

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Gesetzmässigkeit des Gefrierpunkts wässriger Lösungen von organischen Substanzen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 94, 1517). Verfasser hat den Gefrierpunkt verdünnter, wässriger Lösungen einer grossen Reihe organischer Substanzen bestimmt und gefunden, dass, wenn die Lösung nicht mehr als 1 Aequivalent der organischen Substanz auf 1 kg Wasser enthält, die Erniedrigung des Gefrierpunkts proportional ist dem Gewicht der aufgelösten Substanz. Die Gefrier-temperatur bestimmt Verfasser in der Weise, dass er die Temperatur der beständig bewegten Lösung um einige Zehntel unterhalb des vorläufig ermittelten Gefrierpunkts abkühlt, dann einen kleinen Krystall aus einer zum Gefrieren gebrachten Probe hineinwirft und nun die Temperatur, welche schnell in der fest werdenden Flüssigkeit steigt und dann einige Minuten constant bleibt, beobachtet. So ist für je 1 g Substanz gelöst in 100 g Wasser die Erniedrigung des Gefrierpunkts (c) folgende:

	c	c . Molekül
Methylalkohol (Mol. = 32)	— 0.541 ⁰	17.3
Aethylalkohol (Mol. = 46)	— 0.376 ⁰	17.3
Butylalkohol (Mol. = 74)	— 0.232 ⁰	17.2
Glycerin (Mol. = 92)	— 0.186 ⁰	17.1
Mannit (Mol. = 182)	— 0.099 ⁰	18.0
Invertzucker (Mol. = 180)	— 0.107 ⁰	19.3
Milchzucker (Mol. = 360)	— 0.050 ⁰	18.1
Rohrzucker (Mol. = 342)	— 0.054 ⁰	18.5
Salicin (C ₁₃ H ₂₈ O ₇ = 286)	— 0.060 ⁰	17.2
Phenol (Mol. = 94)	— 0.165 ⁰	15.5
Pyrogallol (Mol. = 126)	— 0.129 ⁰	16.3
Chloralhydrat (Mol. = 165.5)	— 0.114 ⁰	18.9
Aceton (Mol. = 58)	— 0.294 ⁰	17.1
Ameisensäure (Mol. = 46)	— 0.419 ⁰	19.3
Essigsäure (Mol. = 60)	— 0.317 ⁰	19.0
Buttersäure (Mol. = 88)	— 0.212 ⁰	18.7

Ferner ist c für Oxalsäure = 0.182, Milchsäure = 0.213, Aepfelsäure = 0.139, Weinsäure = 0.130, Citronensäure = 0.082 u. s. w. Das Produkt der für je 1 g Substanz (in 100 g Wasser gelöst) berechneten Temperaturenniedrigung und dem Molekulargewicht ist bei den 29 verschiedenen vom Verfasser untersuchten Stoffen nahezu eine constante, d. h. eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedenen Stoffe bedingt bei ihrer Lösung in der gleichen Menge Wasser dieselbe Erniedrigung des Erstarrungspunkts. Verfasser schreibt seiner Entdeckung eine hohe praktische Bedeutung zu, insofern dieselbe gestattet, von nicht vergasbaren Stoffen die Molekulargröße zu bestimmen. Man ermittelt die Erniedrigung des Gefrierpunkts für je 1 g der in 100 ccm Wasser gelösten Substanz und multiplicirt diese Zahl mit der aus der Analyse abgeleiteten Molekulargröße. Das Produkt muss ca. 18.5 betragen.

Pinner.

Zersetzung von Salzen durch schmelzende Substanzen von A. Ditte (*Compt. rend.* **94**, 1592). Erhitzt man Calciumphosphat mit Steinsalz auf ca. 1000° und behandelt die Masse mit kaltem Wasser, so erhält man schöne Nadeln von Apatit $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$. Jedoch schreitet die Bildung des Apatits nur bis zu einer bestimmten Grenze vor, da das entstehende Natriumphosphat auf das Chlorcalcium wieder einwirkt und wenn man daher Calciumphosphat mit Steinsalz und Natriumphosphat zusammenschmilzt, so entsteht kein Apatit, sondern nach dem Behandeln der Masse mit kaltem Wasser bleiben kleine dünne Blättchen von Natriumcalciumphosphat $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8$ zurück. Bei diesen Versuchen beobachtet man nicht das Entstehen von Wagnerit $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$, weil der Wagnerit beim Zusammenschmelzen mit Kochsalz zu Apatit zersetzt wird. Er bleibt erst beständig, wenn er mit einer Mischung von Kochsalz und Chlorcalcium, in welcher wenigstens 70 pCt. CaCl_2 enthalten sind, zusammenschmolzen wird.

Pinner.

Vorläufige Notiz über das Didym von P. T. Clève (*Compt. rend.* **94**, 1428). Bei der fortgesetzten Untersuchung über Didym hat der Verfasser die Beobachtung gemacht, dass unreines Didym häufig im Funkenspektrum eine sehr helle, weder diesem noch irgend einem bekannten Metalle eigenthümliche Linie zeige und daher die Gegenwart eines noch unbekanntes Elements wahrscheinlich mache.

Pinner.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Silicium von Alb. Colson (*Compt. rend.* **94**, 1526). Durch sehr heftiges Glühen von Silicium (in einem Porcellanrohr) im Schwefelkohlenstoffstrom entstehen zwei bei der hohen Temperatur flüchtige Körper SiS und SiSO , während zugleich ein grünlicher nicht flüchtiger Körper $\text{Si}_4\text{C}_4\text{S}$ sich bildet. Beim Erhitzen von Silicium im Kohlensäurestrom entsteht eine analoge Sauerstoffverbindung $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_2$.

Pinner.

Ueber Oxychloride des Zinks von G. André (*Compt. rend.* 94, 1524). Durch Erhitzen von 150 g Chlorzink mit 400 g Wasser und 40 g Zinkoxyd und Lösen des Niederschlags in heisser concentrirter Salmiaklösung hat Verfasser ein neues Oxychlorid $2\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ als langsam sich absetzendes Pulver erhalten. Mit kaltem Wasser anhaltend gewaschen geht es in $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ über. Verfasser hat ferner die Bildungswärme dieser neuen und der bereits früher bekannten Zinkoxychloride bestimmt und zwischen 1.4 und 3.2 Cal., also innerhalb der möglichen Fehlergrenzen gefunden, so dass es fraglich ist, ob die Entstehung dieser Oxychloride unter Wärmeerzeugung erfolgt.

Pinner.

Ueber die Siedetemperatur des Selens von L. Troost (*Compt. rend.* 94, 1508). Um Dampfdichtebestimmungen bei hohen Temperaturen, bei denen schwer schmelzbares Glas noch nicht erweicht, in Glasgefässen, welche leichter zu handhaben sind und weniger leicht springen, als Porcellangefässe, auszuführen, schlägt Verfasser die Bestimmung im Selendampf vor und hat daher die Kochtemperatur des Selens nach der von Deville und ihm früher beschriebenen Methode ermittelt und bei $664\text{--}666^\circ$ liegend gefunden.

Pinner.

Einwirkung der Wärme auf eine saure Nickelsulfatlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1595). In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Fällung von Nickelsulfat durch Schwefelwasserstoff (vergl. die vorhergehenden Hefte der Berichte) theilt Verfasser mit, dass bei 100° (im geschlossenen Rohr) die Zersetzung des Nickelsulfats auch vor sich geht, wenn die Lösung etwas freie Schwefelsäure bis zu einer gewissen Menge enthält, dass Schwefelnickel sich sofort bildet, wenn das Verhältniss der freien Säure zu der in dem Salz enthaltenen Säure wie 1 : 1 ist, dass die Reaktion sehr langsam vor sich geht und erst nach stundenlangem Erhitzen beginnt, wenn das Verhältniss wie 4 : 1 ist und gar nicht mehr einzutreten scheint, wenn das Verhältniss grösser wie 5 : 1 wird. Bei Gegenwart von etwas Schwefelnickel wird jedoch das Nickelsulfat noch zersetzt, wenn 10 Theile freier Säure auf 1 Theil Nickelsulfat vorhanden sind. Bei diesen im geschlossenen Rohr und bei 100° vor sich gehenden Wechselwirkungen zwischen H_2S und NiSO_4 kommt noch die Grösse des in dem Rohr vorhandenen freien Raumes zu dem von der Flüssigkeit erfüllten in Betracht, und zwar erfolgt die Zersetzung um so schneller und vollständiger, je kleiner das vom Gas erfüllte im Verhältniss zu dem von der Flüssigkeit eingenommenen Volumen ist.

Pinner.

Ueber einige explosive Verbindungen von Zink mit den Metallen der Platingruppe von H. Sainte-Claire Deville und

H. Debray (*Compt. rend.* 94, 1557). Die Osmium-Iridiumkörner (Osmiures) können bekanntlich im Stahlmörser nicht zerkleinert werden; erhitzt man sie jedoch mit 25—30 Theilen Zink mehrere Stunden lang bei Dunkelrothgluth und verflüchtigt man darauf durch stärkeres Erhitzen das Zink, so erhält man eine schwammige, leicht pulverisirbare Masse, die durch ein Gemenge von Baryumnitrat und Baryum-superoxyd leicht angegriffen wird und so der Analyse zugänglich gemacht werden kann. Verfasser haben die Rolle, welche das Zink bei dieser Reaktion spielt, zu ermitteln gesucht. Wirft man Osmium-Iridiumkörner in zur Dunkelrothgluth erhitztes Zink, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Hält man die Masse, um die grösseren Körner vollständig aufzuschliessen, 5—6 Stunden bei dieser Temperatur und behandelt man die Metallkuchen nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, so löst sich neben dem Zink der grössere Theil des in den Körnern enthaltenen Eisens in der Säure, und es hinterbleibt ein schwärzlicher, graphitähnlicher Rückstand, in welchem die Edelmetalle der Körner vollständig sich befinden, ausserdem aber noch Zink, welches auch durch concentrirte Salzsäure daraus nicht entfernt werden kann. Dieser Rückstand verbreitet nach dem Trocknen einen schwachen Geruch nach Osmiumsäure und beim Erhitzen auf 300° fängt er plötzlich Feuer unter Ausstossung von Zinkrauch und von Osmiumsäuredämpfen. Im Vacuum auf 300° erhitzt, zeigt der Rückstand dieselbe Feuererscheinung, aber es entsteht weder Zinkoxyd, noch Osmiumsäure, noch irgend ein Gas. Demnach kann diese heftige Wärmeentwicklung bei 300° nur daher rühren, dass die in dem Rückstand enthaltenen Stoffe eine plötzlich eintretende Zustandsänderung erleiden. Durch Salpetersäure oder Königswasser wird der Rückstand nur theilweise angegriffen, leicht und vollständig aber durch ein schmelzendes Gemenge von Kali und Salpeter, ebenso beim Erhitzen mit einem Gemisch von Baryt und Baryumnitrat. — Um zu erfahren, welche Bestandtheile der Osmium-Iridiumkörner durch das Erhitzen mit Zink die erwähnte Zustandsänderung erleiden, haben die Verfasser Zink mit den einzelnen Metallen der Platingruppe zusammengeschmolzen und gefunden, dass Palladium und Platin dadurch nicht verändert werden, dass dagegen Rhodium und namentlich Iridium und Ruthenium unter grosser Wärmeentwicklung sich mit Zink verbinden und nach dem Auflösen des Zinks in Salzsäure in einer Modifikation sich befinden, in welcher sie mehr oder weniger leicht in Königswasser löslich sind, aber nach dem Erhitzen auf 300°, wobei sie unter starker Temperaturerhöhung ihr metallisches Aussehen wieder gewinnen, diese Fähigkeit verlieren. Ja, man kann aus der Lichterscheinung, mit welcher der Uebergang des Iridiums aus dem schwärzlichen in den metallischen Zustand verknüpft ist, eine Beimengung dieses Metalls im

Platin von 1—2 pCt. erkennen. Das Osmium endlich übt gar keine Wirkung auf das Zink und aus der Legirung des Osmiums mit Zink kann das letztere leicht und vollständig durch verdünnte Säuren entfernt werden, während die übrigen Platinmetalle einen Theil des Zinkes hartnäckig zurückhalten.

Pinner.

Ueber einen an Selen reichen Rückstand aus der Industrie und über ein neues Extraktionsverfahren für dies Metalloid von Kienlen (*Bull. soc. chim.* 37, 440—443). Die aus dem Gloverthurm austretende Schwefelsäure enthält das beim Rösten der Kiese verflüchtigte Selen aufgelöst und zwar zuweilen in so beträchtlicher Menge, dass sie blutroth gefärbt erscheint. Verdünnt man diese Säure mit dem dreifachen Volumen Wasser und lässt sie darnach längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so kann das zu Boden gesunkene Selen abfiltrirt und bei 100° getrocknet und gewogen werden. Dabei ergab sich:

	Dichte	Selen im L. mg	Selen im K mg
Gloversäure . .	1.606	28.3	17.6
Kammersäure . .	1.532	34.3	22.3.

Nun wird die Säure aus dem Gloverthurm zur Zersetzung des Kochsalzes (in der Sodafabrikation) verwandt: dabei verflüchtigt sich mit dem aus den Sulfatöfen entweichenden Chlorwasserstoff das Selen. In den vordersten Vorlagen (Bonbonnes) setzt sich nach längerer Zeit eine ziegelrothe Schlammschicht ab, welche neben thonigen, von den Verkittungen herrührenden Substanzen 41—45 pCt. Selen enthält. Die Bestimmung des Selengehalts geschah in der Weise, dass man 20 g getrockneten Schlammes mit Wasser angerührt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzte, tropfenweise Brom hinzufügte, bis keine Erwärmung mehr stattfand, filtrirte, sodann aus dem Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure das Selen durch schweflige Säure ausfällte. — Um in grossem Maassstabe das Selen aus jenem Schlamm zu gewinnen, soll er mit Wasser angerührt in einem System Woulf-scher Flaschen der Wirkung eines Chlorstroms ausgesetzt werden: dabei entsteht selenige und etwas Selensäure; nach dem Verschwinden der rothen Farbe wird die nunmehr schwarze Flüssigkeit durch einen Filzbeutel gegossen, das Filtrat zur Ueberführung der Selensäure in selenige Säure mit Salzsäure gekocht, eingeeengt, mit sauerem schwefligsaurem Natrium gefällt, schliesslich das abgeschiedene Selen durch Kochen zusammengeballt und endlich geschmolzen.

Gabriel.

Einwirkung des Aluminiums auf Kupferchlorid von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 37, 443—445). Aluminium und Kupferchloridlösung geben Wasserstoff, metallisches Kupfer und Aluminiumoxychlorid, dessen Zusammensetzung von der Concentration der Kupferlösung

abhängt: eine 31.25 procentige Lösung giebt den Körper $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{Cl}_6)_3$, während eine Lösung von 7.81 pCt. die Substanz $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{Cl}_6)_4$ liefert. Diese Oxychloride erscheinen indess eher als Gemische von Oxyd und Chlorid; sie sind nicht krystallinisch und schon auf dem Wasserbad zersetzlich. Die Zusammensetzung wurde durch Feststellung des Chlor- und Aluminiumgehalts in einem bestimmten Flüssigkeitsquantum ermittelt, und in der Frage, ob das Aluminiumoxyd mit oder ohne Wasser in der Verbindung enthalten sei, in der Weise verfahren, dass man die aus der 31.25 procentigen Kupferlösung mit Aluminium erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene brachte und solange im Ofen auf 100° erhitze, bis keine Salzsäure mehr entwich: der Rückstand gab, mit Wasser behandelt und bei 100° getrocknet ein weisses Pulver, welches auf Grund der bei der Calcination entweichenden Wassermenge als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anzusprechen ist. — Lässt man auf die genannten Oxychloride Aluminium, so lang: es sich löst, in der Wärme wirken, so erhält man die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 : (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) 12\text{H}_2\text{O}$; die Lösung derselben krystallisirt nicht und wurde deshalb auf Glasplatten aufgestrichen bei $40-50^\circ$ getrocknet; hiernach stellte sie weisse Schnuppen dar. Die Lösung dieses Oxychlorids wird mit einem Tropfen Schwefelsäure vollständig fest, vielleicht unter Abscheidung der δ -Modifikation des Aluminiumtrihydrates (vergl. *diese Berichte* XIII, 1976). Die Lösung wird ferner von sehr vielen Sulfaten, nicht aber selbst beim Kochen von Kalium- und Natriumchlorid und -nitrat u. s. w. gefällt. Gabriel.

Künstliche Darstellung krystallisirter Carbonate wie Witherit, Strontianit, Calcit u. s. w. wird von L. Bourgeois (*Bull. soc. chim.* 37, 447—438) in der Weise bewirkt, dass man eines der genannten Carbonate, wie es durch Fällung erhalten ist, in ein bei Dunkelrothgluth geschmolzenes Gemisch gleicher Aequivalente Chlornatrium und Chlorkalium einträgt; das Carbonat senkt sich zu Boden und ist nach einigen Minuten in eine krystallisirte, mit dem betreffenden Mineral optisch und physikalisch identische Materie verwandelt, welche nach Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt. Hieran schliesst sich eine Beschreibung des optischen und physikalischen Verhaltens der gewonnenen Krystalle. Gabriel.

Künstliche Darstellung von Analcim von A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* 37, 448—449). Lösungen von Natriumsilicat und von Natriumaluminat werden in den Mengen, wie sie das Verhältniss von Silicium zu Aluminium im Analcim erheischt, zusammengemischt, die passende Menge Kalkwasser zugesetzt und im verschlossenen Kupferrohr 10 Stunden auf 180° erhitzt. Die erhaltenen Krystalle sind Trapezoëder oder Würfel. Gabriel.

Künstliche Herstellung eines wasserhaltigen Silicats von A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* **37**, 449—451). Giesst man in concentrirte Kaliumsilicatlösung bis zur beginnenden Fällung Kalkwasser, erhitzt darnach im geschlossenen Rohr auf 180—200° mehrere Tage, bis die anfänglich beim Erkalten sich abscheidende gelatinöse Masse mehr und mehr Krystallen Platz gemacht hat, so lassen sich durch wiederholtes Abschlämmen feine Nadeln von gleichzeitig entstandenen Plättchen isoliren. Die Nadeln haben die Zusammensetzung $(K_2Na_2Ca)O, 3SiO_2, 2H_2O$ ($K_2O : Na_2O : CaO = 1 : 2 : 10$).

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff durch Hitze von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* **4**, 50—53). Wenn Ozon (O_3) durch Erhitzen in Sauerstoff (O_2) übergeht, so sollten in einem Zwischenstadium der Zersetzung freie Sauerstoffatome, d. h. Sauerstoff im äusserst aktiven Zustande mit den Eigenschaften des nascirenden Sauerstoffes auftreten. Nun lässt sich aktiver Sauerstoff nach E. Baumann (*diese Berichte* XIV, 2746) an seiner Fähigkeit, Kohlenoxyd zu oxydiren erkennen: es wurde deshalb Ozon mit Kohlenoxyd gemischt durch U-röhren geleitet, welche bis auf 300° erhitzt waren; allein trotz vollständiger Zersetzung des Ozons war keine Spur Kohlensäure entstanden, mithin aktiver Sauerstoff nicht gebildet worden. Ebenso wenig wird Kohlenoxyd oxydirt, wenn man es durch Wasserstoff-superoxydlösung leitet, welche sich durch Erhitzung in voller Zersetzung befindet.

Gabriel.

Bemerkungen über die Anwendung der Zink-Kohlenbecher in der Elektrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* **94**, 1558). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die thermischen Erscheinungen bei den Zink-Kohlebatterien nicht verglichen werden können mit denjenigen der Zink-Platinbatterien, dass hierbei ausser der Wärmeentwicklung durch den Angriff der Säure auf das Zink anderweitige Reaktionen, wie die Absorption von Wasserdampf und von Sauerstoff durch die Kohle und der Einfluss der fremden Beimengungen der Kohle, die Beobachtungen unsicher machen.

Pinner.

Organische Chemie.

Dibromjodacrylsäure und Chlorbromjodacrylsäure von Charles C. Mabery und Rachel Lloyd (*Americ. chem. Journ.* **4**, 92—100; vgl. *diese Berichte* XIV, 2070). Dibromjodacrylsäure, $C_3HBr_2JO_2$, entsteht zu etwa 70 pCt. der theoretischen Menge, wenn man Brompropionsäure und Monobromjod in Aether gelöst eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und die nach dem Verdunsten des Aethers