

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber die Genauigkeit der Messungen am Quecksilberthermometer von J. M. Crafts (*Compt. rend.* 95, 910). Verfasser bespricht die verschiedenen Ursachen, welche die Genauigkeit der Temperaturangaben des Quecksilberthermometers beeinflussen, wie Barometerstand, den capillaren Widerstand der Thermometerröhre, und bezeichnet dieselben als irrelevant gegenüber der Erniedrigung des Nullpunkts bei unmittelbarer Ablesung nach längerem Erhitzen und dem ununterbrochenen Steigen des Nullpunktes nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Da jedoch ein solches längeres Erhitzen das Thermometer schützt gegen die Verschiebung der festen Punkte bei minder hohem Erhitzen, so schlägt er vor, die Thermometer vor ihrer Graduirung längere Zeit zu erhitzen, und zwar Laboratoriumsthermometer 7—10 Tage lang im Quecksilberdampf, Thermometer, die zur Beobachtung der Lufttemperatur dienen, 3—4 Tage lang im Wasserdampf u. s. w. Es versteht sich von selbst, dass man die Thermometer dabei gegen die corrodirende Wirkung der Dämpfe durch geeignete Construction der Apparate zu schützen hat, sodass das Glas mit den Dämpfen nicht in Berührung kommen kann. Pinner.

Ueber die Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper von H. Gal (*Compt. rend.* 95, 844). Man nimmt allgemein an, dass alkoholische Flüssigkeiten, welche in thierischer Blase aufbewahrt werden, mit der Zeit concentrirter werden. Da jedoch hierbei sowohl die Diffusion der Flüssigkeit durch die Blase als auch die Diffusion der in der Atmosphäre vorhandenen Gase zu berücksichtigen sind, die früheren Forscher jedoch bei ihren Versuchen den jeweiligen Zustand der Atmosphäre nicht berücksichtigt haben, hat Verfasser die Versuche zu verschiedenen Jahreszeiten wiederholt und dabei ganz abweichende Resultate erhalten. Er liess im Juni und Juli 1881 in einem warmen Raume Blasen mit je 1 Liter Alkohol von verschiedener Concentration liegen. Dabei fand eine sehr starke Verdunstung statt; ein 90procentiger Alkohol hatte in 14 Tagen um 3⁰ zugenommen, war aber fast vollständig verdunstet, ein 70procentiger Alkohol hatte regelmässig an Concentration bis zu 94⁰ zugenommen,

ein 50procentiger Alkohol hatte zunächst an Concentration abgenommen und war bis 43° gesunken, hatte diese Stärke 3 Tage behalten, dann aber in 4 Tagen um 9° zugenommen. Eine Reihe anderer Versuche, von Ende October bis December bei meist feuchtem Wetter ausgeführt, zeigte durchgängig eine Abnahme in der Concentration der alkoholischen Flüssigkeiten. So zeigte ein 68procentiger Alkohol nach 37 Tagen eine Abnahme um 43°, war also auf 25° gefallen, während von dem Liter 640 ccm verdunstet waren; ein 48procentiger Alkohol war nach 33 Tagen auf 12° gesunken, während 605 ccm verdunstet waren. Bei feuchter Atmosphäre nimmt demnach die Concentration des in thierischer Blase befindlichen Alkohols regelmässig ab, und es kann daher je nach dem trockenem oder feuchten Zustande der Atmosphäre die Concentration zu- oder abnehmen.

Pinner.

Ueber die Salpetersäurebildung in der Atmosphäre von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 95, 919). Verfasser haben während eines vierwöchentlichen Aufenthaltes auf dem Pic du Midi (ca. 3000 m) die meteorischen Wässer auf ihren Gehalt an Salpetersäure geprüft und von 13 Fällen nur zweimal ganz geringe Spuren davon (in 10 L weniger als 0.1 mg) gefunden. Sie schliessen daraus, dass, da nach anderweitigen Beobachtungen vom Pic du Midi aus die Region der Gewitterstürme selten die Höhe von 2300 m übersteigt (von 184 vom August 1873 bis August 1882 beobachteten Stürmen hatten nur 23 eine grössere Höhe als 2300 m), die Bildung von Nitraten unter dem Einfluss der Electricität unterhalb 3000 m Höhe erfolgen müsse und das entstehende Ammoniumnitrat als feiner Staub, etwa wie der Organismenstaub, in der Atmosphäre schweben müsse, nicht aber gasförmig in der Luft vorhanden sein könne, weil sonst ebenso wie Kohlensäure und Ammoniak in jeder Höhe Nitrates vorhanden und von den atmosphärischen Wässern herabgebracht werden müssten.

Pinner.

Ueber die Reduction der Nitrates in der Ackerkrume von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 95, 854). Verfasser haben früher nachgewiesen, dass die Reduction von Nitraten in der Ackerkrume bei Luftabschluss einer Gährung zuzuschreiben sei. Sie haben nun die entweichenden Gase untersucht, indem sie Gartenerde mit einer Zuckerlösung und etwas Salpeter bei 35° sich selbst überliessen und, als die nach 10 Tagen beginnende Gasentwicklung in vollstem Gange war, die Gase auffingen. Dieselben bestanden aus 80.5 pCt. Kohlensäure, 8.2 pCt. Stickoxydul und 11.3 pCt. Stickstoff. Setzt man nach Beendigung der Gährung zur Erde nochmals Zuckerlösung und Salpeter hinzu, so findet nach kurzer Zeit heftige Gasentwicklung statt und eine Probe zeigte sich jetzt aus 67.3 pCt. Kohlensäure, 31.5 pCt. Wasserstoff und 1.2 pCt. Stickstoff bestehend. Das aus der

Flasche verdrängte Wasser besass einen starken Buttersäuregeruch und zeigte unter dem Mikroskop in grosser Menge das Buttersäureferment (*Bacillus amylobacter*). Eine derartige Reduction der Salpetersäure findet bei jeder Buttersäuregährung, die sich bei Gegenwart von Nitraten vollzieht, statt, nicht aber bei der Milchsäuregährung. Es ist demnach lediglich der bei der Buttersäuregährung auftretende Wasserstoff, welcher die Reduction hervorruft.

Pinner.

Ueber die Zersetzung der Phosphate bei hoher Temperatur von Henry Grandeau (*Compt. rend.* 95, 921). Wie Debray gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen von Aluminiumphosphat mit Kaliumsulfat auf sehr hohe Temperaturen krystallisirtes Aluminiumoxyd und Kaliumphosphat, und Derôme hat diese Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagen. Wie Verfasser jedoch gefunden hat, entsteht beim starken Erhitzen von Aluminiumphosphat mit Kaliumsulfat nicht nur Aluminiumoxyd, sondern auch ein Doppelsalz von Aluminium-Kaliumphosphat. Je höher die Temperatur ist, desto grösser ist freilich die Menge des Aluminiumoxyds, jedoch lässt sich bei einigermaassen beträchtlichen Quantitäten sehr schwer die Hitze so weit steigern, dass nur Aluminiumoxyd entsteht. Verfasser hat dieselben Versuche mit den Phosphaten anderer Metalle wiederholt und gefunden, dass Beryllium, Cer und Didym sich ebenso verhalten, wie Aluminium, dass man also neben den krystallisirten Oxyden die Doppelposphate erhält, dass die alkalischen Erden und Magnesia keine Oxyde, sondern lediglich die Doppelposphate liefern, während andererseits Kobalt, Nickel u. s. w. Oxyde und Doppelposphate geben und dass man endlich bei Anwendung von Chromphosphat und Uranphosphat nur schön krystallisirtes Kaliumchromat und grünlich-gelbe Blättchen von Kaliumuranat erhält.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Cyans von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 955). Nach des Verfassers früheren Versuchen (*diese Berichte* XV, 72) wird Cyangas augenblicklich und vollständig (explosiv) in seine Elemente zerlegt, wenn man darin eine kleine Menge Knallquecksilber detoniren lässt. Die Zersetzung findet dagegen langsam statt durch einfaches Erhitzen oder durch elektrische Funken. Sie wird rascher, wenn man die Zahl der Funken und die Spannung der Elektrizität vermehrt. Der elektrische Lichtbogen endlich bewirkt die Zersetzung äusserst rasch. Man hat damit nach des Verfassers Meinung die Bedingungen nahezu erreicht, welche explosive Zersetzung bewirken würden.

Horstmann.

Lithium, Strontium und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexeville und von Schinznach von Dieulafait (*Compt. rend.* 95, 999). Verfasser, welcher seit Jahren sich bemüht, auf chemischem Wege nachzuweisen, dass alle Salzablagerungen Rückstände vorweltlicher Meere sind folglich auch alle Bestandtheile des Meer-

wassers enthalten (er berücksichtigt namentlich Lithium, Strontium und Borsäure), folgert weiter, dass auch in allen Mineralwässern, die bekanntlich aus permischen Schichten, der Trias und aus tertiären Schichten ihren Salzgehalt aufnehmen, sämtliche Salze des Meerwassers nachzuweisen sein müssten. Er hat nur die Wässer von Contrexeville, in welchen Strontian früher vergeblich gesucht wurde, und die Wässer von Schinznach in der Schweiz, welche nach früheren Untersuchungen weder Lithion noch Strontian enthalten sollten, nochmals auf die drei oben erwähnten Substanzen untersucht und alle drei darin (spectralanalytisch) nachgewiesen.

Pinner.

Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen von B. Gerdes (*Journ. f. prakt. Ch. N. F.* 26, 257—276). Bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden werden, wie zuerst Drechsel gezeigt hat (*d. Ber.* XII, 2181 und XIII, 2436), die Platinelektroden stark angegriffen und es bilden sich ausser Harnstoff und einem auf heissem Wasser zu Oeltropfen schmelzenden, in Ammoniak löslichen Körper Platinaminalsalze. Wird die Zersetzungszelle kalt gehalten, so scheidet sich ein Platinsalz aus, dessen Analyse zu der Formel



führte. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge und durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder fällbar. Versetzt man die Natronlösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $\text{Pt}(\text{N H}_3)_6 \text{Cl}_4$ in Nadeln oder Rhomboëdern aus. Dasselbe vereinigt sich mit Platin- und Goldchlorid zu Doppelsalzen. Fällt man mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich Salze aus, die statt der vier Chloratome 4NO_3 resp. 2SO_4 enthalten. Auch Chromsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure lassen sich in die Verbindung einführen. Die aus der Chloridlösung mittelst Silberoxyd dargestellte freie Base bildet ein weisses Pulver, in welchem sich unter dem Mikroskop hexagonale Täfelchen unterscheiden lassen; sie ist in Wasser schwer löslich, reagirt stark alkalisch und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. — Wird die Zersetzungszelle nicht abgekühlt, so steigt die Temperatur auf $40-50^\circ$ und erst nach einiger Zeit scheidet sich ein Salz aus, für welches die Formel $\text{Pt}_2 \text{N}_7 \text{C}_4 \text{O}_{14} \text{H}_{27}$ in Anspruch genommen wird. Aus den Mutterlaugen wird durch Eindampfen salpetersaures Platodiammonium, $\text{Pt}(\text{N H}_3)_4 (\text{N O}_3)_2$, erhalten. Unter der Einwirkung der salpetrigen Säure geht letzteres in himmelblau gefärbte Octaëder von salpetrig-salpetersaurem Platindiammoniumoxyd über, welches sich mit Wasser zu sesquisalpetersaurem Salz zerlegt.

Schotten.

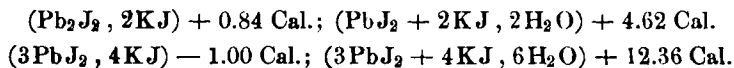
Ueber die Ammonplatindiammonium-Verbindungen von E. Drechsel (*Journ. f. prakt. Ch.* N. F. 26, 277—281). Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Ammonplatindiammoniumsalze gleichen in ihrer verschiedenen Löslichkeit sehr denen der alkalischen Erden, speciell des Baryts. Chlorid, Nitrat, unterschwefelsaures und ferridcyanwasserstoffsäures Salz sind leicht löslich, schwer löslich dagegen die freie Base, das kohlen-säure, schwefelsäure, chrom-säure, phosphorsäure und oxalsäure Salz. Die Ammonplatindiammoniumverbindungen stehen demnach zu den Erdalkalien in demselben Verhältniss, wie das Ammon zu den Alkalien. Da die neuen Verbindungen vierwerthig sind, so liefern sie einen neuen Beweis dafür, dass der chemische Charakter eines Elementes oder Radikals nicht von der Werthigkeit abhängt. Diese wie andere Erfahrungen sprechen gegen die Anschauungen, welche dem periodischen System von Mendelejeff zu Grunde liegen. Für die Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente führt der Verfasser weiter aus, soll vor Allem der chemische Charakter maassgebend sein. Dieser hängt aber nicht von der Werthigkeit, sondern von der Constitution ab. Wenn Va, Rb, Cs und NH_4 und andererseits die alkalischen Erden und die neuen Platinammoniumverbindungen ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen, so können wir daraus schliessen, dass den genannten Metallen und Radikalen dieselbe Constitution zuzuschreiben ist. Wie zwei wirklich elementare, von einander substantiell verschiedene Atome in ihrem Verhalten Aehnlichkeit zeigen können, ist nicht zu verstehen. Die wirklich elementaren Substanzen werden daher nicht classificirt oder in ein System gebracht werden können. Ihre nächsten Verbindungen aber, zu denen unsere sogenannten Elemente gehören, werden nach dem nämlichen Princip geordnet werden müssen, wie jetzt die organischen Verbindungen, nach ihrer Constitution.

Schotten.

Ueber ein Hydrat der Molybdänsäure von F. Parmentier (*Compt. rend.* 95, 839). Verfasser hat den gelben Niederschlag, der sich aus einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure allmählich bildet, untersucht, ihn frei von Ammoniak und von Salpetersäure und seine Zusammensetzung der Formel $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend gefunden.

Pinner.

Untersuchungen über das Jodblei von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 952). Die Bildungswärme zweier Doppeljodide des Bleies beträgt nach dem Verfasser:



Horstmann.

Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat von E. Obach (*Journ. f. prakt. Ch.* N. F. 26, 281—307). Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder saure Lösung wirken auf reinen Schwefelkohlenstoff direct, sondern nur auf den durch Zersetzung mit Wasser entstandenen Schwefelwasserstoff. Ebensowenig wirkt das Kaliumpermanganat auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senföartigen Körper oder auf freien Schwefel (vergl. *d. Ber.* XIV, 1395). Zur gründlichen Reinigung führt nach vorausgehender Trennung von Wasser und Schmutz durch Filtration folgender Weg zum Ziel: Destillation über gebranntem Kalk unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge: Ausschütteln mit gepulvertem Permanganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit gepulvertem Quecksilbersulfat; Rectification über Chlorcalcium direct in die trockene Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist. — Metallisches Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt unter Bildung der betreffenden Sulfide; bei Luftabschluss wird nur Kupfer merklich gefärbt. Die Prüfung auf freien Schwefel ist daher bei Luftabschluss, d. h. in ganz gefüllter Flasche vorzunehmen. Schotten.

Organische Chemie.

Ueber den α -Chlorallylalkohol von L. Henry (*Compt. rend.* 95, 849). In derselben Weise wie früher den α -Bromallylalkohol $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*diese Berichte* XIV, 404) hat Verf. jetzt den α -Chlorallylalkohol, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (Sdp. 95°) durch Kochen desselben mit verdünnter Pottaschelösung dargestellt. Sobald das Oel sich gelöst hat, destillirt man die Flüssigkeit und trocknet die zuerst übergehenden Antheile mit Pottasche. Der Alkohol ist eine farblose, klare, bei 136° (Bar. 763 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.164 bei 19° , besitzt schwachen Geruch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Sein Acetat, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, mittelst Chloracetyl bereitet, siedet bei 145° und besitzt erfrischenden Geruch. Sein Bromid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$, mittelst Phosphortribromid dargestellt, kocht bei 121° und wird vom Verf. für identisch gehalten mit dem aus α -Bromallylalkohol und Phosphortrichlorid dargestellten Bromallylchlorid, $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Das Sulfocyanat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{CNS}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und Sulfocyanalkalium bereitet, kocht bei 180 — 181° und ist