

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einfluss der Dichte der explosiven Gasgemische auf den Druck. Isomere Mischungen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 98, 705). Unter den untersuchten Gasgemischen befanden sich eine Anzahl, die von verschiedenem Anfangszustande aus dieselben Verbrennungsprodukte liefern, z. B. $\text{CO} + 2\text{H}_2 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$ und $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, oder $2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ und $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2$ u. s. w. Die Verfasser vergleichen die Explosionsdrucke dieser Gemische (siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 154) und schliessen daraus, dass bis zu den hohen Temperaturen von 3—4000° der Druck proportional mit der Dichtigkeit des gasförmigen Systems wächst, wenn demselben gleiche Wärmemengen zugeführt werden, dass die spezifische Wärme unabhängig von der Dichte des Systems ist, dass der Druck mit der Menge der zugeführten Wärme wächst, und dass endlich die scheinbare spezifische Wärme gleichfalls mit der zugeführten Wärmemenge (d. h. mit der Verbrennungstemperatur) wächst.

Horstmann.

Ueber die Sulfit- und Bisulfit- des Natriums von de Forcrand (*Compt. rend.* 98, 738). Die calorimetrischen Beobachtungen des Verfassers ergeben ganz analoge Resultate, wie sie früher an den Sulfiten des Kaliums erhalten worden sind (vergl. *diese Berichte* XVI, 381, 382).

Horstmann.

Allgemeine Theorie der Dissociation von Isambert (*Compt. rend.* 98, 805). Verfasser entwickelt seine Theorie der Dissociation (vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 96) in allgemeineren Ausdrücken.

Horstmann.

Ueber die Messung der Dissociationsspannung des Jodquecksilbers von Debray (*Compt. rend.* 98, 807). Verfasser bestimmt die Dichte des Jodquecksilberdampfes bei der Temperatur des siedenden Selens (665°) und berechnet daraus, dass bei dieser Temperatur etwa 0.8 des Dampfes in Jod und Quecksilber zersetzt sind.

Horstmann.

Ueber die Nichtexistenz des Ammoniumhydroxydes von D. Tommasi (*Compt. rend.* 98, 812). Aus seinem Gesetze der thermischen Constanten (vgl. *diese Berichte* XV, 2355, 2732) will Verfasser schliessen, dass ein Hydroxyd des Ammoniums in wässriger Lösung nicht existirt.

Horstmann.

Bildungswärme der Fluoride des Silbers, des Magnesiums und des Bleis von Guntz (*Compt. rend.* 98, 816). Die calorimetrischen Messungen des Verfassers ergaben:

(AgO, HF l Aq)	= 7.3 Cal.
(AgFl, Aq)	= 3.4 »
(AgFl + 2H ₂ O, Aq)	= 1.5 »
(Mg O ₂ H ₂ , 2HF l Aq)	= 30.4 »
(Pb O ₂ H ₂ , 2HF l Aq)	= 22.2 »

Die Neutralisationswärmen der Fluorwasserstoffsäure kommen wie bei den Alkalien derjenigen der Schwefelsäure am nächsten.

Horstmann.

Thermochemische Studie über Fluorsiliciumwasserstoff von Ch. Truchot (*Compt. rend.* 98, 821). Reines Fluorsilicium wurde durch Erhitzen von Baryumsilicofluorid erhalten. Der Wärmewerth der Zersetzung durch Wasser in Fluorsiliciumwasserstoff und Kieselsäure beträgt:

$$(\text{Si Fl}_4, \text{Aq}) = 22.2 \text{ Cal.}$$

Mit nicht allzu verdünnter Fluorwasserstoffsäurelösung bildet sich direkt Fluorsiliciumwasserstoff:

$$(\text{Si Fl}_4, 2 \text{HF l Aq}) . = 17.0 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme der krystallisirten Hydrate des Fluorsiliciumwasserstoffs konnte nicht genau gemessen werden. Mit trockenem Fluorwasserstoff verbindet sich das Fluorsilicium bei niedrigen Temperaturen nicht.

Horstmann.

Ueber das Glyoxalnatriumbisulfit von de Forcrand (*Compt. rend.* 98, 824). Die Vereinigung von Glyoxal, C₂H₂O₄, mit 2 Molekulargewichten Natriumbisulfit in wässriger Lösung entwickelt nach des Verfassers Versuchen 11.03 Cal. Die Lösungswärme der festen Verbindung beträgt 9.66 Cal., die Lösungswärme des Glyoxals 1.25 Cal. Beim Vermischen von 2 Molekulargewichten schwefliger Säure mit Glyoxal in wässriger Lösung werden 11.4 Cal. frei. Verfasser sieht in dieser grossen Wärmeentwicklung einen Beweis dafür, dass in der Lösung eine zusammengesetzte Säure entsteht, deren Salz die krystallisirte Natriumverbindung ist.

Horstmann.

Ueber die Elektrolyse des festen Glases von E. Warburg (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 21, 622). Erhitztes Glas leitet bekanntlich den galvanischen Strom als Elektrolyt. Nach den Versuchen des Verfassers scheidet sich bei der Elektrolyse von Kalknatronglas bei ca. 300° zwischen Quecksilberelektroden auf der Anodenseite des Glases eine dünne, sehr schlecht leitende Kieselsäureschicht ab, welche die Intensität des Stromes in kurzer Zeit auf einen kleinen Theil des ursprünglichen Werthes herabdrückt. Die Schicht giebt sich dem Auge durch die Farben dünner Blättchen zu erkennen. Sie vermindert in der Kälte die Oberflächenleitung des Glases auf ein Minimum, so dass durch Berührung mit der Glasfläche ein starkgeladenes Elektroskop nicht mehr entladen wird. Die Bildung der Kieselsäureschicht wird vermieden, wenn man Natriumamalgam als Anode verwendet. Es wird alsdann an der Anode Natrium von dem Glase aufgenommen und an der Kathode abgegeben. Bei genügender Dauer des Versuchs geht leicht so viel Natrium durch das feste Glas hindurch, dass das Quecksilber der Kathode als Natriumamalgam erstarrt. Dabei bleibt das Glas durchsichtig und ändert überhaupt keine der untersuchten Eigenschaften.

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme der Lösungen und die Wärmetönung bei deren Bildung von W. Alexejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 109). Beim Lösen von Flüssigkeiten können nach Alexejew 2 Fälle eintreten: 1. Es entsteht entweder eine mehr oder weniger beständige chemische Verbindung, wobei gewöhnlich Wärme ausgeschieden wird und die spezifische Wärme der Lösung sich kleiner oder gleich der für die Mischung berechneten spezifischen Wärme erweist. 2. Oder die Flüssigkeiten geben beim Vermischen keine chemische Verbindung, dann ist die spezifische Wärme der Lösung grösser als die berechnete und das Lösen geschieht unter Absorption von Wärme. Da nun wenig Flüssigkeiten bekannt sind, die mit einander keine chemische Verbindung bilden, so tritt öfters der Fall ein, dass die Bildung einer Lösung zugleich mit der Entstehung einer chemischen Verbindung vor sich geht. Beim Vermischen von chemisch nicht auf einander einwirkenden Flüssigkeiten ist die Wärmetönung, nach den Versuchen von Alexejew, immer negativ und die veränderliche Grösse derselben wird durch die Zusammensetzung der Mischung bedingt. Beim Vermischen z. B. von 4.8 pCt. Benzol mit 95.2 pCt. Anilin ist die Wärmetönung = - 26.5 Calorien, von 48.4 Theilen Benzol mit 51.6 Theilen Anilin = - 182.5 Calorien und von 93.77 Theilen Benzol mit 6.23 Theilen Anilin = - 29.2 Calorien. Das Maximum der Wärmetönung entspricht also gleichen Mengen der sich vermischenden Flüssigkeiten. Bei sich gegenseitig auflösenden (aber nicht vermischenden) Flüssigkeiten ist die Wärmetönung gleichfalls negativ, doch verändert

sie sich nicht gleichmässig beim Ueberschuss der einen oder der anderen Flüssigkeit; so z. B. geben 1.85 Theile Anilin mit 98.15 Theilen Wasser = - 5 Calorien und 97.91 Theile Anilin mit 2.09 Theilen Wasser = - 228 Calorien. Dasselbe Resultat ergaben mit Phenol und Wasser bei 75°, d. h. bei einer Temperatur, die höher liegt als diejenige, bei welcher eine Mischung erfolgt, angestellte Versuche. 96.9 Theile Phenol mit 3.1 Theilen Wasser ergaben - 40 Calorien; 80.8 Theile Phenol und 19.2 Theile Wasser - 347 Calorien; 48.15 Theile Phenol und 51.85 Theile Wasser - 408.8 Calorien und 16.4 Theile Phenol mit 83.6 Theilen Wasser - 97.0 Calorien. Zur Ermittlung der Ursache dieser negativen Wärmetönungen bestimmte Alexejew die Veränderungen der specifischen Wärme. Es erwies sich hierbei, dass die specifischen Wärmen der Gemische von Toluol mit Xylol, Toluol mit Anilin, Nitrobenzol mit Anilin u. s. w. sich nicht wesentlich von den für dieselben berechneten specifischen Wärmen unterschieden, während bei den Lösungen sich das Gegentheil herausstellte. So z. B. ist die für 2.83 Theile Anilin und 97.17 Theile Wasser berechnete specifische Wärme = - 1.008, während Versuche die Zahl 1.023 gaben; für 96.14 Theile Anilin und 3.86 Theile Wasser wurde berechnet 0.5384 und gefunden 0.5587. Eine ebenso bedeutende Zunahme der specifischen Wärme wurde gefunden: für Phenol und Wasser, Isobutylalkohol und Wasser u. s. w. Im Allgemeinen wird, Alexejew's Ansicht nach, die negative Wärmetönung beim Bilden einer Lösung durch die Zunahme der specifischen Wärme erklärt. Bei schwer erstarrenden Gemischen (d. h. bei niedriger Schmelztemperatur) genügt schon eine geringe, durch das Calorimeter schwer zu bestimmende Zunahme der specifischen Wärme, um eine bedeutende Wärmeabsorption zu bedingen. Nach früheren Versuchen von Alexejew wird beim Lösen von Isobutylalkohol in Wasser ein Minimum der Löslichkeit beobachtet, beim Lösen des Wassers in diesem Alkohol ist kein Minimum vorhanden. Das Vorhandensein eines Minimums wurde durch die Bildung eines unbeständigen Alkoholhydrates erklärt. Bei über dem Minimum liegenden Temperaturen muss aber das Hydrat zerstört werden und es ist daher keine Ursache zu Ausscheidung von Wärme da. Uebereinstimmend mit dem soeben Angeführten fand Alexejew für 6.56 procentige Lösungen des Isobutylalkohols in Wasser bei verschiedenen Temperaturen folgende Wärmetönungen:

bei	+ 1°	19.5°	51.1°	70.25°	81°
Cal.	+ 115.6	+ 59.4	+ 8.87	- 26.31	- 52.2.

Der Versuchsfehler erreichte keine 5 Calorien.

Jawein.

Ueber die chemische Affinität von A. Bazarow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 168). Von der Voraussetzung aus-

gehend, dass die die chemische Energie bedingende Bewegung der Atome in einer Vibration der letzteren bestehe und dass die Verschiedenheit dieser Vibrationen nicht nur von der Geschwindigkeit und den Amplituden, sondern auch von der Richtung der einzelnen Schwingungen abhängen kann, entwickelt Verfasser die Ansicht, dass die Anziehungskraft der sog. Elementaratome in bestimmten Punkten oder Polen concentrirt sei und dass von der Anzahl dieser Pole dasjenige bedingt werde, was man die Werthigkeit eines Elementes nennt. Stellt man sich nun die Vibrationen der Atome als gradlinige Schwingungen um einen bestimmten Punkt vor, so kann die Richtung derselben in Beziehung auf die Pole der Anziehung verschieden sein. Bei einigen Elementen, bei den sog. positiven zum Beispiel, können die Vibrationen in der Richtung der Lage der Axe des Atomes, d. h. der durch das Centrum und den Anziehungspol des Atomes gehenden Linie, stattfindend gedacht werden, bei anderen, den negativen Elementen dagegen, senkrecht zu dieser Axe. Bei den zwischen diesen entgegengesetzten Gruppen liegenden Elementen werden auch die Vibrationen in den intermediären Richtungen vor sich gehen und einen grösseren oder kleineren Winkel mit der Axe bilden. Mit der periodischen Zunahme des Atomgewichtes der Elemente wird dann auch die zugleich vor sich gehende Veränderung der Vibrationswinkel periodisch verlaufen. Die Verschiedenheit in der Vibrationsrichtung der verschiedenen Atome ist nun auch, nach der Ansicht von Bazarow, zur Erklärung der chemischen Wahlverwandtschaft erforderlich. Wenn die chemische Energie eine Funktion der Geschwindigkeit (v) und der Amplitude (h) dieser Vibrationen der Atome ist, so lässt sich die chemische Affinität als abhängig von der Richtung derselben betrachten und letztere durch $(\sin x)$ bezeichnen. Sowohl die chemische Energie, als auch die Affinität müssen in einer bestimmten Abhängigkeit von dem Atomgewicht (p) und der Werthigkeit (a) eines jeden Elementes stehen. Die Gesamtheit dieser Grössen bedingt daher, nach Bazarow, den Charakter eines Elementes: $N = f(p v h a \sin x)$.

Jawein.

Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt von Robert Schiff (*Ann.* 223, 47—106). Dem vom Verfasser in den *Berichten* (XV, 2965) bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Als Capillaritätsconstante berechnet Verfasser nicht, wie a. a. O. geschehen, $C = 2a^2s$, sondern $N = \frac{a^2s}{2m} \cdot 1000$, d. h. die mit 1000 multiplicirte relative Anzahl der von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Moleküle, von ihm als »gehobene Molekülzahl« bezeichnet. Durch Vergleichung solcher Verbindungen, bei denen N dieselbe Grösse besitzt, fand Verfasser, dass die Zunahme von 1 C denselben Einfluss auf

N ausübt, wie 2 H, dass 1 O gleich wirkt 3 H und 1 Cl gleich 7 H. Untersucht wurden folgende Verbindungen:

Hexan (norm.) . . .	N = 16.1	Aethylidenchlorid . . .	N = 20.8
Octan (Diisobutyl) . . .	» 10.5	Propylchlorid . . .	» 23.8
Decan (Diisoamyl) . . .	» 7.7	Aceton	» 33.6
Amylen	» 22.0	Paraldehyd	» 11.7
Caprylen	» 11.5	Diäthylacetat	» 11.4
Diallyl	» 18.3	Dimethylacetat	» 18.4
Benzol	» 27.3	Aether	» 21.3
Toluol	» 20.1	Aethylformiat	» 26.8
Xylol (1.2)	» 16.0	Propylformiat	» 20.6
Xylol (1.3)	» 15.9	Isobutylformiat	» 15.8
Xylol (1.4)	» 15.8	Isoamylformiat	» 13.3
Aethylbenzol	» 16.2	Methylacetat	» 27.2
Propylbenzol (norm.)	» 13.0	Aethylacetat	» 20.2
Aethyltoluol	» 12.9	Propylacetat	» 15.6
Mesitylen	» 12.6	Isobutylacetat	» 12.8
Cymol	» 10.4	Isoamylacetat	» 10.6
Methylalkohol	» 59.8	Methylpropionat	» 20.6
Aethylalkohol	» 38.5	Aethylpropionat	» 15.6
Propylalkohol	» 29.0	Propylpropionat	» 12.6
Isopropylalkohol	» 28.2	Isobutylpropionat	» 10.5
Isobutylalkohol	» 21.7	Isoamylpropionat	» 8.8
Isoamylalkohol	» 17.4	Methylbutyrat	» 15.9
Dimethyläthylcarbinol	» 17.6	Aethylbutyrat	» 12.6
Allylalkohol	» 33.8	Propylbutyrat	» 10.4
Chloroform	» 18.6	Isobutylbutyrat	» 8.5
Tetrachlorkohlenstoff	» 13.3	Methylisobutyrat	» 15.7
Aethylisobutyryl	» 12.3	Methylvalerianat	» 12.9
Propylisobutyryl	» 10.2	Aethylvalerianat	» 10.8
Isobutylisobutyryl	» 8.5	Propylvalerianat	» 8.8
Aethylenchlorid	» 24.6		

Pinner.

Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunkts von Lösungen der Alkalisalze von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 98, 509). In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Erniedrigung des Gefrierpunkts des Wassers, wenn darin eine bestimmte Menge Säure oder Base oder Salz gelöst ist, hat Verfasser jetzt die Resultate zusammengestellt, welche er bei Untersuchung der Alkalisalze gewonnen hat. Die gefundene Erniedrigung des Erstarrungspunkts wird umgerechnet auf diejenige Lösung, welche in 100 g Wasser ein Molekül des Salzes in Grammen enthält. Verfasser theilt die Salze je nach der Menge der in ihnen enthaltenen Metallatome in sechs Klassen, ohne

Rücksicht auf die Basicität der Säure, so dass saures Kaliumsulfat in die erste Klasse gerechnet wird. Ferner werden auch die Sulphydrate zu den Salzen gezählt. So wurde denn für Natriumsulphydrat das Maximum der Erniedrigung (36.3°), für Mononatriumcitrat das Minimum (26.8°) gefunden. Letztere Abweichung von der Mittelzahl (circa 32°), um welche die eigentlichen Salze den Erstarrungspunkt herabdrücken, erklärt Verfasser aus der Dissociation des Salzes in wässriger Lösung. Für Bimetallsalze wurde das Maximum der Molekularniedrigung beim Nitroprussidnatrium (46.8°), das Minimum beim Dinatriumphosphat (37°), im Mittel 40° gefunden. Für Trimetallsalze beträgt die Erniedrigung 48° , eine Zahl, welche Verfasser für zu hoch erklärt, weil auch hier die Salze (Na_3PO_4 und $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) in Lösung sich dissociiren. Für die vierte Klasse ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und K_4FeCy_6) beträgt die Erniedrigung circa 46° und endlich für die fünfte Klasse (Ferricyankalium und Cobalticyankalium), welche Verfasser $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ u. s. w. schreibt, sogar 96° . Er hält dafür, dass diese Formeln zu halbiren seien.

Pinner.

Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten von K. Olszewski (*Monatsh. für Chem.* 5, 127). Mit Hilfe von flüssigem Aethylen hat Verfasser gefunden, dass Chlor bei -102° erstarrt, Salzsäuregas bei -115.7° erstarrt und bei -112.5° zu schmelzen beginnt. Arsenwasserstoff erstarrt bei -118.9° und schmilzt bei -113.5° . Fluorsilicium erstarrt beim Abkühlen auf -102° zu einer weissen amorphen Masse, die bei Erhöhung der Temperatur ohne zu schmelzen verdampft. Aethyläther erstarrt bei -129° und schmilzt bei -117.4° . Amylalkohol erstarrt bei 134° zu einer harten, halbdurchsichtigen, amorphen Masse, nachdem er bei -115° butterartig weich geworden ist.

Pinner.

Ueber den Krystallwassergehalt der Salze von Theodor Salzer (*Ann.* 223, 1—39). Verfasser stellt folgende, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen abgeleitete Regeln auf: 1) Wenn eine einbasische Säure mit einem Metall ausser dem neutralen Salz auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle (bezogen auf ein Molekül Säure) mit zunehmendem Säuregehalt geringer. 2) Wenn eine Säure mit einem Metall ausser dem neutralen auch basische Salze bildet, so enthalten letztere weniger Krystallwasser als das neutrale Salz. 3) Wenn eine mehrbasische anorganische Säure mehrere normale Salze mit einem Metall bildet, so wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle in dem Maasse, als der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird. Dieselbe Regel gilt für organische Säuren, soweit es die Ersetzung deren Carboxyl- oder Sulfoxyllwasserstoffs betrifft. 4) Die Salze der Benzol-

derivate, in welchen zwei negative Gruppen (OH , CO_2H , SO_3H , NO_2) in der Orthostellung zu einander sich befinden, enthalten weniger Krystallwasser als die isomeren Salze der Parasäuren. Der Wassergehalt der Salze der Metasäuren liegt meist zwischen diesen beiden Extremen. Die Regel gilt auch, wenn ausser den erwähnten zwei negativen Gruppen noch Cl , Br , J oder eine indifferente Gruppe in den Benzolkern eingetreten ist.

Pinner.

Ueber die Gesetze der Zersetzung der Salze durch Wasser von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 98, 675). Verfasser fasst die Gesetze, nach welchen die Zersetzung von Salzen durch Wasser sich vollzieht in dem Falle, wo das eine der Zersetzungsprodukte unlöslich ist, in folgendem Satze zusammen (Vorausgeschickt sei, dass nur die Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyds berücksichtigt ist und dass die Versuche von Ditte über diesen Gegenstand zu Grunde gelegt sind): Die Säuremenge, welche nothwendig ist, um die Zersetzung eines Salzes zu verhindern, wächst mit der Menge des gelösten Salzes, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze.

Pinner.

Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoefficienten des flüssigen Sauerstoffs von K. Olszewski (*Monatsh. für Chem.* 5, 124). In einem zu diesem Zweck construirten und genau beschriebenen Apparat hat Verfasser die Dichte des flüssigen Sauerstoffs bestimmt und bei $-129.57^{\circ} = 0.7555$, bei $-134.43^{\circ} = 0.806$, bei $-139.3^{\circ} = 0.877$ gefunden.

Pinner.

Einwirkung der elektrischen Strömung auf ein Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff und Chlor von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 98, 626). Lässt man durch eine Ozonisierungsröhre eine Mischung von Sauerstoff, Stickstoff und Chlor hindurchstreichen, so bedecken sich die Wände der Röhre allmählich mit einem eisähnlichen Ueberzug, der bei 105° , ohne zu schmelzen, sich schnell unter Entwicklung von Stickstoffdioxyddämpfen zersetzt, mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und zu einer stark sauren, beim Neutralisiren ein Gemisch von Nitrat und Perchlorat gebenden Flüssigkeit zerfliesst und der Analyse zufolge $\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_{13}$ zusammengesetzt ist.

Pinner.

Ueber einen beim Natriumhyposulfit beobachteten Fall von Dimorphismus von F. Parmentier und L. Amat (*Compt. rend.* 98, 735). Wenn man eine übersättigte Natriumthiosulfatlösung in einer Kältemischung abkühlt, so erfüllt sich die Lösung mit feinen, nadelförmigen Krystallen, die schon im Aeussern völlig verschieden sind von den dicken, grossen Säulen, in denen das Salz gewöhnlich krystallisirt. Diese Nadeln besitzen ebenfalls die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; sie schmelzen bei 32° , während die Prismen bei

47.9^o schmelzen, und gehen bei Berührung mit einem Krystallfragment der prismatischen Form unter Erwärmung (bis 47.99) in die andere Krystallform über.

Pinner.

Ueber das specifische Gewicht chemischer Verbindungen von T. Stacewicz (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1884, 109—112, 125—127, 145). »Das specifische Gewicht fester und flüssiger chemischer Verbindungen ist gleich der Summe der specifischen Gewichte der Elemente oder Gruppen, die aufeinander bei der Bildung eines Körpers einwirken, dividirt durch die Zahl dieser Einwirkungsglieder.« »Von der verschiedenen Gruppierung der Atome im Molekül ist die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes abhängig.« Verfasser führt einige Beispiele an, von denen hier nur Eines Platz finden möge, um zu erläutern, wie Verfasser die »Einwirkungsglieder« findet. Silbernitrat hat nicht die Formel AgNO_3 , denn die Summe der specifischen Gewichte von Ag, N, O₃, d. i. $[10.21 + 0.966 + 3 \cdot 104 + 3]$, giebt durch 3 dividirt 4.8, während das specifische Gewicht des Silbernitrats 4.35 ist; die Verbindung hat vielmehr die Constitution $\text{Ag} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O}$, da die specifischen Gewichte von Ag = 10.21, von $\text{NO}_2 = 1.587$ und von O = 1.104, addirt und durch 3 dividirt, 4.3 ergeben. — Auf Seite 145 findet sich ein berichtigender Nachtrag zu einem früheren (*diese Berichte* XVII, Ref. 159) Aufsatz desselben Verfassers. Gabriel.

Ueber die Krystallisation des Schwefels von Maquenne (*Bull. soc. chim.* 41, 238—239). Wenn Wasserstoffhypersulfid für sich oder in Schwefelkohlenstoff gelöst freiwillig zerfällt, so erhält man Schwefel in der gewöhnlichen octaëdrischen Form; bei Anwendung von Aether statt des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich der Schwefel dagegen in äusserst kleinen, völlig durchsichtigen Lamellen ab, welche bald unter Trübung in Octaëder übergehen. Bei langsamer Zersetzung des Wasserstoffhypersulfids (500 g bei 24stündigem Stehen mit kaltem Aether) wachsen einige der Lamellen zu 8—10 mm langen orthorhombischen Prismen (circa 4 g) an, deren Winkel $106^{\circ} 20'$ beträgt und welche als das gewöhnliche, aber nur mit der Hälfte seiner Flächen entwickelte Octaëder aufgefasst werden können. Diese Krystalle schmelzen bei 117^o, zeigen die Dichte 2.041 und 2.049 und schiessen aus Schwefelkohlenstoff- und Benzollösung in Octaëdern an. In überschmolzenen Schwefel eingetragen oder in übersättigter Lösung bewirken jene Krystalle die Bildung zuweilen zusammengereihter Octaëder, welche wahrscheinlich mit den perlmutterglänzenden Stäbchen von Gernez (*diese Berichte* XVII, Ref. 99) identisch sind.

Gabriel.

Ein automatischer Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen mit heissem Wasser von P. Bachmetjew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884. [1] 131). Dieser ziemlich complicirte Apparat lässt sich ohne Zeichnung nicht beschreiben.

Jawein.

Ueber Chlorkalk und Chlorlithion von G. Lunge (*Ann.* **223**, 106—110) ist eine Erwiderung auf die Abhandlung von Kraut (*Ann.* **221**, 108).

Pinner.

Ueber Baryumoxychlorid von G. André (*Compt. rend.* **98**, 572). Durch Zusatz von 30 Th. Baryt zu einer fast kochenden Lösung von 200 Th. Chlorbaryum in 500 Th. Wasser erhielt Verfasser nach dem Erkalten perlmutterglänzende Krystalle des Oxychlorids $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 2043 und 2151).

Pinner.

Abgabe von Blei durch Bleiröhren an Leitungswasser von C. Schneider (*Arch. Pharm.* **22**, 185—192). Die Versuche des Verfassers führen zu folgenden Ergebnissen: 1) Das weiche, Spuren von Schwefelsäure und Kalksalzen enthaltende Bober-Flusswasser ist geeignet, nicht unerhebliche Mengen von Blei aus neuem Bleirohr aufzunehmen. 2) Schwerlösliche, die innere Rohrwandung schützende Ueberzüge entstehen in kurzer Zeit (jedenfalls in 24—64 Stunden) nicht. 3) 18 Jahre lang benutzte Bleirohrleitungen sind noch nicht derartig verändert, dass die Aufnahme von Blei bei längerer — selbst nur nach Stunden zählender — Berührung mit Leitungswasser gänzlich verhindert wurde. 4) Auch hartes Wasser (10.57 g Schwefelsäure und 11,2 g Kalk pro Hektoliter enthaltend) wirkt lösend auf Bleirohr ein. Verfasser betrachtet einen, wenn auch geringen Kohlensäuregehalt des Wassers im Verein mit der darin eo ipso eingeschlossenen Luft als hinreichende Ursache der lösenden Wirkung und hält deshalb die Anwendung von Bleirohr bei Quellwässern für bedenklich. Gabriel.

Zur Kenntniss der Wismuthsäure von Carl Hoffmann (*Ann.* **223**, 110—136). Verfasser hat wegen der einander widersprechenden Angaben über die Zusammensetzung der Körper, welche beim Einleiten von Chlor in in Kalilauge suspendirtes Wismuthoxyd oder Wismuthoxyhydrat entstehen, diese Reaktion eingehend studirt und folgende Resultate erhalten. Leitet man Chlor in nicht zu concentrirte kalte Kalilauge (bis zum specifischen Gewicht 1.539), in welcher Wismuthoxyhydrat vertheilt ist, und erhitzt nach Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion zum Kochen, so gelingt es bei dreimaliger Wiederholung des Chloreinleitens u. s. w. unter Anwendung neuer Mengen Kalilauge, sämmtliches Wismuth bis zur Oxydationsstufe der Wismuthsäure zu oxydiren. Die rothbraun bis dunkelviolettbraun gefärbten Verbindungen sind $2\text{KBiO}_3 + n\text{Bi}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt, sind um so kalireicher, je concentrirter die Kalilauge ist, gehen aber durch Behandlung mit kochendem Wasser in kaliärmere Verbindungen über. Durch kohlenensäurehaltiges Wasser wird ihnen noch mehr Kali entzogen, doch gelingt es nicht, die letzten Reste der Base zu entfernen. Durch Essigsäure werden sie in orangefarbenes Bismuthylbismuthat,

Bi_4O_9 , durch verdünnte Salpetersäure in gelbbraunes Bi_4O_8 übergeführt. Bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge wird durch die Behandlung mit Chlor nicht sämtliches Wismuthhydrat bis zur Wismuthsäurestufe oxydirt.

Die Angabe von Bödicker endlich (*Ann.* 123, 61), dass auf Zusatz von Wismuthnitrat zu einer concentrirten Lösung von Cyankalium Wismuthsäure der Zusammensetzung $\text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$ entstehe, ist völlig unrichtig. Reines Cyankalium erzeugt lediglich gewöhnliches Wismuthhydrat, nur bei Anwendung von Cyankalium, welches Rhodankalium enthält, entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, der Bismuthdisulfid, Bi_2S_2 , ist.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Spaltung der durch Ausgleich optisch inaktiven Verbindungen von E. Jungfleisch (*Bull. soc. chim.* 41, 222—226). Das rechts- und das linksweinsaure Natrium-Ammonium besitzen die ungleiche Löslichkeit, wenigstens wenn man die letztere nicht auf reines Wasser, sondern auf die Lösung der beiden Salze bezieht, in welcher sich die Scheidung beider vollzieht. Bringt man nämlich in eine solche Lösung gleichzeitig einen Krystall des rechtsweinsauren und einen des linksweinsauren Salzes in gewisser Entfernung von einander, so wachsen beide, und zwar anfänglich der erstere stärker als der letztere, während später das umgekehrte der Fall ist; so wogen (um eines der Beispiele anzuführen) bei Anwendung von 1545 g Paraweinsäure die ersten Anschüsse der linksdrehenden Modifikation 557, die der rechtsdrehenden 585 g, während die letzten Anschüsse das Gewicht 533 resp. 569 g aufwiesen. Die Löslichkeit des rechtsweinsauren Salzes ist demnach in der ersten Phase geringer, in der zweiten grösser als die des anderen. Die Ansicht des Verfassers wird ferner durch folgenden Versuch gestützt: Dampft man eine Lösung von traubensaurem Natrium-Ammoniak soweit ein, dass sich beim Erkalten etwa die Hälfte des Salzes abscheidet, so zeigt die Mutterlauge eine ziemlich schwache Linksdrehung, die indess nach Zusatz von Borsäure sehr leicht wahrzunehmen ist. Verfasser erinnert an seine gemeinsam mit Berthelot (*diese Berichte* VII, 481) ausgeführten Versuche, denen zufolge in einer Lösung gleichzeitig die rechtsdrehende, die linksdrehende und die ungespaltene (durch Ausgleich inaktive) Verbindung enthalten ist: wenn nun die ungespaltene Verbindung am schwersten löslich ist, so wird sie sich zuerst ausscheiden und zwar