

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Bildungswärme einiger Oxychloride und Oxybromide des Bleis von G. André (*Compt rend.* XCVII, 1302). Verfasser stellte Oxychloride des Bleis dar, indem er Bleichloridlösung mit Kalihydrat in bestimmten Proportionen niederschlug. Die Produkte wurden darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die vorher mit Bleichlorid gesättigt war, im Calorimeter zerlegt und aus dem Ergebniss der Wärmewerth der Bildung der Verbindung aus festem Chlorid und Oxyd berechnet. Genau so wurde bezüglich der Oxybromide verfahren. Es ergab sich:

$(\text{PbO}, \text{PbCl}_2) = 6.52 \text{ Cal.}$	$(\text{PbO}, \text{PbBr}_2) = 4.00 \text{ Cal.}$
$(2\text{PbO}, \text{PbCl}_2) = 9.24 \text{ »}$	$(2\text{PbO}, \text{PbBr}_2) = 6.06 \text{ »}$
$(3\text{PbO}, \text{PbCl}_2) = 10.06 \text{ »}$	$(3\text{PbO}, \text{PbBr}_2) = 8.40 \text{ »}$

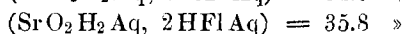
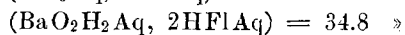
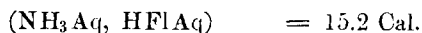
Nebenbei wurde bestimmt, dass ein Liter verdünnter Chlorwasserstoffsäure (mit $\frac{1}{2}$ HCl) 0.880 g Bleichlorid bei 11° lösen kann, und ein Liter verdünnter Bromwasserstoffsäure (mit $\frac{1}{2}$ BrH) 1.35 g, während in reinem Wasser die Löslichkeit des Chlorids 8 g, des Bromids 5 g ungefähr bei derselben Temperatur betragen würde. Horstmann.

Dichteregelmässigkeiten normaler Salzlösungen von C. Bender (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XX, 560). Verfasser dehnt eine von C. A. Valson angegebene Regelmässigkeit auf concentrirtere Lösungen aus und fasst dieselbe in folgende Formel: Wenn $d_{(\mu)\sigma}$ die Dichte einer Salmiaklösung, die μ Molekulargewichte Salmiak in einem Liter Flüssigkeit enthält, und m_b , resp. m_s den sog. Modul der Dichte des Metalles und des Säureradikals irgend eines andern Salzes bedeuten, so ist die Dichtigkeit einer Lösung dieses Salzes, welche wieder μ Molekulargewichte in einem Liter Flüssigkeit enthält, $d_\mu = d_{(\mu)\sigma} + \mu (m_b + m_s)$.

Nach eigenen und kritisch gesammelten Beobachtungen Anderer werden die Module einer Reihe von Salzen bestimmt und die Gültigkeit der Formel, die nur approximativ erwartet wird, geprüft.

Horstmann.

Neutralisation der Fluorwasserstoffsäure durch Alkalien und alkalische Erden von Guntz (*Compt. rend.* XCVII, 1484). Verfasser hat den Wärmewerth der Neutralisation von Fluorwasserstoff durch Ammoniak, Baryt, Strontian und Kalk in verdünnter Lösung bestimmt:



Von dem entstehenden Baryum- und Strontiumfluorid bleibt ein kleiner Theil gelöst.

Horstmann.

Ueber den Gebrauch des Quecksilberthermometers mit besonderer Beziehung auf die Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten von J. M. Crafts (*Americ. Chem. Journ.* 307—338). Richtung und Verlauf der Verschiebung des Nullpunktes an Quecksilberthermometern unter verschiedenen Umständen werden beschrieben. Die beträchtliche Erhöhung desselben, welche an neuen Thermometern bei gewöhnlichem Gebrauche langsam und allmählich eintritt, sehr rasch dagegen herbeigeführt werden kann, wenn man ein neues Thermometer etwa eine Woche lang auf 360° erhitzt, wird nicht der Wirkung des Luftdruckes zugeschrieben, sondern der Ausgleichung der Spannungen, welche in der Thermometerkugel durch die starke Erhitzung beim Anfertigen und die schnelle Abkühlung vom glühenden Zustande herrschend sind. Die Erhöhung wurde nämlich an luftleeren und luftgefüllten Thermometern in gleicher Weise beobachtet. Daher soll man, um den Nullpunkt möglichst constant zu machen, Thermometer, welche Temperaturen zwischen 0 und 360° anzeigen, in der ganzen Länge der Scala sieben bis zehn Tage den Dämpfen von kochendem Quecksilber aussetzen und die Graduirung, Calibrirung und die Bestimmung des Siedepunktes und des Nullpunktes nach dieser Behandlung vornehmen. Thermometer, welche nur in 200° oder 100° getheilt sind, müssen entsprechend länger, mehrere Wochen, auf diese Maximaltemperaturen erhitzt werden. Dabei dürfen die Instrumente nicht lange den Dämpfen des Wassers ausgesetzt bleiben, sondern müssen in eine Schutzröhre eingestellt werden. Die Beobachtung des Siedepunktes und Nullpunktes soll stets in derselben Aufeinanderfolge und zwar die des letzteren unmittelbar, ohne längere Abkühlung, nach der des ersteren geschehen. Zur Feststellung einiger Punkte über 100° werden Naphthalin (Siedep. 218.1°) und Benzophenon, dargestellt mit Kohlen-

oxychlorid (Siedep. 306.1°) vorgeschlagen, welche leicht in erforderlicher Reinheit erhalten werden können und durch lang fortgesetztes Sieden keine Veränderung erleiden. Verfasser giebt die Dampfspannungen dieser beiden Verbindungen für Drucke zwischen 720 und 765 mm und beschreibt passende Apparate zur Erhitzung der Thermometer mit geeigneten Rückflusskühlern. — Hat man den Siedepunkt eines hochsiedenden Körpers zu bestimmen, so kann man die Schwierigkeit, eine Dampfsäule von der Länge der Scala zu erhalten, dadurch überwinden, dass man das Siedegefäß mit Ausnahme der Bodenfläche mit einer Gypshülle umgiebt.

Schertel.

Bemerkungen über Spring's Versuche bezüglich der Wirkung des Druckes auf die festen Körper von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* 40, 526—528). Verfasser bemerkt bezüglich der Versuche von Spring, die in seiner (Friedel's) Gegenwart wiederholt wurden (vergl. Spring, *diese Berichte* XVI, 2833), dass die streitigen Punkte mehr in der Interpretation der Versuche als in diesen selbst lägen. Verfasser spricht sich schliesslich dahin aus, dass Spring's Versuche beweisend sind bezüglich der Zusammenschweissung und Vereinigung von Stoffen; dass möglicherweise Krystallisation eintritt, wird nicht bestritten, doch scheint sie noch nicht lediglich durch Druck unter den bisher innegehaltenen Bedingungen verwirklicht worden zu sein.

Gabriel.

Studien über die chemische Wirkung des Lichts, Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid von G. Lemoine (*Compt. rend.* 97, 1208). Verfasser hat Mischungen von Oxalsäure und Eisenchloridlösung in verschiedener Concentration und verschiedenen Mengenverhältnissen, aber stets zu gleicher Zeit in gleich hohen und gleich dicken Schichten dem Sonnenlicht ausgesetzt und die Zersetzung durch Messung der entstehenden Kohlensäure beobachtet. Die Schnelligkeit der Zersetzung ist, wenn man von der Lichtintensität absieht, anfangs nahezu constant bis etwa die Hälfte der Mischung zersetzt ist, nachher wird sie kleiner; sie ist ferner grösser, wenn man die Oxalsäurelösung und die Eisenchloridlösung jede für sich vorher längere Zeit hat belichten lassen, ebenso geht die Zersetzung schneller vor sich, wenn die Lösungen verdünnter sind oder wenn sie einen Ueberschuss an Oxalsäure enthalten. Letztere wirkt jedoch nur als Verdünnungsmittel. Dagegen wird die Zersetzung verlangsamt, wenn die Mischung überschüssiges Eisenchlorid enthält, weil dieses die Lichtstrahlen absorbiert.

Pinner.

Ueber die Schmelzbarkeit der Salze, Nitrate von E. Maumené (*Compt. rend.* 97, 1215). Ein Gemisch von gleichen Gewichten Baryum- und Natriumnitrat schmilzt oberhalb 360° und erstarrt zwischen 322° bis 288°, ein Gemisch von Blei- und Natriumnitrat erstarrt bei circa

282°, von Blei-, Kalium- und Natriumnitrat bei ca. 259°. Ammoniumnitrat schmilzt bei 153° und erstarrt bei 135°, ein Gemisch desselben mit Kalium- und Natriumnitrat zu gleichen Theilen beginnt bei 144° zu erstarren, hauptsächlich erstarrt es bei 136°. Bei Anwendung von 2 Theilen Ammoniumnitrat und je einem Theil Kalium- und Natriumnitrat liegt der Erstarrungspunkt bei 122°. Mit Natriumnitrat allein gemischt wird es bei 114.5° fest, mit Kaliumnitrat allein gemischt bei ca. 230°. Das sonst leicht zersetzliche Mangannitrat kann, gemischt mit Natrium- und Ammoniumnitrat, geschmolzen werden und das Gemisch ist erst unterhalb 76° völlig wieder erstarrt. Strontiumnitrat mit Natriumnitrat gemengt entwickelt beim Schmelzen etwas Sauerstoff. Das Gemenge beginnt bei 237° zu erstarren und ist bei 214° fest.

Pinner.

Untersuchungen über die Erstarrungsdauer überschmolzenen Schwefels von D. Gernez (*Compt. rend.* 97, 1298 und 1366). Wie früher über die Erstarrungsdauer des bei verschiedenen Temperaturen geschmolzenen Phosphors hat der Verfasser jetzt eine Reihe von gleichen Versuchen über den Schwefel angestellt, indem er Schwefel in einer 2 mm weiten U-förmigen Röhre bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lange Zeit in geschmolzenem Zustande erhielt, dann die Röhre in ein zweites Bad brachte, dessen Temperatur ebenfalls bei den verschiedenen Versuchen verschieden hoch war von 80.9—110.9° und nach 15 Minuten die Länge der erstarrten Schicht maass. Dabei zeigte sich, dass wenn der Schwefel für sich erstarrte, demnach in Prismenform krystallisirte, die Erstarrungsdauer nicht nur abhängig ist von der Erstarrungstemperatur und mit der letzteren steigt, sondern dass dieselbe auch viel grösser ist, je länger der Schwefel in geschmolzenem Zustand bei einer und derselben Temperatur erhalten wird, dass ferner die Erstarrungsdauer steigt mit dem Steigen der Schmelztemperatur, bis die letztere 177° erreicht hat, von da ab aber mit steigender Schmelztemperatur sinkt. Endlich schreitet die Erstarrung um so schneller vor, je länger der Schwefel in dem zweiten Bade verweilt.

Wiederholt man in kurzen Zwischenräumen unter sonst genau denselben Bedingungen das Schmelzen und Erstarrenlassen, so ist die Dauer des Erstarrens bei jedem folgenden Versuch eine grössere, sinkt aber wieder, wenn nach grösserem Zwischenraum, etwa nach einigen Tagen, die Versuche mit derselben Röhre wiederholt werden. In all diesen Fällen erstarrt der Schwefel selbstverständlich prismatisch.

Etwas anderes ist das Verhältniss, wenn man an die Oberfläche des flüssigen und im Erstarrungsbad befindlichen Schwefels eine Spur octaëdrischen Schwefels bringt, so dass die ganze Masse octaëdrisch erstarrt. Die Erstarrungsdauer ist alsdann weit grösser als im vorher-

gehenden Fall und wächst ausserordentlich stark, wenn die Zeitdauer, während welcher der Schwefel im geschlossenen Zustand erhalten bleibt, vergrössert wird. Ebenso wie im obigen Fall wächst die Erstarrungsdauer mit dem Steigen der Schmelztemperatur, bis diese 170° erreicht hat, von da ab sinkt die Erstarrungsdauer mit steigender Schmelztemperatur.

Pinner.

Untersuchungen über die Erstarrungsdauer des überschmolzenen Schwefels von D. Gernez (*Compt. rend.* 97, 1433). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand (siehe vorhergehendes Referat) theilt Verfasser mit, dass beim wiederholten Schmelzen und Erstarrenlassen des Schwefels in octaëdrischer Form, wenn die Bedingungen stets die gleichen bleiben, die Erstarrungsdauer zunächst steigt, aber sehr bald constant wird. Lässt man den Schwefel in dem einen Schenkel des U-Rohrs octaëdrisch, in dem anderen prismatisch erstarren und schmilzt man ihn wieder, so braucht die Substanz in dem zweiten Schenkel weit mehr Zeit zur Erstarrung in octaëdrischer Form, wie im ersten.

Pinner.

Ueber Chromselenit. Darstellung des Biselenits von Ch. Taquet (*Compt. rend.* 97, 1435). Durch vorsichtige Behandlung des neutralen Chromselenits, $\text{Cr}_2(\text{SeO}_3)_3$, mit Salpetersäure erhält man Chrombiselenit in sehr kleinen unregelmässigen Blättchen, die in Säuren, aber kaum in Wasser löslich sind und durch Hitze zersetzt werden.

Pinner.

Nachträgliche Bemerkung zur Gegenwart von Selen in Schwefelsäure und den Einfluss desselben auf die Probe von Reinsch von Drinkwater (*The Analyst* VIII, 241; vergl. *diese Berichte* XVI, 1359). Wird Kochsalz mit selenhaltiger Schwefelsäure destillirt, so geht alles Selen in die Salzsäure über und bleibt in dieser gelöst. Wird solche Salzsäure nach Reinsch mit Kupferblech auf Arsen geprüft, so nimmt das Kupfer das Ansehen an, welches durch Arsen hervorgerufen wird. Erhitzt man aber das Kupfer in einer trockenen Probirröhre, so erhält man ein krystallinisches Sublimat, welches von dem arsenikalischen durchaus verschieden ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit der charakteristischen braungrünen Farbe löst.

Schertel.

Ueber einige basische Sulfate von J. Habermann (*Monatsh. für Chem.* 4, 787). Verfasser bestätigt die Bildung des von Reindel beschriebenen basischen Kupfersulfats, $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, beim Fällen einer kochenden Kupfersulfatlösung mit ungenügenden Mengen Ammoniaks und kündigt die Entstehung basischer Sulfate des Kobalts, Nickels, Zinks und Cadmiums in ähnlichen Reaktionen an.

Pinner.

Ueber das spezifische Gewicht der Kalkmilch von G. Lunge (*Dingl. polyt. Journ.* **250**, 464—466). Verfasser giebt eine von Blattner aufgestellte Tabelle über den Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei 15°, welche nachstehend gekürzt abgedruckt ist.

Grad Baumé	Gewicht von 1 L Kalkmilch g	CaO in 1 L g	CaO Gewichtsprocente
1	1007	7.5	0.745
5	1037	46	4.43
10	1075	94	8.74
15	1116	148	13.26
20	1162	206	17.72
25	1210	268	22.15
30	1263	339	26.84

Gabriel.

Bestimmung des Aequivalentgewichts des Aluminiums mittelst dessen Sulfat von H. Baubigny (*Compt. rend.* **97**, 1369). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Bestimmung der Aequivalentgewichte der Metalle durch Darstellung der völlig neutralen Sulfate bei der Temperatur des kochenden Schwefels und Calciniren der Sulfate bei sehr hoher Temperatur beschreibt Verfasser die Schwierigkeit, ein völlig neutrales Aluminiumsulfat lediglich durch Erhitzen auf 440° zu erlangen. Er hat deshalb sorgfältig gereinigtes Aluminiumoxyd in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, das Sulfat krystallisiren lassen, durch längeres Erhitzen auf 440° von dem grössten Theil der freien Säure befreit, darauf in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und den Niederschlag abermals bis zur Gewichtskonstanz auf 440° erhitzt. Der Verlust, den das so gewonnene $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei der Calcination erleidet, gestattet eine genaue Bestimmung des Aequivalentgewichts des Aluminiums. Gefunden wurde 13.520 und 13.497 wenn $S = 16$, und 13.543, 13.521 wenn $S = 16.037$ angenommen wird. Das Atomgewicht würde demnach fast genau = 27 sein.

Pinner.

Ueber eine neue Verbindung des Rhodiums von H. Debray (*Compt. rend.* **97**, 1333). In Gemeinschaft mit H. Sainte Claire Deville hat Verfasser früher gezeigt, dass beim Erhitzen von Platin mit Pyrit krystallisirtes Platinsulfid entsteht und bei sehr hoher Temperatur nicht magnetisches, eisenhaltiges Platin, und dass die anderen Platinmetalle sich ähnlich verhalten. Das krystallisirte Platinmetallsulfid befindet sich eingebettet in Eisenmonosulfür und ist, wenn man dieses in Salzsäure löst, verunreinigt mit einer schwarzen, amorphen Masse, die in verdünnter Salpetersäure löslich ist und als eine eigenthümliche Modifikation der Platinmetallsulfide angesprochen worden ist. Verfasser hat jetzt Rhodium mit Pyrit erhitzt und nach der Behand-

lung der Schmelze mit Salzsäure kleine Schuppen erhalten, die in feuchtem Zustande völlig löslich in verdünnter Salpetersäure waren, genau so, wie die erwähnten schwarzen, amorphen Massen. Die Schüppchen besaßen die Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{H}_4$, entwickelten beim Erhitzen bis nahe zur Rothglut Wasser und schweflige Säure und hinterliessen einen Rückstand RhS , der auch in Königswasser unlöslich war. Wahrscheinlich besitzen die erwähnten schwarzen, amorphen Massen ähnliche Zusammensetzung.

Pinner.

Ueber die künstliche Darstellung des Spessartits oder Mangangranats von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 97, 1303). Durch Erhitzen eines Gemenges von Manganchlorür und weissem Thon in einem mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffstrom zur Kirschrothgluth und Behandeln der Masse mit Wasser und mit sehr verdünnter Salzsäure erhält man kleine Krystalle von der Zusammensetzung $3(2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, identisch mit dem Mangangranat oder Spessartit. Die Krystalle sind Ikositetraëder, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, hellgelb, von der Dichte 4.05 und der Härte 6—7. Der natürliche Spessartit hat die Dichte 3.8—4.3 und eine Härte, die grösser ist als 7.

Pinner.

Organische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether von N. Menshutkin, (III), (*Ann. chim. phys.* [5] 30, 81—144), (vergl. *diese Berichte* XIII, 2414). VII. Theil: Aetherificirung der mehrbasischen Säuren (vergl. *diese Berichte* XIV, 2630). VIII. Theil: Aetherificirung der Oxyssäuren (vergl. *diese Berichte* XV, 163). IX. Theil: Anhang zu den Experimentaluntersuchungen (vergl. *diese Berichte* XV, 1572). Bezüglich der Schlüsse, welche Verfasser aus seinen Versuchen zieht, sei auf *diese Berichte* XIV, 2818 und XV, 1445 verwiesen.

Gabriel.

Ueber Methylendibromür von Louis Henry (*Ann. chim. phys.* [5] 30, 266—274). Verfasser bereitet Methylendibromür, indem er auf mit Wasser überschichtetes Methylendijodür Brom einwirken lässt ($\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{Br}_4 = \text{CH}_2\text{Br}_2 + 2\text{BrJ}$) und das entstandene Bromjod mit Alkalilauge entfernt. Das Präparat bildet eine bewegliche, farblose, durchsichtige, chloroformähnlich riechende, süß und zugleich stechend schmeckende Flüssigkeit, welche im reinem Zustande sich