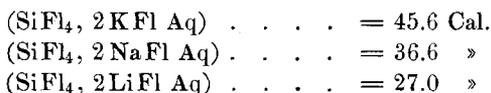


# Referate.

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Thermische Studie über die Fluorsilikate der Alkalien** von Ch. Truchot (*Compt. rend.* XCVIII, 1330). (Vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 192.) Leitet man gasförmiges Fluorsilicium in Lösungen von Kalium- oder Natriumfluorid oder in Wasser, welches Lithiumfluorid suspendirt enthält, so bilden sich Fluorsilikate, wobei folgende Wärmemengen entwickelt werden:



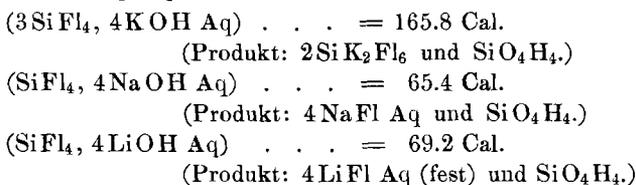
Das Kalium- und das Natriumsalz fallen unlöslich aus, das Lithiumfluorsilikat aber bleibt gelöst. Die Lösungswärme desselben beträgt:



Unter vergleichbaren Umständen, wenn sich das gasförmige Siliciumfluorid mit den festen Fluoriden des Kaliums, Natriums oder Lithiums zu festen Fluorsilikaten vereinigt, findet sich daher die Bildungswärme von



Wird Fluorsilicium in die Lösungen der Alkalihydrate geleitet, so entsteht nur das Kaliumfluorsilikat; die anderen beiden Metalle bilden neben der abgeschiedenen Kieselsäure einfache Fluoride. Die calorimetrische Messung ergibt:



Mit Rücksicht auf bekannte Daten folgt, dass die Einwirkung des Fluorsiliciums auf Wasser, wenn nur gelöste Fluorwasserstoffsäure und ausgeschiedene Kieselsäure entstehen würde, ohne merklichen Wärmewerth vor sich gehen müsste.

Die Neutralisationswärme der Fluorsiliciumwasserstoffsäure ergab sich wie folgt:

(Si H <sub>2</sub> Fl <sub>4</sub> Aq, 2 KOH Aq) . . .	44.0 Cal.
(Si H <sub>2</sub> Fl <sub>4</sub> Aq, 2 NaOH Aq) . . .	31.6 »
(Si H <sub>2</sub> Fl <sub>4</sub> Aq, 2 LiOH Aq) . . .	18.6 »

Die beiden ersten Werthe gelten wieder für die festen Salze, der letzte für gelöstes Lithiumfluorsilicat. J. Thomsen (*diese Berichte* III, 187) fand (SiH<sub>2</sub>Fl<sub>4</sub> Aq, 2NaOH Aq) = 26.6 Cal., wenn das entstehende Salz gelöst blieb. Die Lösungswärme von SiNa<sub>2</sub>Fl<sub>4</sub> wäre danach —5.0 Cal.

Bei Ueberschuss von Natron oder Lithion wird die Fluorwasserstoffsäure zersetzt; es bildet sich unlösliche Kieselsäure und einfaches Fluorid, wobei folgende Wärmemengen frei werden:

(SiH <sub>2</sub> Fl <sub>6</sub> Aq, 6NaOH Aq) . . .	= 66.6 Cal.
(SiH <sub>2</sub> Fl <sub>6</sub> Aq, 6LiOH Aq) . . .	= 69.5 »

(J. Thomsen fand für dieselbe Reaktion mit Natron 61.4 Cal., bemerkt aber, dass die Zersetzung in der kurzen Zeit der Beobachtung wahrscheinlich nicht vollständig sei.)

Horstmann.

**Untersuchungen über die gebromten Phenole** von E. Werner (*Compt. rend.* XCVIII, 1333). Verfasser hat folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. Monobromphenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO. Wärmewerth der Neutralisation mit verdünntem Natronhydrat, fest bei 11°: 4.42 Cal.; flüssig bei 13° (überschmolzen): 7.43 Cal.; gelöst: 8.09 Cal. Die Schmelzwärme wäre danach bei circa 12°: —3.0 Cal. (bei dem Schmelzpunkt 64° etwas grösser). Die Lösungswärme des festen Körpers: 3.67 Cal. Die Molekularwärme der flüssigen Verbindung zwischen 18 und 77°: 0.0564 Cal.

II. Bibromphenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O. Neutralisationswärme, fest bei 12.4°: 4.93 Cal.; flüssig bei 12.5° (überschmolzen): 8.46 Cal. Die Schmelzwärme bei circa 12° ist danach —3.52 Cal. (bei dem Schmelzpunkt 40° etwas grösser). Die Molekularwärme der flüssigen (überschmolzenen) Verbindung zwischen 18 und 73°: 0.0614 Cal.

III. Tribromphenol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O. Neutralisationswärme, fest bei 13°: 5.41 Cal.

Die Löslichkeit der drei Verbindungen wurde gefunden bei 15°: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO 14.22 g, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O 1.94 g, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O 0.07 g per Liter.

Horstmann.

**Ueber das Hydrat der schwefligen Säure** von H. W. Bakhuis Roozeboom (*Rec. trav. chim.* III, 39). **Ueber das Hydrat des Chlors** von demselben (*Ebendasselbst* 59). **Ueber das Hydrat des Broms** von demselben (*Ebendasselbst* 73). **Ueber das Hydrat des Chlorwasserstoffs** von demselben (*Ebendasselbst* 84). Verfasser hat durch eine umfassende Untersuchung unsere Kenntniss der Dissociation von festen Hydraten gasförmiger Stoffe ergänzt und manche auffallende Erscheinungen, die dabei beobachtet werden, aufgeklärt. Seine Versuche beziehen sich auf die Hydrate von Schwefeldioxyd, Chlor, Brom und Chlorwasserstoff. Er zeigt, dass die Spannung der gasförmigen Zersetzungsprodukte über den festen Hydraten bei constanter Temperatur bestimmte Werthe annimmt, welche mit der Temperatur wachsen, und er ermittelt die Grösse dieser Dissociationsspannungen in den zugänglichen Temperaturintervallen, wie schon früher von Isambert für das Chlorhydrat geschehen ist (*Compt. rend.* LXXXVI, 481). Die Resultate der Messungen sind am Schlusse der Mittheilung in Tabellen und Curven übersichtlich zusammengestellt.

Die Erscheinungen werden in dem betrachteten Falle dadurch complicirt, dass durch die Zersetzung flüssiges Wasser entsteht, welches die betreffenden Gase nach veränderlichen Verhältnissen lösen kann. Da diese Lösung in demselben Raume mit dem Hydrate unter demselben Drucke steht, so muss sie stets soweit mit dem betreffenden Gase gesättigt sein, als der Spannung des Gases über dem Hydrate entspricht, wenn Gleichgewicht bestehen soll. Wenn in geschlossenem Raume die Temperatur erhöht wird, so zersetzt sich von dem Hydrate so lange, bis die entsprechende höhere Dissociationsspannung hergestellt und bis zugleich die vorhandene Lösung entsprechend höher gesättigt ist. Unter Umständen kann daher bei steigender Temperatur vollständige Zersetzung des Hydrates eintreten, weil zufällig jene Gleichgewichtsbedingungen nicht vorher erfüllbar sind. Die Temperatur, bei welcher das feste Hydrat in der flüssigen Lösung völlig verschwindet, muss von der Menge des Hydrates, von der Menge des freien Gases und von der Menge der Lösung desselben abhängig sein. Dieser Umstand hat zu irrigen und widersprechenden Angaben über den vermeintlichen Schmelzpunkt der betrachteten Hydrate Anlass gegeben.

In einem Gefässe, welches möglichst vollständig mit dem betreffenden Hydrate allein angefüllt ist, muss völlige Zersetzung eintreten, wenn die Dissociationsspannung so gross geworden ist, dass dieselbe hinreicht, um das betreffende Gas zu verflüssigen. Verfasser findet die Zersetzungstemperatur unter diesen Umständen für das Hydrat des Schwefeldioxydes bei 12.1° (unter dem Drucke von 177.3 cm), des Chlors bei 28.7°, des Broms bei 6.2° (unter 93 cm Druck). Er hat sich durch specielle Versuche überzeugt, dass bei den genannten Tem-

peraturen in der That die Dissociationsspannung mit der Dampfspannung der condensirten Gase <sup>1)</sup> identisch ist. Bei jeder geringen Erhebung der Temperatur muss sich daher alles Hydrat zersetzen, weil jede entstehende Menge des Gases sofort condensirt wird, wodurch der Druck wieder unter die Dissociationsspannung sinkt.

Die angegebenen Temperaturen stellen aber keineswegs eine Grenze dar, oberhalb welcher die Hydrate überhaupt nicht existiren könnten. Verfasser hat vielmehr constatirt, dass das Hydrat des Schwefeldioxydes bis gegen 17<sup>o</sup> erhalten werden kann, wenn man dasselbe in Berührung mit überschüssigem flüssigem Schwefeldioxyd steigenden Drucken, bis gegen 250 Atm., aussetzt. Die Drucke, welche unter diesen Umständen zur Erhaltung des Hydrates nothwendig sind, schliessen sich an die Dissociationsspannungen unter 12.1<sup>o</sup> nicht continuirlich an.

Das Hydrat des Chlorwasserstoffs zersetzt sich für sich allein in verschlossenem Gefässe vollständig bei -17.7<sup>o</sup> unter einem Drucke von 108 cm. Unter diesen Umständen verflüssigt sich aber der Chlorwasserstoff noch nicht. Die vollständige Zersetzung wird in diesem Falle durch einen andern Umstand veranlasst. Die Zusammensetzung der unter dem Dissociationsdruck gesättigten Lösung ist gleich der Zusammensetzung des festen Hydrates. Verfasser hat sich von diesem Zusammentreffen durch Analyse von Chlorwasserstofflösungen, die bei niedrigen Temperaturen unter variablen Drucken gesättigt waren, deutlich überzeugt. Bei -17.7<sup>o</sup> verwandelt sich daher das feste Hydrat ohne jede Gasentwicklung in die flüssige Lösung von gleicher Zusammensetzung und umgekehrt, je nachdem Wärme zugeführt oder entzogen wird. Verfasser glaubt aber nicht, dass man es mit einem eigentlichen Schmelzvorgang zu thun habe, da keinerlei Anzeichen für die Existenz des Hydrates in der Flüssigkeit vorliegen. Bei Gegenwart von flüssigem Chlorwasserstoff unter stärkeren Drucken bleibt das Hydrat auch in höheren Temperaturen beständig. Verfasser konnte die Krystalle desselben noch gegen -12.5<sup>o</sup> unter Drucken bis zu 200 Atm. erhalten.

In offenem Gefässe zersetzen sich die untersuchten Hydrate, sobald die Dissociationsspannung gleich dem Drucke einer Atmosphäre geworden ist, auch in einer Atmosphäre des betreffenden Gases. Die Zersetzungstemperatur liegt unter diesen Umständen für das Hydrat des Schwefeldioxydes bei 7.1<sup>o</sup>, des Chlors bei 9.6<sup>o</sup>, des Broms bei

---

<sup>1)</sup> Die condensirten Gase sättigen sich unter den Umständen der Versuche mit Wasser, welches dem zersetzenden Hydrate entstammt. Die in Betracht kommenden Dampfspannungen sind daher nicht die für die reinen Gase beobachteten. Verfasser fand, dass die Spannung des Schwefeldioxydes mit Wasser gesättigt kleiner ist als die des reinen Schwefeldioxydes.

6.2° (bei derselben Temperatur wie in verschlossenem Gefässe, weil unter Atmosphärendruck bei jener Temperatur das Brom flüssig ist), des Chlorwasserstoffs bei  $-18.3^{\circ}$ . Das Maximum der Löslichkeit des Chlors in Wasser, welches nach einigen Angaben bei  $9.6^{\circ}$  bestehen soll, erklärt sich wahrscheinlich durch die Bildung des Hydrates unterhalb jener Temperatur.

Die Bildung der Hydrate ist im Allgemeinen möglich in jeder Lösung der betreffenden Gase, die unter grösserem Drucke gesättigt ist, als die Dissociationsspannung des Hydrates bei der in Betracht kommenden Temperatur. Alle solche Lösungen zeigen jedoch die Erscheinung der Uebersättigung. Das Hydrat entsteht mit Sicherheit erst, wenn die Lösung mit einem Krystallfragment des festen Hydrates in Berührung gebracht wird.

Die Zusammensetzung der betrachteten Hydrate, über welche die bisherigen Angaben schwanken, wird von dem Verfasser nach seinen eigenen Versuchen durch die folgenden Formeln dargestellt, welchen die gleichfalls ermittelten specifischen Gewichte beigeetzt sind:  $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (1.20),  $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (1.23),  $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (1.49),  $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (1.46). Die beobachteten specifischen Gewichte zeigen, dass in allen Fällen die Hydrate unter beträchtlicher Contraction aus den flüssigen Bestandtheilen sich bilden würden.

Horstmann.

**Ueber das Verhalten des Ausdehnungs-Modulus der Flüssigkeiten zu deren absoluter Siedetemperatur** von D. Mendelejew. (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 453). Wie Verfasser in seiner früheren Abhandlung (*diese Berichte* XVII, Ref. 129) ausgeführt, werden die verschiedenen Flüssigkeiten durch ihren Ausdehnungsmodulus charakterisirt. Letzterer nimmt mit der steigenden Flüchtigkeit der Flüssigkeiten beständig zu, so dass der grösste Ausdehnungsmodulus den verflüssigten Gasen zukommt. Die in der genannten Abhandlung für die Ausdehnung der Flüssigkeiten angeführte Formel:

$$V = \frac{1}{1-kt}$$
 lässt sich nun, nach Mendelejew, bei Temperaturen, die höher liegen als die gewöhnliche Siedetemperatur der entsprechenden Flüssigkeiten, nicht benutzen. Eine jede Flüssigkeit verwandelt sich nämlich bei ihrer absoluten Siedetemperatur in Gas (s. Mendelejew, *Ann. Chem.* (1861), 109, 11) und zeigt schon in der Nähe dieser Temperatur die Eigenthümlichkeiten verflüssigter Gase, während der Ausdehnungsmodulus bereits in der Nähe der gewöhnlichen Siedetemperatur der Flüssigkeiten zunimmt; bei höheren Temperaturen kann daher die Bestimmung der Ausdehnung nur unter einem Drucke ausgeführt werden, was aber eine Zusammendrückung zur Folge haben muss und die Ausdehnung der Flüssigkeit wird folglich in solchen Fällen nicht unter dem Einflusse der inneren Kräfte allein vor sich

gehen. Durch diese inneren, den Flüssigkeiten innewohnenden Kräfte allein werden aber sowohl die absolute Siedetemperatur, als auch die gewöhnliche Ausdehnung der Flüssigkeiten bedingt. Es muss daher zwischen diesen beiden Grössen ein innerer Zusammenhang bestehen. Diesen Zusammenhang haben bereits Thorpe und Rücker (*Journ. Chem. Soc.* 1884, 135) durch die Formel:

$$t_1 + 273 = \frac{(t + 273) V_t - 273}{a(V_t - 1)}$$

ausgedrückt, in welcher  $t_1$  die absolute Siedetemperatur und  $a$  eine für verschiedene Flüssigkeiten zwischen 1.995 und 2 schwankende Konstante bedeuten. Nach Mendelejew lässt sich nun der Zusammenhang zwischen der absoluten Siedetemperatur ( $t_1$ ) und dem Ausdehnungsmodulus ( $k$ ) viel einfacher veranschaulichen, wenn man für die Ausdehnung der Gase und der Flüssigkeit die Formeln:  $V_t = 1 + \alpha t$  und  $V_t = \frac{1}{1 - kt}$  annimmt, denn man erhält dann die Formel:  $2t_1 = \frac{1}{k} - \frac{1}{\alpha}$  und wenn  $a = 2$  und  $\frac{1}{\alpha} = 273$  die umgekehrte Formel:  $\frac{1}{k} = 2t_1 + 273$ . Es bestimmen sich also  $t_1$  und  $k_1$  gegenseitig.

Nähert sich der Bruch  $\frac{1}{\alpha} 273$  und bleibt er konstant, so ist der Bruch  $\frac{1}{k}$  eine für die verschiedenen Flüssigkeiten wechselnde Grösse. Für Quecksilber z. B. = 563, Aether = 649 und für die 47 von Thorpe untersuchten Flüssigkeiten wechselt derselbe zwischen den Grenzzahlen 1250 und 645. Die absolute Siedetemperatur wird daher (wenn  $2t_1 = \frac{1}{k} 273$ ) für das Quecksilber =  $2680^0$  sein und für die 47 Flüssigkeiten von Thorpe zwischen  $490^0$  und  $185^0$  liegen. Für das  $\text{SiCl}_4$  z. B. ist die absolute Siedetemperatur =  $231^0$  berechnet worden, während die Versuche von Mendelejew (*Ann. Chem.* (1861) 119, 11) die Zahl  $230^0$  ergeben haben. Weitere Erfolge in der Erforschung der Mechanik der Flüssigkeiten muss man von neuen empirischen und theoretischen Untersuchungen erwarten.

Jawein.

**Ueber die Dichte des normalen Schwefelsäurehydrats  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  von D. Mendelejew (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 455). Im Jahre 1853 zeigte Marignac, dass das normale Schwefelsäurehydrat bei  $+10.5^0$  schmilzt und dass die Dichte desselben nach Anbringung aller Korrekturen bei  $0^0 = 1.8527$  ist. Späterhin gab er die Zahl 1.8529 an. Eine Bestätigung fanden seine Angaben durch die Bestimmungen von F. Kohlrausch und Schertel [Ersterer fand (1876 und 1878) bei  $0^0 = 1.8530$  und Letzterer (1882) = 1.8528], welche ausserdem feststellten, dass dem normalen

Hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die kleinste Dichte zukommt, während alle sich demselben ihrer Zusammensetzung nach nähernden Hydrate, die entweder mehr  $\text{H}_2\text{O}$  oder mehr  $\text{SO}_3$  enthalten, ein grösseres spezifisches Gewicht besitzen. Gegen diese Schlussfolgerung sprachen nun die in der letzten Zeit veröffentlichten Beobachtungen von W. Kohlrausch (*Ann. Phys. Chem.* (1882), 17, 82), nach welchen das Minimum der Dichte nicht dem Hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern einer 99.45 pCt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Lösung zukommt. Letzteres schien jedoch wenig wahrscheinlich zu sein und die von den früheren Bestimmungen abweichenden Resultate Kohlrausch's liessen sich allem Anscheine nach durch Beobachtungsfehler erklären. Vor Kurzem ergaben aber die unter allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Untersuchungen von Lunge und Naef (*diese Berichte* XVI, 953) für das spezifische Gewicht des normalen Schwefelsäurehydrats bei  $\frac{15^0}{40} = 1.8384$ , d. h. wieder eine von Maignac's Angabe bei dieser Temperatur (= 1.8372) verschiedene Zahl. In Betreff des Minimums des spezifischen Gewichts jedoch fanden auch die beiden Beobachter, dass es dem normalen Hydrate zukommt, dessen Dichte sich sowohl beim Zusatz von  $\text{SO}_3$  als auch von  $\text{H}_2\text{O}$  vergrössert. Aber eben diese neue für die Dichte des Schwefelsäurehydrates aufgestellte Zahl glaubt Mendelejew in Zweifel ziehen zu müssen, erstens weil dieselbe von den zweimal bestätigten Angaben eines so genauen Beobachters, wie Maignac, abweicht und zweitens deshalb, weil in der Abhandlung von Lunge und Naef die Verantwortung für die Richtigkeit der Bestimmungen der spezifischen Gewichte Lunge allein auf sich genommen hat.

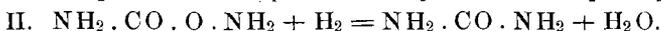
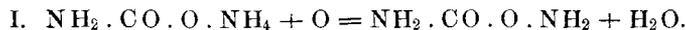
Zur Ausführung neuer Bestimmungen stellte daher, auf Veranlassung von Mendelejew, in dessen Laboratorium W. Pawlow das normale Schwefelsäurehydrat aus reiner Schwefelsäure und deren Anhydride neu dar. Das Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle wurde viermal nacheinander in einer sorgfältig getrockneten Kohlensäureatmosphäre wiederholt, wobei jedesmal ein grosser Theil weggegossen wurde, so dass von den ursprünglich in Arbeit genommenen 6 k nur 300 g des reinen Hydrates erhalten wurden. Dasselbe schmolz zwischen  $+10.1^0$  und  $10.6^0$  und gab beim unter allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Titiren: 81.71, 81.52 und 81.58 oder im Mittel 81.6 pCt.  $\text{SO}_3$ . Die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfordert 81.64 pCt.  $\text{SO}_3$ . Bei den mit diesem Hydrate ausgeführten Bestimmungen des spezifischen Gewichtes geschah die Füllung des Gefässes und das Feststellen der Temperatur zuerst von  $19.14^0$  in einer sich beständig erneuernden Atmosphäre von Kohlensäure, dann aber bei  $18.90^0$  in einem Wasserbade. Bemerket sei noch, dass das Gefäss nicht mit einer angeschliffenen, sondern mit einer polirten Glasplatte verschlossen wurde. Abgesehen von der Bequemlichkeit erwies sich nämlich dieser

Verschluss auch als sehr sicher, denn nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen im Wasserbade war das Gewicht unverändert geblieben. Auf diese Weise wurde nach Anbringung aller Korrekturen als Mittelwerth für das spezifische Gewicht des normalen Schwefelsäurehydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $19.02^\circ$  die Zahl 1.83295 erhalten. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung des Ausdehnungscoëfficienten von Marignac die Dichte bei  $15^\circ$   $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8371$ , also mit der von Marignac gegebenen Zahl (1.8372) bis auf 0.0001 übereinstimmend. Um dagegen zu der von Lunge und Naef erhaltenen Angabe zu gelangen, hätte das von Mendelejew zum Wägen benutzte Gefäss an Stelle der 129.92079 g Schwefelsäure 130.0125 g fassen müssen.

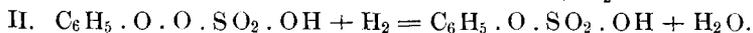
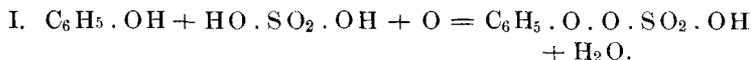
Das bei  $+10.5^\circ$  schmelzende Schwefelsäurehydrat hat folglich bei  $15^\circ$  im Verhältniss zu Wasser bei  $4^\circ$  im luftleeren Raume das spezifische Gewicht 1.8371, das sowohl durch einen Ueberschuss von Wasser, als auch von Schwefelsäureanhydrid sofort zunimmt, während das elektrische Leitungsvermögen hierbei abnimmt. Schon bei schwacher Erwärmung findet ein Entweichen des Anhydrids statt. Das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist also als eine bestimmte chemische Verbindung vollkommen charakterisirt.

Jawein.

**Elektrolysen und Elektrosynthesen** von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* **29**, 229—252). Es ist dem Verfasser früher (*diese Berichte* **XIII**, 2436) gelungen, aus carbaminsaurem Ammon durch Elektrolyse mit Wechselströmen Harnstoff darzustellen. Der Vorgang wird durch rasch aufeinander folgende Oxydation und Reduktion erklärt, in folgender Weise:



In der vorliegenden Abhandlung wird die auf demselben Wege erreichte Synthese von Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Schwefelsäure beschrieben, welche in dieser Weise vorgehend gedacht wird:



Es vereinigen sich also hier zwei Moleküle unter Austritt von Wasser, während bei der Entstehung des Harnstoffs aus carbaminsaurem Ammon nur ein Molekül die Elemente des Wassers abgibt. Ausser Phenolschwefelsäure entsteht bei der Elektrolyse des Phenols noch  $\gamma$ -Diphenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Ameisensäure, normale Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure und andere, jetzt nicht näher untersuchte Produkte. Dergleichen Oxydationsprodukte sind bis jetzt ausserhalb des Organismus nur unter

der Einwirkung schmelzender Alkalien und des Palladiumwasserstoffs erhalten worden. In allen vier Fällen erfolgt Oxydation in Gegenwart eines kräftigen Reduktionsmittels, des Wasserstoffs im Status nascendi. — Die Ausführung geschah in der Weise, dass eine gesättigte Lösung von doppelt kohlensaurer Magnesia mit dem gleichen Volum einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt und die Mischung mit reiner Carbolsäure gesättigt wurde. Etwa 400 ccm dieser Mischung wurden circa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysiert. Als Elektroden dienten stets grosse Platinbleche, zu je drei an einem Platinbarren befestigt und so in einander geschoben, dass die Platten des einen Pols mit denen des anderen abwechselten. Die Ströme wurden von einer Siemens'schen Wechselstrommaschine geliefert, welche in der Secunde 7—8 Umdrehungen machte. Da auf jede 8 Polwechsel kamen, wurde in jeder Secunde die Stromrichtung circa 60 mal gewechselt. Die Platinelektroden werden dabei stark angegriffen und bedecken sich allmählig mit einer dicken Kruste, welche Magnesia, Platinmohr und Platin in organischer Verbindung enthält. — In Betreff der Gasentwicklung und der Art, wie die Elektroden bei der Elektrolyse in sauren und alkalischen Lösungen angegriffen werden, kam der Verfasser zu ähnlichen Resultaten, wie de la Rive (*Pogg. Ann.* 141 und 145) und Planté (*Jahresber. d. Chem.* 1866).

Schotten.

**Sättigung von Salzlösungen** von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* [5] 17, 537—550). Die Abhandlung schliesst sich an frühere Arbeiten des Verfassers (*diese Berichte* XVI, 564, XVII Ref. 64, 97, 492 u. s. w.) an und behandelt im Wesentlichen Beziehungen der Molekularvolumina von Salzen in gesättigten Lösungen zur Löslichkeit. Bezüglich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Gabriel.

**Notiz über eine leichte und schnelle Methode der Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper** von James J. Dobbie und John B. Hutcheson (*Phil. Magaz.* [5] 17, 459—462). Der durch eine Zeichnung erläuterte Apparat besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel eng und graduirt ist, während der andere weit, mit einer Marke und oben mit einem abnehmbaren Hahnaufsatz versehen ist. Das Instrument wird bis zur Marke mit Wasser gefüllt, darauf die gewogene, feste Substanz in den weiten Schenkel geworfen, der Aufsatz angebracht und durch Einblasen von Luft das Wasserniveau wieder auf die Marke eingestellt: Das Volumen der Substanz ergibt sich alsdann aus der Niveauerhöhung im engen Schenkel.

Gabriel.

**Aufnahme von Hydratwasser durch Salze und Oxyde** von C. F. Cross (*Chem. News* 49, 220). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (*diese Berichte* XVI, 1674) verfolgte der Verfasser die

Wasseraufnahme durch Kupfersulfat, Kaliumchromat und Chromoxyd und stellt den Verlauf graphisch dar, behält übrigens die Discussion der erhaltenen Resultate späterer Mittheilung vor. Schertel.

**Wärmeentbindung bei Aufnahme von Krystallwasser** von Spencer und Pickering (*Chem. News* 49, 217). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass nach Person's Untersuchungen (*Ann. chim. phys.* (3), XXVII, 250) das Krystallwasser in einem festen wasserhaltigen Salze in dem Zustande des Eises enthalten sei, und dass daher die Differenz der Lösungswärmen eines wasserfreien und wasserhaltigen Salzes kein Maass gebe für die Kraft, mit welcher das entwässerte Salz das Krystallwasser binde. Schertel.

**Ueber die Löslichkeit der Salze** von Étard (*Compt. rend.* 98, 1276). Die vorliegende Abhandlung ist eine weitere Ausführung der vom Verfasser vor Kurzem über denselben Gegenstand publicirten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 247), dass die in 100 Th. einer gesättigten Lösung befindliche Menge irgend eines Salzes (auf wasserfreies Salz bezogen) stets in geradem Verhältniss zur Temperatur zunimmt, dass sie also, so lange das Salz homogen bleibt, nicht etwa in ein wasserärmeres oder wasserreicheres sich umwandelt, die Löslichkeitscurve stets eine gerade Linie ist und durch die Formel  $a + bt$  ausgedrückt werden kann, wenn  $a$  die Löslichkeit bei  $a^0$  und  $b$  die Zunahme der Löslichkeit für  $1^0$  C. bedeutet. Pinner.

**Ueber die Dampfdichtebestimmung durch Gasverdrängung unter vermindertem und wechselndem Druck** von J. Meunier (*Compt. rend.* 98, 1268). Verfasser beschreibt eine Abänderung des Gasdichtebestimmungsapparates von V. Meyer, welche gestattet, unter stark vermindertem Druck die Dampfdichte solcher Körper zu ermitteln, welche bei der Destillation unter Atmosphärendruck sich zersetzen. So wurde die Dampfdichte des Benzolhexachlorids zu 10.139 gefunden, berechnet 10.03. Pinner.

**Spektra von Azofarben** hat J. H. Stebbins (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 6 (1882), 117—120) beobachtet und durch Zeichnungen versinnlicht. Gabriel.

**Ueber Eutexie (Eutexia)** von Frederick Guthrie (*Phil. Magaz.* [5] 17, 462—482). Verfasser nennt eutectisch (im Substantiv: Eutexie von  $\epsilon\upsilon$  τήκειν [thauen, schmelzen]) dasjenige Gemisch zweier oder mehrerer Substanzen, welches den niedrigsten Schmelzpunkt zeigt. Folgende Mischungen besitzen Eutexie:

		Gemisch aus	schmilzt bei Grad
55.58	Wismuth	+ 44.42 Blei	122.7
46.10	»	+ 53.90 Zinn	133
59.19	»	+ 40.81 Cadmium	144
92.85	»	+ 7.15 Zink	248
53.14	Salpeter	+ 46.86 Bleinitrat	207
74.64	»	+ 25.36 Calciumnitrat	251
74.19	»	+ 25.81 Strontiumnitrat	258
70.47	»	+ 29.53 Baryumnitrat	278
96.24	»	+ 3.76 Kaliumchromat	295
97.64	»	+ 2.36 Kaliumsulfat	300
67.10	»	+ 32.90 Natriumnitrat	215
57.16	Natriumnitrat	+ 42.84 Bleinitrat	268

Vielleicht sind die zusammengesetzten Gesteinsarten und Mineralien als verschiedene Arten eutectischer Gemische anzusehen.

Gabriel.

**Versuche, Schwefel mit Schwefel zu verbinden** von Hugo Prinz (*Ann.* 223, 371—378). In der Hoffnung, die durch die Gleichung  $\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{SO}(\text{SH})_2$  ausgedrückte Reaktion verwirklichen zu können, liess Verfasser Thionylchlorid und Schwefelwasserstoff bei  $60^\circ$  auf einander wirken, erhielt aber neben Salzsäure lediglich Schwefel und schweflige Säure. Aus Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff wurde Schwefelsäure, Salzsäure, Schwefelchlorür und Schwefel erhalten. Schwefligsäureäthyläther wird bei  $200^\circ$  in schweflige Säure und Aethyläther zerlegt; Zusatz von Schwefel ändert an der Reaktion nichts. Thionylchlorid und Natriummercaptid liefern unter Bildung von Kohle und Schwefel Salzsäure, schweflige Säure, Chlornatrium und Schwefeläthyl. Dieselben Produkte entstehen aus Chlorsulfonsäure und Natriummercaptid. Endlich gelang es auch nicht, durch Erhitzen von Schwefeläthyloxyd,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$ , mit Schwefel zu der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SOS}$  zu gelangen. Die Versuche des Verfassers, Verbindungen herzustellen, in denen Schwefel an Schwefel gebunden ist, haben demnach sämmtlich zu negativen Resultaten geführt.

Pinner.

**Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs** von Hugo Prinz (*Ann.* 223, 355—371). Carius hat die Ansicht ausgesprochen (*Ann.* 106, 325), das Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sei geschwefeltes Thionylchlorid  $\text{SOCl}_2$ . Verfasser hat nun vergebens versucht, Schwefelchlorür in Thionylchlorid zu verwandeln. Schweflige Säure wirkt auf  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gar nicht ein, antimonige Säure und arsenige Säure, ebenso Antimon- säure und Arsensäure liefern damit Antimontrichlorid, bezw. Arsen- chlorid, schweflige Säure und Schwefel, Phosphorigsäure- und Phos- phorsäureanhydrid wirken nicht ein, Selenigsäureanhydrid giebt Selen-

chlorür und schweflige Säure. Umgekehrt erhält man zwar durch Erhitzen von Thionylchlorid mit Schwefel schweflige Säure und Schwefelchlorür, aber dass hierbei nicht etwa der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird, sondern dass vielmehr zunächst  $2\text{SOCl}_2$  in  $\text{SO}_2$  und  $\text{SCl}_4$  und letzteres durch den Schwefel in  $2\text{S}_2\text{Cl}_2$  übergehen, glaubt Verfasser dadurch erwiesen zu haben, dass Schwefel weder auf Phosphoroxychlorid, noch auf Acetylchlorid, noch auf Benzoylchlorid, noch auf Aethylalkohol, noch auf Essigsäureanhydrid Sauerstoff ersetzend einwirkt. Ferner liefert Antimontrisulfid mit Thionylchlorid neben Chlorantimon lediglich schweflige Säure und Schwefel, endlich Phosphorpentasulfid mit Thionylchlorid, entgegen den Angaben von Carius, lediglich schweflige Säure und Phosphorsulfochlorid, aber keine Spur von Schwefelchlorür. Auch Selen wirkt auf Thionylchlorid so ein, dass schweflige Säure, Selenchlorür und Schwefelchlorür entstehen. Verfasser schliesst daher aus seinen Versuchen, dass die Annahme, das Schwefelchlorür sei geschwefeltes Thionylchlorid, ohne jegliche experimentale Grundlage sei.

Pinner.

**Ueber die Polysulfide des Natriums** von Heinr. Böttger (*Ann.* 223, 335—342). Durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in alkoholischer Natriummonosulfidlösung bei höherer Temperatur wurden die Polysulfide des Natriums bereitet. Das aus Alkohol auskrystallisirende Monosulfid enthält  $5\text{H}_2\text{O}$ , von denen es bei  $100^\circ$  3 Mol. verliert, während es erst bei  $180^\circ$  (im Wasserstoffstom) wasserfrei wird. Das Disulfid  $\text{Na}_2\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  bildet schwefelgelbe Krystalle, schmilzt bei  $100^\circ$  zu einer rothbraunen Masse und verliert  $3\text{H}_2\text{O}$ . Das Trisulfid  $\text{Na}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet goldgelbe Krystalle, die bei  $100^\circ$  schmelzen und  $2\text{H}_2\text{O}$  verlieren. Das Tetrasulfid  $\text{Na}_2\text{S}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  bildet orangerothe, leicht verwitternde Krystalle, das Pentasulfid  $\text{Na}_2\text{S}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  dunkel orangegelbe Krystalle, die bei  $100^\circ$  schon einen Theil ihres Schwefels verlieren.

Pinner.

**Zur Constitution der Alkalipolysulfide** von Heinr. Böttger (*Ann.* 223, 342—345). Um zu erfahren, ob das Natriumpentasulfid etwa dem Natriumsulfat entspricht, nur dass die  $4\text{O}$  durch  $4\text{S}$  ausgetauscht sind, hat Verfasser dasselbe mit Bleihydrat gekocht, um möglicherweise die Reaktion  $3\text{Na}_2\text{S}_5 + 4\text{Pb}_3\text{O}_4\text{H}_2 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$  sich vollziehen zu lassen, hat aber lediglich neben  $\text{PbS}$  nur  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erhalten. Es setzt sich demnach zunächst das  $\text{Na}_2\text{S}_5$  mit dem Bleihydrat zu  $\text{PbS}$ , Natriumhydrat und freiem Schwefel um, und die beiden letzteren wirken alsdann in bekannter Weise auf einander.

Pinner.

**Krystallisirtes Chlorsilber-Ammoniak und Jodsilber-Ammoniak** von Terreil (*Compt. rend.* 98, 1279). Verfasser hat mit Ammoniakgas gesättigtes Chlorsilber und Jodsilber in geschlossenen Röhren

mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf  $100^{\circ}$  erhitzt und dadurch beide Verbindungen krystallisirt erhalten. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{AgJ} \cdot 2\text{NH}_3$ . Die Chlorverbindung löst sich sehr leicht, die Jodverbindung sehr wenig im wässerigen Ammoniak; erstere bildet weisse, blätterige Prismen, letztere feine weisse, schnell violett sich färbende Täfelchen; beide verlieren an der Luft schnell Ammoniak. Bromsilber-Ammoniak explodirte bei gleicher Behandlung, nachdem es vorher geschmolzen war, sehr heftig. Pinner.

**Ueber die Zersetzbarkeit des Jodkalium** von August Vogel (*Sitzungsber. d. mathem. physik. Cl. d. bair. Acad.* 1884, 5—10). Als Meerschwämme bei länger fortgesetzter Rothgluth eingeäschert wurden, fand sich in der auffallend kieselsäurereichen Asche keine Spur von Jodverbindungen. Bei einem Separatversuche, bei welchem Jodkalium mit frisch ausgeglühtem Quarzpulver gemischt im Platintiegel längere Zeit der Rothgluth ausgesetzt worden war, ergab sich ein Verlust von 48—50 pCt. Jod. — Die Alkalinität des Jodkalium nimmt beim Glühen im Platintiegel bedeutend zu. Wird chemisch reines Jodkalium in einer Probirröhre stark erhitzt, so wird ein über die Mündung gehaltenes feuchtes Amylonpapier blau gefärbt. — Verfasser setzt beim Nachweise von Jod der Kleisterlösung etwas salpetrigsaures Kalium zu, so dass auch verdünnte Säuren, selbst verdünnte Essigsäure die Jodamylumreaktion hervorrufen. Schertel.

**Ueber die Darstellung des Magnesiums** von Joh. Walter (*Dingl. Journ.* 252, 337—339). Ein Gemisch von Magnesium in Form von Oxyd, Carbonat und verkohlter weinsaurer Magnesia mit Kohlenstoff als Russ-, Holz- oder Zuckerkohle giebt weder bei heller Roth- noch höchster Weissgluth metallisches Magnesium. Gabriel.

**Ueber die sauren Phosphate des Baryts** von A. Joly (*Compt. rend.* 98, 1274). Die Zersetzung des primären Baryumphosphats durch Wasser in sekundäres Salz und freie Phosphorsäure hat Verfasser quantitativ studirt, indem er bei  $15^{\circ}$  in je 100 g Wasser wechselnde Mengen von  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  eintrug und in der Lösung den Gehalt an Baryt und an Phosphorsäure bestimmte. Es stellte sich heraus, dass schliesslich die Zersetzung so erfolgte, dass  $\frac{1}{3}$  des Salzes sich in  $\text{BaHPO}_4$  verwandelte und in der Lösung  $\frac{1}{3}$   $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und  $\frac{1}{3}$  freie Phosphorsäure sich befindet. Pinner.

**Einwirkung von Kaliumsulfid auf Quecksilbersulfid** von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 1271). Trägt man gefälltes Schwefelquecksilber in eine kalte concentrirte Lösung von Schwefelkalium ein, so löst es sich in grösserer Menge auf, und sobald die Flüssigkeit gesättigt ist, verwandelt sich der Ueberschuss in weisse, durchsichtige, glänzende Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Operirt man mit heisser Schwefelkaliumlösung, so verwandelt sich das Schwefelquecksilber in goldgelbe glänzende Blättchen von der Formel  $\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Entstehung dieser Doppelverbindung ist von starker Wärmeentwicklung begleitet. In concentrirter Schwefelkaliumlösung ist sie ohne Zersetzung löslich. Beim Verdünnen und beim Erwärmen der Lösung zersetzt sie sich und es scheiden sich zunächst schwarze glänzende Nadeln der Zusammensetzung  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  ab, die durch reines Wasser zu amorphem Schwefelquecksilber zersetzt werden.

Pinner.

**Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf Schwefelkalium** von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 1380). In seiner letzten Mittheilung (s. vorstehendes Ref.) hat Verfasser kennen gelehrt, dass das Doppelsulfür  $\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  beim Erwärmen mit nicht genügenden Mengen Schwefelkalium in die Verbindung  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  sich umwandle. Letztere setzt sich beim Erwärmen des Gefässes über freiem Feuer in schwarzen Nadeln ab, dagegen beim Erwärmen im Wasserbade in feuerrothen Nadeln. Ferner wandeln sich die schwarzen Nadeln in der Mutterlauge, wenn sie im geschlossenen Gefäss aufbewahrt werden, zum Theil in die rothe Modifikation um. In der Kälte halten sich die rothen Nadeln bei Gegenwart der Mutterlauge sehr gut, erhitzt man aber die Flüssigkeit zum Kochen, so werden sie schwarz. Wenn die Schwefelkaliumlösung nicht concentrirt ist, so dass sie nur wenig der Verbindung  $\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  gelöst enthält, so scheidet sie beim Erwärmen über freiem Feuer neben den schwarzen Nadeln von  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  hexagonale schwarze Blättchen von Schwefelquecksilber ab, beim Erwärmen im Wasserbade neben den rothen Nadeln von  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  Zinnoberkrystalle, so dass man beliebig sowohl das Doppelsulfür wie das Schwefelquecksilber in der rothen wie in der schwarzen Modifikation erhalten kann. Verfasser erklärt aus diesem Verhalten die Art der Fabrikation des künstlichen Zinnobers. Bei der verhältnissmässig niederen Temperatur (bis  $35^\circ$ ), bei welcher man das schwarze Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium digerirt, findet durch die fortwährenden Temperaturschwankungen die Bildung des rothen Doppelsulfürs und dessen Zersetzung zu rothem Schwefelquecksilber statt.

Pinner.

**Ueber Zinnbromide** von Bohuslaw Rayman und Karl Preis (*Ann.* 223, 323—334). Durch Erhitzen von Zinn in Bromwasserstoffgas und Destillation des Produkts im Stickstoffstrom wurde Zinndibromid  $\text{SnBr}_2$  als eine krystallinische, bei  $215.5^\circ$  schmelzende, schwach gelbliche Masse von der Dichte 5.17 bei  $17^\circ$  erhalten. Wasserhaltiges Zinndibromid wurde durch Abdampfen einer Lösung von Zinn in wässriger Bromwasserstoffsäure in farblosen Nadeln von der Formel  $\text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Mit Bromammonium liefert

dasselbe das Doppelsalz  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ , mit Chlorammonium das Doppelsalz  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , bei Anwendung von überschüssigem Zinnbromür im letzterem Falle Doppelsalze, in denen im Chlorammonium das Chlor zum Theil durch Brom ersetzt ist.

Reines Zinntetrabromid, durch Einwirkung von Brom auf Zinn bereitet, bildet glänzende, an der Luft schnell matt werdende Krystalle, schmilzt bei  $33^0$ , kocht bei  $203.3^0$  (corr.) besitzt bei  $35^0$  die Dichte 3.349 und vermag Jod und Schwefel sehr leicht zu lösen. Es absorbiert energisch Ammoniak und verwandelt sich in eine weisse Substanz, die beim Erhitzen Ammoniak verliert und ein Sublimat von der Zusammensetzung  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  liefert. An der Luft zerfliesst das Bromid, ebenso löst es sich leicht in Wasser und diese Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle der Zusammensetzung  $\text{SnBr}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Löst man das Tetrabromid in möglichst wenig Wasser und sättigt man die Lösung mit Bromwasserstoffgas, so erhält man sehr zerfliessliche, an der Luft stark rauchende Krystalle von Zinnbromidbromwasserstoffsäure,  $\text{SnBr}_6\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Die Salze dieser Säure erhält man besser durch Vereinigung des Tetrabromids mit Brommetallen. Das Zinnnatriumbromid  $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet grosse, äusserst leicht lösliche Prismen, das Calciumsalz  $\text{CaSnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  sehr zerfliessliche Nadeln, ebenso das Strontiumsalz  $\text{SrSnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; das Magnesiumsalz  $\text{MgSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet zerfliessliche Tafeln, das Mangansalz  $\text{MnSnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  grosse zerfliessliche Krystalle, das Eisensalz  $\text{FeSnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  körnige, zerfliessliche, grünlich bis gelblich gefärbte Krystalle, die beim Aufbewahren sich braun färben, das Nickelsalz  $\text{NiSnBr}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  apfelgrüne, zerfliessliche, körnige Krystalle, das Kobaltsalz  $\text{CoSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  gelblichrothe, zerfliessliche Tafeln. — Durch Versetzen der Baryumzinnbromidlösung mit metallischem Zinn wurde das Oxybromid  $\text{Sn}_3\text{OBr}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  in farblosen Prismen, und aus der Mutterlauge dieses Salzes das Oxybromid  $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Br}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$  in feinen Nadeln erhalten.

Pinner.

**Ueber das Spratzen von Gold und Silber im Phosphordampf** von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 98, 1378). Bei einer etwas unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur absorbiert das Silber schnell Phosphordampf und entlässt denselben wieder beim Erstarren, so dass es die Erscheinung des Spratzens zeigt genau so wie beim Schmelzen und Erstarren im Sauerstoff. Das Gold besitzt dieselbe Eigenschaft, Phosphordampf beim Schmelzen zu absorbiren und denselben beim Erkalten wieder zu entlassen. Die meisten anderen Metalle bilden mit dem Phosphor stabile Verbindungen. Das geschmolzene Arsensilber zersetzt sich theilweise aber plötzlich beim Erstarren, zeigt bei wiederholtem Schmelzen während des Erstarrens ebenfalls jedesmal die Erscheinung des Spratzens.

Pinner.

**Ueber die Verbindung von Chlorgold mit Chlorphosphor** von L. Lindet (*Compt. rend.* 98, 1382). Beim Erhitzen von Goldchlorür mit Phosphortrichlorid in geschlossenen Röhren auf 110—120° erhält man farblose schiefe Prismen der Verbindung  $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$ , welche in Phosphortrichlorid löslich sind, beim Erwärmen ohne zu schmelzen sich unter Entwicklung von Chlorphosphor zersetzen und durch Wasser sofort in phosphorige Säure und Gold zerlegt werden. Erhitzt man Goldchlorid mit Phosphorpentachlorid oder mit einem Gemisch von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PCl}_3$ , so erhält man citronengelbe mikroskopische Krystalle der Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ , welche unlöslich in Phosphorchlorür sind, bei 120° in ihre beiden Bestandtheile sich zersetzen und durch Wasser zerlegt werden. Ein Gemisch beider Verbindungen erhält man beim Behandeln von Goldchlorid mit Phosphortrichlorid und von metallischem Gold mit Phosphorpentachlorid. Pinner.

**Ueber eine künstliche Pseudomorphose des Kiesels** von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 98, 1281). Durch andauerndes Glühen des Fayalits an der Luft wird sämtliches in dem Mineral enthaltene Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, und wenn man alsdann die Masse mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, so löst sich das Eisenoxyd und es bleibt reine Kieselsäure, welche vollständig die Form des Fayalits beibehält, im Polarisationsmikroskop sich jedoch als amorph erweist. Pinner.

## Organische Chemie.

**Ueber die Destillation des amerikanischen Erdöls** von D. Mendelejew (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 458). Die bei der besonders sorgfältig geführten fraktionirten Destillation der zwischen 50 und 120° siedenden Antheile des Baku'schen Erdöls vom Verfasser beobachtete Erscheinung (*diese Berichte* XVI, 1225), dass beim Steigen der Temperatur in den Grenzen von 55—62°, 80—90° und 105—110° zuletzt das specifische Gewicht nicht zu, sondern abnimmt, liess sich auch bei den wiederholten, nach derselben Methode ausgeführten Destillationen der leicht flüchtigen Antheile des amerikanischen Erdöls beobachten. Nach 18 zusammengesetzten Destillationen, jedesmal in 3 oder 4 mit einander verbundenen Kolben, was also ungefähr 50 einfachen Destillationen gleichkommt, trat auch beim amerikanischen Erdöl, trotz der stetigen Zunahme der Tempe-