## Referate.

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Chemische Affinitätsbestimmungen: VI. Die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren (nach Versuchen von O. Hueckel). VII. Die Löslichkeit der Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium in Säuren (nach Versuchen von W. Banthisch) von W. Ostwald (Journ. pr. Chem. 29, 49). Verfasser glaubt, dass die erhöhte Löslichkeit des Weinsteins und der schwer löslichen Sulfate des Baryum, Strontium und Calcium in Gegenwart von Säuren durch eine partielle Zersetzung bedingt sei. Er hat die Erscheinung deshalb durch seine Schüler näher untersuchen lassen, um Schlüsse auf die Affinitätsconstanten der Säuren ziehen zu können. Die erhaltenen Resultate stimmen befriedigend mit früheren Ergebnissen überein. (Vergl. diese Berichte XVII, Ref. 37.)

Ueber das Gleichgewicht zwischen Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff von Berthelot und Guntz (Compt. rend. 98, 463). Die Verfasser führen näher aus, wie sie sich die Wechselwirkung der Fluor- und Chlorwasserstoffsäure mit den betreffenden Kaliumsalzen in wässriger Lösung vorstellen und erklären. (Vergl. diese Berichte XVII, Ref. 127.)

Bildungswärme des Chlorürs und der Oxychlorüre des Antimons von Guntz (Compt. rend. 98, 513). Verfasser findet, dass das Trioxydhydrat des Antimons, auf welches sich die calorimetrischen Messungen J. Thomsen's beziehen, keine wohl definirte Zusammensetzung habe, und dass überdies andere Umstände jene Messungen unzuverlässig machen. Er geht von dem prismatischen, wasserfreien Antimontrioxyd aus. Für die Umwandlung desselben in Trichlorid durch gasförmigen Chlorwasserstoff geben seine Messungen den Wärmewerth (Sb $_2$ O $_3$ , 6HCl) = 94.8 Cal., wobei das gebildete Wasser in festem Zustand angenommen ist. Unter den gleichen Voraussetzungen

entwickelt die Umwandlung des prismatischen Oxydes in das Oxychlorid  $Sb\,O_2\,Cl$  38.8 Cal. und die Umwandlung in das Oxychlorid  $Sb_2\,O_5\,Cl_2$  20.5 Cal. für je ein  $Sb_2\,O_3$ . In Uebereinstimmung mit J. Thomsen berechnet der Verfasser, dass die vollständige Zersetzung des Antimonchlorürs mit Wasser weniger Wärme entwickeln würde, als die Bildung von Oxychloriden, die man wirklich beobachtet.

Horstmann

Ueber die Bildungswärme der Oxybromüre des Quecksilbers von G. André (Compt. rend. 98, 515). Vergl. diese Berichte XVII, Ref. 1.

Horstmann.

Untersuchungen über die detonirenden Gasgemische von Berthelot und Vieille (Compt. rend. 98, 545). Die Verfasser beschäftigen sich seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die explosiven Gasgemische, über die schon mehrmals in diesen Berichten (XV, 719, 1075, 2353, 2354) zu referiren war. Sie behaupten, neues Licht auf die physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reaktionen der betreffenden Stoffe bei 3000-4000° werfen zu können und beginnen mit einer eingehenderen Darlegung ihrer Resultate. Die vorliegende Mittheilung enthält einige allgemeinere Bemerkungen über die angewendeten Methoden und giebt nach den durchgeführten Messungen die Drucke an, welche in verschiedenartigen Mischungen im Momente der Explosion entwickelt werden.

Explosive Gasmischungen. Berechnung der Temperaturen und der specifischen Wärmen von Berthelot und Vieille (Compt. rend. 98, 601). In dieser Mittheilung wird angegeben, wie aus den beobachteten Drucken im Momente der Verbrennung (vergl. vorangehendes Referat) wahrscheinliche Werthe der Verbrennungstemperaturen und der mittleren specifischen Wärme berechnet wurden, und die Resultate der Berechnung zusammengestellt. Die Discussion der Resultate soll folgen.

Relative Geschwindigkeit der Verbrennung explosiver Gasgemische von Berthelot und Vieille (Compt. rend. 98, 646). Beobachtungen, die wesentlich nur zur Beurtheilung der Methode der Druckmessung in den explodirenden Gasgemischen von Interesse sind.

Horstmann.

Betrachtungen über die Bedeutung der Lösungen von L. Schischkow (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884, 187.) Nach Ansicht des Verfassers ist jede Lösung gleichsam ein selbstständiger Körper, d. h. eine gewisse Homogenität, die zusammengesetzt ist aus der Gesammtheit gegenseitiger Lösungen von verschiedener Concentration sowohl des Lösungsmittels in dem Gelösten, als

auch des Gelösten in dem Lösungsmittel. In der Bedeutung dieser beiden Begriffe des Gelösten und des Lösungsmittels macht Verfasser einen scharfen Unterschied und sieht in ihrem gegenseitigen Verhalten beim Entstehen der Lösung, d. h. einer gewissen neutralen Homogenität, die Ursache der Verschiedenartigkeit der Körper und des positiven oder negativen Zustandes derselben. In jedem Körper, sei er einfach oder zusammengesetzt, müssen also diese drei Hauptzustände des Gelösten, des Lösungsmittels und der Lösung unterschieden werden. Die gegenseitige Auflösung der Körper ineinander weist auf eine Vertauschung der Rolle des Gelösten mit der des Lösungsmittels und umgekehrt hin. Das Charakteristische des Lösungsmittels liegt darin, dass es in beliebiger Menge zur Lösung zugegossen werden kann, ohne die Homogenität derselben zu zerstören. Die Rolle des allgemeinen Lösungsmittels schreibt Schischkow dem kosmischen Aether zu, dem er die Benennung »Kosmogen« giebt. Das Kosmogen soll der Urtypus des Stoffes mit allen dessen Attributen sein und seinem Zustande nach sich am meisten dem einer Flüssigkeit nähern. Weiterhin entwickelt Schischkow seine besonderen Ausichten über die jedem Stoffe innewohnende innere Bewegung. Eine ausführlichere Mittheilung beabsichtigt er erst nach Beendigung seiner bereits seit mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über die gegenseitige Lösung der Fette und Alkalien zu machen. Jawein.

Ueber das Verhältniss der Dichte von Salzlösungen zu den Molekulargewichten der gelösten Salze von D. Mendelejew (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 (1), 184.) Schon in den 50er Jahren zeigte Kremers, dass Lösungen, die in einer bestimmten Menge Wasser molekulare Mengen ähnlicher Salze enthalten, eine desto grössere Dichte besitzen, je grösser das Aequivalent des in dem gelösten Salze enthaltenen Metalles ist. Eine weitere Anwendung der Schlussfolgerung von Kremers machten dann Gerlach, Favre und Valson, Bender, Groshans und Andere, doch keiner derselben richtete seine Aufmerksamkeit darauf, dass die Zunahme der Dichte der Lösungen zugleich mit der Zunahme des Molekulargewichts des sich lösenden Salzes und nicht des Aequivalents des in letzterem enthaltenen Metalles erfolgt, und dass folglich die entsprechenden Bestimmungen an Lösungen von Salzen gemacht werden müssen, deren Metalle zu verschiedenen Gruppen des periodischen Systems gehören. Dies lässt sich z. B. aus der Reihe der Chloride ersehen, deren Lösungen hinsichtlich ihres specifischen Gewichtes am besten .ntersucht sind. Folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte von Lösungen, die auf 100 Moleküle Wasser je ein Molekül des Chlorids enthalten:

				pec. Gew. ei 1520 <sup>0</sup>	Molekulargew.
HCl +	$100~\mathrm{H}_2\mathrm{O}$			1.010	36.5
LiCl	>>	•		1.014	42.5
Na Cl	»			1.023	58.5
K Cl	*			1.025	74.5
$\mathrm{MgCl}_2$	»			1.043	95
$\mathrm{Cu}\mathrm{Cl}_2$	>>			1.049	111
$\operatorname{Mn}\operatorname{Cl}_2$	»			1.061	126
$\operatorname{Zn}\operatorname{Cl}_2$	>>			1.063	136
$\mathrm{Sr}\mathrm{Cl}_2$	>>			1.074	158
$\operatorname{Cd}\operatorname{Cl}_2$	*			1.083	183
$\mathrm{Ba}\mathrm{Cl}_2$	>>			1.098	208
$\operatorname{Sn}\operatorname{Cl}_4$	» ·			1.106	259
$\mathrm{Hg}\mathrm{Cl}_2$	>>			1.128	271
${ m Fe_2Cl_6}$	>>			1.134	325.

Es ist also augenscheinlich, dass »je grösser das Molekulargewicht des sich lösenden Salzes ist, desto grösser ist auch die Dichte der Lösung desselben.« Ohne diese Regelmässigkeit zu zerstören, kann man an Stelle der Moleküle weder die Aequivalente der Salze, noch diejenige der in letzteren enthaltenen Metalle setzen. So z. B. ist das Aequivalent des Chlorkaliums grösser, als das des Chlorcalciums, während die Dichte der Lösung des ersteren kleiner, als die der letzteren ist. Derselbe Zusammenhang zwischen Dichte und Molekulargrösse lässt sich auch an den Lösungen anderer Salze verfolgen, z. B. der Bromide, Jodide und selbst der jodsauren Salze.

		spec.	Molekular-		spec.	Molekular-
		Gew.	$\mathbf{gew.}$		Gew.	gew.
$_{ m HBr}$	$+ 100\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	1.030	81	$CaBr_2 + 100 H$	2O 1.088	<b>2</b> 00
${ m Li}{ m Br}$	»	1.032	87	$\mathbf{ZnBr}_2$ »	1.106	225
NaBr	» .	1.043	103	$SrBr_2$ »	1.113	247
$\mathbf{K}\mathbf{Br}$	<b>»</b>	1.047	119	$\operatorname{Cd}\operatorname{Br}_2$ »	1.120	272
MgBr	» »	1.081	184	$\operatorname{Ba}\operatorname{Br}_2$ »	1.133	3 297

Verfasser gedenkt diesen Zusammenhang einer genaueren Erforschung zu unterwerfen und nicht nur durch Sammeln und Sichten der schon über die Dichten vieler Lösungen vorhandenen Daten, sondern auch durch Ausführung neuer, bereits begonnener Bestimmungen. Wenn die Zusammensetzung der Lösung einer Verbindung, deren Molekulargewicht = M ist, durch die Formel nM + 100 H<sub>2</sub>O ausgedrückt wird, in welcher n die Anzahl der gelösten Moleküle bezeichnet, so lässt sich nach Mendelejew, freilich nur noch vorläufig, die Abhängigkeit der Dichte D durch die Gleichung  $\left(\frac{n}{D-D_o}\right)^k = A + Bn$  bezeichnen,

wo  $D_0$  die Dichte des Wassers bezeichnet, k=1 (oder sehr nahe dieser Grösse ist), A die wichtigere die Dichte bedingende Constante ist und B eine andere constante Grösse bezeichnet. Am passendsten müssen hierauf bezügliche Beobachtungen an höchst verdünnten Lösungen angestellt werden können, da ja unter dieser Bedingung der aufgelöste Stoff sich in einem ebenso fein zertheiltem Zustande befinden muss, wie wenn er als Dampf vorhanden wäre. Da nun bekanntlich für den dampfförmigen Zustand so einfache Verhältnisse zwischen den Eigenschaften der Körper und deren Molekulargrösse aufgefunden worden sind, so kann man voraussetzen, dass dasselbe auch bei den sich in sehr verdünnten Lösungen befindenden Körpern der Fall sein Es ist daher wohl berechtigt die Erwartung auszusprechen, dass durch genaueres Erforschen und zahlreiche Bestimmungen der specifischen Gewichte verschiedener Lösungen eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der sich lösenden Verbindungen aufgefunden werden kann.

Notiz zur Frage über die Lösungen von D. Mendelejew (Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884, 93). An der Hand der von Grassi über die Zusammendrückbarkeit der Lösungen von Chlornatrium und Calciumchlorid gefundenen Daten findet Verfasser durch Interpoliren die Grösse der vom Drucke bedingten Zusammendrückbarkeit dieser Lösungen bei verschiedenem Salzgehalte und berechnet dann nach der die Bildung der Lösung begleitenden Verdichtung den Druck, der dem Uebergange des Salzes in die Lösung entspricht. Er fand hierbei, dass jedem sich in 100 Molekülen Wasser lösendem Moleküle Chlornatrium bei jeder Concentration fast ein und derselbe Druck von 120 Atmosphären entspricht. Für das Calciumchlorid erwies sich bei dieser Berechnung der Druck gleichfalls constant, nur ist derselbe fast 3 mal grösser als beim Chlornatrium. Wenn also das die Bildung einer Lösung bedingende Streben durch den Druck gemessen werden kann, se erweist es sich, dass die ersten Antheile der sich im Wasser lösenden erwähnten beiden Salze einen ebenso starken Druck ausüben, wie die letzten Antheile, d. h. diejenigen, bei welchen man sich schon dem Sättigungspunkte der Lösung nähert.

Jawein.

Ueber die Wechselbeziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen von J. Kanonnik ow (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 (1), 119). II. In Anbetracht der Beständigkeit des Lichtbrechungsvermögens der organischen Verbindungen, das weder beim Wechsel des Aggregatzustandes, noch beim Bilden von Lösungen eine Veränderung erleidet, musste vorausgesetzt werden, dass in dieser Richtung angestellte Untersuchungen von Verbindungen auch anderer Elemente dieselben Resultate ergeben würden. In vorliegender Arbeit bringt nun Verfasser die Refraktionsäquivalente der zu den ersten 2 Gruppen des periodischen Systems gehörenden Elemente. Zur Bestimmung der hierzu erforderlichen Daten waren ganz dieselben schon früher (diese Berichte XVI, 3047) beschriebenen Methoden angewandt worden, wobei aber der Beobachtung nur solche Verbindungen unterworfen worden waren, deren Reinheit keinem Zweifel unterliegen konnte. Alle in den Kreis der Untersuchung gezogenen Verbindungen waren Salze sauerstoffhaltiger Säuren. Als Ausgangspunkt zur Berechnung dienten die Salze organischer Säuren, da ja die Refraktionsäquivalente der dieselben bildenden Elemente schon mit genügender Genauigkeit bekannt waren. Durch Subtrahiren der Summe dieser letzteren Grössen von dem molekularen Brechungsvermögen des gegebenen Salzes wurden dann die gesuchten Grössen für das den Wasserstoff in der Säure ersetzende Metall gefunden. Die auf diese Weise gefundenen Grössen dienten sodann zu den Berechnungen bei den Salzen der Salpeter- und Schwefelsäure. In Betreff der bei den ausgeführten Beobachtungen erhaltenen und in Tabellen zusammengestellten Daten über 44 verschiedene Salze muss aufs Original verwiesen werden. Aus diesen Daten berechnen sich, bei Zugrundelegung des Strahles von unendlicher Wellenlänge, für die Metalle der ersten zwei Gruppen des periodischen Systems die folgenden Refraktionsäquivalente:

	I.	11	11.		
Li	2.97	Mg	6.51		
Na	4.03	Ca	9.11		
K	7.51	$\mathbf{Z}\mathbf{n}$	9.38		
Cu	11.25	$\operatorname{Si}$	11.23		
$\mathbf{R}\mathbf{b}$	11.60	$\operatorname{Cd}$	12.64		
$\mathbf{A}\mathbf{g}$	12.62	Ba	15.40		
Cs	18.84	$_{ m Hg}$	18.09.		

Diese Zahlen stellen die mittleren Werthe dar, die aus den Beobachtungen der wässrigen Lösungen der oxal-, ameisen-, bernstein-, wein-, salpeter- und schwefelsauren Salze der angeführten Elemente berechnet worden sind. Die für die Elemente der zwei Gruppen gefundenen Refraktionsäquivalente sind, wie wohl sofort zu ersehen, deswegen gesondert zusammengestellt, um die vollständige Regelmässigkeit in der Veränderung derselben zugleich mit den Atomgrössen besser zu veranschaulichen. Die Refraktionsäquivalente der Elemente werden also desto grösser, je grösser das Atomgewicht des sich in derselben Gruppe des periodischen Systems befindenden Elementes ist.

Auf dieselbe Weise wi für die Elemente, berechnet endlich Kanonnikow aus seinen Daten auch die mittleren Werthe für die Refraktionsäquivalente der in der Salpeter- und der Schwefelsäure vorhandenen Gruppen SO<sub>4</sub> und NO<sub>3</sub>. Er findet aus Bestimmungen an 11 verschiedenen, schwefelsauren Salzen für SO<sub>4</sub> die Grösse R<sub>A</sub> = 16.80 und aus 8 Salzen der Salpetersäure für NO<sub>3</sub>, R<sub>A</sub> = 13.75, woraus er dann den Schluss zieht, dass der Salpetersäure die Struktur

$$HO - N \stackrel{O}{\stackrel{\circ}{\circ}}_O$$
, und der Schwefelsäure die Struktur  $HO \stackrel{\circ}{\stackrel{\circ}{\circ}}_O S \stackrel{\circ}{\stackrel{\circ}{\circ}}_O$  zu-

zuschreiben sei. Der Stickstoff in der Salpetersäure wäre also dreiwerthig und der Schwefel in der Schwefelsäure sechswerthig. In den

Sulfonen,  $O \setminus R$  Sulfonen,  $O \setminus S \setminus R_1$ , nimmt Kanonnikow ein vierwerthiges Schwefelatom an.

Ueber Schmelzpunkt und Siedepunkt in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung von Edmund J. Mills (Phil. Magaz. [5] 17, 173—187). Aus dem früher (diese Berichte XV, 351) gegebenen Ausdruck  $\alpha$ xy:  $(X_r + Y_r) = e$ , wird eine allgemeine Formel zur Berechnung der Siede- und Schmelzpunkte homologer Reihen entwickelt.

Apparate für chemische Laboratorien von Joh. Walter (Dingl. 251, 367—371). Verfasser beschreibt und erläutert durch beigefügte Zeichnungen Gastrocknungs- und Waschapparate, welche eine sehr innige Berührung des Gases mit den Flüssigkeiten bewirken, ferner wasserdurchströmte, einseitig geschlossene Kühlröhren, welche in den Hals der Retorte oder in den (zweckmässig verlängerten) Kolbenhals gehängt resp. gesteckt werden und mit Vortheil bei Digestionen und Destillationen von Substanzen verwendet werden können, welche mit Kautschuk- oder Korkverschlüssen nicht in Berührung kommen dürfen. Diese Kühlröhren lassen sich auch verwenden, wenn man Niederschläge heiss unter Druck abfiltriren und dabei das Filtrat kühlen will (vergl. die Zeichn. im Original).

Notiz über einen Vacuumregulator für fraktionirte Destillationen von L. Godefroy (Ann. chim. phys. [6] 1, 138—144. Der durch eine Zeichnung erläuterte Apparat gestattet, den Druck beliebig und gleichbleibend zu vermindern. Eine zweite Zeichnung zeigt die Anordnung eines Apparates zur fraktionirten Destillation unter vermindertem Druck in der Art, dass die einzelnen Fraktionen für sich gesammelt und entfernt werden können, ohne dass Luft in das Siedegefäss eintritt.

Ueber das specifische Gewicht des Wasserstoffs von T. Stacewicz (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 23, 65—68). Verfasser hat gefunden, »dass zwischen dem specifischen Gewichte des Wasserstoffs und dem

der festen, flüssigen und gasförmigen Körper derseide Zusammenhang besteht wie bei den Gasen, und dass sie alle aus Wasserstoff bestehen. Bei der Verdichtung des Wasserstoffs und beim Uebergang desselben in den festen und flüssigen Zustand in Form der verschiedenen Elemente werden 3 Gruppen einfacher Körper gebildet, von denen die eine im gasförmigen und festen Zustand ein gleiches, die andere ein kleineres und die dritte ein grösseres specifisches Gewicht hat als das der Gase. Indem man nun zum theoretischen, specifischen Gewichte des Gases eines gegebenen Elementes auf die Luft bezogen eine gewisse Anzahl (Multipla von 10) von specifischen Gewichten des Wasserstoffs subtrahirt oder hinzuaddirt, erhält man das specifische Gewicht der Elemente in fester und flüssiger Form, bezogen auf Wasser«.

Als Beispiel sei aus der beigegebenen Tabelle je ein Repräsentant der drei Klassen angeführt:

- 1) Ag = 200; 200.0.069 = 13''.80; Dichte des Ag = 13.59.
- 2) Zr = 90; 90.0.069 = 6.21; 6.21 30.0.069 = 4.14; Dichte des Zr = 4.15.
- 3) As = 75; 75.0".069 = 5.175; 5".175 + 10.0.069 = 5.86; Dichte des As = 5.73.

Die Zersetzung des Ammoniaks in höherer Temperatur von William Ramsay und Sydney Young (Chem Soc. 88-93). Die Versuche der Verfasser haben ergeben, dass die Zersetzung des trockenen Ammoniakgases beim Durchgange durch eine erhitzte Porcellanoder Eisenröhre etwa bei 5000 beginne. Beim Durchstreichen durch eine erhitzte Glasröhre, gefüllt mit Glasbrocken, tritt die Zersetzung jedoch erst in viel höherer Temperatur ein (etwa bei 780°), wie denn überhaupt die Natur der erhitzten Oberfläche von hauptsächlichem Einflusse auf den Gang der Zersetzung ist. War die Glasröhre mit Asbest gefüllt, so wurden bei 780° 100 pCt. des durchgehenden Ammoniaks zerlegt, ebenso beim Durchgange durch eine blanke Eisenröhre. Strich das Gas durch eine mit Eisendraht gefüllte Glasröhre, so erlitten bei 760° etwa 75 pCt. desselben Dissociation, während Kupferdraht unter den gleichen Umständen nur 2 pCt., fein vertheiltes, aus Kupferoxyd reducirtes Kupfer aber etwa 50 pCt. Ammoniakgas zerlegte. Als eine mit Ammoniakgas gefüllte Glasröhre sechs Stunden lang auf 780° erhitzt worden war - nur eine Röhre hat es ausgehalten -, war nach dem Oeffnen keine Dissociation nachweisbar. Auch in den Fällen, in welchen aus der Analyse vollständige Dissociation sich ergeben hatte, zeigte das Gas noch schwachen, ammoniakalischen Geruch und alkalische Reaktion. Hieraus und im Hinblick auf die Resultate von Deville (Annalen 135, 104) schliessen die Verfasser, dass eine Wiedervereinigung von Stickstoff und Wasserstoff, wenn auch in geringstem Grade, stattfinde. Diese beiden Gase vereinigen sich nicht zu Ammoniak, wenn sie im trockenen Zustande durch eine rothglühende, eiserne Röhre getrieben werden; ist das Gemenge feucht, so treten Spuren von Ammoniak auf, was vielleicht dem Auftreten von nascirendem Wasserstoff aus der Zersetzung des Wassers durch Eisen zuzuschreiben ist.

Ueber Hyponitrite von Edward Divers und Tamemasa Haga (Chem. Soc. 1884, 78—87). Berthelot und Ogier haben dem von Divers (s. diese Berichte IV, 481) beschriebenen untersalpetrigsauren Silber (Nitrosylsilber) die Formel Ag4N4O5 beigelegt, da sie bei ihrer Untersuchung der Verbindung niemals den der Formel AgNO entsprechenden Gehalt von 78.3 pCt. Ag, sondern stets nur etwas über 76 pCt. gefunden hatten (Zorn, diese Berichte X, 1306 und van der Plaats, ebenda X, 1507 haben der theoretischen Zahl nahestehende Mengen erhalten). Die Verfasser zeigen, dass untersalpetrigsaures Silber leicht etwas oxydirt wird, wodurch der Ausfall an Silber bei der Analyse sich erklärt. Als die Verbindung in einer Atmosphäre von Kohlensäure umkrystallisirt und gereinigt worden war, enthielt sie 77.13 pCt. Ag. Kohlensäure zersetzt das Nitrosylsilber nicht merklich, löst es aber ähnlich wie Essigsäure. — Die Methoden zur Darstellung der Hyponitrite werden besprochen.

Schertel.

Die Krystallisation der Phosphorsäure von P. L. Huskisson (The Pharm. Journ. 1884, 644). Wird ein Krystall von Phosphorsäurehydrat in Phosphorsäure vom specifischen Gewicht 1.750 gebracht, so beginnt augenblicklich Krystallisation unter starker Wärmeentwicklung; langsamer erfolgt die Ausscheidung aus einer Säure vom specifischen Gewicht 1.660, aber hieraus in deutlich ausgebildeten, durchscheinenden, prismatischen Nadeln. Krystalle verschiedener Salze waren unfähig, Krystallisation in der concentrirten Säure hervorzurufen. Während durch blosses Abdampfen bis zum specifischen Gewichte 1.860 keine Krystallisation eingeleitet werden konnte, erhielt man durch Abdampfen im Vacuum durchscheinende, tafelförmige Krystalle, welche an der Luft sofort undurchsichtig wurden unter Wärmeerscheinung. Der Verfasser will die eigenthümliche Thatsache beobachtet haben, dass die aus einer Lösung vom specifischen Gewichte 1.800 im Vacuum erhaltenen Krystalle in einer Säure von schwächerer Concentration keine Krystallisation hervorrufen und andererseits, dass die aus schwächeren Lösungen ausgeschiedenen Krystalle in einer Säure von höherem specifischen Gewicht als 1.800 keine Krystalle erzeugen; er versäumt aber eine Andeutung zu geben, ob aus den Säuren verschiedener Concentration sich gleichartige Krystalle ausscheiden.

Ueber das Kieselsäurehydrat aus Gusseisen von G. Zabudsky (J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883 (1), 604). Zum Auflösen des Gusseisens benutzte Verfasser das schon früher von ihm vorgeschlagene Gemisch von Kupfersulfat und Chlornatrium (diese Berichte XV, 2318). Der ungelöst bleibende und dann bei 1250 getrocknete Rückstand einer Gusseisenprobe (I) (s. unten) ergab beim Verbrennen: Kohlenstoff = 75.55 pCt. und Wasserstoff = 3.90 pCt. oder = 35.12 pCt. Wasser. Da nun aller im Gusseisen enthaltene Kohlenstoff in Form von Graphit vorhanden war, so müssen die gefundenen 3.90 pCt. Wasserstoff auf Rechnung des Wassers gestellt werden, das sich, beim Verbrennen des Rückstandes, aus dem im letzteren enthaltenen Hydrate des Siliciums ausgeschieden hatte. Hieraus berechnet sich für das beim Lösen des Gusseisens zurückgebliebene Kieselerdehydrat die Formel: (Si O<sub>2</sub>)<sub>6</sub> H<sub>2</sub> O. Bei langsamerem Lösen des Gusseisens in dem erwähnten Gemische blieb ein Kieselerdehydrat von der Zusammensetzung: (SiO2)4H2O zurück. Beim Zersetzen des Gusseisens durch die Kupferchloridlösung scheidet sich übrigens nicht alles in demselben vorhandene Silicium als unlösliches Kieselerdehydrat aus, sondern ein Theil des Siliciums geht auch in die Lösung über. In dieser Hinsicht zeigten nun zwei der Untersuchung unterworfene siliciumhaltige Gusseisenproben ein sehr verschiedenes Verhalten, denn während aus der einen Probe (I) nur ein unbedeutender Theil des darin enthaltenen Siliciums ungefähr 1/9 bis zu <sup>1</sup>/<sub>15</sub> der ganzen Menge desselben in die Lösung überging, löste sich beim Zersetzen der anderen Probe (II) fast alles Silicium und als Kieselerdehydrat blieb nur 1/8 der im Eisen vorhandenen Siliciummenge im Rückstande zurück. Die beiden untersuchten Gusseisenproben enthielten folgende Bestandtheile:

	Ch	iem. geb. C	Graphit	$\operatorname{Si}$	$\mathbf{S}$	P	$\mathbf{M}\mathbf{n}$
Probe	I:		1.94	9.50	0.020	0.11	12.0 pCt.
>>	II:	0.58	2.38	5.92	0.027	0.14	10.9 »
							Jawein.

Zersetzung des Kaliumsulfits durch Glühen von Berthelot (Ann. chim. phys. [6] 1, 78). Verfasser constatirt, dass die Zersetzung des Kaliumsulfits genau im Sinne der Gleichung:

$$4 K_2 SO_3 = 3 K_2 SO_4 + K_2 S$$

stattfindet (während das Metasulfit nach der Gleichung:  $2 K_2 S_2 O_5 = 2 K_2 S O_4 + S O_2 + S$  zerfällt), und dass sich die Zersetzung noch nicht bei  $450^{\circ}$ , sondern erst in dunkler Rothgluth und zwar völlig erst nach einiger Zeit vollzieht; das dabei entstehende Kaliumsulfid enthält, wie in allen Fällen, wo es rein entstehen sollte, eine kleine Menge eines rothen Polysulfids.

Ueber die Amalgamation des Platins, Aluminiums und Eisens von M. Krouchkoll (Journ. de Phys. (3) III, 139). Ein mit kochen-

der Salpetersäure gereinigtes und mehrmals bis zur Weissgluth erhitztes Platinblech amalgamirte sich beim Eintauchen in reines Quecksilber. Aluminium, welches mit einem Messer rein geschabt, und unmittelbar darauf in Quecksilber getaucht worden war, nahm ein mattes Ansehen an und zeigte sich oxydirt. Geschieht das Schaben unter Quecksilber, so steigen weisse Häutchen von Aluminiumoxyd auf und die rein geschabten Stellen sind beim Herausnehmen mit Aluminiumoxyd bedeckt, die vom Metalle sich loslösen, während eine neue Oxydschicht an ihrer Stelle sich bildet. Aluminium und Eisen amalgamiren sich, wenn sie als negative Elektroden in Quecksilber getaucht werden, welches mit angesäuertem Wasser bedeckt ist. Das Eisenamalgam oxydirt sich an der Luft langsamer als das Amalgam des Aluminiums.

Schertel.

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer von R. Weber (Sitzungsber. d. preuss Akad. d. Wissenschaften L., 1233). Songfältige Versuche mit Thermometern aus Gläsern verschiedener Art haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Gläser einen maassgebenden Einfluss auf die Grösse der Depression besitze, dass die sehr leicht flüssigen Alkalikalkgläser ein sehr ungünstiges Material für Thermometer bilden, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk dagegen das günstigste Verhalten zeigen.

Ueber die Identität von Scovillit und Rhabdophan vor G. J. Brush und S. L. Penfield (Americ. Journ. of Science (3) XXVII, 200. Das von beiden Verfassern als Scovillit beschriebene Mineral (diese Berichte XVI, 1868) hat sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit Rhabdophan erwiesen.

## Organische Chemie.

Die Einwirkung des Aluminiumbromids auf Aethylen und die Bromüre gesättigter Alkohole von G. Gustavson (Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1884 (1) 95). Zur Erforschung der in der Ueberschrift genannten Einwirkung werden vollkommen trocknes und reines Aethylen und trockner Bromwasserstoff durch ein U-förmiges Rohr geleitet, an dessen Wänden vorher das Aluminiumbromid vertheilt worden war. Die Reaktion beginnt schon bei 0°, geht aber beim Erwärmen bis auf 60—70° bedeutend schneller vor sich, doch zu gleicher Zeit verlaufen dann auch die dieselbe begleitenden Neben-