

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien zur chemischen Dynamik: III. Die Inversion des Rohrzuckers von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXIX, 385). Man weiss, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Rohrzucker in Gegenwart von Säuren invertirt wird, und welche auf optischem Wege leicht gemessen werden kann, proportional der Zeit und der vorhandenen Zuckermenge ist und ausserdem proportional einer Constanten, welche von der Natur der wirksamen Säure abhängt. Die Vermuthung des Verfassers, dass letztere Constante mit den »Affinitätsgrössen« der betreffenden Säuren zusammen hänge, hat sich nun durch Versuche vollständig bestätigt. Die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit erscheint als die genaueste und allgemeinste Methode zur Ermittlung dieser Affinitätsgrössen. Verfasser hat die Methode auf eine grosse Reihe namentlich organischer Säuren angewendet und kommt zu Resultaten, welche mit den früher erhaltenen sehr befriedigend übereinstimmen. (Vergl. diese Berichte XVII, Ref. 37.) An einigen neu untersuchten Säuren zeigen sich überdies sehr interessante Beziehungen der Affinitätsgrössen zur Constitution, welche Verfasser noch näher zu verfolgen gedenkt.

Horstmann.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von Woldemar de la Croix (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXIX, 478). Verfasser hat im Anschluss an die Arbeiten Ostwald's vergleichend untersucht, welchen Einfluss die Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Umsetzung des Acetamids mit Schwefelsäure und Salzsäure ausübt. Die Resultate sind nur von speciellem Interesse.

Horstmann.

Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen von J. L. Andreae (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXIX, 456). Verfasser zeigt durch eine Zusammenstellung älterer Löslich-

keitsbestimmungen, dass unsere Kenntnisse ziemlich ungenau sein müssen, sowohl über die Löslichkeit selbst als auch über die Aenderungen derselben mit der Temperatur. Er discutirt die wichtigsten der möglichen Fehlerquellen und sucht für einige Salze genauere Resultate zu erhalten. Besondere Versuche haben ihm gezeigt, dass es nicht genügt eine Lösung in Berührung mit überschüssigem Salze während mehrerer Stunden bei constanter Temperatur dann und wann zu schütteln, um die Löslichkeitsgrenze genau zu erreichen. Er bewegte daher seine Lösungen bei constanter Temperatur durch Maschinenkraft continuirlich während hinreichend langer Zeit und überzeugte sich, dass man dieselbe Löslichkeitsgrenze findet, ob man eine ungesättigte oder eine übersättigte Lösung mit dem Salze in Berührung bringt. Es schien aber dem Verfasser nicht ganz zweifellos, dass ein Ueberschuss des festen Salzes, wie er in beiden Fällen zugegen ist, auf die Löslichkeitsgrenze ohne Einfluss sei. Er bestimmte deshalb nach einer sehr sinnreichen Methode diejenige Temperatur, bei welcher eine gegebene Menge Salz mit einer gegebenen Menge Wasser eben eine gesättigte Lösung giebt und fand damit die Löslichkeitsgrenze bei Ausschluss von festem Salz. Er untersuchte zu diesem Zwecke die Volumänderung der Mischung von Salz und Wasser bei allmäliger Erwärmung, unter steter Bewegung der Mischung. So lange nämlich die Mischung noch festes Salz enthält, addirt sich die Volumänderung, welche die Anflösung begleitet, zu der Ausdehnung durch die Wärme. In dem Augenblick, in welchem alles Salz gelöst ist, muss sich daher der scheinbare Ausdehnungscoëfficient der Mischung plötzlich ändern, und durch diese Aenderung ist die gesuchte Temperatur bestimmt. Dieselbe kann durch graphische Darstellung der Volumänderung leicht genau ermittelt werden. Es ergab sich z. B., dass die Volumzunahme einer Mischung von 7.131 g Kaliumnitrat mit 12.758 g Wasser unterhalb 35.9° um etwa 1 cmm, oberhalb derselben Temperatur aber um 8.4 cmm zunimmt. Bei dieser Temperatur, bei welcher sich die erwartete Discontinuität der Ausdehnung zeigt, bilden daher die angegebenen Mengen Salz und Wasser eine gesättigte Lösung. Nach der auf gewöhnlichen Wegen ermittelten Löslichkeitscurve ergab sich aber, dass jenes Mengenverhältniss bei 35.82° einer gesättigten Lösung entsprechen müsste. Die vollkommene Uebereinstimmung beweist, dass die Löslichkeit des Nitrates von dem Ueberschuss des Salzes unabhängig ist.

Die Beobachtungen des Verfassers, welche jedenfalls eine hervorragende Genauigkeit beanspruchen dürfen, erstrecken sich auf Chlornatrium, Chlorkalium, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat. Die Resultate sind in Tabellen und durch Formeln dargestellt. Es möge daraus hervorgehoben sein, dass die Löslichkeitscurve zu-

weilen ihre concave Seite der Temperaturaxe zukehrt, d. h. die Zunahme der Löslichkeit wird mit steigender Temperatur kleiner, so z. B. namentlich bei dem Chlorkalium.

Horstmann.

Ueber die indirekt berechnete Bildungswärme organischer Verbindungen von W. Ramsay (*Chem. news* L, 15). Verfasser behauptet, dass die auf dem gebräuchlichen Wege aus der Verbrennungswärme berechnete Bildungswärme organischer Verbindungen irrtümlicherweise die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs enthalte. Er übersieht dabei, dass die sog. Bildungswärme nach der Definition (Berthelot, *Méc. chim* I, 79; Naumann, *Thermochemie* p. 390) nichts anderes sein soll, als die Energiedifferenz der betreffenden Verbindung gegen die Elemente in ihrem gewöhnlichen Zustande, also Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gasförmig, Kohlenstoff aber fest. Er scheint ferner nicht zu wissen, dass andere Autoren bereits mehrfach die Vergasungswärme des Kohlenstoffs zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen versucht haben, obgleich er eine Abhandlung von J. Thomsen citirt (diese Berichte XII, 1325), in welcher genau dieselbe Zahl angegeben ist (39.2 Cal.), zu welcher er selbst gelangt. — Es mag noch bemerkt sein, dass die Zahlen, welche Verfasser als Bildungswärme der Ameisensäure und der Essigsäure beispielsweise berechnet, nicht den Wärmewerth der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen, sondern aus Wasser und Kohlenstoff, oder aus Wasserstoff und Kohlendioxyd, resp. Kohlenoxyd darstellt.

Horstmann.

Ueber die Absorption des Chlors durch Kohle und über seine Verbindung mit Wasserstoff von Berthelot und Guntz (*Compt. rend.* XCIX, 7). Die Verfasser sind darauf aufmerksam gemacht worden, dass man bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor, welches von poröser Kohle absorbt ist, Wärmebindung beobachtet. Sie haben deshalb den Wärmewerth der Absorption des Chlors durch Kohle bestimmt und für Cl_2 gleich 13.57 Cal. gefunden. Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem condensirten Chlor kann danach an sich keine endothermische Reaktion sein. Es zeigt sich aber, dass dem entstehenden Chlorwasserstoff ein grosser Ueberschuss von freiem Chlor beigemischt ist, welches sich während der Reaktion verflüchtigt, und durch die Verdampfungswärme wird die beobachtete Wärmebindung hervorgebracht.

Horstmann.

Ueber ein Ausströmungs-Ozonometer und über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 3, 137—157). Die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon durch elektrische Ausströmung sowie der Zerfall des Ozons in Sauerstoff finden in einem geschlossenen Glasrohr statt und werden nach dem

Gang eines empfindlichen Manometers beurtheilt, welches in demselben Rohr eingeschlossen die durch Ozonbildung oder -zerfall hervorgerufene Druckverminderung oder -erhöhung anzeigt. Die Einzelheiten des Apparates sind aus einer dem Original beigefügten Zeichnung ersichtlich. Den mit dem Instrumente vorgenommenen vorläufigen Bestimmungen zufolge scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit des mit Sauerstoff vermischten Ozons unter gleichen Bedingungen dem Ozongehalt direct proportional zu sein.

Gabriel.

Gesetzmässigkeiten beim Gefrieren der Lösungen von F. M. Raoult (*Ann. chim. phys.* [6] 2, 66—93). **Untersuchungen über die Vertheilung der Säuren und Basen durch Gefrierenlassen der Lösungen**; ders. ebend. 93—99. **Ueber den Erstarrungspunkt der sauren Lösungen**; ders. ebend. 99—115. **Ueber den Erstarrungspunkt der alkalischen Lösungen**; ders. ebend. 115—124. Ausführliche Mittheilungen über Gegenstände, welche bereits in den Referaten (*diese Berichte* XV, 1749, 2356; XVI, 951, 1669, 3064; XVII, Ref., 196, 248) kurz besprochen sind.

Gabriel.

Ueber den Gefrierpunkt von Salzlösungen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 99, 324). Aus seinen ausgedehnten und früher veröffentlichten Versuchen über die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch Auflösen von Basen oder Säuren oder Salzen in demselben leitet Verfasser folgendes Gesetz ab: Die molekulare, d. h. die durch Auflösen von 1 Molekül des Salzes u. s. w. in 100 g Wasser bewirkte Gefrierpunktserniedrigung ist gleich der Summe der partial-molekularen Erniedrigungen ihrer elektropositiven und elektronegativen Bestandtheile, und zwar beträgt diese partial-molekulare Erniedrigung für einatomige elektronegative Radikale (Cl, Br, OH, NO₃ u. s. w.) 20°, für zweiatomige (SO₄, CrO₄ u. s. w.) 11°, für einatomige elektropositive Radikale (K, Na, H, NH₄ u. s. w.) 15°, für mehratomige (Ba, Mg, Al₂ u. s. w.) 8°, so dass für Al₂Cl₆ z. B. die Erniedrigung $8 + 6 \times 20 = 128^\circ$ beträgt (gefunden wurden 129°).

Pinner.

Ueber die Wasser entziehende Wirkung der Salze von O. Tommasi (*Compt. rend.* 99, 37). Verfasser hat die Wirkung verschiedener Salze auf ihre Fähigkeit, die Temperatur, bei welcher Kupferoxydhydrat in Kupferoxyd übergeht, zu beeinflussen, untersucht und folgende Resultate erhalten:

- CuH₂O₂ und Na₂CO₃ (5 pCt.) geht in CuO über bei 50°.
- CuH₂O₂ und KCl (10 pCt.) geht in CuO über bei 71°.
- CuH₂O₂ und NaHO (10 pCt.) geht in CuO über bei 74°.
- CuH₂O₂ und H₂O geht in CuO über bei 77°.
- CuH₂O₂ und NaC₂H₃O₂ (10 pCt.) geht in CuO über bei 78°.
- CuH₂O₂ und Na₂SO₄ (10 pCt.) geht in CuO über bei 79°.

CuH_2O_2 und NaHO (1 pCt.) geht in CuO über bei 83° .
 CuH_2O_2 und NaHO (0.5 pCt.) geht in CuO über bei 84° .
 CuH_2O_2 und KBr (10 pCt.) geht in CuO über bei 85° .
 CuH_2O_2 und KClO_3 (gesättigte Lösung) geht in CuO über bei 85° .
 CuH_2O_2 und KJ (10 pCt.) geht in CuO über bei 86° .
 CuH_2O_2 und CaCl_2 (10 pCt.) }
 CuH_2O_2 und MnSO_4 (10 pCt.) } geht selbst beim Kochen nicht
 CuH_2O_2 und Zucker (10 pCt.) } in CuO über.

Die meisten Salze hemmen demnach den Uebergang des Kupferhydrats in Kupferoxyd. Pinner.

Kritische Temperatur und kritischer Druck des Stickstoffs. Siedetemperaturen des Stickstoffs und des Aethylens unter schwachem Druck von K. Olzewski (*Compt. rend.* 99, 133). Der Siedepunkt des Aethylens liegt unter dem Druck von 750 mm bei -103° , von 441 mm bei -108° , 346 mm bei -111° , 246 mm bei -115.5° , 146 mm bei -122° , 72 mm bei -129.7° , 31 mm bei -139° , 12 mm bei -148° , 9.8 mm bei -150.4° . Der Siedepunkt des Stickstoffs liegt unter dem Druck von 33 Atmosphären (kritischer Druck) bei -146° (kritische Temperatur), unter dem Druck von 31 Atmosphären bei -148.2° , 17 Atmosphären bei -160.5° , 1 Atmosphäre bei -194.4° , im Vacuum bei -213° . — An diese That-sachen schliesst sich eine Polemik gegen Hrn. Wroblewski an, auf welche hier nicht eingegangen werden kann. Pinner.

Ueber die Gerinnung der Colloïds-substanzen von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 1578). Aus seinen zahlreichen Versuchen über die Coagulation der verschiedenen Colloïds-substanzen versucht Verfasser eine Theorie über die Gerinnung derselben abzuleiten. Zunächst werden die Colloïds-substanzen in solche geschieden, bei denen die Coagulation durch Verdünnung verlangsamt, und in solche, bei denen dieselbe durch Verdünnung gefördert wird. Bei der ersten Klasse wird die Gerinnung als Dehydratation aufgefasst. So sei die lösliche Kieselsäure Si(OH)_4 , das lösliche Eisenoxydhydrat $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ (beide gehören zur ersten Klasse), es findet nun eine Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle unter Wasserabspaltung statt, z. B. $\text{Si(OH)}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Si(OH)}_3$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_5$ u. s. f. Diese unter Wasser-austritt erfolgende Condensation vergleicht Verfasser mit der Aetherificirung, welche ebenfalls durch die Gegenwart von Wasser verlangsamt, durch Wärme beschleunigt wird. Salze begünstigen die Coagulation, weil sie Wasser entziehend wirken. Die allmähliche Contraction des Coagulum erklärt Verfasser aus der fortschreitenden Einwirkung der stets complexer werdenden Verbindungen auf einander unter Austritt von Wasser, so dass immer dichtere Substanzen entstehen müssen.

— Bei denjenigen Colloïdsstoffen, deren Gerinnung durch Verdünnen gefördert wird, tritt ebenfalls nach und nach ein Bestandtheil der Verbindung aus. Dieser Bestandtheil ist aber nicht Wasser, wie bei den vorhergehenden Colloïdsstoffen. Zu der zweiten Klasse gehören nämlich die Schweizer'sche Flüssigkeit, Zuckerkalk, Eisenkaliumglycerin u. s. w., bei denen Ammoniak, Zucker, Glycerin u. s. w. austritt.

Pinner.

Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fraktionirten Destillation von Hans Kreis (*Ann.* 224, 259). Verfasser hat sowohl Gemische niedrig siedender Substanzen (Benzol mit Toluol) als auch hoch siedender (Benzöcsäure mit Naphtalin) der fraktionirten Destillation mit den verschiedenen bisher vorgeschlagenen Apparaten unterworfen und folgendes Resultat erlangt. Für niedrig siedende Substanz ist der beste Fraktionirungsapparat die Hempel'sche Siederöhre (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, Heft 4), nächst dem kommt der Linnemann'sche Drahtnetzaufsatz. Bei Anwendung des Wurtz'schen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit 6 Destillationen ebenso viel, wie bei Destillation aus dem Kolben ohne Aufsatz mit 12 Destillationen. Die Wirkung des Glaskugelaufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei, vier Kugeln anwendet. Für hoch siedende Körper ist ebenfalls die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

Pinner.

Apparat zum Ersatz des Ausschüttelns mit Aether, Ligroïn u. s. w. von H. Schwarz (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 368). Der Apparat, welcher eine continuirliche Extraktion von Flüssigkeiten mit Aether ohne eine besondere Ueberwachung der Extraktion erlaubt, ist so construirt, dass der bei der Destillation im Rückflusskühler condensirte Aether, bevor er in den Destillationskolben zurückgelangt, auf den Boden der zu extrahirenden Flüssigkeit geführt wird, so dass er in derselben Tropfen für Tropfen aufsteigen muss, und so vielfache Berührung des Aethers mit Flüssigkeit ohne die Arbeit des Ausschüttelns erreicht wird. Der mit dem zu extrahirenden Stoff beladene Aether fließt dann durch eine oben seitlich angebrachte Röhre in den Destillationskolben zurück. Nach den mitgetheilten Versuchen gelingen die Extraktionen mit diesem Apparat in vielen Fällen vollständig. Der Apparat, dessen Details und Zeichnung im Original nachgesehen werden müssen, wird von Greiner & Friedrichs in Stützenbach in Thüringen angefertigt.

Will.

Platinfilter von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 372). Verfasser empfiehlt als Trichter gebogene, mit radialen Längsschnitten versehene Platinbleche zum Filtriren bei Bestimmungen, wie die Er-

mittlung der Holzfaser in Futterstoffen, Farbholzextrakten, die Ermittlung des Schafwollgehaltes in gemischten Gespinnsten u. s. w.
 will.

Aetherschälchen von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 374). Schälchen, deren Boden diagonal nach innen gefaltet ist, werden als Aetherabdampfschälchen empfohlen. Beim Abdunsten des Aethers sammeln sich stets Wassertropfen am Boden des Schälchens. Durch Neigen kann die Oelschicht dann auf die eine Seite der Falte im Boden gebracht werden, so dass der Wasserrest in dem andern Theil blossgelegt, schnell und ohne Stossen abgedampft werden kann.
 will.

Einige Verbindungen der schwefligen Säure von A. Geuther (*Ann.* 224, 218—224). Das Schwefligsäurehydrat schmilzt, wenn es eisfrei ist, erst bei 14° und hat die Zusammensetzung $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ oder $6\text{H}_2\text{O}$. Das saure Kaliumsulfid, KHSO_3 , reagirt sauer und zersetzt sich bei 190° unter Entbindung von Wasser und schwefliger Säure in Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat nach der Gleichung $6\text{KHSO}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich selbstverständlich das zuerst entstandene Thiosulfat in Sulfat und Polysulfid, so dass die anfänglich saure Reaktion des sauren Sulfits bei 190° neutral, in höherer Temperatur alkalisch wird. — Das Kaliumpyrosulfid, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, welches sich aus einer mit schwefliger Säure völlig übersättigten Lösung von Kaliumsulfid in harten Krystallen abscheidet, reagirt sauer und wird durch den Sauerstoff der Luft nicht wie das saure Sulfit oxydirt. Beim langen Liegen und beim Erhitzen erleidet es dieselbe Zersetzung wie das saure Sulfit in Sulfat und Thiosulfat. — Das neutrale Kaliumsulfid, $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches alkalisch reagirt, zersetzt sich erst nahe der Glühhitze in Sulfat und Polysulfid. — Das von Michaelis und Wagner (*diese Berichte* VII, 1074) beschriebene Chlorid der äthylschwefligen Säure zerfällt schon beim Fraktioniren in schweflige Säure und Chloräthyl. Versuche, dieses Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, aus Thionylchlorid und Schwefligsäureäther zu bereiten, gaben negative Resultate. Pinner.

Ueber die Verbindungen der tellurigen Säure mit den Säuren von D. Klein (*Compt. rend.* 99, 326). Beim Oxydiren des Tellurs mit einem grossen Ueberschuss mässig starker Salpetersäure ($d = 1.15 - 1.35$) und Abdampfen der Masse in gelinder Wärme, bis Krystalle sich zu bilden beginnen, erhält man durch Abkühlen in reichlicher Menge das basische Nitrat $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe fängt erst bei der Schmelztemperatur des Bleies an sich zu zersetzen. Löst man Tellurigsäureanhydrid in heisser mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure, so erhält man beim Eindampfen das Sulfat $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$, welches in orthorhombischen

Täfelchen anschießt. Beide Salze sind durch lauwarmes Wasser zersetzbar. Verfasser hat auch andere Salze der tellurigen Säure dargestellt und erinnert daran, dass bis jetzt nur ein Tartrat derselben bekannt gewesen ist.

Pinner.

Ueber die bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf Brom entstehenden Produkte von Oscar Fröhlich (*Ann.* 224, 270). In seiner Untersuchung über denselben Gegenstand (*Ann.* 116, 177) kommt Landolt zu dem Schluss, dass je nach der Temperatur und je nach der Menge des in Brom geleiteten Stickoxydes drei Verbindungen entständen: NOBr , NOBr_2 und NOBr_3 . Diese letztere Verbindung hat Verfasser nach der Vorschrift von Landolt dargestellt und auf Natriumalkoholat einwirken lassen, um so vielleicht zum dreibasischen Salpetersäureäther zu gelangen, hat jedoch dabei lediglich Salpetrigsäureäther und Essigsäure erhalten. Er hat deshalb alle drei Bromverbindungen des Stickoxyds dargestellt und gefunden, dass sie alle drei schon bei der Destillation sich zersetzen, und zwar NOBr zum Theil in NO und Br , die beiden anderen dagegen vollständig in NOBr und Brom, und er gelangt deshalb zu dem Schluss, dass nur die erste Verbindung (NOBr) thatsächlich existire, die beiden anderen dagegen nichts weiter als Gemenge von NOBr mit Brom seien.

Pinner.

Ueber den Ursprung und die Vertheilung des Phosphors in der Steinkohle und der Cannelkohle von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 99, 154). Verfasser hat eine grössere Anzahl von Stein- und Pechkohlenarten auf ihren Gehalt an Phosphor untersucht und gelangt, da in der Pechkohle der Phosphorgehalt sehr stark variirt, zu der Annahme, dass in letzterer die in derselben meist vorkommenden, unter dem Mikroskop leicht wahrzunehmenden Sporen die hauptsächlichsten Träger des Phosphorgehalts sind. Gefunden wurde

in der	Steinkohle	von	Commentry	0.00163 pCt.
»	»	»	Ferrière	. 0.00385 »
»	»	Cannelkohle	» Commentry	0.04260 »
»	»	»	» Lancashire	0.02852 »
»	»	»	» Wigan	. . 0.02246 »
»	»	»	» Newcastle	. Spuren
»	»	»	» Glasgow	. 0.00572 »
»	»	»	» Virginien	. 0.02771 »
»	»	Bogheadkohle	» Autun	. . Spuren
»	»	»	» Frioul	. . 0.06275 »

Pinner.

Ueber Phosphorsäureanhydrid von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 99, 33). Nach den Beobachtungen der Verfasser giebt es drei Modificationen des Phosphorsäureanhydrids,

eine krystallisirte, eine amorphe pulverförmige und eine glasige. Die beiden letzteren sind polymer der ersteren. Verbrennt man Phosphor in einem Glasrohr mittelst trockener Luft, so erhält man an den kalten Stellen des Glases krystallisirtes Anhydrid, an den heisseren das pulverige und an den zum Glühen erhitzten Stellen das glasige Anhydrid. Das gewöhnliche Phosphorsäureanhydrid ist ein Gemenge der krystallisirten und der pulverigen Modification. Das krystallisirte Anhydrid erhält man rein durch Destillation der Verbrennungsprodukte des Phosphors. Die Krystalle sind durchsichtig, farblos, stark lichtbrechend, klinorhombisch, entweder isolirt, oder zu Schneeflocken gruppirt oder zu Krusten zusammengeballt. Ihre Dampfspannung erreicht bei ca. 250^o 760 mm, aber bei wenig höherer Temperatur polymerisiren sie sich und ihre Tension sinkt auf wenige Millimeter herab. Daher verflüchtigen sie sich schnell, wenn sie in einem Gasstrom auf 250^o erhitzt werden, dagegen sehr langsam bei wenig höherer Temperatur. In Wasser lösen sie sich augenblicklich klar auf unter einer Wärmeentwicklung von 44.58 Cal.

Das pulverige Anhydrid erhält man am besten durch Erhitzen des krystallisirten im Schwefeldampfbad. Es giebt mit Wasser durchsichtige, gallertige Klümpchen, die erst nach längerer Zeit sich lösen. Die Wärmetönung ist 41.32 Cal. Folglich erfolgt der Uebergang der krystallisirten in die amorphe Modification unter einer Entwicklung von 3.26 Cal.

Das glasige Anhydrid erhält man durch Erhitzen der beiden vorhergehenden Modificationen zur beginnenden Rothgluth. Es bildet ein durchsichtiges Glas, welches beim Erkalten nach allen Richtungen hin mit Geräusch und Lichterscheinung berstet, und da es sehr fest am Glase haftet, dieses springen lässt. In Rothgluth sublimirt es und liefert die krystallisirte Modification. In Wasser löst es sich nur sehr langsam auf.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Steinkohle in Bezug auf die Pflanzen, welche sie gebildet haben von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 99, 253). Verfasser hat aus dem Lager vom Commentry eine Anzahl von Steinkohlenproben, bei welchen die Pflanzengattungen, welche sie erzeugt haben, mit Sicherheit festgestellt werden konnten, auf ihre Zusammensetzung und auf ihre Zersetzung durch Hitze untersucht, um zu constatiren, dass nicht nur die äusseren Umstände auf die Beschaffenheit der Steinkohle Einfluss ausüben, sondern auch die Natur der Pflanzen. Denn bei einem und demselben Steinkohlenlager müssen wohl alle äusseren die Beschaffenheit der Kohlen bedingenden Ursachen, wie Alter u. s. w., als gleich betrachtet werden. Es stellte sich nun heraus, dass die Zusammensetzung der Kohlen an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff,

Sauerstoff nahezu die gleiche ist, dagegen ist die Menge flüchtiger Produkte, der Coake und das Aussehen der letzteren beim Erhitzen der Kohlen ziemlich verschieden.

Pinner.

Notiz zur Löslichkeit des kohlen-sauren Lithiums in Wasser von J. Bewad (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 591). Die mit einem von Kahlbaum erhaltenen und nach der Methode von Stass gereinigten Präparate angestellten Bestimmungen ergaben, dass in 100 Theilen Wasser sich folgende Mengen von kohlen-saurem Lithium (Li_2CO_3) lösen:

bei 0° 1.539 Theile	bei 50° 1.181 Theile
» 10° 1.406 »	» 75° 0.866 »
» 20° 1.329 »	» 100° 0.728 »

und bei 102°, je nachdem ob $\frac{1}{4}$ oder 1 Stunde lang gekocht wird, — 0.796 und 0.955 Theile. Von dem sauren kohlen-sauren Lithium (LiHCO_3) lösen sich bei 13° 5.501 Theile. Mit der Zunahme der Temperatur wird also die Löslichkeit des Lithiumcarbonats geringer, was schon von Beketow auf dem Naturforscher-Kongresse in Odessa hervorgehoben wurde.

Jawein.

Ueber die Calciumoxysulfide von A. Geuther (*Ann.* 224, 178—201). Um Anhaltspunkte zur Bestimmung der Valenz des Calciums zu finden, hat Verfasser die orangefarbenen krystallisirten Calciumoxysulfide, welche den Namen Herschell's Krystalle führen, wiederholt darstellen und analysiren lassen. Diesen Krystallen hat Schöne die Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben und ebenso den sog. Buchner's Krystallen die Formel $4\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Geuther hat Herschell's Krystalle nach verbesserter Methode dargestellt, indem er 50 Theile Schwefelblumen mit 100 Theilen Kalkhydrat und 2000 Theilen Wasser in gut bedecktem Gefäss 6 Stunden lang kochte, dann rasch auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eindampfte, heiss in eine gut verschliessbare und mit der Flüssigkeit völlig zu füllende Flasche filtrirt und gut verkorkt 8—14 Tage an einem kühlen Ort stehen liess. Die abgeschiedenen Krystalle wurden nicht mit Wasser, welches sie zersetzt, gewaschen, sondern lediglich durch Abpressen von der Mutterlauge befreit. Aus seinen Analysen berechnet Verfasser für die Krystalle die Zusammensetzung $2\text{CaO} \cdot \text{CaS}_3 + 10$ oder $11\text{H}_2\text{O}$, so dass in ihnen nicht Calciumtetrasulfid, sondern Calciumtrisulfid als Bestandtheil vorhanden ist. In gleicher Weise berechnet Verfasser für Buchner's Krystalle aus den vorhandenen Analysen die Formel $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_3 + 14$ oder $15\text{H}_2\text{O}$. Ferner hält Verfasser dafür, dass die rubinrothen Krystalle, welche beim Zerfliessenlassen von wasserhaltigem Strontiumtetrasulfid an der Luft sich bilden und nach Schöne Strontiumoxysulfid sein sollen, ein Gemenge

von thioschwefelsaurem Strontium und Strontiumdisulfid ($\text{SrS}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) + $5(\text{SrS}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$ sind.

Pinner.

Ueber die Constitution der Polysulfide und der Polyoxyde von A. Geuther (*Ann.* 224, 201—218). In dieser rein theoretischen Abhandlung kommt Verfasser zu dem Schluss, dass die Maxivalenz des Kaliums und Natriums = 5, die des Baryums und Strontiums = 10 und die des Wasserstoffs = 3 oder 5 ist, je nachdem das schwefelreichste Wasserstoffsupersulfid H_2S_3 oder H_2S_5 ist.

Pinner.

Ueber Calciumoxychlorid, Calciumsilicate und Calciumchlorosilicate. Künstliche Darstellung des Wollastonits von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 99, 256). Erhitzt man Chlorcalcium in einem feuchten Chlorstrom zur Rothgluth, so entstehen zunächst Oxychloride des Calciums, die in reinem Zustande nicht zu erhalten sind, weil sie durch Wasser und Alkohol zersetzt werden. Erhitzt man ein Gemisch von Chlorcalcium und Kieselsäure im feuchten Luftstrom, so erhält man je nach der Menge der Kieselsäure und des Chlorcalciums entweder die Silicate CaSiO_3 und Ca_2SiO_4 oder die Chlorosilicate $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$. Alle diese Silicate werden durch Mineralsäuren leicht zersetzt, das Dicalciumsilicat schon durch 5procentige Essigsäure. Erhitzt man ein Gemisch von 15 Theilen Chlorcalcium, 3 Theilen Kochsalz und 1 Theil Kieselsäure zur Kirschrothgluth, so entsteht Wollastonit.

Pinner.

Ueber einige Verbindungen von Haloidsalzen mit Sauerstoffsalzen von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 99, 276). Beim Eintragen von Borsäure und Kalk in geschmolzenes Chlorcalcium erhält man eine allmählich sich krystallinisch ausscheidende, durch Wasser und feuchte Luft schnell, durch Alkohol langsam zersetzende Verbindung $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, beim Eintragen von Eisenoxyd und Kalk in geschmolzenes Chlorcalcium eine durch Wasser nicht angreifbare Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$. Dagegen konnte mit anderen Säuren keine den erwähnten entsprechenden Doppelsalze gewonnen werden.

Pinner.

Herstellung eines krystallisirten Baryummanganits von G. Rousseau und A. Saglier (*Compt. rend.* 99, 139). Durch sehr heftiges Glühen von Baryummanganat mit Chlorbaryum (auf 1500 bis 1600°) ist es den Verfassern gelungen, eine krystallisirte Verbindung der Zusammensetzung BaMnO_3 zu gewinnen. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Erkalten mit kochendem Wasser ausgezogen, der aus schwarzen Nadeln des Manganits und grünen Flocken von unzersetztem Baryummanganat bestehende Rückstand durch Levigation vom Manganat befreit und schliesslich durch Waschen mit schwach angesäuertem Wasser von Spuren von Baryumcarbonat getrennt. Das

Baryummanganit bildet blauschwarze, stark glänzende Nadeln, ist leicht und unter Chlorentwicklung in Salzsäure löslich, schwer durch Salpetersäure angreifbar und von der Dichte 5.85.

Pinner.

Ueber Verbindungen von Chromsesquichlorid mit anderen Metallchloriden von L. Godefroy (*Compt. rend.* 99, 141). Doppelsalze des Chromchlorids entstehen, sobald ein Gemisch von Chromchlorid und einem anderen Chlorid mit concentrirter Salzsäure, die mehr als 32 pCt. HCl enthält, behandelt wird. Das Kaliumdoppelsalz $4\text{KCl} \cdot \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man am leichtesten rein, wenn man in 7 Theilen Alkohol 3 Theile fein gepulvertes Kaliumbichromat vertheilt und Chlor hineinleitet. Das Doppelsalz scheidet sich als rothviolettes Krystallpulver ab. Durch Lösen in concentrirter Salzsäure bei 120° bis 130° kann es in grösseren Krystallen erhalten werden. Durch Wasser und verdünnter Salzsäure wird es sofort zersetzt, erst wenn die Säure 32 pCt. HCl enthält, hört die Zersetzbarkeit des Salzes auf.

Pinner.

Darstellung von neutralem Aluminiumphosphat von A. de Schulten (*Compt. rend.* 98, 1583). Durch Zusatz von Phosphorsäure zu Natriumaluminat in concentrirter Lösung bis zur stark sauren Reaktion und Erhitzen des Gemenges im geschlossenen Rohr auf 250° erhält man das Aluminiumphosphat $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$ in kleinen hexagonalen Prismen vom specifischen Gewicht 2.59, die auch in Weissgluth unerschmelzbar sind und in Salzsäure und Salpetersäure gar nicht, in heisser concentrirter Schwefelsäure schwer löslich sind. Durch Erhitzen von Aluminiumhydrat und Phosphorsäure oder von Aluminiumchlorid und Phosphorsäure auf 200° erhält man das Phosphat als Krystallpulver.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des weissen Gusseisens durch Hitze von L. Forquignon (*Compt. rend.* 99, 237). Verfasser hat durch das Experiment nachgewiesen, dass beim Erhitzen des weissen Roheisens auf eine zum Schmelzen nicht hinreichende Temperatur im Vacuum eine Zersetzung desselben in Eisen und Graphit stattfindet.

Pinner.

Ueber die Darstellung des Chromsäurehydrats und über einige neue Eigenschaften des Chromsäureanhydrids von H. Moissan (*Compt. rend.* 98, 1581). Verfasser reinigt das auf gewöhnliche Weise dargestellte Chromsäureanhydrid von der Schwefelsäure durch vorsichtiges Schmelzen desselben und Ausgiessen auf eine Porcellanplatte. Setzt man zum Anhydrid weniger als 1 Molekül Wasser, erwärmt einige Augenblicke auf 100° , decantirt und kühlt die Flüssigkeit auf 0° ab, so setzen sich kleine rothe, leicht schmelzbare, sehr hygroskopische Krystalle ab, die über Schwefelsäure getrocknet die

Zusammensetzung H_2CrO_4 besitzen. — Salzsäuregas wird von Chromsäureanhydrid absorbiert und es entsteht namentlich bei schwachem Erwärmen Chlorchromsäure CrO_2Cl_2 neben einer öligen in Wasser löslichen Masse. Brom- und Jodwasserstoffgas wirken nicht ein. Trockenes Chlor ist ohne Wirkung, aber feuchtes Chlor erzeugt ebenfalls Chlorchromsäure. Die chromsauren Salze verhalten sich wie das Anhydrid.

Pinner.

Ueber neue bor-wolframsaure Salze von D. Klein (*Compt. rend.* 99, 35). Löst man Borsäure in einer heissen Lösung von meta-wolframsaurem Natrium und dunstet die Flüssigkeit unter Entfernung der sich ausscheidenden Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man Krystalle eines sehr löslichen Salzes, welches identisch ist mit dem vom Verfasser früher beschriebenen Dinatriumborwolframat, $9\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{aq}$. Setzt man zur Mutterlauge dieses Salzes einen Tropfen Salzsäure und Chlorbaryum, so entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag, und das Filtrat liefert beim Verdunsten das früher beschriebene Dibaryumsalz, $9\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 16\text{aq}$. Aus der Mutterlauge desselben scheidet sich ein beim Umkrystallisiren sich zersetzendes Salz $10\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 16\text{aq}$ aus. Setzt man zur Mutterlauge des Natriumsalzes keine Salzsäure hinzu, sondern nur Chlorbaryum, so liefert das Filtrat ein klinorhombisches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung, wie das zuletzt erwähnte.

Pinner.

Ueber die chemischen Reaktionen, welche die Erhärtung der Wassermörtel begleiten von H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* 42, 82—89); vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 223). Die Erhärtung des Wassermörtels wird durch die Krystallisation gelöster Substanzen bewirkt, beim Luftmörtel wird die Erhärtung ausserdem noch durch Austrocknen veranlasst. Die wichtigste Rolle bei der Erhärtung der Wassermörtel spielt die Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O}$ — diese Formel ist nicht durch Analyse, sondern aus der Analogie mit der krystallisirten Verbindung $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet — welche durch Wasser in freien Kalk und ein kieselhaltiges Salz ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{aq} ?$), durch Kohlensäure und Wasser in Kieselsäure und Calciumcarbonat zerfällt. Erstere Zersetzung hört auf, wenn das Wasser 0.052 pro Mille Kalk enthält. Die Bildung dieses Silicats während der Erhärtung erfolgt entweder durch Vereinigung der beiden Componenten oder durch Zerfall kalkreicherer Silicate oder vielleicht durch einfache Wasseraufnahme der wasserfreien Verbindung. Die Verbindungen des Kalks mit Eisenoxyd oder Thonerde, welche im Wasser bei Gegenwart überschüssigen Kalks bestehen können, haben die Formel $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (R = Al resp. Fe) und zerfallen

durch viel Wasser, doch hört die Zersetzung bei einem Kalkgehalt des Wassers bei 15° von 0.225 resp. 0.6 pro Mille auf. — Das Eisen und Aluminium sind beim Brennen der Mörtel als Schmelzmittel zur besseren Verbindung des Kalks mit der Kieselsäure von Wichtigkeit. — Die Aufnahme von Kohlensäure ist kein wesentliches Moment beim Erhärten des Cements. Das Calciumcarbonat bildet stets eine dünne oberflächliche Schicht, die aber für die Beständigkeit der Mörtel von Werth ist, denn das Carbonat giebt am wenigsten Kalk (0.0073 pCt.) an Wasser ab.

Gabriel.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen. IV. Normale Fettsäuren und normale Fettalkohole von Albert Zander (*Ann.* 224, 56—95). Aus der umfangreichen Abhandlung, welche die Fortsetzung der ausgedehnten Untersuchungen des Verfassers über die specifischen Volumina der Flüssigkeiten enthält, seien folgende Punkte hervorgehoben. Die specifischen Gewichte der normalen Fettsäuren bei 0° (die Mittelzahlen aus seiner eigenen und den zuverlässigsten Bestimmungen anderer Autoren hat Verfasser gewählt) nehmen mit wechselndem Kohlenstoff ab und zwar sind die Differenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern abnehmend mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Specifisches Gewicht	Differenz	Specifisches Volumen	Differenz
Ameisensäure	1.2424		41.0	
Essigsäure	1.0712	1712	63.8	22.8
Propionsäure	1.0168	544	85.7	21.9
Buttersäure	0.9764	404	108.2	22.5
Valeriansäure	0.9570	194	129.9	21.7
Capronsäure	0.9445	125	152.6	22.7
Heptylsäure	0.9334	111	174.2	21.6
Octylsäure	0.9281	53	197.6	23.4

Die Differenz in den specifischen Volumen der Säuren ist merklich gleich. Es scheint jedoch die Volumdifferenz zwischen einer