine so starke Wasserzersetzung erfolgen kann, dass Knallgas von messbarem Druck entsteht: es zeigte sich, dass bei 1.07 V. in 16 Monaten in einer vollständig evacuirten Zelle Knallgas von 2.53 mm Druck entstanden war; die Gasentwicklung nahm anfangs rasch ab, erfolgte dann aber sehr langsam weiter, sodass das Ende des Versuches nicht abgewartet wurde. Sie erwies sich auch als viel geringer als der während des Versuches durch die Zelle gegangenen Elektrizitätsmenge entsprach, was auf Convectionsströme im Wesentlichen zurückgeführt wird. Endlich wurde versucht, die kleinste elektromotorische Kraft zu finden, welche bei wechselndem Sauerstoffdruck zu sichtbarer Elektrolyse des Wassers führt; es ergab sich bei einem Knallgasdruck von 1 Atm.

hierfür der Werth 0.745 V. Es muss jedoch betont werden, dass die Ableitungen dieser Zahl eine ganze Anzahl experimenteller und theoretischer Einwände gestatten, so dass die vorliegende Arbeit wohl noch keine Veranlassung bieten dürfte, an der bisherigen allseitig hinreichend gestützten Theorie der Polarisationserscheinungen etwas zu ändern. Vergl. hierzu auch *Z. physik. Chem.* **21**, 636. Foerster.

Notiz über Trithiodilaktylsäure, von J. M. Lovén (*Z. physik. Chem.* **21**, 134—136). Das Potential des Silbers gegen eine Lösung des Silbersalzes der Trithiodilaktylsäure (*diese Berichte* **26**, Ref. 273) ist dasjenige des Silbers gegen Silbersauerstoffsalze und weit verschieden von dem Potential des Silbers gegen die Silbersalze von Sulfhydraten. Dies bestätigt, dass die Trithiodilaktylsäure nach der Formel $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{S}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ und nicht, was auch möglich wäre, nach der Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \underset{\text{SH}}{\text{C}}(\text{CH}_3) \cdot \underset{\text{SH}}{\text{S}}\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ substituirt ist.

Foerster.

Ueber die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen, von A. Pflüger (*Ann. Phys. Chem.* **58**, 493—499). Kundt hatte gefunden, dass die Brechung der Metalle mit der Temperatur stark zunahm und zwar so, dass der Temperaturcoefficient der Lichtgeschwindigkeit etwa mit dem der Stromleitung übereinstimmt. Da neuere Beobachtungen zeigen, dass die Reflexion der Metalle mit der Temperatur sich nur wenig ändert, so lag hier ein Widerspruch vor, und Verf. zeigt, da inzwischen die Beobachtungsverfahren für derartige Messungen sehr an Sicherheit gewonnen haben, dass die Kundt'schen Bestimmungen fehlerhaft waren und die Metalle, von denen Gold und Nickel besonders untersucht wurden, in der That ein mit der Temperatur (von 20—113°) so wenig veränderliches Brechungsvermögen haben, dass die Aenderungen innerhalb der Beobachtungsfehler bleiben.

Foerster.

Ueber die Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperaturen im Bunsenschen Blaubrenner, von W. J. Waggener (*Ann. Phys. Chem.* **58**, 579—594). Die Messungen wurden mit dem Le Chatelier'schen Thermoelement vorgenommen, und zeigen, wie dies auch schon bei dem jüngsten Meinungs-austausch zwischen Smithells und Lewes (*diese Berichte* **29**, Ref. 834 u. 835) hervorgetreten ist, dass derartige Bestimmungen nicht zur Ermittlung der absoluten Flammentemperatur zu brauchen sind, sondern, dass sie nur, bei stets genau gleicher Ausführung, die Aenderungen der Temperatur an verschiedenen Stellen einer Flamme erkennen lassen. In dieser Beziehung ergaben die im äusseren Mantelsaum, in der Mitte des Flammenmantels und im inneren Mantelsaum eines Bunsenbrenners angestellten Versuchsreihen

etwa einen gleichen Verlauf der Temperaturänderung mit der Flammhöhe, wenn sie mit verschiedenen Thermoelementen unternommen wurden. Im Wesentlichen bestätigen die Versuche bekannte Thatsachen.

Foerster.

Zur Energetik, von W. Ostwald (*Ann. Phys. Chem.* 58, 154—167).

Foerster.

Zur Energetik, von L. Boltzmann (*Ann. Phys. Chem.* 58, 595—598).

Foerster.

Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases, von J. R. Rydberg (*Ann. Phys. Chem.* 58, 674—679). Es werden die Beobachtungen von Runge und Paschen über das Spectrum des Cleveïtgases besprochen und die Vermuthung geäußert, dass der Begleiter des Heliums, das Perhelium, vielleicht das nach der auch vom Verf. erkannten »Zwillingsregel« vom Helium um etwa eine Einheit im Atomgewicht verschiedene Element vom Atomgewicht 3 sein könnte.

Foerster.

Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen, von K. Olszewski (*Ann. Phys. Chem.* 59, 184—192). Dem Verf. standen 140 ccm reinen, von Ramsay dargestellten Heliums zur Verfügung. Es wurde versucht, dieses Gas durch Einbringen in flüssigen Sauerstoff oder flüssige Luft, welche unter niederem Druck siedeten, unter Drucken von 125—140 Atmosphären zu verflüssigen. Das Helium aber zeigte keine Spur von Trübung, und gab auch keine Anzeichen der Verflüssigung, als der auf ihm lastende Druck sehr schnell auf 1 Atmosphäre vermindert wurde. Die Temperatur, welche das Helium hierbei erhält, liess sich angesichts seiner geringen Menge durch den Versuch nicht feststellen; eine Rechnung aber zeigte, dass sie etwa -264° betrug, dass also die Siedetemperatur des Heliums unter dieser Temperatur liegt. Da dieses also permanenter ist als Wasserstoff, eignet es sich gut zur Füllung von Gasthermometern; ein solches zeigte bis -210° mit einem Wasserstoffthermometer übereinstimmende Angaben, dürfte aber vor Allem zur genauen Feststellung der Siedetemperatur des Wasserstoffs und tieferer Temperaturen von grosser Bedeutung sein.

Foerster.

Das Cadmium-Normalelement, von W. Jaeger und R. Wachsmuth (*Ann. Phys. Chem.* 59, 575—591). Das Weston'sche Normalelement $\text{Cd} \mid \text{gesättigtes CdSO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}$ hat, wie die an der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten sorgfältigen Vergleiche mit dem Clark-Element bestätigen, bei 20° die elektromotorische Kraft 1.019 internationale Volt. In Bezug auf Constanz und Reproducirbarkeit steht es dem Clark-Element nicht nach, ist ihm aber, dank der geringen Aenderung, welche die Löslichkeit des Cadmiumsulfats mit der Temperatur aufweist, in Hinblick auf seinen etwa 25 mal kleineren Temperaturcoefficienten bedeutend.

überlegen; die Aenderung der elektromotorischen Kraft des Cadmiumelements mit der Temperatur ergibt sich durch folgende Gleichung: $E_t = E_{20} - 3.8 \times 10^{-5} (t - 20) - 0.065 \times 10^{-5} (t - 20)^2$.

Foerster.

Die Abhängigkeit der Diffusionsfähigkeit von der Anfangsconcentration bei verdünnten Lösungen, von W. Kawalki (*Ann. Phys. Chem.* 59, 637—651). Die Versuche wurden im Anschluss an die in *diesen Berichten* 27, Ref. 541 mitgetheilten Bestimmungen in einem Raum von sehr hoher Temperaturgleichmässigkeit mit verdünnten wässrigen Lösungen von Natriumacetat und Harnstoff angestellt und zeigen, dass der Nernst'schen Theorie entsprechend die Diffusionsfähigkeit bei hohen Verdünnungen bei Elektrolyten wie bei nicht dissociirenden Stoffen unabhängig ist von der Verdünnung. Ueberschreitet diese ein bestimmtes Maass, so gelangt man an eine von der Dichtigkeit der Lösung abhängige Grenze, bei welcher Convectionsströme sich nicht mehr vermeiden lassen, und die Constanz der Diffusionsfähigkeit nicht mehr zu beobachten ist. Durch grosse Gleichmässigkeit der Temperatur des Arbeitsraumes kann man diese Grenze weit hinaus schieben.

Foerster.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Inversionsconstante einiger Säuren, von O. Stern (*Ann. Phys. Chem.* 59, 652—667). Die Versuche ergaben, dass die Inversionsgeschwindigkeiten für Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure mit Zunahme des äusseren Druckes von 1 auf 500 Atmosphären verringert werden, und zwar um umso kleinere Beträge, je geringer der Säuregehalt der Lösungen ist. Umgekehrt wird die durch Phosphorsäure oder Essigsäure bewirkte Inversion durch Drucksteigerung beschleunigt und zwar umso stärker, je geringer der Säuregehalt ist. Die schon von Ostwald beobachtete Thatsache, dass die Inversionsconstante mit abnehmendem Zuckergehalte der Lösungen etwas kleiner ist, wird bestätigt; die Aenderung derselben durch Druck ist bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure bei verschiedenem Zuckergehalt etwa die gleiche, bei Anwesenheit von Phosphorsäure steigt dieselbe bei Abnahme des Zuckergehaltes. Während die Inversionsconstante aller Säuren mit der Temperatur sehr stark wächst, ist die Aenderung dieser Constanten mit dem Druck von der Temperatur nur wenig abhängig. Am meisten macht sich dieser Einfluss bei den Lösungen der Oxalsäure, Phosphorsäure und Essigsäure bemerkbar und zwar so, dass der Einfluss des Druckes auf die Inversion bei niedriger Temperatur grösser ist als bei höherer Temperatur.

Foerster.

Einige Bemerkungen über das Aluminiumamalgam, von V. Biernacki (*Ann. Phys. Chem.* 59, 664—667). Verf. glaubt, dass es noch nicht allgemein bekannt sei, dass die Oxydationserscheinungen des Aluminiums bei Berührung mit Quecksilber auf einer Amalgam-

bildung beruben!! Er glaubt ferner in Angaben über die Amalgamirung des Aluminiums auf elektrolytischem Wege und über die Kleinheit der Quecksilbermengen, welche die Oxydation des Aluminiums beschleunigen, etwas Neues zu bringen.

Foerster.

Kohlensaures Zinkoxyd, von K. Kraut (*Z. anorg. Chem.* 13, 1—15). Wird Zinksulfat mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonatlösung gefällt, so entsteht Zinkcarbonat, welches aber alsbald Hydrolyse erleidet, und es scheidet sich ein basisches Salz ab, welches auf Mol. ZnO 2 Mol. CO_2 und 4 Mol. H_2O enthält. Wirkt überschüssiges kohlensaures Natron auf Zinksulfat ein, so geht die Hydrolyse noch weiter, es entstehen Niederschläge, welche ärmer an Kohlensäure sind als der oben genannte. Kocht man mit kohlensaurem Alkali, so schreitet die Hydrolyse bis zum Zinkoxyd fort. Neutrales kohlensaures Zink erhält man aber, wie bekannt, wenn man die Hydrolyse durch Anwendung von Alkalibicarbonaten verhindert. Es entsteht anfangs ein amorpher, der Einwirkung des Wassers leicht zugänglicher Niederschlag von Zinkcarbonat, welcher beim Auswaschen basisch wird und sich allmählich in das Salz $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ verwandelt. Lässt man ihn aber unter der Lösung von Alkalibicarbonat stehen, so nimmt er wie viele andere in Wasser nicht unerheblich lösliche Niederschläge, krystalline Form an. Dadurch wird seine Oberfläche viel kleiner und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse, so dass das Salz nunmehr gewaschen und rein abgeschieden werden kann; es hat dann, wie bekannt, die Zusammensetzung $ZnCO_3 \cdot H_2O$. Es besitzt eine würfelförmliche Form und wirkt auf polarisirtes Licht ein. Bei Berührung mit Alkalibicarbonat geht es zum Theil in das schon bekannte Salz $3Na_2CO_3 \cdot 8ZnCO_3 \cdot 8H_2O$ über, welches vom Zinkcarbonat durch Abschlämmen leicht zu trennen ist. In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich Zinkcarbonat auf, und beim Kochen scheidet die Lösung das Salz $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ ab. Cadmiumcarbonat wird stets als neutrales Salz erhalten und erleidet selbst beim Kochen mit Sodalösung keine merkliche Hydrolyse; offenbar, weil es in Wasser eine ausserordentlich geringe Löslichkeit besitzt.

Foerster.

Ueber neue Kobalt- und Nickelsalze, von Nagendrach Nâg (*Z. anorg. Chem.* 13, 16—18). Verf. hat beobachtet, dass Kobaltcarbonat mit Kaliumcarbonat und überschüssigem Brom eine grüne Lösung giebt, aus welcher Alkohol und Aether neben dem Bicarbonat eine neue, sehr zersetzliche, bromfreie Verbindung fällen. Natriumacetat oder Brom geben in ähnlicher Weise mit Kobaltsalzen eine braune, mit Nickelsalzen eine orangerothe Lösung sehr zersetzlicher Verbindungen. Diese werden als Alkalisalze von Kobalt- oder Nickelsäure aufgefasst, aber nicht untersucht.

Foerster.

Ueber die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze, von W. Spring (*Z. anorg. Chem.* 13, 19—28). Aehnlich wie kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 635) die Farbe der Alkohole wurde jetzt die Farbe der wässrigen Lösungen der Salze des Lithiums, Kaliums, Natriums, Magnesiums, Calciums und Baryums in einem 26 m langen Rohre untersucht. Sie zeigten sich dabei als völlig farblos, indem die blaue Farbe des Wassers durch Auflösung dieser Salze sich nicht im geringsten in ihrem Ton änderte. Andererseits aber stellte sich heraus, dass diese Salze die Durchsichtigkeit dieser Lösungen sehr verminderten, und zwar ist dieser Einfluss nicht proportional der Concentration, sondern die Lichtabsorption der Lösungen nimmt nicht so schnell ab, wie die Verdünnung zunimmt. Es besitzen also sowohl die nicht dissociirten Salzmolekeln wie die freien Ionen die Fähigkeit, Licht zu absorbiren. Falls man berechtigt wäre, den Ionen eine gewisse Undurchsichtigkeit zuzuschreiben, so würde das Licht, welches in grosse Mengen einer Salzlösung, wie sie das Meerwasser bietet, eindringt, kein optisch leeres Mittel finden; es würde nicht nur absorbirt, sondern zu einem grossen Theil auch reflectirt und die Lösung würde erleuchtet werden. Dieser Umstand könnte bei der Erklärung der optischen Verschiedenheiten gewisser Meeresströmungen oder des Meer- und Süsswassers eine nicht unwichtige Rolle spielen.

Förster.

Ueber die Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur, von W. Spring und L. Romanoff (*Z. anorg. Chem.* 13, 29—35). Geschmolzene Metalle zeigen bekanntlich gegen einander dieselben Erscheinungen der Mischbarkeit bezw. Löslichkeit, welche für gewöhnliche Flüssigkeiten bekannt sind. Zu den nur unvollkommen mit einander im geschmolzenen Zustande mischbaren Metallpaaren gehören Zink und Wismuth und Zink und Blei. Die vorliegenden Versuche zeigen, dass mit zunehmender Temperatur auch hier die Löslichkeit jedes dieser Metalle im anderen ansteigt, bis sie vollkommen mit einander mischbar werden. Für Zink und Wismuth liess sich die Temperatur ihrer völligen Mischbarkeit, ihre »kritische Temperatur«, zwischen 800 und 850° durch Versuche finden; für Zink und Blei liegt diese Temperatur, wie der Verlauf der Löslichkeitskurven Zn in Pb und Pb in Zn zeigt, oberhalb 900°, hierbei ist aber die Verdampfung des Zinks schon so stark, dass keine einwandfreien Versuche über die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Zink und Blei mehr möglich sind.

Förster.

Ueber ein neues Doppelsalz des Platosamidiammins, von D. Schou (*Z. anorg. Chem.* 13, 36—37). Werden 50 g Kaliumplatiocyanür in 150 g warmen Wassers gelöst und bei 40° die Lösung mit 25 g in 100 g Wasser aufgeschwemmten Ammoniumbicarbonats

versetzt, so färbt sich die Lösung beim Einleiten von Kohlensäure indigoblau, und es scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag ab, dessen Menge durch Alkoholzusatz noch gesteigert wird. Nach dem Waschen mit Wasser besitzt er die Zusammensetzung $2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_3$. Durch kochende Salzsäure geht er in Platosamidiamminchlorid, durch Silbernitrat in Platosamidiamminnitrat über, ist also eine Platosamidiamminverbindung, wie es obige Formel ausdrückt.

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der Dissociation in Lösungen, von W. S. Hendrixson (*Z. anorg. Chem.* 13, 73—80). Es wurden Versuchsreihen über das Vertheilungsgleichgewicht von Benzoësäure und Salicylsäure zwischen Wasser einerseits und Benzol oder Chloroform andererseits bei 10 und 40° vorgenommen; ihre Ergebnisse stimmen völlig mit der Theorie überein und gestatten, die Dissociationswärme einer Doppelmolekel der untersuchten Säuren in einfachen Molekeln angenähert zu berechnen.

Foerster.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium, von Th. W. Richards und H. G. Parker (*Z. anorg. Chem.* 13, 81—100) Von den bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes des Magnesiums betretenen Wegen können diejenigen, bei denen als Ausgangsstoff oder als Endproduct Magnesiumoxyd zur Wägung gelangt, nicht genau sein, da das Magnesiumoxyd gleich anderen Oxyden wechselnde und unbestimmbare Mengen von Gasen zurückhält (*diese Berichte* 27, Ref. 69); auch die durch Bestimmung des Verhältnisses von $\text{MgSO}_4 : \text{BaSO}_4$ zu erhaltenden Werthe müssen ungenau sein, da das Baryumsulfat nicht frei von fremden Einschlüssen in solchem Falle zu gewinnen ist. Verf. haben das Atomgewicht des Magnesiums in der Weise neu bestimmt, dass sie reines Magnesiumchlorid in Chorsilber verwandelten und so das Verhältniss $\text{MgCl}_2 : 2 \text{Ag}$ ermittelten. Reines Magnesiumchlorid wurde dargestellt, indem zunächst aus sorgfältigst gereinigten Lösungen von Chlormagnesium und völlig reinem Salmiak das Salz, MgCl_2 , $\text{NH}_4 \text{Cl}$, gewonnen, und dieses dann durch Erhitzen im Strome vollkommen trockenen Chlorwasserstoffs im Platinschiffchen in geschmolzenes Chlormagnesium verwandelt wurde. Man liess im Stickstoffstrom erkalten, verdrängte dann den Stickstoff durch Luft, wobei für die sorgfältigste Trocknung der Gase unter besonderen Vorsichtsmaassregeln Sorge getragen wurde, und brachte das Schiffchen mit dem Chlormagnesium in das Wägerohr, ohne es auch nur einen Augenblick in Berührung mit der Luft zu lassen. Das so bereitete Chlorid löste sich völlig klar im Wasser, enthielt also keine Spur von Oxychlorid. Seine Lösung wurde mit der genau nöthigen Menge einer Lösung sehr reinen Silbers gefällt, wobei die letzten Mengen ausfallenden bezw. in der Lösung verbleibenden Chorsilbers durch ein besonderes, demnächst noch genauer zu beschreibendes Verfahren mit

grosser Schärfe bestimmt wurden. Die am sorgfältigsten durchgeführte Reihe von Bestimmungen führte bei einer höchsten Differenz von 0.004 zu dem Werth $Mg = 24.362$ ($O = 16$), also nahezu dem von Marignac gefundenen 24.37. Es soll diese Atomzahl weiterhin noch auf anderen Wegen festgestellt werden.

Foerster.

Corrosionserscheinungen an Zinkplatten, von F. Mylius und R. Funk (*Z. anorg. Chem.* 13, 151—156). Werden gegossene Zink- oder Cadmiumplatten als Anoden gelöst, so beobachtet man oft, dass die äussere Haut derselben in dünner Schicht stehen bleibt und unterspült wird, während die inneren Theile des Metalles herausgelöst werden. Dies rührt von dünnen an der Oberfläche der Platten vorhandenen Fettschichten her, welche die Oberflächenschicht vor dem elektrolytischen Angriffe schützt. Wäscht man die Anoden vor dem Eintragen in den Elektrolyten mit Alkohol, so unterbleibt die Erscheinung. Scheinbar ähnliche, in ihrem Wesen aber ganz verschiedene Thatsachen beobachtet man an gewalzten oder anderweit oberflächlich stark mechanisch bearbeiteten Metallen, deren Oberflächenschichten ebenfalls eine grössere chemische Widerstandsfähigkeit zeigen, als ihr Inneres. Die Erscheinung wurde beim Zink etwas näher verfolgt, wobei sich zeigte, dass sie nur bei dem unreinen Handelszink, nicht aber bei ganz reinem Zink auftritt. Die Möglichkeit bestand, dass die mechanische Bearbeitung des technischen Zinks verhältnissmässig viel Blei an die Oberfläche führte. Diese manchen technischen Erfahrungen auch zuwiderlaufende Annahme wurde durch sorgfältige Vergleichsanalysen der inneren und der obersten 0.05 mm starken Schicht eines 1 mm dicken Zinkbleches als unzutreffend erwiesen. Man muss sich vielmehr vorstellen, dass durch die mechanische Bearbeitung eine innige Vermischung der sonst von den reinen Zinktheilen räumlich weiter getrennten Verunreinigungen zumal des Bleies mit dem Zink stattfindet, und diese gleichförmigere Legirung, wie leicht einzusehen, weniger stark angegriffen wird, als die weniger gleichmässige unbearbeitete. Ein ähnlicher Unterschied besteht nach Rammelsberg zwischen schnell und langsam abgekühltem Zink, von denen das erstere ebenfalls chemisch widerstandsfähiger ist, als letzteres, weil es die im flüssigen Zustande bestehende innigere Vermischung bewahrt, während bei diesem die Bestandtheile Zeit haben, sich in groben Krystallen von einander zu sondern.

Foerster.

Notiz über die elektrolytische Reinigung des Cadmiums, von F. Mylius und R. Funk (*Z. anorg. Chem.* 13, 157—160). Bei der elektrolytischen Reinigung des Cadmiums kommen als wesentliche Verunreinigungen Blei, Eisen und Zink in Betracht. Das Blei ist mit Cadmium im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar; aus der Legirung krystallisirt zunächst reines Cadmium aus, während sich das Blei in der diese Krystalle umgebenden Mutter-

lauge ansammelt. Aus Cadmiumsulfatlösung lässt es sich elektrolytisch sehr vollständig niederschlagen. Zur Auffindung kleiner Zinkmengen im Cadmium benutzen Verf. das Verfahren, dass sie das Metall schmelzen und dann die oberflächliche Oxydecke durchstossen. Ist Zink, selbst weniger als 0.1 v. H., anwesend, so oxydirt sich dieses zunächst allein, und es entstehen nicht die Anlauffarben auf dem Metallspiegel, welche zinkfreies Cadmium zeigt. Zur Bestimmung des Zinks macht man das darauf zu untersuchende Cadmium zur Anode und überträgt das Cadmium auf eine Quecksilberkathode; das Zink bleibt in Lösung neben wenig Cadmium. Bei der Reindarstellung der Cadmiums mit Hilfe der Elektrolyse überträgt man es durch einen Strom von 0.5—1.0 Amp./qcm von der aus rohem Metall bestehenden Anode unter Anwendung concentrirter, tüchtig zu bewogender Cadmiumsulfatlösung als Elektrolyten. Auch hier kann, wie beim Zink, jedoch weniger leicht, Schwamm bildung eintreten, die man durch geringen Säuregehalt der Lösung hintenan hält. Es gelingt so, Cadmium zu erhalten, welches wahrscheinlich kaum noch 0.001 v. H. metallische Verunreinigungen enthält.

Foerster.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen, von S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 13, 172—190). Verf. hat den von Werner (*diese Berichte* 28, Ref. 222) beobachteten Unterschied zwischen dem nach Erdmann und nach Gibbs dargestellten Kobalttriamminnitrit bei seinen Versuchen nicht finden können, obgleich er absichtlich unter sehr veränderten Bedingungen arbeitete; er glaubt daher, dass die Existenz zweier isomeren Triamminnitrite und die darauf begründeten Folgerungen noch nicht genügend bewiesen seien, zumal dasselbe Triamminnitrit unter wechselnden Versuchsbedingungen in äusserlich sehr verschiedenen Formen zu erhalten ist. Dasselbe gilt von dem aus ihm mit Hilfe von Salzsäure entstehenden Dinitrotriamminchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$; für dessen frisch bereitete Lösung wurde die Leitfähigkeit eines binären Elektrolyten gefunden, welche aber mit der Zeit immer mehr anwuchs. Dass die Leitfähigkeit dieses Salzes nicht darauf beruht, dass es beim Lösungsvorgang 1 Mol. Wasser aufnimmt, glaubt Verf. durch die Thatsache stützen zu können, dass er aus der wässrigen Lösung kein festes Hydrat erhalten konnte, dass man also aus ihm nicht wie aus dem Chlornitrotetramminkobaltchlorid ein dem Aquoanthochlorid entsprechendes Roseosalz in fester Form abscheiden kann. Dies beweist natürlich gar nichts in dem genannten Sinne. Bei der Darstellung des Triamminnitrits nach Erdmann entstehen je nach den äusseren Bedingungen wechselnde Mengen einer isomeren Verbindung, von Kroceokobaltdiamminkobaltnitrit, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4][(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$. Auch diese wird durch mässig starke Salzsäure in eine Chloronitroverbindung verwandelt, für welche auf analytischem und synthetischem Wege

nachgewiesen wurde, dass sie ein Chloronitrotetraminkobaltdiamminkobaltnitrochlorid ist, $[(\text{NO}_2)\text{Cl} \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] [\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2]$. Dieses Salz ist aber ebensowohl wie seine Mutterverbindung von dem von Werner beschriebenen isomeren Triamminnitrit und dem entsprechenden Chloronitrosalze verschieden.

Foerster.

Ueber einige Verbindungen des Phosphors mit dem Selen, von W. Muthmann und A. Clever (*Z. anorg. Chem.* 13, 191—199). Im Anschluss an die vor Kurzem (*diese Berichte* 29, Ref. 121) beschriebenen Arsenselenverbindungen wurden auch einige Salze von Selenophosphorsäuren dargestellt. Phosphorpentaselenid wie Phosphortriselenid vereinigen sich mit concentrirter Kalilauge zu phosphorselenigsaurem Kalium. Man trägt 3 g des Phosphortriselenids in eine gut gekühlte Lösung von 5 g Kalihydrat in 10—15 ccm Wasser ein, erwärmt nach vollendeter Reaction vorsichtig auf 75—78°, filtrirt und lässt in einer Kältemischung krystallisiren. Man erhält dann kleine, doppeltbrechende, diamantglänzende Oktaëder von der Zusammensetzung: $\text{K}_2\text{HPSe}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welche in Wasser löslich sind und sich an feuchter Luft schon langsam zersetzen, an trockener Luft aber haltbar sind. Lässt man Phosphortriselenid statt auf Kalihydrat auf eine Kaliumsulfidlösung einwirken, so entsteht, ähnlich wie vorhin, Kaliumsulfoselenophosphit, $2\text{K}_2\text{S}, \text{P}_2\text{Se}_3, 5\text{H}_2\text{O}$, in diamantglänzenden Krystallen. Verschieden von Kalilauge wirkt concentrirte Natronlauge auf Phosphortriselenid ein; es entsteht Natriumoxyselenophosphat, $\text{Na}_3\text{POSe}_3, 10\text{H}_2\text{O}$, welches in Wasser noch leichter löslich ist als die vorigen Salze und aus starker Lauge in schwach grünen, doppeltbrechenden Prismen krystallisirt. Alle diese Salze werden durch freie Säuren zersetzt; ihre wässrigen Lösungen werden durch Schwermetallsalze gefällt und geben mit Ammoniak und Magnesiummischung, ähnlich wie auch die Sulfophosphate, gut krystallisirte Doppelsalze.

Foerster.

Ueber das Stickstoffpentasulfid, von W. Muthmann und A. Clever (*Z. anorg. Chem.* 13, 200—208). Aus Schwefelstickstoff, N_4S_4 (*diese Berichte* 29, 341) entsteht sehr häufig eine stark riechende Verbindung, welche man in grösserer Menge darstellen kann, wenn man 30 g Schwefelstickstoff mit 500 ccm reinsten Schwefelkohlenstoffs im Autoclaven zwei Stunden unter 5 Atmosphärendruck im Dampfbade erhitzt. In der erkalteten Flüssigkeit findet sich kein Schwefelstickstoff mehr vor; es schwimmt in ihr ein amorpher Körper herum, den man abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt nach dem Eindunsten Schwefel und ein tief rothes Oel von starkem Geruch, welches schnell mit ganz reinem Aether aufgenommen wird; die Lösung scheidet bei -25° allen freien Schwefel ab, und wenn man dieses Reinigungsverfahren wiederholt, erhält man das Oel in reinem Zustande; die Analyse wie die Gefrierpunktsuntersuchung seiner benzolischen Lösung

zeigten, dass es Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 sei; in völlig reinem Zustande bildet es jodähnliche Krystalle vom Schmp. $10-11^{\circ}$; bei der Destillation, selbst bei stark vermindertem Druck, erleidet der Körper fast völligen Zerfall, in den meisten organischen Lösungsmitteln ist er löslich. Da der, wie erwähnt, neben Stickstoffpentasulfid entstehende amorphe Körper ein polymeres Rhodan, $(CNS)_n$ ist, so kann der Vorgang der Entstehung des Stickstoffpentasulfids durch die Gleichung $N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + S + 2CNS$ veranschaulicht werden. Es bildet sich auch, freilich weniger rein, aus Schwefelstickstoff und Tetrachlorkohlenstoff und kann auch leicht dargestellt werden aus dem bald näher zu beschreibenden Körper N_3S_4Cl , wenn dessen methyllkoholische Lösung mit Zinkstaub gerade bis zum Eintreten der Rothfärbung reducirt wird. Auch entsteht es bei vielen Zersetzungen von Schwefelstickstoff, zumal solchen, welche nicht allzu schnell verlaufen. Durch Wasser oder Kalilauge wird Stickstoffpentasulfid in Ammoniak verwandelt; seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Alkali intensiv violetroth. Aus der Lösung des Pentasulfids in alkoholischem Kali fällt Aether ein gelbliches, krystallines, äusserst zersetzliches Salz, welches Alkali, Stickstoff und Schwefel enthält, also wohl ein Sulfonitrat ist.

Foerster.

Ueber Iridiumammoniak-Verbindungen, von W. Palmaer (*Z. anorg. Chem.* 13, 211—228). Die Mittheilung ist der Schluss der kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 128) besprochenen Untersuchung. Iridiumtetramindichlorochlorid, $Ir(NH_3)_4Cl_2 \cdot Cl + H_2O$, bildet monosymmetrische, dünne, gelbe Prismen ($a:b:c = 0.72078:1:0.65354$; $\beta = 53^{\circ} 13'$); sein für 24 Stunden unverändert zu haltendes Leitvermögen zeigt, dass es ein binärer Elektrolyt ist. Das eine Chlorion lässt sich bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure durch den Rest SO_4 ersetzen, und man erhält das Iridiumtetramindichlorosulfat, $[Ir(NH_3)_4Cl_2] \cdot SO_4 + 2H_2O$, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Schuppen krystallisirt. Das Chlorochlorid giebt mit Iridiumtrichlorid einen lederfarbigen Niederschlag von der Formel $3Ir(NH_3)_4Cl_3$, $IrCl_3$; dessen einfachste Bruttoformel ist $Ir(NH_3)_3Cl_3$; er wird durch concentrirte Schwefelsäure nur in der Hitze zersetzt. Dies darf aber nach der Natur des Körpers, zu dem es aus der Hexamin- und Pentaminreihe noch Polymere giebt, deren Gemenge sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Iridiumchloride unlöslich abscheidet, nicht im Sinne der Werner'schen Theorie verwerthet werden, um zu zeigen, dass ein Körper $Ir(NH_3)_3Cl_3$ keine Chlorionen mehr abgiebt, da er ja ein viel grösseres Molekulargewicht als das für solche Verbindung vorausgesetzte hat. In ihrem Verhalten schliessen sich die nunmehr eingehend untersuchten Iridiumammoniak-Verbindungen vollständig an die Werner'sche Theorie an. Auf die am Schlusse der Mittheilung gegebene vergleichende Zusammenstellung

aller im Laufe der ausgedehnten Untersuchung gewonnenen Ergebnisse sei verwiesen.

Foerster.

Ueber reciproke Salzpaare [I. Abhandlung]. **Theorie der reciproken Salzpaare, mit besonderer Berücksichtigung von Natriumnitrat und Salmiak**, von W. Meyerhoffer (*Monatsh. Chem.* 17, 13 -- 28). Als reciproke Salzpaare werden solche bezeichnet, welche, wie z. B. NaNO_3 , NH_4Cl und NH_4NO_3 , NaCl , durch wechselseitige Umsetzung bei Berührung mit Wasser aus einander entstehen können. Das eingehende Studium dieser Umwandlungen solcher festen Salzpaare in Berührung mit ihrer Lösung, welche ja für die Geologie wie für die Technik der Alkalisalze von allergrösster Bedeutung sind, hat Verf. in Angriff genommen und verfolgt zunächst die noch ziemlich einfachen Verhältnisse des oben genannten reciproken Salzpaars in theoretischer Hinsicht an der Hand der Phasenregel und an Versuchen bei wechselnden Temperaturen. Die Ergebnisse lassen sich im Auszuge nicht gut wiedergeben, weshalb auf die Arbeit selbst verwiesen sei.

Foerster.

Ueber die Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlichte, von J. Wislicenus (*Ber. über die Verhandlg. der K. S. Ges. Wissensch. zu Leipzig* 1895, 489—493). Ganz reine Isocrotensäure (Schmp. 15.4—15.5°) wird durch Brom im Sonnenlicht schon in wenigen Minuten so gut wie vollkommen in Crotensäure, ebenso Angelicasäure auf diese Weise in Tiglinsäure verwandelt. Besonders auffallend ist es, wie Belichtung die Geschwindigkeit der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Brom beschleunigt. Löst man 2 g der ersteren in 5 g Wasser, und setzt ein wenig Bromwasser hinzu, so beginnt, wenn die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, nach einer Minute schon die Krystallisation der Fumarsäure. Die Menge, welche von dieser so zu gewinnen ist, beträgt je nach der Stärke der Belichtung 93.5—82 v. H. der angewandten Maleinsäure, im Dunkeln aber scheidet sich selbst nach 4 Stunden aus einer mit Brom versetzten Maleinsäure-Lösung keine Fumarsäure ab. Jod bewirkt selbst im hellen Sonnenlicht und in geraumer Zeit die von Brom so leicht hervorgerufenen Umlagerungen nicht. Verf. hat früher schon beobachtet, dass Brom auch die stabilere Form von zwei Raumisomeren in die labilere überführt; so geht z. B. Tiglinsäure in Angelicasäuredibromür, α -Tolandibromür in β -Tolandibromür über. Es ist also wahrscheinlich, dass Crotensäure oder Fumarsäure durch Brom, theilweise auch in Isocrotensäure bezw. Maleinsäure übergeben, dass also zwischen den beiden Säuren ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird. Dafür spricht, dass, wie erwähnt, Maleinsäure auch unter den günstigsten Bedingungen durch Brom nicht vollständig in Fumarsäure übergeht.

Foerster.

Ueber die Lösung und Diffusion gewisser Metalle in Quecksilber, von W. J. Humphreys (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 243—253). Verf. theilt eine Versuchsanordnung mit, durch welche er die Diffusion von Metallen, welche auf Quecksilber schwammen, in diese hinein verfolgt hat, und stellt die gewonnenen Ergebnisse in einer Uebersicht zusammen, aus welcher sich ergibt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit für die einzelnen Metalle sehr verschieden ist und manchmal, z. B. für Silber, verhältnissmässig hohe Beträge erreichen kann. Foerster.

Beziehungen zwischen den krystallographischen Charakteren isomorpher Salze und den Atomgewichten der in ihnen enthaltenen Metalle. Das Volumen und die optischen Beziehungen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen der monoklinen Reihe der Doppelsulfate $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, von A. E. Tutton (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 344—495). Verf. hat in derselben eingehenden Weise wie früher die rein gestaltlichen Eigenschaften der Doppelsulfate $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (*diese Berichte* 26, Ref. 360 und 28, Ref. 1) nun auch ihre Dichte und ihre optischen Eigenschaften einer vergleichenden Messung unterzogen. Es zeigte sich wieder, dass in beiden Beziehungen die Alkalimetalle weit mehr als die zweiwerthigen Metalle für das Gepräge der Salze bestimmend waren; die Rubidiumsalze stehen wieder in ihrem Verhalten zwischen Kalium- und Cäsiumsalzen, und der Uebergang von den Rubidium- zu den Cäsiumsalzen bringt eine grössere Aenderung in den Eigenschaften mit sich als derjenige von den Kalium- zu den Rubidiumsalzen. Es sind also alle bisher untersuchten physikalischen Eigenschaften der Salze $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ für Gruppen mit gleichem M Functionen des Atomgewichts des Alkalimetalles R. Foerster.

Vergleich der Ergebnisse der Untersuchung der Kalium, Rubidium und Cäsium enthaltenden einfachen und Doppelsulfate und die daraus zu ziehenden allgemeinen Schlüsse über den Einfluss des Atomgewichts auf den Krystallcharakter, von A. E. Tutton (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 495—507). Vergl. das vorausgehende Referat. Foerster.

Die Bedeutung der Ergebnisse der Untersuchung der Kalium, Rubidium und Cäsium enthaltenden einfachen und Doppelsulfate für die Auffassung von der Natur der Structureinheit, von A. E. Tutton (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 507—525). Aus den Untersuchungen (vergl. die vorangehenden Referate) folgt, dass in den Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ zwischen Alkalisulfat und Metallsulfat keinerlei besondere Bindung anzunehmen ist, dass beide sich nur zu völlig gleichartigen Gebilden, Molekel für Molekel, neben einander lagern, dass also die chemische Molekel die Structureinheit ist. Foerster.

Ueber die Explosion des Cyangases, von H. B. Dixon, E. H. Strange und E. Graham (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 759—774). Es ergab sich Folgendes: 1) Cyangas brennt und explodirt mit Sauerstoff bei Abwesenheit von Feuchtigkeit. 2) Cyangas bildet bei Explosionen Kohlenoxyd mit grosser, Kohlensäure mit geringerer Geschwindigkeit. 3) Cyangas, welches in der Luft verbrennt, scheint in zwei Abschnitten Oxydation zu erleiden. 4) Die Gegenwart von Feuchtigkeit beeinflusst die Entstehung von Kohlensäure aus frisch bereitetem Kohlenoxyd nicht.

Foerster

Ueber die Bildungsweise der Kohlensäure bei der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen, von H. B. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 774—789). Es werden die Ansichten erörtert, welche zur Erklärung der Nichtverbrennbarkeit von trockenem Kohlenoxyd in trockenem Sauerstoff aufgestellt wurden, und es wird dargethan, dass keine derselben einwandfrei ist. Verf. glaubt, dass angesichts der Dissociation der Kohlensäure bei hohen Temperaturen bei der genannten Erscheinung die Temperatur sehr wesentlichen Einfluss ausübe, ohne dass hiermit Alles erklärt sei. Von neuen Thatsachen bringt die Mittheilung folgende: Ebenso wenig wie ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch einen Funken entzündet wird, geschieht dies, wenn der Sauerstoff zum Theil ozonisirt ist. Wie schon früher Beketoff fand, kann ein Gemenge von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Cyangas auch in völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit zur Explosion gebracht werden; doch zeigte sich, dass die Verbrennung des Kohlenoxyds eine unvollkommene war, so lange die Menge des Cyangases unter 12 v. H. in der Gasmischung blieb. Aehnliche Beobachtungen kann man machen, wenn man das Cyangas in der Mischung durch Schwefelkohlenstoffdampf ersetzt.

Foerster.

Ueber die Explosion von Chlorperoxyd, von H. B. Dixon und J. A. Harker (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 789—792). In Uebereinstimmung mit neueren Beobachtungen von Maquenne fand Verf., dass die Explosionswelle von Knallquecksilber nur auf ziemlich kurze Strecken sich in Cyangas oder Acetylen fortpflanzt, diese zum Zerfall bringend; auf etwas weitere Strecken hin wird Schwefelkohlenstoffdampf dadurch in einem Rohr zersetzt, aber auch hier erlischt schliesslich die Explosion. In Chlordioxyd hingegen pflanzt sich die Welle der Explosion von Knallgas auf eine Strecke von etwa 10 m ungeschwächt fort, selbst wenn das Chlordioxyd etwa zur Hälfte mit Sauerstoff verdünnt ist. Die Geschwindigkeit der Explosion in einem Gemisch von 53.5 v. H. ClO_2 und 46.5 v. H. Sauerstoff wurde zu 1065 m in der Sekunde gefunden.

Foerster.

Ueber die Temperatur gewisser Flammen, von W. N. Hartley (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 844—847). Es wird darauf hinge-

wiesen, dass die Ungenauigkeit vieler Messungen von Flammentemperaturen die Vorstellung von der wirklichen Höhe derselben zu beeinträchtigen beginnt. Thatsachen, wie das Schmelzen dünner Platindrähte in Kerzen (was nachweislich nicht durch die geringere Schmelzbarkeit von Kohlenplatin hervorgerufen wird) oder das Auftreten der von dampfförmigem Kohlenstoff herrührenden Kohlenstoffbanden im Spektrum einer Kerze, zeigen besser als alle anderen Temperaturmessungen, wie bedeutend die Temperaturen schon in der gewöhnlichen Kerzenflamme sind.

Foerster.

Ueber das Atomgewicht von japanischem Tellur, von M. Chikashigé (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 881—884). Das japanische Tellur, welches zusammen mit Schwefel, aber nicht an Schwermetalle gebunden vorkommt, gab bei der Analyse seines Tetrabromids nach dem Brauner'schen Verfahren für das Atomgewicht des Te 127.61, also den kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 123) auch von Staudenmaier gefundenen Werth.

Foerster.

Verbindungen, welche sowohl im amorphen wie im krystallinen Zustande Circularpolarisation zeigen, von W. J. Pope (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 971—980). Unter den von St. Kipping (*diese Berichte* 29, Ref. 772) jüngst beschriebenen Abkömmlingen der Camphersäure bieten die *Cis- π -camphansäure* und die *Trans-camphotricarbonsäure* besonderes Interesse, da sie sich an diejenigen bisher in geringer Zahl bekannten Verbindungen anschliessen, welche sowohl im structurlosen Zustande, in Lösung, als auch in fester Form Circularpolarisation zeigen. Die erstere Verbindung krystallisirt pyramidenhexagonal ($a : c = 1 : 1.7691$), die zweite ist orthorhombisch ($a : b : c = \frac{1}{\sqrt{3}} : 1 : 3.302$) und verdankt ihre Circularpolarisation im festen Zustande einer Pseudosymmetrie.

Foerster.

Ueber gewisse Ansichten bezüglich der in Natriumsulfatlösungen enthaltenen Stoffe, von R. F. d'Arcy (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 993—1001). Es wurden starke Lösungen von Natriumsulfat, bei deren Herstellung sowohl vom wasserfreien Salz wie von den Hydraten ausgegangen wurde, in Bezug auf die Aenderung ihrer Viscosität mit der Temperatur, zumal bei Temperaturen um 33° herum untersucht, und es zeigte sich bei 33° stets auch nicht die geringste Abweichung im Verlauf der die Beobachtungsergebnisse darstellenden Kurven. Diese Ergebnisse stimmen also mit der Auffassung überein, dass in Natriumsulfatlösungen keine Hydrate dieses Salzes vorhanden sind, während nach der entgegengesetzten Ansicht solche in der Lösung ja bei 33° eine Aenderung im Wassergehalt von 10 H₂O zu 7 H₂O erleiden sollen.

Foerster.

Ueber das Gewichtsverhältniss von Gold und Silber, in welchem diese Metalle durch Cyankaliumlösung aus ihren Legierungen ausgezogen werden, von J. S. Maclaurin (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1276—1277). Das Verhältniss ist dasselbe, in welchem die genannten Metalle in der Legierung enthalten sind. Foerster.

Ueber das magnetische Drehungsvermögen besonders von aromatischen Verbindungen, von W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1025—1257). In der sehr umfangreichen Abhandlung wird zunächst dargethan, inwieweit das magnetische Drehungsvermögen von Mischungen mit der Summe der Einzeldrehungen der Bestandtheile übereinstimmt. Eine Gleichheit beider ergibt sich nur dann, wenn die mit einander gemischten Stoffe nahezu das gleiche magnetische Drehungsvermögen besitzen, im anderen Falle zeigt die Mischung ein geringeres Drehungsvermögen, als sich berechnen lässt; die stärksten Unterschiede zeigen Aethylnitrat und Schwefelkohlenstoff. Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur auf das magnetische Drehungsvermögen untersucht, und es ergab sich, dass dieses bei allen untersuchten Stoffen mit steigender Temperatur langsam abnahm, ausgenommen beim Wasser, wo das Gegentheil sich zeigte, vermuthlich weil es mit der Temperatur seine Molekulargrösse ändert. Den Haupttheil der Arbeit nehmen die Bestimmungen des magnetischen Drehungsvermögens aromatischer Verbindungen ein: hierbei zeigte sich, eine in wie hohem Grade constitutive Eigenschaft das magnetische Drehungsvermögen ist. Dieses ist bei den aromatischen Verbindungen viel grösser, als bei denen der Fettreihe, indem das Vorhandensein von Ringen eine sehr bedeutende Steigerung des magnetischen Drehungsvermögens hervorruft; sauerstoffhaltige und andere elektronegative Gruppen und Elemente vermindern die Steigerung, Kohlenwasserstoffreste aber, zumal ungesättigte, und die Amidogruppe erhöhen sie noch. Am meisten geschieht aber das letztere, wenn mehrere Ringe zu einer Molekel verkettet sind. Das magnetische Drehungsvermögen wächst um so stärker für einen bestimmten Zuwachs in der Zusammensetzung, je complexer die Molekeln werden. Dies gilt nur für ungesättigte Ringe, während gesättigte cyclische Verbindungen das aus der Zahl ihrer CH_2 -Gruppen nach den an aliphatischen Körpern gemachten Bestimmungen berechnete Drehungsvermögen besitzen. Man sieht, in grossen Zügen zeigt das magnetische Drehungsvermögen einen ähnlichen Verlauf wie das Brechungsvermögen. Auf die zahlreichen, sehr interessanten Einzelheiten der Arbeiten muss verwiesen werden. Foerster.

Stellungsisomerie und optische Activität: die Methyl- und Aethyl-Aether der Ortho-, Meta- und Para-Ditoluylweinsäuren, von P. Frankland und F. M. Wharton (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1309—1321). Die durch Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure-

chlorid auf den Methyl- und den Aethyl-Aether der Weinsäure dargestellten Methyl- und Aethyläther der Ortho-, Meta- und Paratoluyweinsäuren, wurden mit den flüssigen Verbindungen innerhalb weiter Temperaturgrenzen bestimmt; folgende Ergebnisse wurden erhalten:

o Ditoluyweinsäureäthyläther (Sdp. 280 ^o bei 7 mm Druck)		[α] _D bei 100 ^o	— 54.73 ^o
o	› methyläther (Schmp. 56 ^o)	› › ›	— 68.11 ^o
p-	› äthyläther (Schmp. 92—93 ^o)	› › ›	— 89.98 ^o
p-	› methyläther (Schmp. 88.5 ^o)	› › ›	— 102.82 ^o
m-	› äthyläther (Sdp. 279—283 ^o		
	› bei 6 mm Druck)	› › ›	— 63.74 ^o
m-	› methyläther (Schmp. 83 ^o)	› › ›	— 79.02 ^o

Auf die Einzelergebnisse der Bestimmungen bei wechselnden Temperaturen sei verwiesen; sie zeigten wieder, dass das Drehungsvermögen mit der Temperatur abnimmt. Aus obigen Zahlen sieht man, dass die *p* Stellung das grösste, die *o*-Stellung das kleinste Drehungsvermögen aufweist, was vollständig mit der Ansicht von Guye übereinstimmt, dass nicht allein die Masse, sondern auch das Drehungsmoment einer Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom deren Einfluss auf das Drehungsvermögen der Verbindungen bestimmt. Man kann sich ja vorstellen nach unseren Formelbildern, dass in den *o*-Verbindungen der Schwerpunkt der Toluygruppe am nächsten, in den *p*-Verbindungen aber am fernsten liegt von dem Kohlenstoffatom, durch welches die Verknüpfung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt.

Foerster.

Ueber die Absorption verdünnter Säuren durch Seide, von J. Walker und J. R. Appleyard (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1334 bis 1349). Wird Seide mit Pikrinsäure in wässriger Lösung gefärbt, so stellt sich in der Vertheilung des Farbstoffes ein Gleichgewichtszustand her, welcher unabhängig ist von der ursprünglichen Vertheilung der Stoffe. Löst man Pikrinsäure in anderen Lösungsmitteln als in Wasser, so scheint ihr Farbvermögen gegen Seide in Zusammenhang zu stehen mit der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. So nimmt Seide aus einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff keinen Farbstoff an, etwas mehr thut sie dies aus Lösungen in Aether oder Aceton, reichlich aus alkoholischer Lösung. Das Verhältniss derjenigen Concentrationen der Pikrinsäure in wässriger und alkoholischer Lösung, bei denen Seide dieselbe Stärke der Färbung erhält, ist etwa dasjenige, in welchem die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser zu der in Alkohol steht. Vergleicht man verschiedene Säuren in Bezug auf ihre Absorbirbarkeit durch Seide, so unterscheiden sich die stark absorbirbaren aromatischen von den schwach absorbirbaren nicht aromatischen Säuren, und in jeder Reihe zeigt sich ungefähre

Parallelität zwischen der Absorbirbarkeit und der Stärke der Säuren. Benzoësaures Calcium, nicht aber benzoësaures Natrium vermindert die Absorptionsfähigkeit der Benzoësäure durch Seide. Wäre der Färbevorgang eine rein chemische Anlagerung des Farbstoffs an die Faser, so müsste nach dem Massenwirkungsgesetz für eine gegebene Temperatur die dem Gleichgewicht entsprechende Concentration der Lösung unabhängig sein von der Menge des festen, zu färbenden Stoffes. Dies trifft, wie gezeigt wird, zu bei der Einwirkung der Pikrinsäure in wässriger Lösung auf Diphenylamin; es zeigt sich aber nicht bei den gewöhnlichen Färbevorgängen, bei denen also noch andere als rein chemische Anlagerungen eine Rolle spielen dürften.

Foerster.

Ueber die aus dem Eliasit und Uraninit erhaltenen Gase, von N. Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* 59, 1—8, 342—343). In Fortsetzung der kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 592) gemachten Mittheilungen hat Verf. die Spectren der aus verschiedenen Proben von Eliasit erhaltenen Gase verschieden gefunden, indem nicht immer sämmtliche in einem Falle beobachteten Linien im anderen wieder auftraten, gelegentlich fehlte sogar die D_3 -Linie, die Heliumlinie; es handelt sich also in diesen Gasen offenbar um Gasgemenge. Für die so gut gekennzeichnete Heliumlinie D_3 hatten Runge u. Paschen gefunden, dass sie doppelt sei und nicht genau mit der D_3 -Linie des Sonnenspectrums zusammenfiele. Verf. hat den ersten Theil dieser Beobachtung bestätigt; der hellen D_3 -Linie ist eine schwächere von etwas grösserer Wellenlänge vorgelagert. Es zeigte sich aber auch, dass die Linie D_3 der Sonnenchromosphäre eine ganz ähnliche Doppellinie ist, und dass sie sehr nahe in Bezug auf die Wellenlänge mit der D_3 -Linie der Cleveïtgase zusammenfällt; ein völliges Zusammenfallen ist nicht zu erwarten, da die Mitte der Sonnenlinie nicht genau auf die Stelle der grössten Helligkeit der Doppellinie trifft. Mit dieser zusammen kommen im Sonnenspectrum und in den Sternspectren stets die blaue Linie von λ 4471.8 und die ultraroth von λ 7065.5 vor, welche, wie die Messungen zeigen, vollkommen mit Linien im Spectrum des Cleveïtgases zusammenfallen. Aehnliches, wenn auch in Folge noch ungenauer Messungen nicht mit gleicher Vollkommenheit, ergibt sich für eine Anzahl anderer Linien der beiderseitigen Spectren. Weiter haben Runge u. Paschen Diffusionsversuche angestellt und schliessen, dass derjenige Theil der Cleveïtgase, welcher durch die D_3 -Linie gekennzeichnet ist, schwerer ist als der andere, für welchen die Linie λ 5015.7 bezeichnend ist. Die Versuche des Verf. führten gerade zum umgekehrten Ergebniss, welches nach seiner Ansicht dadurch bestätigt wird, dass in der Chromosphäre der Sonne und den Sternspectren die durch D_3 gekennzeichnete Liniengruppe viel stärker als die andere hervortritt.

Foerster.

Ein Versuch, zu bestimmen, in welcher Gestalt Helium und seine Begleiter in den Mineralien enthalten sind, von W. A. Tilden (*Proc. Roy. Soc.* 59, 218—224). Cleveit, welcher Helium enthaltende Gase abgegeben hat, erwies sich zur Wiederaufnahme dieser Gase befähigt, und zwar erfolgt dieselbe um so stärker, je höher der Druck ist. Die Grösse desselben, bei welcher ursprünglich das Mineral mit Helium und seinen Begleitern beladen wurde, lässt sich auf mehrere 100 Atmosphären schätzen. Da somit das Helium von den es enthaltenden Mineralien in ähnlicher Weise zurückgehalten wird, wie der Wasserstoff von gewissen Metallen, schien es möglich, dass diese auch Helium aufnehmen. Es zeigte sich aber, dass dieses von Eisen und Palladium nur sehr wenig zurückgehalten wurde. Hingegen ergab sich die auch für den Geologen äusserst interessante Thatsache, dass ein Granit, 15.2 g, bei starkem Erhitzen eine Gasmenge von 14.9 ccm entwickelte, welche zu 75.2 pCt. aus Wasserstoff und im Uebrigen aus Kohlensäure bestand. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass das Mineral eine Unzahl kleiner Höhlungen enthielt, welche zum Theil mit Flüssigkeit (flüssige Kohlensäure?) gefüllt waren. Der von Gasen befreite Granit erwies sich aber nicht im Stande, Helium selbst unter 7 Atmosphären Druck zu absorbieren.

Foerster.

Ueber das Verhalten des Argons und Heliums, wenn sie der elektrischen Entladung unterworfen werden, von J. N. Collie und W. Ramsay (*Proc. Roy. Soc.* 59, 257—270). Natterer hat gezeigt, dass unter atmosphärischem Druck die Funkenentladung umso leichter durch ein Gas hindurch erfolgt, je einfacher seine Molekel ist. Die Versuche haben nun gezeigt, dass unter gegebenen Bedingungen die Funkenlänge in Argon grösser ist als in zweiatomigen Gasen, dass sie in Helium aber ganz ungewöhnlich gross wird: sie betrug in Sauerstoff 23, in Luft 33, in Wasserstoff 39, in Argon 45.5 und in Helium mehr als 200, wahrscheinlich 250—300 mm. Im Helium erschien statt der die anderen Gase durchsetzenden Funken ein leuchtendes Band zwischen den Polen der Batterie. Es zeigte sich, dass der Uebergang von Funkenentladung zur Bandentladung für jedes Gas eintritt und an einen bestimmten Druck gebunden ist; während dieser für gewöhnliche Gase meist weniger als 0.1 Atmosphäre beträgt, ist er bei Helium fast 2 Atmosphären. Weiterhin wurde versucht, welches die spektroskopische Nachweisbarkeit des Heliums und Argons bei Gegenwart verschiedener Gase ist, und da fand sich, dass Helium in Wasserstoff, in Stickstoff oder in Argon sich nur erkennen lässt, wenn es in verhältnissmässig grosser Menge vorhanden ist, und dass diese Menge auf etwa 10 v. H. des Gemisches herabzumindern ist, wenn man die zu untersuchenden Gase aufs Aeusserste verdünnt. Argon lässt sich in Stickstoff bei jedem

Druck nur nachweisen, wenn seine Menge mindestens 37 v. H. beträgt. Andererseits lässt sich 0.001 v. H. H, oder 0.01 v. H. N, oder 0.06 v. H. Argon im Helium und 0.08 v. H. N im Argon spektroskopisch noch erkennen, und dieser Nachweis gelingt, wenn der Druck der Gase nicht zu gering ist; er ist bei den niedrigsten Drucken weniger sicher als bei solchen von einigen Millimetern oder höheren. Hieraus schliessen Verf., dass die elektrische Entladung, welche die Spektren erzeugt, bei Atmosphärendruck eher durch Helium als durch andere Gase, bei sehr niedrigen Drucken aber eher durch alle anderen Gase als durch Helium hindurch vor sich geht. Hieran schliessen Verf. Speculationen, auf welche verwiesen sei.

Foerster.

Eine Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen der Elemente und ihren chemischen Aequivalenten, von J. H. Gladstone (*Proc. Roy. Soc.* 60, 140—146). Ist S das specifische Brechungsvermögen eines Metalles und E sein chemisches Aequivalentgewicht, so gilt die Beziehung $SE^{\frac{1}{2}} = \text{const.}$

Foerster.

Ueber die Metallstructur, ihren Ursprung und ihre Veränderungen, von F. Osmond und W. C. Roberts-Austen (*Proc. Roy. Soc.* 60, 148—152).

Foerster.

Ueber die Beziehungen der inneren Reibung der Flüssigkeiten zu ihrer chemischen Natur. II, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (*Proc. Roy. Soc.* 60, 152—154). Es wurde die innere Reibung verschiedener Aether und Ester gemessen, wobei sich eine Anzahl Regelmässigkeiten auffinden liess.

Foerster.

Ueber die Bestimmung der Gefrierpunkte, von J. A. Harker (*Proc. Roy. Soc.* 60, 154—156). Die Versuchsanordnung, welche Verf. empfiehlt, dürfte an Schärfe und Sicherheit der zu erhaltenden Ergebnisse durch neuere Arbeiten überholt sein. Vergl. ein Referat weiter oben über eine Mittheilung von Abegg.

Foerster.

Helium und Argon. Versuche, welche negative Ergebnisse lieferten, von W. Ramsay und N. Collie (*Chem. News* 73, 259 bis 260). In Helium oder Argon wurden dem Einfluss der stillen elektrischen Entladung eine grosse Anzahl von Elementen ausgesetzt, ohne dass eine Spur einer Verbindung entstand; Helium und Argon dürfen daher, da sie auch bei hohen Temperaturen mit keinem Element reagiren, ohne Zweifel als unfähig angesehen werden, sich chemisch zu verbinden.

Foerster.

Ueber die Existenz des Kupfersulfids, von J. B. Coppock (*Chem. News* 73, 262). Entgegen einer von Menschutkin aufgestellten Behauptung, dass der durch Schwefelwasserstoff in Kupferlösungen erzeugte Niederschlag Cu_4S_3 sei, findet Verf., dass er reines Cuprisulfid ist, was übrigens auch von Antony und Lucchesi schon sicher festgestellt war (s. Ref. S. 1097.)

Foerster

Ueber Borbronze, von H. N. Warren (*Chem. News* 78, 262). Wird Flussspath mit Borsäureanhydrid geschmolzen, bis Borfluorid zu entweichen beginnt, und dann Aluminium eingetragen, so erhält man nach dem Erkalten ein Aluminium, in welchem Bor krystallisirt ist. Schmilzt man dieses nun mit Kupfer zusammen, so entsteht eine borhaltige Aluminiumbronze, welche dichter und dauerhafter ist als gewöhnliche Aluminiumbronze, und leichter schmilzt als reines Aluminium. Bei dieser Gelegenheit wird darauf hingewiesen, wie leicht sämtliche Metalle, das Quecksilber ausgenommen, in Boride verwandelt werden können, welche ja auch seit Kurzem gleich den Carbiden und Siliciden näher erforscht werden.

Foerster.

Ueber die Aether der optisch activen Aepfelsäure und Milchsäure, von Th. Purdie und S. Williamson (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 818—839). Es werden die Beobachtungen von J. W. Walker bestätigt, nach denen die Aether activer Milchsäure ein höheres Drehungsvermögen besitzen, wenn sie aus dem Silbersalz der Säure dargestellt sind, als wenn sie unmittelbar aus Alkohol und Säure unter Mitwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure gewonnen wurden. Dasselbe zeigt sich für den Aethyläther der activen β -Chlorpropionsäure und für die Aether der activen Aepfelsäure. Die Vermuthung lag nahe, dass bei der Einwirkung von Säuren ein Theil der optisch activen Verbindung racemisch wurde, und dadurch sich jene Abweichung erklärte. Für das Vorhandensein solcher racemischen Verbindungen liess sich nun aber bei darauf abzielenden Versuchen kein Anhalt gewinnen, und andererseits stellte sich heraus, dass die Acetyl- abkömmlinge, welche aus Aethern von verschiedenem Drehungsvermögen bereitet waren, einen solchen Unterschied nicht mehr aufweisen. Es bleibt also das erwähnte merkwürdige Verhalten noch aufzuklären. Weiterhin gelang es den Verff., in der von Walden (*diese Berichte* 29, 133) kürzlich für Aepfelsäure angegebenen Weise, auch Rechtsmilchsäure durch Chlorpropionsäure hindurch in Linksmilchsäure zu verwandeln.

Foerster.

Ueber die Drehung der Asparaginsäure, von B. M. C. Marshall (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1022—1024). Es wurden die von Piutti bezüglich der Rechtsdrehung der aus gewöhnlichem und der Linksdrehung der aus rechtsdrehendem Asparagin zu erhaltenden Asparaginsäuren gemachten Beobachtungen (*diese Berichte* 19, 1691) bestätigt.

Foerster.

Die Elektrolyse von Salzen der Monohydroxysäuren, von J. W. Walker (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 1278—1279). Es erschien möglich, dass die Natronsalze von Oxysäuren bei der Elektrolyse ihrer wässrigen Lösungen Homologe des Glycols geben könnten ge-

mäss der Gleichung: $2 \text{OH} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COONa} = (\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{OH})_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{Na}$. Doch wurde bei der Elektrolyse von glycolsaurem, milchsäurem wie äthoxyessigsäurem Natrium nichts als Acetaldehyd erhalten. Nur aus mandelsäurem Kalium wurde neben Benzaldehyd etwas Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin erhalten; doch blieb es zweifelhaft, ob diese im Sinne obiger Gleichung oder durch elektrolytische Reduction von Benzaldehyd entstanden waren (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 229).

Foerster.

Kohlenstoff und Sauerstoff in der Sonne, von Trowbridge (*Amer. Journ. of science* (5) 1, 329—333). Das Kohlenstoffspectrum ist im Sonnenspectrum erkennbar und nur getrübt durch die es überlagernden Eisenlinien, welche nach den Versuchen des Verf. es vollständig verdecken können, wenn 30 pCt. Eisen mit 70 pCt. Kohlenstoff gemischt, im Volta'schen Bogen vergast werden. Der Kohlenstoff lässt sich, wie man weiss, auch durch elektrische Erhitzung völlig reinigen, da er der am schwersten flüchtige Körper ist. Ein sorgfältiger Vergleich der Sauerstofflinien mit dem Sonnenspectrum aber bestätigte nur die früher vom Verf. und Hutchins gemachte Beobachtung, dass keine Sauerstofflinie im Sonnenspectrum aufträte und auch nicht durch Unterlagerung mit benachbarten Eisenlinien verdeckt werden könne. Trotzdem glaubt Verf., dürfe am Vorhandensein des Sauerstoffs auf der Sonne nicht gezweifelt werden und führt Gründe an, dass der Sauerstoff sich der Wahrnehmung entziehe.

Foerster.

Lösungen von Flüssigkeiten und festen Körpern in Gasen, von P. Villard (*Journ. Phys.* (5), 5, 454—461). Es lässt sich leicht beobachten, dass Gase Flüssigkeiten lösen können. Brom z. B. löst sich in Sauerstoff oder Luft bei höheren Drucken, zumal solchen von einigen 100 Atmosphären in viel grösserer Menge als der von ihm in den gleichen, aber luftleeren Raum bei der gleichen Temperatur entsandten Dampfmenge entsprechen würde. Vermindert man den Druck, so scheiden sich Bromtropfen aus. In Wasserstoff löst sich Brom viel weniger als in Sauerstoff auf, ähnlich löst sich Jod in Sauerstoff, Paraffin oder Campher in Aethylen. Während das Gas mit steigendem Druck immer mehr von dem Dampf der Flüssigkeit löst, nimmt diese auch immer grössere Gasmengen auf, beide Phasen nähern sich einander, bis man auch hier zu kritischen Erscheinungen gelangt, welche gegebenen Falls sich beobachten lassen und in allen Einzelheiten mit den zwischen verflüssigten und nicht verflüssigten Gasen am kritischen Punkt sich abspielenden übereinstimmen. Schliesslich wird auf die Bedeutung hingewiesen, welche solche Lösungsvorgänge bei Dissociationen, z. B. der Hydrate von Brom, Aethylchlorid Methyljodid u. s. w., spielen können.

Foerster.

Die Zeitdauer des Blitzes von explodirendem Knallgas, von R. W. Wood (*Philos. Mag.* 41, 120—122). Die gesuchte Zeitdauer wurde zu $\frac{1}{13000}$ Secunde etwa bestimmt. Foerster.

Ueber den Einfluss der Kohlensäure der Luft auf die Temperatur des Bodens, von S. Arrhenius (*Philos. Mag.* 41, 257 bis 276). Foerster.

Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit gemischter Elektrolyte, von Mc Gregor (*Philos. Mag.* 41, 276—287). Es zeigte sich, dass für gemischte Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, welche etwa 2 Grammmolekeln dieser Salze in 1 l enthielten, die nach der Dissociationstheorie berechneten Leitfähigkeiten mit den von Bender (*Wiedem. Ann.* 22, 197) ermittelten befriedigend übereinstimmen: für conc. Lösungen sind die berechneten Werthe kleiner als die beobachteten. Foerster.

Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen mit dem »Meldometer«, von W. Ramsay und N. Eumorfopoulos (*Philos. Mag.* 41, 360—367). Das von Joly vorgeschlagene »Meldometer« besteht aus einem dünnen Platinbände, welches durch einen Strom von veränderlicher Stärke erhitzt wird und dessen Ausdehnung dabei durch eine Mikrometerschraube gemessen werden kann. Bringt man nun irgend eine kleine Menge des auf seinen Schmelzpunkt zu untersuchenden Stoffes auf das Platin, so kann man durch sorgfältige Einstellung des Stromes grade die Schmelztemperatur finden, und deren Höhe nach vorangegangener Aichung des Instrumentes für bekannte Temperaturen aus der Ausdehnung des Platins finden. So wurden die Schmelzpunkte einer Anzahl von Salzen bestimmt, wobei sich bald gute, bald weniger befriedigende Uebereinstimmung mit den entsprechenden Messungsergebnissen anderer Forscher herausstellte. Foerster.

Die Schmelzpunkte von Aluminium, Silber, Gold, Kupfer und Platin, von S. W. Holman, R. R. Lawrence und L. Barr (*Philos. Mag.* 42, 37—51). Mit Hülfe des Le Chatelier'schen Thermoelements wurden, wenn der Schmelzpunkt des Goldes zu dem von Holborn und Wien gefundenen Werthe 1072° angenommen wurde, von den Verf. folgende Schmelzpunkte bestimmt:

Al	Ag	Cu	Pt
660°	970°	1095°	1760°

d. h. in guter Uebereinstimmung gefunden mit den von anderen Forschern ermittelten Werthen. Foerster.

Osmotischer Druck, von J. N. Poynting (*Philos. Mag.* 42, 289—300). Theoretische Darlegungen, durch welche Verf. die Dissociationstheorie mit ihren ihm erscheinenden Schwierigkeiten beiseitigen will. Foerster.

Zur Geschichte der Elektrolyse von Chloriden, von G. Lunge
(*Z. angew. Chem.* 1896, 517—520). Foerster.

Die Chemie des Cyanidverfahrens, von G. Bodländer (*Z. angew. Chem.* 1896, 583—587.) Gold löst sich unter Luftabschluss so gut wie nicht in Cyankaliumlösung, wohl aber leicht bei Zutritt des Luftsauerstoffes. Es liess sich nachweisen, dass hierbei Wasserstoffsperoxyd entsteht gemäss der Gleichung: $2\text{Au} + 4\text{K}^+ + 4\text{CN}^- + 2\text{OH}^- + 2\text{H} + \text{O}_2 = 2\text{Au}(\text{CN})_2 + 4\text{K}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$. Das so entstandene Wasserstoffsperoxyd befördert weiterhin die Goldauflösung: $2\text{Au} + 4\text{K}^+ + 4\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Au}(\text{CN})_2 + 4\text{K}^+ + 2\text{OH}^-$. Andererseits aber ist es auch nicht unmöglich, dass das Wasserstoffsperoxyd zum Theil zerstörend auf Cyankali wirkt, und daher dieser Umstand an den Cyankaliverlusten bei der Cyanidlaugerei mit die Schuld trägt. Foerster.

Zur Theorie der Bleiaccumulatoren, von C. Liebenow (*Z. Elektrochem.* 2, 420—422 u. 653—655.) Verf. nimmt an, dass PbO_2 -Ionen in Bleilösungen vorhanden sind, und an der Anode entionisirt werden, wie Metallionen an der Kathode, während sie sich in der Lösung, wenn auch in kleiner Menge stets aufs Neue bilden. Foerster.

Zur Theorie der Bleiaccumulatoren, von W. Löb (*Z. Elektrochem.* 2, 495—497 u. 3, 100—101.) Es wird die von Liebenow (vergl. das vorangehende Referat) geäusserte Ansicht unterstützt. Foerster.

Zur Theorie des Bleiaccumulators, von K. Elbs (*Z. Elektrochem.* 3, 70—71.) Verf. schliesst sich im Wesentlichen der Le Blanc'schen Auffassung an, wenn er annimmt, dass an der Anode des Bleisammlers vierwerthige Bleiionen entstehen, deren Salze sehr leicht unter Bildung von Bleisperoxyd Hydrolyse erleiden. Bei der Elektrolyse von Bleiacetat gelingt es unter besonderen Umständen, die Bildung von Bleitetraacetat in der Lösung an der Anode zu beobachten, das schnell durch Wasser zersetzt wird. Foerster.

Ueber elektrolytische Auflösung und Abscheidung von Kohlenstoff, von A. Coehn (*Z. Elektrochem.* 2, 541—542.) Foerster.

Siliciumkohlenstoff und Ferrosilicium, von F. Lürmann (*Z. Elektrochem.* 3, 113—114.) Es hat sich gezeigt, dass der sonst chemisch so widerstandsfähige Siliciumkohlenstoff als Ersatz des Ferrosiliciums dienen kann, indem er sich leicht in flüssigem Stahl aufzulösen vermag. Foerster.

Elektrolytische Darstellung einer neuen Klasse oxydirender Substanzen, von E. J. Constan u. A. von Hansen (*Z. Elektrochem.* 3, 137—144.) Den Verff. ist es gelungen, durch Elektrolyse von Kaliumcarbonatlösung an der Anode ein den überschwefelsauren

Salzen entsprechendes überkohlelsaures Kalium ($\text{KCO}_3 \cdot \text{O}_2\text{CK}$) darzustellen. Man erhält es, wenn man eine höchst concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat unter -10° elektrolysiert, wobei es auf die Stromdichte wenig anzukommen scheint. Es erfolgt dann an der Anode so gut wie gar keine Gasentwicklung, und in der Flüssigkeit entsteht ein himmelblaues Salz, welches, rasch abfiltrirt und auf Thonplatten über Phosphorperoxyd getrocknet, weiss wird und ein äusserst hygroskopisches, amorphes, stets mit etwas Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat verunreinigtes Pulver ist. In Wasser zersetzt es sich bei Zimmertemperatur zu Bicarbonat und Sauerstoff, oxydirbaren Stoffen gegenüber wirkt es stark oxydirend, andererseits reducirt es Bleisuperoxyd und Silberoxyd, und mit Kalilauge oder Schwefelsäure giebt es Wasserstoffsperoxyd. Auch bei der Elektrolyse von Natrium- und Ammoniumcarbonat liessen sich wenigstens in Lösung Körper von ähnlichen Eigenschaften erhalten, während aus Rubidiumcarbonatlösung auch ein festes, äusserst zerfliessliches Percarbonat abgetrennt werden konnte.

Foerster.

Ein Ueberblick über einige neuere Untersuchungen über Doppelhaloide, von Ch. H. Herty (*Amer. Chem. Journ.* 18, 290—294). Nach den Untersuchungen des Verf.'s existirt von den vielen beschriebenen Doppelverbindungen aus Bleijodid und Jodkalium nur das Salz $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es wird besonders auf einige Irrthümer in den Arbeiten von Mosnier (*diese Berichte* 28, Ref. 221) und Field (*diese Berichte* 26, Ref. 528) über obigen Gegenstand aufmerksam gemacht.

Lenze.

Fabrication von Calciumcarbid, von J. F. Morehead und G. de Chalmot, (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 311—331). Es wird unter anderem auf die Nothwendigkeit der Verwendung eines möglichst reinen Kalks bei der Gewinnung des Calciumcarbids hingewiesen, welcher vor allem nicht viel Magnesiumoxyd enthalten darf, wegen des störenden Einflusses desselben bei der Bildung von CaC_2 , und die Geeignetheit der verschiedenen Kohlensorten für die Fabrication des Carbids besprochen.

Lenze.

Die Einwirkung des Lichtes auf einige organische Säuren in Gegenwart von Uransalzen, von H. Fay (*Amer. Chem. Journ.* 18, 269—289). Urauyloxalat wirkt auf Oxalsäure im Sonnenlicht in der Weise ein, dass sich CO_2 , CO und H. COOH bilden, während gleichzeitig das Uransalz Zersetzung erleidet. Weinsäure giebt mit Uransalzen ein unlösliches Product, das noch nicht charakterisirt werden konnte. Isobuttersäure zerfiel unter dem Einfluss von Uranylinitrat im Sonnenlicht in CO_2 und Propan (gleiche Volume), ebenso, aber langsamer, Propionsäure in CO_2 und Aethan, Essigsäure in CO_2 und Methan.

Lenze.

Die Leitfähigkeit von Yttriumsulfat, von H. C. Jones und C. R. Allen (*Amer. Chem. Journ.* 18, 321—323). Lenze.

Calciumsilicid, entsteht nach G. de Chalmot (*Amer. Chem. Journ.* 18, 319—321), wenn man nicht gerade die zur Bildung von CaSi_2 erforderlichen Mengen von Quarz, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, sondern einen Ueberschuss des ersteren anwendet und bei einer geringeren Spannung (25 Volt und 225 Amp.) arbeitet. Silicium, Eisensilicid und Calciumcarbid waren demselben beigemischt. Lenze.

Die praktische Verwendung des aus einem Wechselstrom von niedriger Spannung erhaltenen elektrischen Lichtbogens im Laboratorium, von M. S. Walker (*Amer. Chem. Journ.* 18, 323—328). Mittels des für elektrisches Glühlicht angewandten Wechselstromes (50 Volt und 1—5 Amp.) lassen sich unter Zubülfenahme eines Rheostaten schwer schmelzbare Stoffe (Quarz) leicht schmelzen, Metalloxyde reduciren, Acetylen und Carbide leicht darstellen. Als Kohlenelektroden benutzt man die für das Bogenlicht verwendeten. Lenze.

Die Wärmetönung der elektrolytischen Dissociation einiger Säuren, von F. L. Kortright (*Amer. Chem. Journ.* 18, 365—371). Verf. bestimmt die Leitfähigkeit einiger organischer Säuren bei 0° und verschiedenen Verdünnungen und berechnet daraus die Dissociation derselben. Untersucht wurden Monochlor- und Monobromessigsäure, Malon-, Butter- und Benzoëssäure, Phtalsäure, Bernstein-, Malein-, Fumar-, Mesacon- und Citraconsäure, für welche die Werthe von μ_∞ bei 0° , K_1 (Dissociationsconstante bei 0°), K_2 (Dissociationsconstante bei 25°) und q (Dissociationswärme) angegeben werden. Lenze.

Die Leitfähigkeit von Lösungen des Acetylens in Wasser, von H. C. Jones und C. R. Allen (*Amer. Chem. Journ.* 18, 375—387). Das Acetylen wurde in Wasser von 0° eingeleitet und auch die Leitfähigkeitsbestimmung bei dieser Temperatur ausgeführt. Nach der Bestimmung wurde sofort durch AgNO_3 der Acetylengehalt festgestellt. Die Bestimmungen sind nur angenähert richtig. (Vergl. Ref. S. 1097.) Lenze.

Die Anwendung von Phenolphtalein zur Erläuterung der dissociirenden Einwirkung des Wassers, von H. C. Jones und C. R. Allen (*Amer. Chem. Journ.* 18, 377—381). Lenze.

Eine Studie über die Zirkonate, von E. P. Venable und Th. Clarke (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 434—444). Nach verschiedenen Verfahren ist vom Verf. eine grössere Anzahl Zirkonate dargestellt und analysirt worden. Von den erwähnten Methoden giebt das Zusammenschmelzen von bei Wasserbadtemperatur getrockneter ZrO_2 mit den Hydroxyden oder Erhitzen mit Oxyden die besten Resultate. Lenze.

**Die Reduction von Uebermangansäure durch Mangansuper-
oxyd**, von H. N. Morse, A. J. Hopkins und M. S. Walker
(*Amer. Chem. Journ.* 18, 401—419). Untersuchungen über den Ein-
fluss von in Permanganatlösung suspendirtem Mangansuperoxyd auf
die Zersetzung des Permanganats. Verf. fanden, dass beim Versetzen
einer Mangansulfatlösung mit der doppelten Menge an Permanganat,
als zur Fällung des Mangans des Mangansulfats als MgO_2 erforder-
lich ist, und beim Hineinstellen des Gemisches in heisses Wasser nach
2—5 Stunden die Lösung entfärbt war und hiernach $\frac{3}{5}$ des activen
Sauerstoffes entwickelt waren. Bei reiner Uebermangansäure trat schon
nach 15 Minuten Entfärbung ein. Die Zersetzung verläuft nach der
Gleichung: $2 HMnO_4 = H_2O + 2MnO_2 + 3O$. Lenze.

Gesetze der Zersetzung der Salze durch Wasser, von
Guinchant (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 555—560). Mittheilung über
Untersuchungen betreffend Hydrolyse von Salzen schwacher Basen,
besonders Merkurisalzen. Lenze.

Einwirkung von Eisen auf Lösungen von Metallnitraten
von J. B. Senderens (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 691—700; vergl.
diesen Band S. 951). Es ist das Verhalten a) von Eisen zu neutralen
Lösungen von Silbernitrat, b) zu sauren Lösungen von Silbernitrat,
c) zu Salpetersäure und d) zu Lösungen von Silber-, Kupfer- und
Bleinitrat geprüft worden. Lenze.

**Ueber die specifischen Gewichte von Gemischen normaler
Flüssigkeiten**, von C. E. Linebarger (*Amer. Chem. Journ.* 18,
429—453). Mittels Pyknometers wurden die spec. Gewichte der
Mischungen bestimmt und mit den aus der Mischungsregel berechneten
Werthen verglichen. Eine Verringerung des spec. Gew., also eine
Ausdehnung, war erfolgt bei Gemischen von Benzol mit Essigäther,
Dichloräthan, Dibromäthan, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc., eine
Zunahme des spec. Gewichts gegenüber den berechneten Werthen,
also eine Contraction, trat ein bei Gemischen von Benzol mit Aethyl-
äther, CCl_4 und Nitrobenzol, und anderen. Die berechneten stimmten
mit den beobachteten Werthen niemals überein. Bezüglich der sich
hieran anschliessenden theoretischen Ableitungen des Verf. sei auf
das Orig. verwiesen. Lenze.

**Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Molekulargrösse
von Flüssigkeiten mittels ihrer Oberflächenspannung**, von C. E.
Linebarger (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 514—532). Verf. be-
schreibt einen einfachen Apparat zur schnellen Bestimmung der Ober-
flächenspannung von Flüssigkeiten und theilt die mit demselben ge-
wonnenen Resultate mit. Lenze.

**Ueber die Reaction zwischen Kohlenstofftetrachlorid und
den Oxyden von Niob und Tantal**, von Delafontaine und
C. E. Linebarger (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 532—536). Bei

Einwirkung von CCl_4 auf die Pentoxyde von Niob und Tantal bei höherer Temperatur gelangten Verf. zu anderen Resultaten, als E. Demarçay bei Anwendung der Oxyde. Nb_2O_5 gab bei 400° in der Hauptmenge das Oxychlorid NbOCl_3 nach der Gleichung: $3\text{CCl}_4 + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{NbOCl}_3 + 3\text{COCl}_2$, neben wenig NbCl_5 , während die Tantalsäure unter den gleichen Bedingungen nicht reagirte. Lenze

Oxydation von Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid durch Elektrolyse zu Natriumsulfat, von F. W. Durkee (*Amer. Chem. Journ.* 18, 525—536). Lenze.

Ueber einige colloïdale Verbindungen der seltenen Metalle, von M. M. Delafontaine (*Chem. News* 73, 284). Durch allmähliches Hinzufügen von NH_3 in geringem Ueberschuss zu einer Lösung von Yttriumacetat entsteht selbst bei längerem Stehen kein Niederschlag, derselbe bildet sich indess beim Kochen, verschwindet aber wieder, wenn nicht zu lange erhitzt wurde. Durch Dialyse konnte der grösste Theil des Ammoniumacetats entfernt werden. Eine colloïdale Lösung konnte auch durch Hinzufügen von Yttererde zu einer Yttriumacetatlösung erhalten werden. — Die Acetate von Didym, Lanthan und Erbium verhalten sich ähnlich. Lenze.

Ein rasches Absorptionsmittel für Stickstoff zur Abscheidung von Argon und Darstellung von metallischem Lithium, von H. N. Warren (*Chem. News* 74, 6). Erhitzt man Lithiumhydroxyd in einer eisernen tubulirten Retorte und giebt hin und wieder metall. Magnesium hinzu, so entweichen unter heftiger Reaction Dämpfe von Lithium. Ein gutes Absorptionsmittel für Stickstoff wird erhalten, indem man Calcium- oder Baryumoxyd mit einer conc. Lösung von Lithiumhydroxyd tränkt, Mg hinzufügt und bei möglichst niedriger Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Lenze.

Grenzen der Explosibilität von Mischungen von Acetylen mit Luft und Nachweis kleiner Mengen Acetylen in der Luft, von F. Clowes (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 418—419). Es wird nachgewiesen, dass Gemische von Acetylen und Luft zur Explosion gebracht werden können, sobald sie 3—82 pCt. Acetylen enthalten. Dass die Grenzen der Explosibilität bei diesem Gase grösser sind, als bei allen übrigen ist mit auf den Umstand zurückzuführen, dass das endotherme Acetylen infolge Zerfalls in seine Bestandtheile Explosion herbeiführen kann. Freiwillige Explosion des Acetylen führt Verf. auf Verunreinigungen des zur Darstellung von CaC_2 verwandten Kalkes durch etwas Phosphorsäure zurück. Es bildet sich Calciumphosphid, das in Berührung mit Wasser selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt. Lenze.

Titansäure als Beizmittel für Wolle, nebst einer Notiz über Zirkon- und Ceroyd, von J. Barnes (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 420—422). Verf. hat bei Fortführung seiner Versuche über Ver-

wendbarkeit von Titansäurelösungen als Beizmittel für Baumwolle gefunden, dass besser als die Lösungen der Titansäure sich solche des Tartrats zum Beizen der Wolle eignen. — Zirkonoxyd hat als Beize die gleiche Wirkung wie Titanoxyd, während Cerdioxyd sich nicht als Beize verwenden lässt.

Lenze.

Ueber die Constitution der Metallcarbonyle, von A. J. Ferreira da Silva (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 835—838).

Lenze.

Die Leitfähigkeit von Lösungen von Acetylen in Wasser, von H. C. Jones (*Amer. Chem. Journ.* 18, 623—624). In Berichtigung seiner früheren Notiz (S. 1094) theilt Verf. mit, dass die Lösungen von Acetylen in Wasser keine Leitfähigkeit besitzen.

Lenze.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cupri-Salze, von B. Brauner (*Chem. News* 74, 99). Schwefelwasserstoff fällt aus Cuprisalzlösung nicht CuS aus, sondern ein Gemisch von Cu_2S und CuS nebst freiem Schwefel. (Vergl. Ref. S. 1088.)

Lenze.

Ueber Verflüchtigung einiger schwer schmelzbarer Körper, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 133—144). Mittels des elektrischen Ofens hat Verf. eine Reihe schwer schmelzbarer Körper, deren Verflüchtigung bisher nicht möglich war, unter anderem Kupfer, Silber, Platin, Gold, Aluminium, Mangan, Eisen, Uran, Silicium, Bor, Kohlenstoff sowie die Oxyde von Kalk, Magnesia, Zirkonerde und Kieselsäure in den gasförmigen Zustand verwandelt.

Lenze.

Zirkoniumtetrajodid, von L. M. Dennis und A. E. Spencer (*Amer. Chem. Journ.* 18, 673—79). Durch Ueberleiten von HJ -Dämpfen über rothglühendes Zr im H -Strome wurde das bisher vergeblich von Mellis, Hinzberg und Bailey gesuchte Zirkoniumtetrajodid, ZrJ_4 dargestellt. Das metallische Zr wurde nach Berzelius aus Kaliumfluorzirkonat durch Reduction mit K gewonnen. ZrJ_4 bildet unter dem Mikroskop klare farblose Würfel, ist nicht hygroskopisch und schmilzt an der Luft erhitzt, dann sublimirt es.

Lenze.

Ueber die Inversion von Zucker und Salzen. II., von J. H. Long (*Amer. Chem. Journ.* 18, 693—717). In seiner ersten Arbeit hatte Verf. das Verhalten einer Reihe sogen. Neutralsalze gegen Rohrzucker-Lösungen studirt und gefunden, dass sie diesem gegenüber die Rolle schwacher Mineralsäuren spielen. In der zweiten untersucht er das Verhalten der Salze der Schwermetalle und findet, dass sie im Allgemeinen, besonders bei höherer Temperatur, sehr schnell invertirend wirken. Diesmal wurden 50 procentige Syrupe zu den Versuchen benutzt und der Gang der Inversion durch das Polaristrobometer festgestellt; es werden nähere Angaben hierüber bei den einzelnen Salzen gemacht.

Lenze.

Untersuchungen über basische Nitrate, von Athanasesco (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1078—81.) Hexableinitrat (s. diese Berichte

28, Ref. 904) entsteht durch sehr lange Einwirkung von NH_3 auf das Nitrat $\text{NO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})$, erhalten durch Kochen des neutralen Nitrates mit Bleiglätte. Die Darstellung basischer Zinknitratre wird gleichfalls beschrieben.

Lenze.

Colloïdale Chromschwefelsäure, von H. Calvert u. T. Ewan (*Chem. News* 74, 121.) Die Versuche bestätigen die Versuche Whitney's (s. diesen Band S. 766), wonach die von Recoura durch Erhitzen von Chromsulfat mit 4—6 Mol. Schwefel erhaltene Chrompolyschwefelsäure wahrscheinlich in den Lösungen hydrolytisch in die colloïdale Säure $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und freien Schwefel gespalten wird.

Lenze.

Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitratlösungen. Reinigung des Wasserstoffs, von J. B. Senderens (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 991—997.) Ganz reiner Wasserstoff reducirt eine siedende Silbernitratlösung, und zwar um so schneller, je concentrirter die Lösung ist. Unreiner Wasserstoff und eine nur erwärmte Silbernitratlösung wirken nicht auf einander ein. Die Reinigung geschieht durch Hindurchleiten durch ein mit Watte gefülltes U-Rohr und über glühende Kupfer-Spähne.

Lenze.

Ueber den Ursprung der Kieselsäure in den Inkrustationen und Niederschlägen der Zuckerfabriken. Die Löslichkeit von Calciumsilicat und Kieselsäure in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, von J. Wiesberg (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1097—1100.) Kieselsäure und kieselaurer Kalk sind in zuckerhaltigen Flüssigkeiten löslich und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte, und unter dem Einfluss der Kohleensäure stärker als ohne denselben; auch der Grad der Concentration der Zuckerlösung ist von Einfluss. Die Inkrustationen bestehen aus freier Kieselsäure und Calciumsilicat.

Lenze.

Absorption durch Basen, von M. Lachaud (*Bull. Soc. Chim.* (3) 15, 1105—1108.) Die bei der Thierkohle beobachteten Absorptionserscheinungen (*diese Berichte* 29, Ref. 943) wurden von Chevreul auch bei Einwirkung von Barytwasser auf Bleiglätte gefunden und vom Verf. an den Erdalkalicarbonaten und bei Basen untersucht. Es ergab sich, dass sie aus einer Dextrinlösung Dextrin absorbiren, wobei gleichzeitig eine Lösung des ausfällenden Körpers stattfindet.

Lenze.

Absorptionseigenschaften der Ackererde, von M. Lachaud (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1108—1110.) Dieselben Untersuchungen wie mit den Basen (s. vorst. Ref.) wurden mit der Ackererde angestellt.

Lenze

Thermochemische Notiz über Magnesiummalonat, von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1103.) Die beim Lösen von Magnesia in Malonsäurelösung zu Magnesiummalonat entwickelte Wärmemenge wechselt etwas mit der Verdünnung.

Lenze.

Thermochemische Notiz über Zinkmalonat, von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1104.) Zink löst sich in Malonsäurelösung zu Zinkmalonat. Beim Verdampfen der Lösung entsteht ein Salz mit $2\frac{1}{2}$ H₂O, welches bei 200° ein Monohydrat bildet. Die Bildungswärme des Zn-Salzes ist niedriger als die des Magnesiummalonats.

Lenze.

Die Bildungswärme des Zinkoxydhydrates, von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* (3) 15, 1104—1105.) Dieselbe ist, wie die der benachbarten Metalloxyde exothermisch und beträgt 1.445 Cal.

Lenze.

Die chemische Inaktivität der Röntgen-Strahlen, von H. B. Dixon und H. Brereton Baker (*Chem. News.* 74, 121.) Die Röntgen-Strahlen besitzen keine chemische Activität.

Lenze.

Eine empirische Beziehung zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur, von F. W. Clarke (*Amer. Chem. Journ.* 18, 618—621).

Lenze.

Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. III. Die Reduction von Salpetersäure durch Silber, von G. O. Higley und M. E. Davis (*Amer. Chem. Journ.* 18, 587—590). Bei 70° wirkt Salpetersäure auf Silber in der Weise ein, dass niemals Stickoxydul oder Stickstoff entstehen. Verdünntere Lösungen entwickeln mehr Stickoxyd, concentrirtere mehr Stickstoffdioxyd.

Lenze.

Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs. I. Der amorphe Kohlenstoff, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 289—305). Verf. bespricht zuerst den Kienruss und weist nach, dass derselbe durch Erhitzen (Polymerisirung) eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen ein Oxydationsgemisch aus CrO₃ und H₂SO₄ erhält und dabei die Verbrennungstemperatur im Sauerstoff steigt. Diese höhere Widerstandsfähigkeit gehen das gen. oxydirende Mittel zeigt auch der durch Explosion aus Acetylen gewonnene C, gegenüber solchem, welcher durch Verbrennung erhalten wurde. Versuche, durch Einwirkung von H₂SO₄ auf Stärke oder von FeCl₃ auf Anthracen bei niedriger Temperatur, durch Erhitzen von C₂J₄ auf 180° oder aus C₂J₄ durch langsame Einwirkung der Smithsonian'schen Säule reinen Kohlenstoff zu gewinnen, gelang nicht. Eine andere Varietät des Kohlenstoffes wird erhalten, wenn Bor auf CO₂ bei dunkler Rothgluth einwirkt. Reiner amorpher Kohlenstoff ist nur sehr schwer erhältlich. Unter gewöhnlichen Bedingungen hergestellter Kienruss ist ein weiches, kastanienbraunes, leichtes Pulver, das durch Salpetersäure und Chromsäure leicht oxydirt wird. Besonders kennzeichnend für diese Kohlenstoffe ist das Fehlen der Härte, der amorphe Zustand und die unter 2 liegende Dichte.

Lenze.

Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs. II. Der Graphit, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 306—347).

Graphit wird vom Verf. als eine meist krystallinische Modification des Kohlenstoffs bezeichnet, welche das spec. Gew. 2.2 (nahezu) hat und durch eine Mischung von Kaliumchlorat und rauch. Salzsäure zu Graphitoxyd oxydirt wird. Der Graphit (Mineral) existirt nach Luzi in einer beim Behandeln mit wenig Salpetersäure sich aufblähenden und einer sich nicht aufblähenden Modification. Nach Verf. ist das Aufblähen auf das Entweichen von Gasen zurückzuführen. Im elektrischen Ofen gewonnener Graphit bläht sich nicht auf, wohl aber aus flüssigen Metallen beim Erkalten sich abscheidender Graphit. Im elektrischen Ofen gewonnener Graphit enthält keinen Wasserstoff, er verbrennt ohne H_2O -Bildung. Die künstlich dargestellten Graphite sind amorph und krystallinisch und haben ein spec. Gew. von 2—2.25. Gegen Oxydationsmittel ist er um so beständiger, je höher die Temperatur bei der Darstellung war. Lenze.

Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs. III. Künstliche Darstellung von Diamant, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 466—558). Die Abhandlung enthält eine eingehende Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie des Verhaltens gegen Reagentien von künstlichen, wie auch von in der Natur vorkommenden Diamanten, welche letztere vom Verf. aus der blauen Erde vom Kap und aus brasilianischem Diamantsand isolirt wurden. Die Darstellung der künstlichen Diamanten erfolgte nach dem vom Verf. bereits früher beschriebenen Verfahren durch schnelles Abkühlen von flüssig gemachten, mit Kohlenstoff gesättigten Metallen. Lenze.

Untersuchungen über das Aluminium, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 337—356). Zusammenfassende Mittheilung über den obigen Gegenstand betreffende ältere Arbeiten des Verf. Lenze.

Untersuchungen einiger Metallcarbide, die durch kaltes Wasser zersetzbar sind, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 302—337). Ein Theil der hier zusammengestellten Untersuchungen ist bereits früher vom Verf. mitgetheilt worden. Ausser diesen enthält die Abhandlung genaue Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Aluminiumcarbids, Al_4C_3 , das durch Wasser nach der Gleichung: $C_3Al_4 + 12 H_2O = 3 CH_4 + 4 Al(OH)_3$ zersetzt wird. Lenze.

Untersuchung einiger Verbindungen des Siliciums, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 289—300). Mittheilung über Verbindungen des Siliciums mit Eisen, Chrom und Silber und über Siliciumcarbide, das nach 4 verschiedenen Verfahren bereitet wurde und dessen Eigenschaften und Verhalten eingehend beschrieben werden. Auch über diesen Gegenstand finden sich bereits in früheren Mittheilungen Angaben. Lenze.

Chromhydroxydniederschläge, von H. E. Patten (*Amer. Chem. Journ.* 18, 608—618). Es wird nachgewiesen, dass aus Chromchloridlösung Chromhydroxyd auch durch zur vollständigen Fällung unzureichende Mengen Alkali abgeschieden wird auf Zusatz von Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Ammoniumsulfat. Die Niederschläge enthalten Schwefelsäure, welche nach Verf. chemisch gebunden ist.

Lenze.

Ueber die periodische Classification der Elemente, von Wyruboff (*Chem. News* 74, 31). Aeusserungen über das Mendelejeff'sche Gesetz.

Lenze.

Mittheilungen über den Ersatz von Chlor in den Chloriden der Nichtmetalle und Metalloide durch Brom und Jod, von H. L. Snape (*Chem. News* 74, 27—29). Schwefelmonochlorid und Arsentrichlorid werden beim Erhitzen mit KBr im Rohr (Ausschluss von Wasser- und Sauerstoff) theilweise in die Bromide umgewandelt, nicht aber CCl_4 und PCl_3 . Durch KJ werden PCl_3 und SbCl_3 leicht in die Jodide verwandelt; CCl_4 und SiCl_4 wurden nur z. Th. umgewandelt, indem Kohlenstoff und Jod gebildet wurde.

Lenze.

Ueber Trimetaphosphimsäure und ihre Zersetzungsproducte, von H. N. Stokes (*Amer. Chem. Journ.* 18, 629—663). Trimetaphosphimsäure, $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$, wird erhalten beim Schütteln einer ätherischen Lösung von $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat. Das Natriumsalz, $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3\text{Na}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (aus wässriger Lösung krystallisirt), verliert bei 160° 3 Mol. H_2O . Beim Lösen desselben in Natronlauge und Eindampfen entsteht das unbeständige Tetranatriumsalz, $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{H}_4\text{Na}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das Ammoniumsalz, $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{N}_3(\text{NH}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen; das Kaliumsalz zeigt wenig Neigung zur Krystallisation. Durch ammoniakalische Magnesiamixtur wird das Magnesiumsalz der Trimetaphosphimsäure nicht gefällt (Trennungsmittel der Säure von ihren Zersetzungsproducten). Silbernitrat erzeugt in einer Natriumsalzlösung einen krystallinischen Niederschlag von $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$ (monokl. Tafeln); mit dem Tetranatriumsalz giebt AgNO_3 ein unlösliches Salz von der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3\text{Ag}_4$. $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{Ag}_5$ entsteht beim Versetzen einer ammoniakalischen Silberlösung mit der Lösung des Trinatriumsalzes. (Ueber die wahrscheinlichen Formeln der Silbersalze s. Orig.) Freie Trimetaphosphimsäure wurde nicht krystallinisch erhalten. Dieselbe setzt sich nach 10 Minuten langem Kochen mit NO_3H in NH_3 und Metaphosphorsäure um, nach kürzerer Zeit entstehen Orthophosphorsäure, Diimidotriphosphorsäure, $\text{P}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_7$, Imidophosphorsäure, $\text{P}_2\text{NO}_6\text{H}_5$, und Pyrophosphorsäure, deren Trennung genau beschrieben wird. Von Salzen der Diimidotriphosphorsäure werden beschrieben: $\text{P}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_4\text{Na}_3$ (wasserfreie Täfelchen), $\text{P}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_4\text{Ag}_3$ und $\text{P}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{Ag}_5$. Die Imidodiphosphorsäure

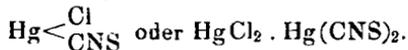
(wahrscheinlich identisch mit Gladstone's Pyrophosphamsäure) bildet ein nicht krystallisirendes Na-Salz, ein farbloses krystallinisches Tri- $(P_2NO_6H_2Ag_3)$ und ein Tetrasilbersalz. Von der Pyrophosphorsäure wird diese Säure durch Alkohol getrennt. Beide werden nebeneinander gefällt, wenn Natriumtrimetaphosphimat längere Zeit mit 30procentiger Essigsäure und Magnesiumacetat gekocht wird. — Bezüglich der Constitution dieser Säuren und ihrer Zersetzungsproducte sei auf das Original verwiesen.

Lenze.

Nicolo - Nicolihydrat, $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$, von W. L. Dudley (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 901—903.) Beim Schmelzen von Na_2O_2 im Nickeltiegel zeigen sich in der Schmelze schwarze glänzende Krystalle, die nach dem Waschen mit siedendem Wasser und längerem Extrahiren damit im Soxhlet'schen Apparat, nach dem Trocknen bei 110^0 und Befreien von beigemengtem Ni rein erhalten werden konnten. Dieselben bestehen aus $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$, dessen Eigenschaften und Verhalten beschrieben werden.

Lenze.

Ueber Mercurichlorthiocyanat, von C. H. Herty und J. G. Smith (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 906—908). Nach den Untersuchungen der Verf. ist Mc. Murtry's Mercurichlorthiocyanat eine chemische Verbindung von der Formel:



Lenze. /

Wismuthoxyjodid, von T. R. Blyth (*Chem. News* 74, 200). Kocht man Wismuthsubjodid, $BiOJ$, mit $NaOH$, so entsteht ein weisser mikrokrySTALLINER Körper von der Formel $Bi_{17}J_3O_{20}$ oder $BiJ_3 \cdot 8Bi_2O_3$ oder $3BiOJ \cdot 7Bi_2O_7$.

Lenze.

Constitution des Moleküls, von W. Longshaw (*Chem. News* 74, 199).

Lenze.

Die Gegenwart von Nitriten in der Luft, von G. Defren (*Chem. News* 74, 230—231). Verf. stellte in gut ventilirten Räumen Schalen mit reinem Wasser auf, das absolut frei von Nitrit und NH_3 war und untersuchte von Zeit zu Zeit den Nitritgehalt desselben colorimetrisch mittels Sulfanilsäure und Naphtylamin. Es zeigte sich, dass der Nitritgehalt proportional der Zeit zunahm und dass in Räumen, wo Gasflammen brannten und sich Menschen befanden, derselbe weit höher war.

Lenze.

Argon, Helium und Prout's Hypothese, von B. Brauner (*Chem. News* 74, 223—224).

Lenze.

Ueber das eventuelle Vorkommen und den Nachweis flüchtiger Eisen- bzw. Manganverbindungen im aus Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoff, von H. Kunz-Krause (*Pharm. Centr.* 37, 570—572). Beim Einleiten von H_2S in 16-procentige $NaOH$ und Mischen der gesättigten Lösung mit dem gleichen Vol. derselben Lauge erhält man eine Lösung, welche nach einiger Zeit einen schwarz-

grünen Niederschlag absetzt, welcher Fe, Mn, S und C enthält. Dieser Gehalt von Fe, Mn und C ist nach Verf. auf die Gegenwart einer flüchtigen Verbindung im H_2S zurückzuführen (möglicherweise Eisen- oder Mangan-tetracarbonylverbindung).

Lenze.

Darstellung arsenfreier Salzsäure, aus Kochsalz und roher H_2SO_4 von der üblichen Concentration gelingt nach G. Friese (*Chem. Ind.* 19, 487) unter Zuhilfenahme der gebräuchlichen Apparate mit Leichtigkeit, wenn das entwickelte Gas genügend mit kochendem Wasser bezw. Wasserdampf gewaschen wird und in Berührung bleibt.

Lenze.

Quecksilberperchlorate, von M. Chikashigé (*Journ. of the College of Science, Imper. Univ., Japan* 1895, 77—84). Mercuriperchlorat, $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, wurde in rechtwinkligen Prismen erhalten beim Sättigen von Ueberchlorsäure mit HgO . Schmp. 34^0 unter Zers. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Das basische Perchlorat, $Hg_2O_2(ClO_4)_2$, entsteht durch Zersetzung des ersteren und Verjagen des Wassers und der freien Säure bei 150^0 . Durch H_2O wird dieses in Perchlorat und HgO gespalten. Beim Schütteln der Lösung des Mercuriperchlorats mit Quecksilber entsteht Mercuroperchlorat, $(HgClO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, das beim Erhitzen Zersetzung erleidet, unter Bildung von basischen Oxyd- und Oxydulsalzen.

Lenze.

Organische Chemie.

Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Säuren und insbesondere über die Bildung der Kohlensäure, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 123, 567—580). Die Umwandlung von Zucker und Kohlehydraten in Kohlensäure auf nassem Wege hat längst das Interesse auf sich gelenkt mit Rücksicht auf die vegetabilische und animalische Respiration, wie auch auf die Gährung und endlich auf die Constitution der Zuckerarten. Aus diesem Grunde sind frühere Untersuchungen über die Bildung von Kohlensäure durch rein chemische Einwirkung der verdünnten Säuren auf Kohlehydrate wieder aufgenommen und auf Feststellung der Bedingungen ausgedehnt worden, unter welchen sich einerseits Humussäure, andererseits Lävulinsäure und Ameisensäure bilden. Die Versuche haben darin bestanden, die Einwirkung von mehr oder weniger verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Dextrose, Lävulose, Galactose und Maltose zu