

Die Ester $P(OC_4H_9)_3$ und $P(OC_4H_9)_2.OH$ des Isobutylalkohols konnte ich durch Fractioniren nicht trennen. Ich habe eine bei $103-104^0$ ($B = 9$ mm) siedende Flüssigkeit, spec. Gew. $d_4^{20} = 0.9275$, erhalten. Die Analyse dieses Körpers entsprach der Formel: $P(OC_4H_9)_3$. $P(OC_4H_9)_2.OH$. In Benzollösung zerfällt er in zwei Moleküle. Ein Molekül löst nur halb so viel $CuCl$ und $CuBr$, als eigentlich der neutrale Ester lösen müsste.

Tabelle No. II.

Formel	Schmp. Cl-Verbindung	Schmp. Br-Verbindung	Schmp. J-Verbindung
$P(OCH_3)_3CuHlg$	190—192 ⁰	180—182 ⁰	175—177 ⁰
$2P(OCH_3)_3CuHlg$	—	—	69—70 ⁰
$P(OC_2H_5)_3CuHlg$	Flüss.	27—28 ⁰	109—110 ⁰
$P(OC_3H_7)_3(n)CuHlg$	Flüss.	Flüss.	64—65 ⁰
$P(OC_3H_7)_3(iso)CuHlg$	112—114 ⁰	149—150 ⁰	184—185 ⁰
$P(OC_4H_9)_3(iso)CuHlg$	Flüss.	Flüss.	—
$P(OC_6H_5)_3CuHlg$	95—96 ⁰	90.5—91.5 ⁰	—
$2P(OC_6H_5)_3CuHlg$	—	73—77 ⁰	73—75 ⁰

Alle oben erwähnten Verbindungen sind von mir genau analysirt worden, und zwar wurden C, H und P bei den Estern, Haloïd und P bei Cu-Verbindungen bestimmt.

Eine andere Mittheilung mit allen analytischen Daten werde ich bald veröffentlichen.

Novo-Alexandria (Russland). Institut für Land- und Forst-Wirtschaft. 2. März 1905.

204. Carl Arnold: Ueber das Verhalten von Carbonaten und Hydroxyden zu gesättigter Kalium- und Ammonium-Carbonatlösung.

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Mit der Neubearbeitung meiner Anleitung zur chemischen Analyse beschäftigt, veranlassten mich die abweichenden Angaben der analytischen Lehrbücher über das Verhalten der verschiedenen seltenen Erden zur gesättigten Ammoniumcarbonatlösung, dieselben zu prüfen. Die widersprechenden Angaben rühren, wie aus nachfolgender Tabelle zu ersehen ist, einerseits daher, dass das Verhalten der durch Ammoniak, Alkalilauge, Ammonium- und Alkali-Carbonat erhaltenen Fällungen gegen Ammoniumcarbonat als gleichartig angenommen wird, andererseits aber die zum Lösen dienenden Ammoniumcarbonatlösungen mit verschieden grossem Ammoniakzusatz verwendet wurden.

	Ce	La	Di	Sa	Er	Th	Y	Zr	Ti	Nb	Sc	Be	Al	Cr
Die Fällung durch gesättigte Kaliumcarbonatlösung ¹⁾ ist im Ueberschusse der Lösung	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	unlösl. Beim gelinden Erwärmen lösl.	unlösl.	lösl.	lösl.	lösl.	sehr lang-sam lösl.
In vorerwähnter Kaliumcarbonatlös. ist die Fällung durch Ammoniak Fällung durch Alkallauge ²⁾	»	»	»	»	»	»	»	»	Erwärmt unlösl. lösl.	unlösl.	lösl.	»	»	sehr lang-sam lösl.
Die Fällung durch ges. Lösung ³⁾ von käuflich. Ammoniumcarbonat in Ammoniak ist im Ueberschusse der Lösung ⁴⁾	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lang-sam lösl.	Beim Erwärmen lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	sehr lang-sam lösl.
In vorerwähnter Lös. ist die Fällung durch Natriumcarbonat ⁵⁾	»	»	»	»	»	»	»	»	Erwärmt unlösl. lösl.	unlösl.	»	»	»	sehr lang-sam lösl.
Fällung durch Ammoniak Fällung durch Alkallauge	»	»	»	»	»	»	»	»	Erwärmt unlösl. lösl.	unlösl.	»	»	»	sehr lang-sam lösl.

¹⁾ Die Lösungen bleiben nach dem Aufkochen (ausser Ti) klar und trüben sich nicht beim Verdünnen mit viel Wasser.

²⁾ Alkallauge löst die Nb-Fällung nach dem Verdünnen mit Wasser auf.

³⁾ Auch in einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat sind alle Fällungen (ausser Al) löslich.

⁴⁾ Die Lösungen werden alle nach längerem Kochen getrübt.

⁵⁾ In überschüssigem Natriumcarbonat sind die Fällungen von Th, Zr, Be löslich.

	Co	Ni	Fe	Mn	Zn	Mg	Cd	Ag	Cu	Hg	Pb	Bi	Sb	Sn
Die Fällung durch gesätt. Kaliumcarbonatlösung ist im Ueberschusse der Lösung ¹⁾	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	unlös.	lös.	unlös.	lös.	lös.	unlös.	lös.
In vorerwähnter Lös. ist die Fällung durch Ammoniak	lös.	lös.	(Ferro-verb.) lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	unlös.	lös.	lös.	unlös.	lös.
Fällung durch Alkallilauge	»	unlös.	(verb.) lös.	unlös.	»	»	»	unlös.	»	»	»	unlös.	»	»
Die Fällung durch ges. Lös. ²⁾ von käuf. Ammoniumcarbonat in Ammoniak ist im Ueberschusse der Lösung	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	Mercuro-verb. unlös.	unlös.	lös.	unlös.	lös.
In vorerwähnter Lös. ist die Fällung durch Ammoniak	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	Mercuro-verb. unlös.	unlös.	lös.	unlös.	lös.
Fällung durch Alkallilauge	»	»	»	unlös.	»	»	»	»	»	unlös.	»	»	»	Stannio-verb. lös. unlös.
Die Fällung durch ges. Lös. von käuf. Ammoniumcarbonat ist im Ueberschusse der Lösung	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	lös.	Mercuro-verb. unlös.	unlös.	lös.	unlös.	lös.

¹⁾ Nach dem Aufkochen werden die Lösungen (ausser von Zn-, Pb- und Stanno-Verb.) trübe, nach dem Verdünnen mit viel Wasser werden die Lösungen (ausser von Bi- und Sn-Verb.) trübe.

²⁾ Nach dem Aufkochen bleiben die Lösungen (ausser von Fe-, Mn-, Mg-, Cd-Verb.) klar, nach dem Verdünnen mit viel Wasser bleiben die Lösungen (ausser von Ferro- und Mn-Verb.) klar.

Zu den in vorstehender Tabelle angeführten Versuchen diente einerseits eine gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat in Wasser, andererseits in 10-procentigem Salmiakgeist.

Im Anschluss an diese Versuche prüfte ich das Verhalten der seltenen Erdmetalle gegen eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumcarbonat, wobei ich bei einem Versuche, diese Lösung zum Trennen der betreffenden Verbindungen von denen der Schwermetalle zu verwenden, das nachstehende Verhalten der Letzteren gegen concentrirte Kaliumcarbonatlösung entdeckte, das in analytischer Beziehung wohl in verschiedenen Richtungen anwendbar sein wird.

Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung der verwendeten seltenen Erdmetallverbindungen ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Nachprüfung der Versuche einige Abweichungen gefunden werden; ob in solchen Fällen, in denen beim Verdünnen der Lösungen mit viel Wasser oder beim Kochen der Lösungen Trübung eintritt, eine vollkommene Abscheidung der betreffenden Verbindung erfolgt, soll durch weitere Versuche erst noch festgestellt werden, ebenso auch das Verhalten der Lösungen gegen Wasserstoffsperoxyd, Natrium-Hypochlorit und -Thiosulfat, welche vielfach quantitative Fällungen zu bewirken erscheinen. Beim Arbeiten mit der gesättigten Kaliumcarbonatlösung sind Sulfate zur Verhütung der Bildung unlöslicher Doppelsulfate möglichst zu vermeiden. Die Fällungen durch Ammoniak und Alkalilauge wurden ohne Entfernung dieser Fällungsmittel auf ihre Löslichkeit geprüft.

Hannover, Chem. Institut der Thierärztlichen Hochschule.

205. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds, der, wie wir vor einigen Jahren¹⁾ fanden, unter dem Einflusse des Lichtes sich in *o*-Nitrosobenzoësäure verwandelt, hat inzwischen zu einer Reihe von analogen Beobachtungen Veranlassung gegeben, die sich auf andere aromatische *o*-Nitroderivate²⁾ beziehen und die wir hauptsächlich den

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

²⁾ P. Cohn und Friedländer, diese Berichte 35, 1265 [1902].