

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

**Ueber das Gesetz der thermischen Constanten der Substitution** von D. Tommasi (*Compt. rend.* 95, 453). Verfasser prüft das fragliche Gesetz (vergl. *diese Berichte* XV, 2325) an Salzen einiger schwachen Säuren und erklärt die öfter mangelnde Uebereinstimmung durch Dissociation.

Horstmann.

**Einwirkung von Chloraluminium auf Aceton** von E. Louise (*Compt. rend.* 95, 602). Chloraluminium wirkt sehr heftig auf Aceton und erzeugt bei langsamem Zusatz Condensationsprodukte, von denen Mesityloxyd und Phoron isolirt worden sind.

Pinner.

**Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen.** I. Einleitung von W. Lossen (*Ann.* 213, 81—137) ist eine kritische Sichtung der bis jetzt in Bezug auf die specifischen Volumina, soweit dieselben mit den von Kopp aufgestellten Gesetzen in Uebereinstimmung sich befinden oder nicht, bekannten Thatsachen.

II. Ueber die specifischen Volumina einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbindungen von Albert Zander (*Ann.* 213, 138—193). Verfasser hat mit Hülfe des Dilatometers das specifische Volumen folgender Verbindungen bestimmt (siehe nebenstehende tabellarische Zusammenstellung auf S. 2733):

Das specifische Volumen der untersuchten Normalpropylverbindungen ist kleiner als das der Isopropylverbindungen, dagegen ist bei denjenigen Verbindungen, welche die Propylgruppe mehr als einmal enthalten, das specifische Volumen der Normalverbindungen grösser als das der Isoverbindungen. Das specifische Volumen der Allylverbindungen ist im Durchschnitt nur 7.2 kleiner als das der entsprechenden Propylverbindungen, ist demnach erheblich grösser, als es nach Kopp's Regeln sein sollte (nämlich um  $2 \times 5.5$  kleiner als das der Propylverbindung).

Pinner.

	Siedepunkt	Spec. Gewicht bei 0°	Spec. Gewicht beim Sdp.	Spec. Volumen
Allylkohol . . . . .	96.5°	0.8724	0.7830	73.9
Allylchlorid . . . . .	46°	0.9610	0.9002	84.7
Allylbromid . . . . .	70—71°	1.4593	1.3333	90.5
Allyljodid . . . . .	102.5—102.8°	1.8696	1.6601	100.9
Allyläther . . . . .	94.3°	0.8223	0.7217	135.5
Diallyl . . . . .	59.5°	0.7074	0.6508	125.7
Diallylanilin . . . . .	243.5—244.5°	0.9680	0.7667	225.2
Triallylamin . . . . .	155—156°	0.8206	0.6826	200.3
Propylalkohol . . . . .	97.4°	0.8177	0.7369	81.2
Isopropylalkohol . . . . .	82.7—82.9°	0.7996	0.7231	82.8
Propylchlorid . . . . .	46.5°	0.9123	0.8536	91.7
Isopropylchlorid . . . . .	36.5°	0.8825	0.8326	94.0
Propylbromid . . . . .	71.0°	1.3835	1.2639	97.0
Isopropylbromid . . . . .	60.0°	1.3397	1.2368	99.2
Propyljodid . . . . .	102.5°	—	1.5867	106.8
Isopropyljodid . . . . .	89.0°	—	1.5650	108.3
Propyläther . . . . .	90.7°	0.7633	0.6746	150.9
Isopropyläther . . . . .	68.5—69°	0.7435	0.6715	151.6
Dipropyl . . . . .	69.0°	0.6753	0.6129	140.0
Diisopropyl . . . . .	58.0°	0.6829	0.6286	136.5
Dipropylanilin . . . . .	245.4°	0.9240	0.7267	243.1
Diisopropylanilin . . . . .	221.0°	0.9338	0.7504	235.4
Tripropylamin . . . . .	156.5°	0.7699	0.6426	222.1
Aceton . . . . .	56.3°	0.8125	0.7489	77.3
Propionsäure . . . . .	140.5—140.9°	1.0199	0.8657	85.3
Propylenbromid . . . . .	141.5—141.9°	1.9617	1.6944	118.9
Trimethylenbromid . . . . .	165°	2.0060	1.7101	117.8
Propylenglycol . . . . .	188—189°	1.0527	0.8899	82.2
Trimethylenglycol . . . . .	214°	1.0625	0.9028	84.0

**Ueber schwarzen Phosphor** theilt Maumené (*Compt. rend.* 95, 653) mit, dass nach seinen Erfahrungen bei der Destillation von Phosphor im Wasserstoffstrom (aus Zink und Schwefelsäure bereitet) die ersten übergelenden Tropfen fast stets schwarz sind, die Färbung aber bald verschwindet, dass dagegen bei der Destillation im Kohlensäurestrom eine derartige Erscheinung nicht eintritt.

Pinner.

**Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats** von A. Schertel (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 26, 246). Die durch Kochen auf etwa die Hälfte des Volums gebrachte concentrirte Schwefelsäure enthält 80.40 pCt.  $\text{SO}_3 = 98.50$  pCt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und hat das specifische Gewicht 1.857 bei  $0^\circ$ , auf Wasser von  $0^\circ$  bezogen. Die mit gleichbleibender Zusammensetzung überdestillirenden, letzten Antheile dieser Säure enthalten 80.54 pCt.  $\text{SO}_3 = 98.66$  pCt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und haben das specifische Gewicht 1.8575. Wird diese Säure mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure versetzt, so fällt das Volumgewicht, bis die Zusammensetzung des Monohydrats erreicht ist. Bei weiterem Zusatz von Anhydrid wächst das Volumgewicht wieder, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Procente		Volumgewicht bei $0^\circ$
$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
80.40	98.50	1.8570
80.54	98.66	1.8575
81.00	99.23	1.8558
81.10	99.35	1.8550
81.63	100.00	1.8540
81.86	100.28	1.8548
82.10	100.57	1.8577
82.55	101.13	1.8640
82.97	101.63	1.8722.

Die bei der Destillation zuletzt übergehende Säure ist also die vom höchsten Volumgewicht und das flüssige Monohydrat ist schon bei  $0^\circ$  in Dissociation begriffen.

Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, 337) berechnete durch Interpolation das Volumgewicht des Monohydrats zu 1.857, und auch die Tabellen, welche von Bineau, Kolb und Otto herausgegeben worden sind, zeigen eine stetige Zunahme des Volumgewichts mit dem steigenden Gehalt an Monohydrat. (Vergl. auch Kohlrausch, diese Ber. XV, 2352.)

Schotten.

**Ueber Chlorkalk und Chlorlithion** von W. Kraut (*Ann.* 214, 354—360). Von der Ansicht ausgehend, dass der Chlorkalk auch in trockenem Zustande ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium sei, hat Verfasser versucht, von einwerthigen Metallen eine dem Chlorkalk analoge Verbindung zu gewinnen. Dazu eignen sich aber Kalium- und Natriumhydrat nicht, weil Chlor auf die trockenen Hydrate bei  $0^\circ$  geleitet zwar unterchlorigsaures Salz bildet, daneben aber stets chloresaures Salz und durch überschüssiges Chlor sogar lediglich chloresaures Salz und Chlorid erzeugt wird. Dagegen liefert Lithiumhydrat eine entsprechende Verbindung. Ganz trockenes (vorher geschmolzenes und gepulvertes) Lithiumhydrat absorhirt sehr

träge trockenes Chlor, nach  $4\frac{1}{2}$  Stunden kaum 1 pCt., rascher erfolgt jedoch die Absorption, wenn das Hydrat 1.4 pCt. Wasser enthält. Beim Ueberleiten von Chlor zeigten 100 Theile des Hydrats eine Gewichtszunahme von 63.5, ein anderes Mal von 71.5 Theilen. Der Gehalt an wirksamem Chlor betrug 31.2 pCt. (berechnet 38.4 pCt.), respective 38 pCt. (berechnet 41.2 pCt.); jedoch ist die Differenz nicht etwa entstandenem chloresurem Salz zuzuschreiben, wie die Untersuchung ergeben hat. Bekanntlich aber macht Kohlensäure aus Chlorkalk (und wie Verfasser gefunden hat, auch aus Chlorthium) bei genügend langer Einwirkung sämmtliches Chlor frei. Es müsste demnach eine Zersetzung des Chlorcalciums durch Kohlensäure erfolgen. Diese Schwierigkeit sucht Verfasser dadurch zu heben, dass er annimmt, es werde zunächst das unterchlorigsaure Salz durch die Kohlensäure zersetzt und die frei gewordene unterchlorige Säure zersetze alsdann in Gemeinschaft mit der Kohlensäure das Chlorcalcium:  $\text{Ca O}_2 \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 = \text{Ca CO}_3 + \text{Cl}_2 \text{O}$ ,  $\text{Ca Cl}_2 + \text{Cl}_2 \text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca CO}_3 + 4 \text{Cl}$ . Um diese Ansicht durch den Versuch zu erhärten, hat Verfasser auf ein Gemisch von Chlorcalcium mit Kalkhydrat unterchlorige Säure und dann Kohlensäure geleitet und in der That so viel Chlor erhalten, dass fast sämmtliches Chlorcalcium zersetzt worden war. Das Gemisch enthielt nämlich vor dem Ueberleiten der unterchlorigen Säure auf 100 Theile Kalk 64.66 Theile Chlor, nach dem Ueberleiten der Kohlensäure nur 16 Theile Chlor.

Pinner.

**Ueber einige Verbindungen des Zinnbisulfids und Zinnbisenids** von A. Ditte (*Compt. rend.* 95, 641). Kaliumsulfostannat,  $\text{K}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man leicht durch Kochen einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfid mit der nöthigen Menge Schwefel und etwas überschüssigem Zinn. Die filtrirte Lösung ist hellgelb und scheidet beim Erkalten durchsichtige, farblose oder schwach gelbliche Prismen ab, die sehr leicht in Wasser löslich sind, leicht unter Abscheidung von Zinnsulfid sich zersetzen und übersättigte Lösungen bilden können. Ersetzt man bei dieser Reaktion den Schwefel durch Selen, so erhält man Kaliumselenosulfostannat,  $\text{K}_2\text{SnSSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , zunächst in granatrother Lösung, die beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige Oktaëder auskrystallisiren lässt. Das hellgelbe Salz ist sehr löslich, zerfließlich und in Lösung luftempfindlich, indem sich Selen in schwarzen Krystallen abscheidet. Kaliumselenostannat,  $\text{K}_2\text{SnSe}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinnselenid in Kaliumselenid dargestellt, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in äusserst luftempfindlichen und an der Luft schnell schwarz werdenden Krystallen ab. Natriumsulfostannat,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wie das Kaliumsalz dargestellt, gleicht jenem vollständig, ebenso das Natriumselenosulfostannat,  $\text{Na}_2\text{SnSSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ammoniumsulfostannat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{SnS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Digeriren von Ammoniumpolysulfid mit Zinn, wobei letzteres nur langsam sich löst, und krystallisirt im Vacuum in gelben, durch Wasser unter Abscheidung von Zinnbisulfid zersetzlichen Blättchen, die auch im Vacuum unter Wasserverlust und Violettfärbung sich verändern. Ammoniumselenosulfostannat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SnSSe}_2 \cdot 2\text{SnSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von überschüssigem, wasserhaltigem Zinn-selenid in Ammoniumsulfhydrat dargestellt (das wasserfreie Selenid löst sich sehr wenig) bildet kleine gelbrothe, durch Wasser und an der Luft, sogar im Vacuum sich zersetzende Blättchen. — Tellur löst sich in kochenden, concentrirten Alkalisulfiden, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab, so dass es keine den beschriebenen analog zusammengesetzte Stannate liefert. — Baryumsulfostannat,  $\text{BaSnS}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinn in Baryumpolysulfid erhalten, scheidet sich im Vacuum in durchsichtigen, citronengelben Krystallen aus, die durch kaltes Wasser nicht zersetzt werden. Strontiumsulfostannat,  $\text{SrSnS}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , in gleicher Weise dargestellt, bildet voluminöse, durchsichtige, farblose Prismen, ebenfalls durch kaltes Wasser nicht zersetzbar. Das Calciumsulfostannat,  $\text{Ca}_2\text{SnS}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ , bildet citronengelbe, durchsichtige, glänzende Krystalle.

Pinner.

**Ueber die Gährung der Nitrate** von Gayon und Dupetit (*Compt. rend.* 95, 644). Wie Schlösing und Müntz festgestellt haben, dass die Salpeterbildung im Boden und in organischen Flüssigkeiten durch die Entwicklung von Pilzen (Aëroben) veranlasst wird, haben die HHrn. Verfasser den Beweis zu liefern versucht, dass auch die Reduktion der Nitrate durch physiologische Processe bewirkt werden könne und gefunden, dass in mit etwas altem Harn versetztem Wasser der Gosse, zu welchem 0.02 g Salpeter auf je 1 L hinzugefügt wurde, der Salpeter nach und nach verschwindet und die Flüssigkeit mit Organismen sich anfüllt. Man kann auf diese Weise successive 0.2 g Salpeter pro Liter zum Verschwinden bringen. Verwendet man statt Gossenwasser mit Pottasche neutralisirte Fleischbrühe, so gelingt es, noch eine 5procentige Salpeterlösung zu reduciren. Dass die Organismen die Ursache der Reduktion sind, erkennt man leicht daran, dass, wenn man die Aussaat durch Hitze sterilisirt, oder Chloroform oder Kupfervitriol zur Flüssigkeit setzt, das Nitrat unverändert bleibt. Die Organismen sind Anaëroben und funktioniren gar nicht oder wenigstens träge, wenn man die Flüssigkeit in dünner Schicht der Luft aussetzt. Die günstigste Temperatur ist 35—40°. Die Gegenwart organischer Materien ist nothwendig und unter diesen haben die besten Resultate geliefert: Oliven- oder Mandelöl, welche schnell verseift werden, Glycerin, Glycol, Zucker, Alkohole. Setzt man Carbonsäure oder Salicylsäure zur Flüssigkeit selbst in etwas grösseren Dosen, als

sie sonst zu antiseptischen Zwecken verwendet werden, so hindern sie die Reduktion nicht, sondern verschwinden ihrerseits vollständig. Die denitrificirende Gährung ist begleitet von Gasentwicklung (reiner Stickstoff) und starker Schaumbildung. Das Nitrat verwandelt sich zum Theil in Stickstoff, zum Theil in Ammoniak, während der Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure, die mit dem Kali zu Carbonat und Bicarbonat sich verbindet, verwendet wird. — Wie der Kalisalpeter verhalten sich die Nitrates des Natriums, Ammoniums und Kalks.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide** [zweite Abhandlung] von O. Wallach (*Ann.* 214, 193—327) ist im Wesentlichen eine Zusammenfassung der vom Verfasser in *diesen Berichten* als vorläufige Mittheilungen veröffentlichten Thatsachen.

Pinner.

**Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen** von J. Sakurai (*Chem. Soc.* 1882, I, 360). Wird Monomercurmethylenjodid (*diese Berichte* XIII, 2088) mit der äquivalenten Menge Quecksilberchlorid und Alkohol eine Stunde erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Monomercurmethylenchlorojodid aus, die sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Anhaftendes Quecksilberchlorid wird mit Wasser, Jodid mit Jodkalium abgewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmelzen die Krystalle bei 129°. Da der Körper beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in Quecksilberjodid und Methylenchlorojodid (Sdp. 109°) zerfällt, so ist seine Constitution die folgende:  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$ .

Schotten.

**Ueber die Umwandlung der Amide in Amine** von Baubigny (*Compt. rend.* 95, 646). Hr. Baubigny hat am 22. März 1880 unter Verschluss folgende Abhandlung eingesandt und jetzt der Oeffentlichkeit übergeben. Erhitzt man ein Säureamid mit einem Alkohol (die Temperatur ist nicht angegeben), so entsteht (wie viel?) das Salz des betreffenden Amins. Die Versuche wurden mit Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzylalkohol und mit Essigsäure, Valeriansäure und Benzoëssäure angestellt. Bei noch höherer Temperatur bildet sich aus Säure, Ammoniak und dem Alkohol (die Versuche wurden mit Benzoëssäure und Aethylalkohol ausgeführt) das Salz der Aminbase. Jedoch bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung der primären Base stehen, sondern zugleich bilden sich die sekundären und tertiären Aminbasen. Aus