

ähnlich, was man für nicht mischbare Flüssigkeiten beobachtet, wo für jedes Mischungsverhältniss die Spannung gleich ist der Summe der Spannungen der Bestandtheile. (Propylalkohol und Buttersäure. Der Butylalkohol ist nicht mehr in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar.) Solche Gemische geben bei wiederholter Destillation ein Destillat, welches bei konstanter Temperatur unverändert siedet und die Zusammensetzung des Gemisches mit grösster Spannung (niedrigstem Siedepunkt) besitzt. In dem Rückstand häuft sich je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung der eine oder der andere der beiden Bestandtheile an. Bei einem Versuch mit Buttersäure z. B. begann bei einem Säuregehalt von 17 pCt. das Sieden bei 99.8° ; im Destillat waren anfangs 20 später 14 pCt. Säure enthalten und als die Siedetemperatur auf 100° gestiegen, bestand der Rückstand aus fast reinem Wasser, trotzdem die Buttersäure bei 163° siedet. Das unverändert siedende Destillat enthielt 25 pCt. Säure und destillierte bei 99.5° unter gewöhnlichem Druck. Bei einem Säuregehalt von 40 pCt stieg die Temperatur von 99.6 auf 163° und der Rückstand war reine Buttersäure. — Der dritte Fall zeigte sich allein bei der Ameisensäure. Die Spannung der Mischung geht hier unter die Spannung eines jeden Bestandtheiles herunter und erreicht bei einem gewissen Mischungsverhältniss ein Minimum. Die Mischung, welche dieses Spannkraftsminimum zeigt, muss ebenfalls, wie bei dem Maximum, mit unveränderter Zusammensetzung bei konstanter Temperatur überdestilliren (Ameisensäure und Wasser bei einem Säuregehalt von 77.5 pCt. bei 107.1° nach Roscoe's Versuchen). Bei der Destillation bleibt aber im Falle des Minimums der Spannkraft die constant siedende Mischung im Rückstand, während der eine oder der andere Bestandtheil, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, in den ersten Destillaten sich anhäuft. — Die Zusammensetzung der Mischungen, für welche die Spannkraft ein Maximum oder ein Minimum hat, ändert sich mit der Temperatur, folglich auch die Zusammensetzung der constant siedenden Mischungen. Es wird dadurch von neuem bestätigt, dass dieselben nicht eigentliche chemische Verbindungen nach festen Molekulargewichtsverhältnissen sind.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Darstellung von Sulfurylchlorid, ein Beitrag zur Lehre von der Katalyse, von H. Schulze (*Journ. pr. Chem.* 24, 168—183). Die weitere Untersuchung der auf S. 989 dieser Berichte mitgetheilten Reaktion zwischen Schwefligsäure und Chlor bei Gegenwart

von Camphor hat ergeben, dass durch abwechselndes Einleiten von Schwefligsäure und Chlor in 5 g Camphor die Gesammtmenge des entstehenden Gemisches von Camphor und Sulfurylchlorid bis 471.9 g gesteigert werden kann. Hierbei findet anfänglich eine Steigerung der Ausbeute an Sulfurylchlorid statt, bis dieselbe bei dem Verhältniss des letztern zum Camphor 55 : 1 ein Maximum erreicht, um von da ab wieder bis auf 0 zu sinken, was mit dem Verhältniss 100 : 1 eintritt. Dabei ist zu beachten, dass Sulfurylchlorid für sich nicht im Stande ist, die Verbindung von Schwefligsäure und Chlor zu vermitteln. Eine ähnliche Wirkung wie beim Japan- und Borneocamphor wurde auch bei der Essigsäure und Ameisensäure beobachtet. Diese werden jedoch zum Unterschied vom Camphor selber bei dem Process etwas angegriffen. — Die Wirkung des Camphors kennzeichnet sich ganz als unter den Begriff der katalytischen fallend, d. h. gestattet bisher keine Erklärung. Freilich vermag der Camphor, sowie die Essigsäure sehr viel Schwefligsäure zu lösen. (1 Gewichtstheil Camphor löst unter 725 mm Druck 0.880 Gewichtstheile, Eisessig bei 0° das 0.961 fache, Ameisensäure das 0.821 fache ihres Gewichts.) Jedoch die in dieser Lösung gegebene Möglichkeit, die Schwefligsäure im flüssigen Zustand dem Chlor darzubieten, allein erklärt die Wirkung jener Substanzen nicht, da reine verflüssigte Schwefligsäure durch Chlor nicht angegriffen wird. Ebenso wenig vermögen andere gute Lösungsmittel der Schwefligsäure, z. B. Aceton, welches bei 0° das 2.07 fache seines Gewichts davon aufzunehmen vermag, sowie Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid, worin sich Schwefligsäure in beträchtlicher Masse löst, die Bildung des Sulfurylchlorids zu vermitteln.

Um eine gute Ausbeute von Sulfurylchlorid zu erhalten, ist es zweckmäßig, in den gekühlten Camphor so lange abwechselnd Schwefligsäure und Chlor einzuleiten, bis die doppelte Menge des Camphors an Sulfurylchlorid entstanden ist, um dann beide Gase gleichzeitig eintreten zu lassen. Bei hinreichend hoher Flüssigkeitssäule werden dieselben auch bei raschem Strome vollständig verschluckt. Der bei vorsichtiger Arbeit unverändert bleibende Camphor lässt sich durch Rectification bei möglichst niederer Temperatur aus dem Produkt entfernen.

Mylius.

Über die Existenz eines neuen metallischen Elements, des Aktiniums, im Zink des Handels von T. L. Phipson (*Compt. rend.* 93, 387). Der Verfasser hat in mehreren Veröffentlichungen die Beobachtung mitgetheilt, dass ein Zinkweiss (Schwefelzink), welches durch Fällung einer Zinklösung mit Schwefelbarium und darauf folgende Erhitzung zum Glühen gewonnen wird, zuweilen die Eigenschaft besitzt, im direkten Sonnenlicht schwarz, im Dunkeln wieder weiss zu werden. Diese Erscheinung beruht auf einem im Licht stattfindenden Reduktionsprocess wie es scheint. Unter Glas und im

zerstreuten Tageslicht findet die Schwärzung nicht statt. Aus seinen zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellten Versuchen schliesst der Verfasser, dass ein noch unbekanntes Element, welches er Aktinium zu nennen vorschlägt, die Ursache sei. Seine Beweisführung ist in den Originaleu (*Chem. News* 48, 283, 44, 51, 73) nachzulesen.

Mylius.

Nach *Chem. News* 44, 138 ist es dem Entdecker jetzt auch gelückt, das Oxyd und Sulfid des neuen Metalls abzuscheiden. Er erhält das erstere aus dem erwähnten Zinkweiss, indem er einen Weg befolgt, welcher auch zur Abscheidung von Cadmium führen würde, da er die Löslichkeit des Oxydes in Säuren, die Löslichkeit des Hydrates in Ammoniak und die Unlöslichkeit in Natronlauge benutzt. Die bisher mitgetheilten Eigenschaften des Oxydes und Oxyhydrates sind ungefähr die der analogen Cadmiumverbindung, ebenso diejenigen des Sulfids. Letzteres, von dem 4 pCt. in der erwähnten Farbe vor kommen, schwärzt sich jedoch im direkten Sonnenlicht. Mylius.

Ueber die Sulfide des Kupfers von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1881, I. 401). Kupfersulfid verschiedener Darstellung wurde unter Erwärmung einem Strome trockenen gereinigten Wasserstoffes ausgesetzt. Bei 200° C. begann die Entbindung von Schwefelwasserstoff; unter Steigerung der Temperatur bis auf 265 gelang es, das Kupfersulfid völlig in Kupfersulfür umzuwandeln. Ist dieser Punkt erreicht, so vermag weitere Temperaturerhöhung zunächst keine weitere Reduktion zu bewirken; erst bei etwa 600° beginnt eine Entbindung von Schwefelwasserstoff und das Sulfür wird nun vollständig in metallisches Kupfer übergeführt. Die Wirkung des Wasserstoffes ist eine sehr langsame: 0.1 g Cu₂S brauchte durchschnittlich 5 Stunden zur Vollendung der Reduktion. — Im Strome von Kohlensäure begann und vollendete sich die Reduktion des Sulfides zu Sulfür bei 130—150° unter Bildung von schwefliger Säure. Weitere Steigerung der Temperatur bis 200° war ohne Wirkung auf das Sulfür; erst bei ungefähr 230° erfolgte erneutes Auftreten von schwefliger Säure und die Reduktion zu metallischem Kupfer wurde vollendet durch längeres Erhitzen auf 300—350°. Wird Kupfersulfid in einem indifferenten Gase genügend hoch erhitzt, so gibt es Schwefel ab und wird allmählich zu Sulfür. — Das Kupfersulfid erfährt sonach unter dem Einflusse von drei verschiedenen Agentien eine Abspaltung des Schwefels. Diese Abspaltung vollzieht sich aber in zwei scharf getrennten Phasen bei weit verschiedenen Temperaturen. Verfasser glaubt hieraus schliessen zu müssen, dass ein Molekül Kupfersulfid zwei Atome Schwefel enthalte und dass demselben also die Formel Cu₂S zukomme. Schertel.

Ueber das Decipium und das Samarium von Delafontaine (*Compt. rend.* 98, 63). Im Jahre 1878 hat Verfasser ein aus dem

Samarskit dargestelltes neues Metall beschrieben, das Decipium, dessen Sauerstoffverbindung, die Decipinerde, das Aequivalent von ca. 122 besass. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Decipinerde ein Gemenge von wenigstens zwei Erden ist, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Sulfate in Glaubersalzlösung getrennt werden können. Die eine mit dem Aequivalent von circa 130 scheint kein Absorptionsspectrum zu geben und Verfasser behält für dieses Metall den Namen Decipium bei, die andere, welches ein viel kleineres Aequivalentgewicht besitzt (unter 117) und welche das vom Verfasser früher beschriebene Absorptionsspectrum liefert, ist das Oxyd des von Lecoq entdeckten Samarium. Die von Marignac im Samarskit aufgefundene Erde Y- β hält Verfasser für Samariumoxyd, Y- α für ein Gemenge von Decipium- und Terbiumoxyd.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung der hydroschwefeligen Säure und ihres Natriumsalzes von A. Berthsen (*Compt. rend.* 98, 74). Herr Berthsen sucht nachzuweisen, dass trotz der Entgegnung von Schützenberger (*vergl. diese Berichte XIV*, 1199) seine Auffassung, dass hydroschwefelsaures Natron $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und nicht NaHSO_2 zusammengesetzt sei, die richtige sei. Darauf erwidert Herr Schützenberger in dem nächsten Heft der *Compt. rend.* (S. 151), dass nach dem Reduktionsvermögen der hydroschwefeligen Säure die von ihm vertheidigte Formel der Säure = H_2SO_2 und ihres Natriumsalzes = NaHSO_2 die einzige mögliche sei.

Pinner.

Einwirkung des Bleisuperoxyds auf die Alkalijodide von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 64). Bleisuperoxyd zersetzt eine selbst sehr verdünnte Lösung von Jodkalium unter Jodausscheidung und Bildung von Bleioxyjodid 2 ($\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}$) H_2O , welches auch aus Bleioxyd und Jodkalium erhalten werden kann, wie Verfasser früher gezeigt hat. Allein diese einfache Umsetzung erfolgt nur, wenn man bei Luftabschluss das Bleisuperoxyd auf das Jodkalium wirken lässt. Lässt man dagegen die Mischung an der Luft stehen, so scheiden sich durch Kohlensäureanziehung schwach gelbliche Nadeln der Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ aus, welche beim Erhitzen wasserfrei werden, dann zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarren und durch verdünnte Säuren unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Jodblei zerstetzt werden. Dieselben Krystalle erhält man augenblicklich, wenn man in das Gemisch einige Kohlensäureblasen einleitet oder zu demselben einige Tropfen Kaliumcarbonatlösung hinzufügt. Setzt man jedoch mehr Kaliumcarbonat hinzu, so scheidet sich ein anderes Salz 2 ($\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3 \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$) in schönen Krystallen aus. Leitet man in ein Gemenge von Bleisuperoxyd und überschüssigem Jodkalium Kohlensäure, so scheidet sich entweder das Bleikalium-

jodid, $\text{Pb J}_2 \cdot 2 \text{ KJ} + 4 \text{ H}_2\text{O}$, in schönen glänzenden Nadeln oder das durch Wasser zersetzbare Salz, $\text{Pb J}_2 \cdot 2 \text{ KJ} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$, aus. Endlich entsteht auf Zusatz von Bleisuperoxyd zu einem Gemenge von Jodkalium und überschüssigem Kaliumbicarbonat neben Jod Bleikaliumcarbonat $2 \text{ Pb CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ als Krystallpulver. In dieses Salz verwandeln sich auch die vorher erwähnten Verbindungen, wenn sie mit überschüssigem Alkalibicarbonat versetzt werden.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniumverbindungen von Odin Christensen (*Journ. prakt. Chem.* (2) 24, 74). Diese Arbeit bildet die Fortsetzung des in diesen Berichten XIV, 251 auszugsweise mitgetheilten. — **Xanthochromverbindungen:** Zur Darstellung der Xanthosalze sind die Roseosalze die unumgänglichen Zwischenglieder. **Xanthochromchlorid:** $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_4$. 20 g Chloropurpleochromchlorid werden mit 300 ccm warmem Wasser, das etwa 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure enthält, rasch zum Kochen gebracht und unter stetem Umrühren und zeitweiliger Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure so lange im Kochen erhalten, bis fast alles gelöst ist. Man lässt langsam erkalten, behandelt die kleine Menge ausgeschiedenen Purpleosalzes auf die bereits beschriebene Weise und filtrirt nach dem Abkühlen die vereinigten Lösungen, welche die charakteristische gelbrothe Farbe des Roseosalzes besitzen. Zu diesen werden in einem Becherglase 40—50 g reines salpetrig-saures Natron und 25 ccm verdünnte (12 pCt.) Salzsäure gegeben; nach kurzem Umrühen mit dem Glasstabe scheidet sich ein gelbes krystallinisches Salz aus, welches man — wegen fortdauernder Gasentwicklung nur unvollkommen — absetzen lässt, decantirt und rasch auf das Filter bringt, um die zersetzende Einwirkung der freien Säure in der Mutterlauge zu beschränken. Der Niederschlag wird auf dem Filter zuerst mit kaltem Wasser, bis das Filtrat durch Natriumdithionat fast vollständig gefällt wird, dann mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, oder zur völligen Reinigung auf dem Filter mit kaltem Wasser gelöst, in ziemlich starke Salmiaklösung filtrirt und das gefällte reine Xanthochromchlorid mit Wasser und Weingeist gewaschen. Das reine Salz ist ein gelbes, unter dem Mikroskope in Oktaëdern, häufig auch in prismatischen Formen erscheinendes Pulver, in Wasser leichter als Roseosalz, schwerer als Purpleosalz löslich. Im diffusen Lichte oder beim Kochen wird die Lösung unter Abscheidung von Chromoxydhydrat rasch zersetzt; schwache Säuren treiben in der Kälte allmählich, beim Erwärmten sofort salpetrige Säure aus; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Xanthochromchlorid im Chloropurpleochromchlorid verwandelt. Natronlauge löst das Xanthochlorid mit gelber Farbe. Die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständige, vielleicht

Xanthochromhydrat enthaltende, Lösung wird beim Erwärmen allmählich unter Entbindung von Ammoniak und Ausscheidung von Chromoxydhydrat zersetzt. In concentrirter Ammoniaklösung (specifisches Gewicht 0.91) löst sich das Xanthochlorid bei gelindem Erwärmen ohne Farbenänderung; die rasch abgekühlte Lösung scheidet unverändertes Chlorid aus; durch kurzes Kochen wird die Lösung roth. Das trockne Salz verträgt Erwärmen bis 100°. Kieselfluorwasserstoff füllt das Salz nicht, sondern zersetzt es; Ferro- und Ferricyankalium erzeugen keine Niederschläge. — Die meisten Xanthochromsalze werden dargestellt, indem man das Xanthochlorid auf dem Filter durch kaltes Wasser in eine gesättigte Lösung überführt und in eine starke Lösung des entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzes einfiltrirt, den entweder sofort oder nach kurzem Umrühren abgeschiedenen Niederschlag auf ein Filter bringt und erst mit kaltem Walser, dann mit Weingeist aussüsst.

Xanthochrombromid, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot Br_4$, ein gelbes krystallinisches, dem Chloride nach Ansehen und chemischen Eigenschaften sehr ähnliches Pulver. — Xanthochromjodid, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot J_4$, rothes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskopie schöne Oktaëder; in Wasser ziemlich schwer löslich. — Xanthochromnitrat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (NO_3)_4$, entweder durch Einfiltriren der Xanthochloridlösung in ziemlich concentrirte Kalinitratlösung (nicht Ammoniumnitrat) dargestellt oder auf direktem Wege, indem man die nach oben beschriebener Methode aus Chloropurpleochromchlorid bereitete Lösung von Roseochromchlorid mit dem halben bis gleichen Volumen verdünnter Salpetersäure und reinem salpetrigsaurem Natron in kleinen Stücken versetzt, so dass ruhige Gasentwicklung eintritt, von dem ausgeschiedenen Nitrate nach einigen Minuten die Flüssigkeit abgießt und durch Waschen mit Wasser das beigemengte leichter lösliche Roseosalz entfernt. Wenn das Filtrat durch überschüssiges Natriumdithionat vollkommen gefällt wird, wird der Niederschlag in Wasser gelöst und in concentrirte Ammoniumnitratlösung filtrirt, wodurch reines Nitrat sich ausscheidet. Das Xanthochromnitrat bildet ein schönes, gelbes, unter dem Mikroskopie scharf entwickelte Oktaëder zeigendes Pulver, welches zur Lösung etwa 150 Theile Wasser bedarf. Besonders schön wird es erhalten, wenn es unter mässigem Erwärmen in concentrirtem Ammoniak gelöst und durch rasches Erkalten zum Ausscheiden gebracht wird. — Xanthochromsulfat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (SO_4)_2 + 2H_2O$, wird erhalten, indem man äquivalente Mengen Xanthochlorid und Silbersulfat mit wenig Wasser im Porcellanmörser zusammenreibt; die Reaktion ist nach kurzer Frist vollendet. Man filtrirt vom Chlorsilber ab, fällt das Filtrat mit Weingeist und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Weingeist aus. Die Operation muss mit Ausschluss

des Lichtes vollzogen werden. Auch durch genaues Neutralisiren des Xanthochromhydrates oder des Carbonates mit Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist wird das Xanthosulfat gewonnen. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und in Ammoniumsulfat löslich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und erfährt zugleich weiter gehende Zersetzung. — Xanthochromdithionat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (S_2O_6)_2 + 2H_2O$, gelbes, krystallisches Salz in meist unvollkommen entwickelten Prismen erscheinend, in kaltem Wasser unlöslich. — Xanthochromchromat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (CrO_4)_2$, gelbes, krystallisches, in Wasser schwer lösliches Pulver, beim Erhitzen über der Lampe wie Schiesspulver verpuffend. — Xanthochrombichromat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (Cr_2O_7)_2$, gelbes, glänzendes, blättriges, dem kryallisierten Jodblei ähnliches, in Wasser schwer lösliches Salz, beim Erhitzen verpuffend. — Xanthochromplatinchlorid, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot Cl_4 \cdot (PtCl_4)_2$; durch Fällung von Chlorid oder Nitrat mit Wasserstoffplatinchlorid als gelber, unter dem Mikroskope lange gezahnte Prismen zeigender Niederschlag gewonnen. In reinem Wasser unlöslich, wird es von Salzsäure haltendem beim Erwärmen leicht, unter Bildung eines neuen Doppelsalzes, gelöst. Bei raschem Erhitzen im Tiegel zersetzt es sich unter schwacher Feuererscheinung. — Xanthochromquecksilberchlorid, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot Cl_4 \cdot 4HgCl_2$, wird durch Fällen des Chlorids oder Nitrates mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid erhalten und bildet gelbrothe nadelförmige Krystalle, die beim Stehen mit Wasser zersetzt werden. — Xanthochromcarbonat, $(NO_2)_2 \cdot Cr_2 \cdot 10NH_3 \cdot (CO_3)_2$. Wird Xanthochlorid mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd und wenig Wasser einige Minuten unter starkem Umrühren behandelt und die Mischung filtrirt, so erhält man ein chlorfreies Filtrat, welches bei Zusatz von Weingeist einen gelben Niederschlag giebt, der mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich; die Lösung fällt Metallsalze unter Bildung des entsprechenden Metallcarbonates und des Xanthosalzes der im Metallsalze enthaltenen Säure. Beim Tocknen, manchmal schon auf dem Filter erfährt das Carbonat leicht Zersetzung; beim Erhitzen verpufft es. — Xanthochromhydrat wird durch Zusammenreiben von Xanthochromchlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt. Das Filtrat ist alkalisch und fällt Metalloxyde; da das Xanthochlorid in Chlorkalium und Chlorammonium unlöslich ist, so macht das Xanthochromhydrat aus diesen Salzen Kalhydrat oder Ammoniak frei.

Verfasser spricht sich am Schluße seiner Abhandlung dahin aus, dass die Xanthochromverbindungen als Nitropurpureosalze zu betrachten seien, in welchen die salpetrige Säure denselben Platz einnimmt, wie die am stärksten gebundenen Chloratome in den Chloropurpureo-

salzen. Dafür spreche die Beständigkeit bei 100° C., die Löslichkeit in concentrirtem Ammoniakwasser ohne Zersetzung zu erleiden, das Verhalten gegen Wasserstoffplatinchlorid. Wenn auch die Xanthochromverbindungen gegen verdünnte Säuren unbeständiger sind als die entsprechenden Kobaltverbindungen, so sei das durch die bekannte starke Affinität der salpetrigen Säure zum Kobalt genugsam erklärt.

Schertel.

Ueber Doppelverbindungen des Chromoxalates von F. W. Clarke (*American Chem. Journ.* 3, 197). Durch Mischen concentrirter Lösungen von Chlorbarium und Kaliumchromoxalat wurden dunkelgrüne, seidenglänzende, aus heissem Wasser leicht umkrystallisirbare Nadeln des Salzes $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die beiden von Rees-Reece dargestellten Bariumchromoxalate enthalten 12 und 18 Atome Krystallwasser (*Compt. rend.* 21, 1116). Bei dem Versuche das entsprechende Strontiumchromoxalat zu gewinnen, bekam Verfasser nur Mischungen der Salze mit 12 und 6 Atomen Wasser. Aus den vereinigten Mutterlangen dieser Strontiumsalze erhielt er durch Concentrieren eine dunkelgrüne fast schwarze Krystallkruste eines neuen Salzes $\text{Cr}_2\text{Sr}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$ mit 11 oder 12 Atomen Krystallwasser. Durch Auflösen äquivalenter Mengen von Bariumchromoxalat und Kalisalz in heissem Wasser wurden blaugrüne Nadeln des Salzes, $\text{Cr}_2\text{Ba}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$, mit 5 oder 6 Atomen Krystallwasser gewonnen. Verfasser betrachtet diese Verbindungen als Salze einer schwachen Säure, $\text{H}_6\text{Cr}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$.

Schertel.

Ueber das Molekulargewicht des Fluorwasserstoffs von J. W. Mallet (*Americ. Chem. Journ.* 3, 189). Gore (*Philos. Trans.* 1869, *diese Berichte* II, 62) hat ermittelt, dass dem Fluorwasserstoffe bei nahezu 100° C. die Molekularformel HFl zukomme. Verfasser bestimmte die Dampfdichte der wasserfreien Säure bei einer dem Siedepunkte (19.5° C.) näherliegenden Temperatur, bei 25° C., und bediente sich dabei einer aus reinem Kryolith mit Schwefelsäuremonohydrat entwickelten Säure, mit welcher eine mehr als 4 L fassende, mit einer dünnen Paraffinschicht sorgfältig ausgekleidete und mit paraffingetränktem Korke verschlossene Flasche gefüllt wurde. Ebenso waren die Zuleitungsröhren gegen den Angriff der Säure geschützt. Der erste Versuch ergab das Gewicht eines Liters Fluorwasserstoffgas bei 0° und 760 mm Druck im Vacuum = 1.885 g, woraus sich das spec. Gew. (Wasserstoff = 1) zu 21.06 und das Molekulargewicht zu 42.12 berechnet. Die Prüfung des Gases auf Reinheit ergab, dass demselben etwas Phosphorpentafluorid beigelegt war, von dem zum Trocknen eingeschalteten Phosphorsäureanhydrid stammend. Beim zweiten Versuche wurde dieses fortgelassen und das Gewicht von 1 L Dampf = 1.759 g, das spec. Gew. auf Wasserstoff bezogen = 19.66, das Molekulargewicht = 39.32 gefunden. Die Säure war in beiden

Fällen frei von Silicium, Blei, Schwefelsäure und schwefliger Säure und nachdem das Paraffin durch Lösen entfernt war, erschien auch das Glasegefäß unangegriffen. Verfasser hält sonach für erwiesen, dass dem Molekül Fluorwasserstoff bei 30° C. die Formel H_2Fl_2 zukomme und dass das Fluor nicht nur als einatomiges, sondern auch als dreiatomiges Element auftrete in dem mit zwei freien Affinitäten ausgerüstetem Doppelatome — F = F —. Am Schlusse giebt der Verfasser die Formeln einiger Fluordoppelsalze und Verbindungen von Fluoriden mit Sauerstoffsalzen, welche unter Annahme solcher Doppelatome construirt sind.

Schertel.

Ueber die Ausdehnung des festen Natriums durch Wärme von G. de Lucchi (*Gazz. chim.* XI, 256, Ref.). Der Ausdehnungscoefficient des Natriums wurde bei 0° 0.00014178, bei 80° 0.00036360 gefunden.

Mylius.

Proprietà termiche notevoli di alcuni ioduri doppi di M. Bellotti e R. Romanese (*Gazz. chim.* 1881, 256 Ref. aus *Atti del Reale Istituto Veneto* 1879—1880). Von dem gelben Niederschlag, welcher durch Jodkaliumquecksilberjodidlösung in Silbernitrat hervorgebracht wird, ist bekannt, dass er, unter Wasser erwärmt, roth wird und von dem rothen Niederschlag, welcher beim Eingießen einer Lösung von Schwefligsäure und Kupfersulfat in eine warme Lösung von Quecksilberjodid und Jodkalium entsteht, dass er bei 70° chokoladebraun wird. Beim Erkalten nehmen beide Niederschläge ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Nach Willm und Caventou hat der erste Niederschlag die Zusammensetzung $HgJ_2 \cdot (AgJ)_2$ oder $HgJ_2 \cdot (AgJ)_3$, der zweite $HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$, und die Farbenänderung ist durch eine „Veränderung der Struktur“ bedingt. Es wurden nun die Verbindungen $HgJ_2 \cdot (AgJ)_2$ und $HgJ_2 \cdot (AgJ)_3$ durch Mischen ihrer Bestandtheile nach Verhältniss der Molekulargewichte dargestellt. Sie zeigten die erwähnte Farbenänderung ebenfalls. Durch Studium der Ausdehnungscoefficienten, der specifischen Wärme, der Umbildungs temperatur dieser Verbindungen sowohl als der analogen aus Quecksilberjodid und Kupferjodür haben die Verfasser nach dem Referate der *Gazz. chim.* nachgewiesen, dass jener Farbwechsel durch eine „Modifikation der Struktur, analog der Schmelzung und dem Erstarren“ verursacht wird.

Mylius.

Ueber die Kobaltamine von Porumbaru (*Compt. rend.* 93, 342). Erhitzt man das saure Pyrophosphat des Roseokobaltamins $(P_2O_5)_2 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10} \cdot H_2O + 26H_2O$ oder das neutrale Salz $(P_2O_5)_3 \cdot [Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10}]_2 + 11H_2O$ mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 175°, so spaltet sich Ammoniak ab, und man erhält ein blaues, in rechtwinkligen Platten krystallisirendes Phosphat $P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_4$, welches mit Salzsäure Kobaltchlorid und

Luteokobaltchlorid giebt, so dass das Salz eine Verbindung von Kobaltphosphat und Luteokobaltphosphat sein und für dasselbe die erwähnte Formel verdreifacht werden muss. Erhitzt man aber die Roseokobaltpyrophosphate auf 225°, so erhält man violette Krystalle von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot (CoO)_2 \cdot (NH_4)_2O + 2H_2O$. Es ist demnach durch das Ammoniak unter Bildung von Stickstoff eine Reduktion des Kobaltoxyds zu Oxydul eingetreten. Das violette Salz löst sich in kalter Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak gefällt, durch überschüssiges Ammoniak aber wieder gelöst und absorbiert alsdann Sauerstoff aus der Luft. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung fällt ein braunes, durch Wasser unter Sauerstoffentwicklung sich zersetzendes Pulver nieder, welches $P_2O_5 \cdot Co_2O_4 \cdot (NH_3)_{10}$ zusammengesetzt ist, durch Wasser in $P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10}$ und beim Erhitzen mit Wasser in ein blaues Doppelsalz von Kobaltphosphat und Roseokobaltphosphat $(P_2O_5)_2 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_6$ übergeht. — Das Pyrophosphat des Luteokobaltamins verhält sich wie das Roseosalz. Das von Braun in den Ann. 125, 189 beschriebene Salz 3 $(Co_2O_3 \cdot 12NH_3) + 5P_2O_5 + 40H_2O$ hat Verfasser nochmals der Analyse unterworfen und seine Zusammensetzung = $2P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot 12NH_3 \cdot H_2O + 6H_2O$ gefunden.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Silbers bei Gegenwart von Alkalijodüren von A. Ditte (*Compt. rend.* 93, 415). Das Silber wird beim Liegen an der Luft durch den Sauerstoff nicht angegriffen, weil die Wärmetönung bei der Oxydation des Silbers sehr gering ist (3.5 Cal.). Wenn aber zugleich Jodkalium zugegen ist, so muss, weil nach der Gleichung

$$\frac{1}{2}Ag_2O(\text{fest}) + KJ(\text{gelöst}) = KHO(\text{gelöst}) + AgJ(\text{fest}) + 18.4 \text{ Cal.}$$

die Umsetzung des Silberoxyds zu Jodsilber unter kräftiger Wärmeentwicklung stattfindet, die Oxydation des Silbers durch den Luftsauerstoff erfolgen. In der That bedeckt sich ein Silberblatt, das man in verdünnte Jodkaliumlösung legt, allmählich mit Jodsilberkrystallen und geht schliesslich vollständig in Jodsilber über. In concentrirter Jodkaliumlösung löst sich Silber nach und nach auf und auf Zusatz von Wasser entsteht alsdann ein reichlicher Niederschlag von Jodsilber. Dieselben Erscheinungen treten bei Anwendung von Jodnatrium ein. Auch wenn man Silber in geschmolzenes Jodkalium bringt, löst es sich auf. Wie Silber verhält sich Quecksilber, dagegen wird Gold unter den besprochenen Bedingungen nicht angegriffen.

Pinner.

Ueber das Vorkommen der Borsäure in den Salzseen und den natürlichen Salzwässern von Dieulafait (*Compt. rend.* 93, 224). Verfasser bringt neue Thatsachen zur Stütze der von ihm in den *Ann. de Chim. et de Phys.* (t. 12) entwickelten Theorien über die Entstehung der Borsäure bei und gelangt zu dem Schluss, dass die

in den Sedimentschichten vorkommende Borsäure, welche stets mit Salzen vereint sich findet, desselben Ursprungs ist wie diese, d. h. durch freiwillige Verdunstung früherer Meere bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist.

Pinner.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur von E. Amagat (*Compt. rend.* 93, 308). Verfasser wiederholt seine bereits früher gemachte Beobachtung, dass entgegen der jetzt geltenden Meinung, Quecksilber und Sauerstoff, beide in völlig reinem und trockenem Zustande, bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliche Wirkung auf einander sind. Pinner.

Ein Beitrag zur Kenntniß der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäuren von Th. Curtius [*Journ. pr. Chem.* (2) 24, 225]. — Während Takamatsu und Smith (diese Berichte XIII, 1976; *Ann. Chem.* 207, 68) durch Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit ätzenden und kohlensauren Alkalien niemals tetrathionsaure Salze, sondern nur Produkte völligen Zerfalles des Pentathionsäuremoleküls erhalten konnten, fand der Verfasser, dass durch Neutralisation der noch ungeklärten Wackenroder'schen Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt die Pentathionsäure quantitativ in Tetrathionsäure übergebe nach der Gleichung: $H_2S_6O_6 + BaCO_3 = BaS_4O_6 + S + H_2O + CO_2$. Die analytischen Belege hierfür werden gegeben. War die klare Wackenrodersche Lösung mit Baryumcarbonat gesättigt worden, so löst sich der ausgeschiedene Schwefel beim Stehen oder Kochen nicht wieder, während nach Takamatsu und Smith nach Neutralisation mit Alkalien Wiederauflösung des Schwefels eintrat. Beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Lösung des Baryumtetraethionates, wird sauer und klärt sich nach Ausscheidung reichlicher Mengen von Baryumsalz und Schwefel. Filtrirt man von dem Bodensatze ab, so wiederholen sich Trübung und Ausscheidungen mehrere Male, bis zuletzt die Basis aus der Lösung verschwunden ist. Während die erste Ausscheidung aus unterschwefliger Baryt mit nur wenig schwefelsaurem Baryt und Schwefel besteht, nehmen diese beiden letzteren Bestandtheile in den folgenden Ausscheidungen an Menge zu, bis (nach 8 Monaten) die letzte nur noch aus Baryumsulfat und Schwefel bestand und die Lösung nur freie schweflige Säure enthielt. Die Spaltung des Baryumtetraethionates geschieht unter Aufnahme der Elemente des Wassers: $BaS_4O_6 + H_2O = BaS_2O_8 + H_2S_2O_3 + O$. Das Sauerstoffatom wirkt oxydiren auf das aus der unterschwefligen Säure sich abspaltende Schwefeldioxyd. Die Umwandlung der Tetrathionsäure in unterschweflige Säure tritt sofort ein, wenn die Lösung des reinen Baryumtetraethionates mit starkem Alkohol versetzt wird; grosse Mengen eines flockigen Niederschlages von unterschwefliger Baryum-

Baryt werden dadurch ausgeschieden. — Weil die mit Baryumcarbonat gesättigte Wackenroder'sche Lösung weder concentrirt werden kann, noch auf Zusatz von Alkohol tetrathionsaures Salz ausscheidet, so vermutet Verfasser, dass die beiden Tetrathionsäuren nicht identisch sind. Zur Darstellung des Zinksalzes wurde ein Teil der Wackenroder'schen Lösung mit Zinkcarbonat neutralisiert, mit dem gleichen Volum freier Säure versetzt und die filtrirte saure Lösung erst bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade dann im Vacuum eingegengt. Es krystallisiert ein weisses nicht zerfliessliches Salz, welches ohne Rückstand in Wasser löslich ist. Kocht man dagegen etwas von der unvollständig gesättigten Zinklösung im Probirrohre stark ein, so tritt ein Moment ein, in welchem der übrig bleibende klare, schwach gelbliche Tropfen mit explosionsartiger Heftigkeit in Schwefel, Schwefelzinksalze, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sich zerlegt. — Auf gleiche Weise wurde das gut krystallisirende Didymsalz und Mangansalz dargestellt. Die Salze lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren, zerfallen aber beim Erwärmern bereits unter 100° unter Abspaltung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff; sie sind also nicht identisch mit den von V. Lewes (*diese Berichte XIV*, 990) dargestellten Salzen. — Die weitere Untersuchung behält sich der Verfasser vor.

Scherzel.

Ueber die hydroschweflige Säure von August Bernthsen (*Compt. rend.* 93, 412) ist eine im Auszug nicht wiederzugebende Antwort an Hrn. Schützenberger, betreffend die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure. (Siehe weiter oben.)

Pinner.

Notiz über eine neue Reihe von Phosphaten und Arseniaten von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 93, 388). Nach den Versuchen von Berthelot und Louguinine entstehen neutrale Salzlösungen, wenn zu einem Aequivalent Phosphorsäure oder Arsensäure 1.5 Aequivalente NaHO zugesetzt werden. Es ist Verfassern gegückt, ein so zusammengesetztes Natriumphosphat $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{aq}$ in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dasselbe ist sehr leicht löslich, sogar etwas zerfliesslich. Auch das entsprechende arensaure Salz kann krystallisiert erhalten werden.

Pinner.

Untersuchungen über die wasserfreien Chloride des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 93, 294 u. 329). Gallium wird leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung von Chlor angegriffen und zwar entsteht bei Anwendung eines langsamem Chlorstroms und überschüssigen Metalls Galliumchlorür, bei Anwendung überschüssigen Chlors Galliumperchlorid, beide in weissen, nadelförmigen Krystallen anschiesend. Das Perchlorid ist weit leichter schmelzbar und leichter flüchtig als das Chlorür. Letzteres, GaCl_3 , zusammengesetzt, verflüssigt sich schnell unter geringer Gasentwickel-

lung an feuchter Luft und verwandelt sich in einen farblosen, klaren, dicken Syrup, der in schwach salpetersaures Wasser gegossen zunächst untersinkt und unter fortdauernder Gasentwickelung (Wasserstoff) sich allmählich löst. Setzt man Wasser zum Galliumchlorür, so findet heftige Einwirkung statt, die Masse bräunt sich und unter starker Gasentwickelung entstehen braune Flocken, die allmählich weiss werden und sich dann fast völlig lösen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak weisses Galliumoxyd. Die Flocken lösen sich schnell und unter kräftiger Gasentwickelung in verdünnten Mineralsäuren und die frisch bereitete salzaure Lösung besitzt energisches Reduktionsvermögen. Der entwickelte Wasserstoff riecht ähnlich wie Schwefelwasserstoff und bräunt etwas Blei-, Kupfer- und Silberpapier, enthält jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff. Demnach bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Galliumchlorür zunächst das so leicht oxydable Galliumoxydul, welches Wasser zersetzt und Wasserstoff, der etwas Galliumwasserstoff zu enthalten scheint, entwickelt. Das Galliumchlorür schmilzt bei ca. 164° und kocht gegen 535° . Es zeigt in hohem Maasse die Erscheinung der Ueberschmelzung. Das gewöhnlich in weissen, schönen Krystallen erscheinende Chlorür besitzt, namentlich nach langem Erhitzen mit überschüssigem Galliummetall graue Farbe, liefert alsdann beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zuerst mit weissen Krystallen sich erfüllt, aber gegen Ende der Erstarrung grau wird, so dass in dem grauen Chlorür eine isomere Modification vorzuliegen scheint.

Das Galliumchlorid, Ga_2Cl_6 , schmilzt bei 75.5° und kocht bei $215-220^{\circ}$, zeigt ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade als das Chlorür, die Erscheinung der Ueberschmelzung und absorbirt in geschmolzenem Zustande schnell und reichlich Gase, die es im Augenblick des Erstarrens in kleinen Bläschen entweichen lässt. Seine Dampfdichte wurde bei $273^{\circ} = 11.9$ gefunden (berechnet für $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 = 12.2$); in höherer Temperatur zersetzt es sich. Sein specifisches Gewicht ist bei $80^{\circ} 2.36$. An der Luft raucht es stark und verflüssigt sich schnell unter merklicher Wärmeentwicklung zum dicken Syrup; in schlecht verschlossenen Gefäss aufbewahrt wird es allmählich gallertartig.

Pinner.

Ueber Eisencarbonat enthaltende Wässer von J. Ville (*Compt. rend.* 93, 443). Nach den Versuchen des Verfassers löst sich metallisches Eisen in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser nur sehr allmählich auf, so dass erst nach etwa 10 Tagen die Lösung gesättigt ist. Die Löslichkeit des Eisens nimmt ab mit steigender Temperatur des Wassers. In einem Liter lösen sich bei 24° 0.098 g FeCO_3 , bei 20° 1.142 g, bei 19° 1.185 g, bei 15° 1.390 g. In einer solchen mit Eisencarbonat gesättigten Lösung fallen Alkalicarbonate augenblicklich unter Uebergang in Bicarbonate das Eisen als grünlich weissen,

nach und nach ockerfarben werdenden Niederschlag; desgleichen fallen die Carbonate der Erdalkalien, nur langsamer, das Eisen, während die Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden ohne Wirkung sind. Die Chloride und Sulfate endlich machen die eisenhaltigen Wässer an der Luft haltbarer. Verfasser ist deshalb der Meinung, dass in den Stahlquellen der Gehalt an Eisen im umgekehrten Verhältniss steht zur Menge der in den Quellen enthaltenen Alkalicarbonate.

Piinner.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumarsäureäther von T. Purdie (*Chem. societ.* 1881, I, 344). Wie F. Loyde (*Ann. Chem.* 192, 80) gezeigt hat, geht die Fumarsäure beim Erhitzen mit Natronlauge in Aepfelsäure über. Analog dieser Reaktion werden Fumarsäureäther durch Natriumalkoholate in Alkyläpfelsäureäther übergeführt. Die durch Verseifen der Aether gewonnenen Säuren werden durch Jodwasserstoffsaure in Bernsteinsäure verwandelt. Die Aethyläpfelsäure bildet einen in Wasser und Aether löslichen Syrup, der allmählich zu rhombischen Krystallen erstarrt. Die Iso-butyläpfelsäure, aus Natriumisobutylat und dem gegen 270° siedenden Fumarsäureisobutyläther dargestellt, erstarrt in vacuo zu einer krystallinischen, aber leicht zerfliesslichen und dunkelgefärbten Masse.

Schotten.

Ueber die Zerlegung des β -Aethylacetbernsteinsäureäthers durch Alkali von L. T. Thorne (*Chem. societ.* 1881, I, 336). Der nach den Angaben von Conrad und Limpach (*Ann. Chem.* 192, 153) dargestellte Aether zerfällt mit concentrirter Kalilauge in Aethylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol; mit verdünnter in α -Aethyl- β -acetpropionsäure, Kohlensäure und Alkohol. Die durch häufiges Umkrystallisiren ihres Kalksalzes gereinigte Aethylbernsteinsäure, Schmelzp. 98°, ist identisch mit der von Huggenburg (*Ann. Chem.* 192, 146) aus α -Aethylacetsuccinat gewonnenen Säure. Die α -Aethyl- β -acetpropionsäure ist ein farbloses, an der Luft dunkel werdendes Liquidum, welches bei 250—252° kocht; sie ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Längere Zeit einer Temperatur von ca. 230° ausgesetzt geht sie unter Abgabe von 1 Molekül Wasser in ein in Wasser unlösliches, bei 219° siedendes Liquidum über. Mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure bildet sie den in Wasser unlöslichen, bei 224—226° siedenden Aethyläther. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie unter Kohlensäureabspaltung zu der oben beschriebenen Aethylbernsteinsäure oxydirt.

Schotten.