

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die magnetische Circularpolarisation chemischer Verbindungen in Beziehung zu ihrer Constitution; mit Bemerkungen über die Darstellung und die relative Dichtigkeit der untersuchten Körper von W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1884, 421 bis 579). Verfasser hat die Versuche, über welche schon früher in diesen Berichten (XV, 1363a) Mittheilungen gemacht sind, in ausgedehntem Maasse fortgesetzt und giebt in der vorliegenden Abhandlung seine Resultate bezüglich des magnetischen Drehungsvermögen von etwa 140 flüssigen Kohlenstoffverbindungen, die sämmtlich zu den Fettkörpern gehören. Beobachtungen über aromatische Verbindungen, die schon begonnen sind, verspricht er später mitzuthemen. — Als spezifisches magnetisches Drehungsvermögen wird die Grösse der Drehung bezeichnet, welche die Polarisationssebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke, die sich unter dem Einflusse eines Magneten befindet, hindurchgeht. Dabei dient als Einheit diejenige Drehung, welche eine Wasserschicht von gleicher Temperatur und gleicher Dicke in demselben Magnetfelde hervorbringen würde. Verfasser benutzt jedoch nicht direkt dieses spezifische, sondern das daraus berechnete molekulare Drehungsvermögen, nach dem Vorgange anderer Forscher bei ähnlichen Untersuchungen. Das molekulare Drehungsvermögen giebt die Grösse der Drehung durch Flüssigkeitsschichten an, deren Dicke so gewählt ist, dass sie bei gleichem Querschnitt je ein Molekulargewicht enthalten würden, und als Einheit kann dabei wieder das molekulare Drehungsvermögen des Wassers dienen. Aus den Drehungsvermögen gleichdicker Flüssigkeitsschichten findet man das molekulare Drehungsvermögen, indem man mit dem spezifischen Gewichte dividirt und mit dem Molekulargewichte multiplicirt. Be-

zeichnet also r resp. r_1 die Grösse der Drehung durch gleichdicke Schichten der zu untersuchenden Flüssigkeit und des Wassers, und ferner M resp. M_1 das Molekulargewicht und d resp. d_1 die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des Wassers bei der Versuchstemperatur, so ist das molekulare magnetische Drehungsvermögen der betreffenden Flüssigkeit:

$$\text{Mol. D. V.} = \frac{r}{r_1} \cdot \frac{d_1}{d} \cdot \frac{M}{M_1}.$$

Die Dichtigkeit des Wassers (d_1) bei der Temperatur des Versuchs wurde von dem Verfasser stets gleich 1 gesetzt.

Die Beobachtungen des Verfassers beziehen sich sämmtlich auf gelbes, monochromatisches Licht, welches vermitteltst eines eigenthümlichen Apparates durch Verbrennung von Wasserstoff, der mit Natriumdampf beladen war, erzeugt wurde. Ueberhaupt ist die eingehende Beschreibung der Apparate, sowie der Anordnung und Ausführung der Versuche in mannigfacher Hinsicht interessant und lehrreich. Die Darstellung der Präparate und die Resultate der Messungen werden auf beiläufig einhundert Seiten ausführlich beschrieben. Es wurde nicht nur das Drehungsvermögen, sondern auch die Dichtigkeit für alle untersuchten Verbindungen bestimmt, da die Benutzung der vorhandenen Angaben zu grosse Schwierigkeiten bot, und da die Genauigkeit des molekularen Drehungsvermögens wesentlich von der Genauigkeit der Dichtebestimmungen abhängt. Das Resultat der Messungen ist am Schlusse der Abhandlung tabellarisch zusammengestellt und die daraus gezogenen Folgerungen sind durch graphische Darstellung übersichtlich gemacht.

Das magnetische molekulare Drehungsvermögen nimmt in allen untersuchten homologen Reihen mit steigendem Molekulargewichte zu, proportional der Anzahl der Kohlenstoffatome. Wenn diese Anzahl mit n bezeichnet wird, so kann also das Mol. D. V. der Glieder solcher Reihen im Allgemeinen durch die Formel dargestellt werden:

$$\text{Mol. D. V.} = a + n \cdot b,$$

worin b , die Zunahme des Drehungsvermögens für eine Vergrößerung der Molekularformel um CH_2 , eine für alle Reihen gleiche Grösse ist ($b = 1.023$), a aber eine für jede Reihe verschiedene Constante. Die numerischen Werthe dieser letzteren Constanten sind nach des Verfassers Zusammenstellung für:

Paraffine, normale	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$a = 0.508$
» Iso-	»	» 0.621
Alkohole, normale	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	» 0.699
» sekundäre und Iso-	»	» 0.844
Aether	»	» 0.642
» Iso-	»	» 0.932

Aldehyde	$C_2H_{2n}O$	$a = 0.261$
» Iso- und Ketone	»	» 0.375
Säuren	$C_nH_{2n}O_2$	» 0.393
» Iso-	»	» 0.509
Ester der Ameisensäure (Aethyl- u. höher)	»	» 0.495
» » Essigsäure (Aethyl- und höher)	»	» 0.370
» » » mit Iso-Radikalen .	»	» 0.485
» des Methyls	»	» 0.273
» , höhere homologe, vom Aethylpro- pionat an	»	» 0.337
» höhere homologe mit Iso-Radikalen	»	» 0.449
Methylester der Bernsteinsäurereihe . .	$C_nH_{2n-2}O_4$	» 0.093
Aethylester » » »	»	» 0.196
Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	» 1.988
» sekundäre und Iso-	»	» 2.068
Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	» 3.816
» sekundäre und Iso-	»	» 3.924
Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	» 8.011
» sekundäre und Iso-	»	» 8.099
Aethylester ungesättigter Säuren	$C_nH_{2n-2}O_2$	» 1.451

Von den meisten dieser Reihen sind nur wenige Glieder untersucht, aber in einigen Fällen findet sich die aufgestellte Gesetzmässigkeit in weiten Grenzen bestätigt, wie beispielsweise die folgenden Essigsäureester beweisen mögen:

	Molekulares Drehungsvermögen	
	beobachtet	berechnet
Aethylacetat	4.462	4.462
Propylacetat	5.487	5.485
Octylacetat	10.601	10.600
Cetylacetat	18.772	18.784

Die Annäherung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erstreckt sich in allen Fällen bis auf einige Einheiten der zweiten Decimale d. i. soweit als es der Einfluss der Beobachtungsfehler erlaubt. Ausgenommen sind indessen die Anfangsglieder aller Reihen. Es ergab sich z. B.:

		Differenz
Ameisensäure	1.671	0.854
Essigsäure	2.525	0.937
Propionsäure	3.462	1.010
Buttersäure	4.472	
Methylalkohol	1.640	1.140
Aethylalkohol	2.780	0.988
Propylalkohol	3.768	

Aehnlich wie diese Säuren und Alkohole verhalten sich nach obiger Zusammenstellung ihre Ester. Die regelmässige Differenz des Drehungsvermögens von 1.023 zeigt sich erst von den Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen an. Bei den niedrigeren Homologen findet man grössere oder kleinere Unterschiede. Verfasser sieht die Ursache dieser Ausnahmen darin, dass die Ameisensäure, die Essigsäure und der Methylalkohol noch nicht, wie ihre höheren Homologen, die Atomgruppe CH_2 enthalten, und er nimmt an, dass diese Verbindungen deshalb nicht als die wirklichen Anfangsglieder der betreffenden homologen Reihen angesehen werden dürfen. Mit dieser Ansicht stimmt in bemerkenswerther Weise die Thatsache überein, dass die Isobuttersäure, deren Constitutionsformel gleichfalls die Atomgruppe CH_2 nicht enthält, sich auch mit ihrem Drehungsvermögen nicht in regelmässiger Weise an die höheren homologen Iso-Säuren anschliesst.

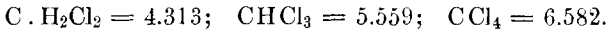
Die Regelmässigkeit gilt ferner nur für Verbindungen entsprechender Struktur. Bei verschiedener Verkettung derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen ergiebt sich ungleiches Drehungsvermögen. Normale Verbindungen haben stets geringeres Drehungsvermögen, als solche mit verzweigtem Kohlenstoffskelett. — Das Drehungsvermögen fand sich z. B. für

Normales Pentan	5.638
» Iso-Pentan	5.750
Normale Valeriansäure	5.513
» Iso-Valeriansäure	5.635
Normaler Octylalkohol	8.880
Secundärer »	9.004
Normaler Propylalkohol	3.768
» Iso-Propylalkohol	4.019
Normales Propylchlorid	5.056
» Iso-Propylchlorid	5.159.

Wenn demnach Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird, an einem Kohlenstoffatom, welches schon mit andern Kohlenstoffatomen verbunden ist, so zeigt sich nicht die regelmässige Differenz des Drehungsvermögens, welche bei wirklich homologen Verbindungen gefunden wird. Ueberdies wird durch diesen Substitutionsvorgang das Drehungsvermögen in ungleichem Maasse beeinflusst, wenn sich derselbe wiederholt:

		Differenz
CH_3OH	= 1.640	
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	= 2.780	1.140
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	= 4.019	1.239
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	= 5.122	1.103

Durch die Substitution von Chlor, Brom oder Jod für Wasserstoff wird das molekulare Drehungsvermögen beträchtlich erhöht. Es fand sich dasselbe z. B. für Octylchlorid = 10.128, für Octylbromid = 12.025, und für Octyljodid = 16.197; während man für das Octan = 8.962 berechnet. Die wiederholte Substitution durch die Halogene in derselben Verbindung bewirkt ebenfalls ungleich grosse Veränderung des Drehungsvermögens, z. B.:



Das vierte Chloratom bewirkt hier eine geringere Erhöhung (1.023) als das dritte (1.246). Dagegen fand sich das Drehungsvermögen für CH_3J = 9.009 und für CH_2J_2 = 18.827; die Erhöhung durch den Eintritt des zweiten J (= 9.818) beträgt in diesem Falle mehr als das ganze Drehungsvermögen des Jodmethyls.

Der Zutritt von einem Sauerstoffatom, resp. die Ersetzung von Wasserstoff durch Hydroxyl, erhöht ebenfalls das Drehungsvermögen:



Die Vertretung von H_2 durch O bedingt dagegen eine Verminderung des Drehungsvermögens, wie die Vergleichung der Zahlen für C_7H_{16} und $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ lehrt. Es scheint, dass der Einfluss eines Sauerstoffatoms verschieden gross ist, je nachdem dasselbe einfach oder doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, entsprechend den bekannten Erfahrungen bezüglich des Molekularvolums und des Lichtbrechungsvermögens.

Auch der Kohlenstoff scheint ungleichen Einfluss zu haben, je nach der Art der Bildung. Darauf deuten die auffallenden Unterschiede hin, welche man zwischen dem Drehungsvermögen gesättigter und ungesättigter Verbindungen beobachtet, z. B.:

Vinylbromid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$. . .	6.220
Aethylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. . .	5.851
Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$. . .	4.682
Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. . .	3.768
Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$. . .	12.788
Propyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$. . .	11.080.

Die ungesättigten Verbindungen haben grösseres molekulares Drehungsvermögen als die gesättigten mit gleichem Kohlenstoffgehalt, trotzdem sie H_2 weniger enthalten.

Der Verfasser weist noch auf mancherlei andere interessante Beziehungen des magnetischen Drehungsvermögens zu der Zusammensetzung und der Constitution hin, welche sich zwar noch nicht in allgemeingültiger Form zusammenfassen lassen, welche jedoch nach seiner Ansicht für die Erforschung der Molekularconstitution von hervorragender Bedeutung zu werden versprechen.

Horstmann.

Ueber die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ihren Oxyden und Chloriden mit Chlor und Sauerstoff von G. Schlegel (*Ann.* 226, 133). Die vorliegende Arbeit knüpft an die Beobachtungen von C. Bötsch (*diese Berichte* XV, 522) an, nach welchen bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff der Sauerstoff erst dann verbrennt und Wasser bildet, wenn die vorhandene Menge Chlor nicht ausreichend ist, sich mit der gesammten Menge des Wasserstoffs zu Chlorwasserstoff zu verbinden. Diese Beobachtung gab zu der Frage Veranlassung, welche Verbrennungsprodukte sich bilden werden, wenn man flüchtige Kohlenstoffverbindungen mit Sauerstoff und Chlor verpufft. Die Versuche des Verfassers, welche zur Beantwortung dieser Frage dienen sollten, wurden mit einem Apparate angestellt, welcher dem von Bötsch angewandten sehr ähnlich war. Die Versuche erstreckten sich auf Methan, Aethan, Propan, Butan, Methyloxyd, Methylechlorid, Aethylchlorid, Acetylen und Kohlenoxyd. Dieselben ergaben in Uebereinstimmung mit dem angeführten Resultate von Bötsch, dass der Wasserstoff der verbrannten Verbindungen sich immer vorzugsweise mit dem Chlor verbindet, und mit dem Sauerstoff erst, wenn das Chlor nicht ausreicht, um allen vorhandenen Wasserstoff zu sättigen.

Die Vermischung mit Chlor geschah im Dunkeln, falls im Lichte bei gewöhnlicher Temperatur schon Einwirkung stattfand. Bezüglich des Acetylens wurde besonders constatirt, dass dasselbe bei Ausschluss von Licht durch Chlor nicht angegriffen wird.

Die Natur der Verbrennungsprodukte hängt selbstverständlich von dem Verhältnisse der brennbaren Verbindungen zu Chlor und Sauerstoff ab. Wurde ein Kohlenwasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff und mit überschüssigem Chlor zusammengebracht und entzündet, so verbrannte glatt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und aller Wasserstoff zu Chlorwasserstoff; es ging weder Chlor an den Kohlenstoff, noch Sauerstoff an den Wasserstoff. — War nur der Sauerstoff im Ueberschuss, während das Chlor nicht hinreichte, um allen Wasserstoff zu sättigen, so wurde der Rest des Wasserstoffs zu Wasser verbrannt. — Reichte bei Ueberschuss von Chlor der Sauerstoff nicht hin zur Verbrennung des sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure, so entstand neben Kohlensäure Kohlenoxyd, und zwar um so mehr, je weniger Sauerstoff vorhanden war. — Wenn endlich weder Chlor noch Sauerstoff ausreichten, so blieb die Verbrennung unvollständig und es wurde Kohle ausgeschieden.

Aehnlich wie die Kohlenwasserstoffe verhielten sich die untersuchten Chloride und Sauerstoffverbindungen, indem auch sie ihren Kohlenstoff an Sauerstoff und ihren Wasserstoff vorzugsweise an Chlor abgaben. Eine Folge dieses Verhaltens ist, dass z. B. das Chlormethyl bei der Verbrennung mit Sauerstoff allein kein freies

Chlor in merklicher Menge, sondern neben Wasser und Kohlendioxyd Chlorwasserstoff liefert.

Bei der Verbrennung von Methyläther mit Chlor und unzureichender Menge Sauerstoff wurde eine grosse Menge Wasserstoff in freiem Zustande abgeschieden und ein Theil des Chlors an Kohlenstoff gebunden. Dabei war deutlich die relative Menge der concurrirenden Stoffe von Einfluss. Wenn mehr Chlor vorhanden war, als der Wasserstoff zu binden vermocht hätte, so theilte sich das Chlor ungefähr gleich zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff; dagegen wurde das Chlor wieder zum grössten Theil von dem Wasserstoff gebunden, wenn weniger Chlor vorhanden war, und wenn zugleich mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff sich verbinden konnte.

Ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Sauerstoff lässt sich auffallender Weise nicht mehr entzünden, sobald demselben erhebliche Mengen Chlor beigemischt sind.

Horstmann.

Ueber den Einfluss des Concentrationsgrades auf die spezifische Wärme wässriger und alkoholischer Lösungen von Metallchloriden von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIII, 161). Verfasser hat mittelst des Eis calorimeters die spezifische Wärme einiger Lösungen bei verschiedener Concentration untersucht (Quecksilberchlorid, Manganchlorür, Zinkchlorid und Eisenchlorid in Wasser und in Alkohol, Chlornatrium und Chlorbaryum in Wasser). Er findet keine allgemeingültigen Beziehungen zu der spezifischen Wärme der Bestandtheile; doch scheint er sich der Ansicht anzuschliessen, dass die spezifische Wärme der Lösungen durch die Bildung von Hydraten, resp. von Alkoholaten, in der Lösung beeinflusst werde. Horstmann.

Ueber eine Beziehung zwischen den kritischen Temperaturen der Körper und ihrer thermischen Ausdehnung als Flüssigkeiten von T. E. Thorpe und A. W. Rücker (*Chem. Soc.* 1884, 135). Die Verfasser combiniren das von Mendelejew (*diese Berichte* XVII, Ref. 129) aufgestellte Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeiten mit einer von van der Waals herrührenden Gleichung und erhalten dadurch eine einfache Beziehung zwischen der Ausdehnung der Flüssigkeiten und ihrem absoluten Siedepunkt. Dieselbe enthält ausser der absoluten Siedetemperatur T_1 nur noch eine für alle Stoffe gleiche Constante a , deren numerischer Werth etwa gleich 2 sich ergibt. Wenn mit V_0 und V_1 die Volume der Flüssigkeit bei 0° und bei t° dargestellt werden und wenn $T = t + 273$, so lautet die Beziehung:

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{aT_1 - T}{aT_1 - 273}.$$

Die Verfasser glauben, dass diese Beziehung, wenn dieselbe durch weitere Beobachtungen ebenso gut bestätigt wird als durch die bisher

vorhandenen, zur Bestimmung der absoluten Siedetemperatur durch Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen dienlich sein wird. (Vergl. auch Mendelejew, *diese Berichte* XVII, Ref. 301.) Horstmann.

Refraktionsäquivalente organischer Verbindungen von J. H. Gladstone (*Chem. Soc.* 1884, 241). Verfasser stellt eine grosse Reihe von ihm ausgeführter Beobachtungen über das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen zusammen und diskutiert dieselben mit Rücksicht auf die früher von Landolt, Brühl und anderen aufgestellten Gesetzmässigkeiten. Er findet bestätigt, dass das Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffs in den Grenzverbindungen etwa 5.1 und dasjenige des Wasserstoffs 1.3 sei. In kohlenstoffreicheren Verbindungen ergibt sich das Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffs bekanntlich grösser. Nach der Liste des Verfassers ist dasselbe in dem Benzol und seinen Derivaten nicht viel von 6 verschieden, in kohlenstoffreicheren Verbindungen aber, wie z. B. in Stilben $C_{14}H_{12}$ oder Pyren $C_{16}H_{10}$, kann dasselbe bis auf 7 steigen. Verfasser glaubt jedoch, dass diese Unterschiede bei vollständiger Elimination des Einflusses der Dispersion, die bei den kohlenstoffreichen Verbindungen immer besonders stark ist, verschwinden würden, und dass man alsdann für doppelt gebundenen Kohlenstoff überall denselben Werth finden würde, wie es Brühl angenommen hat. — Für die Halogene, wie auch für Sauerstoff und Stickstoff, werden die früher angenommenen Refraktionsäquivalente durch des Verfassers Beobachtungen im Wesentlichen bestätigt. Horstmann.

Ueber Gasanalyse bei stark vermindertem Druck von Lothar Meyer und Karl Seubert (*Ann.* 226, 87). Die Verfasser haben einen durch Zeichnung und ausführliche Beschreibung erläuterten Apparat construirt, um Gasanalysen bei niederem Druck auszuführen. Der Vortheil der Methode liegt hauptsächlich darin, dass die Explosionen kohlenstoffreicherer Gase mit Sauerstoff ohne Verdünnung mit einem indifferenten Gas (Stickstoff) und völlig gefahrlos für die Röhre bewerkstelligt werden können. Zugleich wurde für verschiedene Gase der niedrigste Druck bestimmt, bei welchem die Explosion überhaupt noch erfolgt. Selbstverständlich kommt es hierbei auf die Grösse und Stärke des die Verpuffung hervorrufenden Funkens an und die Verfasser haben zu ihren Versuchen sowohl einen kleinen Ruhmkorff'schen Funkengeber als auch den kleinen von Clarke construirten Apparat, der zum Anzünden von Gasflammen benutzt wird, mit einigen Veränderungen angewendet. Sie nennen den Ruhmkorff'schen Apparat RK, den Clarke'schen F.

Es verbrannten noch eben:

1 Vol. CH ₄	mit etwa 2 Vol. O	bei dem Druck von 116.6 mm (RK)
1 » CH ₄	» » 2 » » » » » » »	130 » (F)
1 » C ₃ H ₈	» » 5 » » » » » » »	66.4 » (RK)
1 » C ₃ H ₈	» » 5 » » » » » » »	71.7 » (F)
1 » C ₂ H ₄	» » 3 » » » » » » »	63.2 » (F)
1 » C ₃ H ₆	» » 4.5 » » » » » » »	63.2 » (F)
1 » C ₂ H ₂	» » 2.5 » » » » » » »	32.4 » (F)
1 » CO	» » 0.5 » » » » » » »	219.0 » (F)
1 » H	mit genau 0.5 » » » » » » »	125.0 » (F)
1 » H	» » 0.5 » » » » » » »	102.9 » (RK)
1 » H	» » 0.5 » » » » » » »	67.8—70.5 mm (RK)

verbrannte nur theilweise.

Pinner.

Ueber die Berechnung von Gasanalysen von Lothar Meyer (*Ann.* 226, 115). Verfasser giebt einige Formeln zur Berechnung der Gasanalysen.

Pinner.

Ueber die Verbindungswärme der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff von A. Boillot (*Compt. rend.* 99, 712). Verfasser stellt den Satz auf, dass bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff die Wärmetönung ($34.5 \text{ Cal. für } \frac{\text{H}_2\text{O}}{2}$) zu $\frac{2}{3}$ auf Wasserstoff, zu $\frac{1}{3}$ auf Sauerstoff komme, so dass also für 9 g gebildeten Wassers 1 g Wasserstoff 23 Cal. und 8 g Sauerstoff 11.5 Cal. entwickeln. Bei der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd kommt die Wärmetönung ($23.7 \text{ Cal. für } \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}$) zu gleichen Theilen auf die beiden Bestandtheile, so dass 1 g Wasserstoff 11.85 Cal. und 16 g Sauerstoff ebenfalls 11.85 Cal. geben. Aus diesen Sätzen berechnet Verfasser, da diese Wärmeentwicklung auf Wasser, bezw. Wasserstoffsuperoxyd in flüssigem Zustande sich bezieht, dass der Sauerstoff in flüssigem Zustande die Dichte 0.888 besitzen muss. Nach den Versuchen von Wroblewsky hat der Sauerstoff thatsächlich die Dichte 0.89—0.90.

Pinner.

Verhältniss des Druckes zur Temperatur beim flüssigen Kohlenoxyd von V. Olszewski (*Compt. rend.* 99, 706). Die kritische Temperatur des Kohlenoxyds ist -139.5° , der kritische Druck 35.5 Atmosphären. Sonst wird das Kohlenoxyd flüssig

bei dem Druck von 25.7 Atm.	bei -145.3° ,
» » » » 20.4 » »	-150.0° ,
» » » » 16.1 » »	-154.4° ,
» » » » 6.3 » »	-168.2° ,
» » » » 1 » »	-190.0° ,

im Vacuum bei -211° (Erstarrungstemperatur)

und ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit.

Pinner.

Das Licht bei chemischen Vorgängen von Domenico Amato (*Gazz. chim.* XIV, 58). Verfasser stellt den Satz auf, dass die chemische Wirkung des Lichts nur unter bestimmten Temperatur-Bedingungen stattfindet, und dass Temperaturgrenzen existiren, innerhalb welcher das Licht niemals einwirkt.

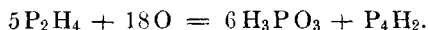
In den meisten Lehrbüchern findet sich angegeben, dass der unreine Phosphorwasserstoff seine Selbstentzündlichkeit dem beigemengten flüssigen Phosphorwasserstoff verdanke, und dass derselbe durch die Einwirkung des Lichts seine Selbstentzündlichkeit verliere, indem sich der flüssige in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff verwandele nach der Gleichung:



Verfasser weist durch seine Versuche nach:

1) Dass man den unreinen über Quecksilber aufgefangenen Phosphorwasserstoff in trockenem Zustande oberhalb $+10^\circ$ dem direkten Sonnenlicht aussetzen kann, ohne dass er sich im Mindesten verändert.

2) Dass der über Wasser aufgefangene Phosphorwasserstoff bei einer Temperatur von $10-12^\circ$ seine Selbstentzündlichkeit verliert, indem sich der flüssige Phosphorwasserstoff unter Mitwirkung des im Wasser enthaltenen atmosphärischen Sauerstoffs nach folgender Gleichung umsetzt:



3) Dass die Sonnenwärme allein in Abwesenheit des Lichts keine Veränderung hervorruft.

Aehnlich verhält es sich mit der Verbindung des Chlors mit Wasserstoff und mit der Reduktion des Silberchlorids durch die Einwirkung des Lichts.

Ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff vereinigt sich nicht in Gegenwart des direkten Sonnenlichts bei einer Temperatur unter -12° und bleibt ebenso unverändert bei Ausschluss des Lichts unter dem Einfluss der Sonnenwärme (39°), Chlorsilber wird bei gehöriger Abkühlung (Schneewasser) vom direkten Sonnenlicht nicht reducirt.

Auch die allgemein angenommene Reduktion der Fehling'schen Lösung durch den Einfluss des Lichts beruht nach dem Verfasser auf der Gegenwart organischer Materien, welche entweder in dem angewandten Wasser oder in der Luft enthalten sein können. Verfasser giebt gewisse Vorsichtsmaassregeln, nach welchen sich eine durch den Einfluss des Lichts unzersetztliche Fehling'sche Lösung darstellen lässt.

Ueber die Frage der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff vom Gesichtspunkte der optischen Chemie von Raffaele Nasini (*Gazz. chim.* XIV, 150). Vor einiger Zeit veröffentlichte Verfasser in Gemeinschaft mit Bernheimer (*Gazz. chim.* XIII, 137) eine Reihe von Versuchen, aus denen der Schluss gezogen wurde, dass die Annahme Brühl's, dass jede doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff die Molekularrefraction um eine constante Grösse vermehre, durch das Experiment nicht bestätigt werde. Später veröffentlichte Kannonikoff (*diese Berichte* XVI, 3047) eine Abhandlung, in welcher er auch die specifische und Molekular-Refraktion einiger Verbindungen studirt, die auch vom Verfasser in Betracht gezogen waren, in welcher er aber zu gerade entgegengesetzten Schlussfolgerungen, nämlich der völligen Aufrechterhaltung der Regel Brühl's gelangt.

Kannonikoff arbeitet nicht mit den Substanzen selbst, flüssig oder fest, sondern in Lösungen, erhält aber für die Werthe von $\frac{A-1}{d}$ bei verschiedenen Concentrationen Differenzen, welche nach dem Verfahren nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden können. Auch Bedson und Williams (*diese Berichte* XIV, 2549), welche zwar auch annehmen, dass man aus den Lösungen auf die specifische Refraktion der Substanzen schliessen könne, finden bei ihren Untersuchungen, in welchen sie $\frac{A-1}{d}$ für die festen Substanzen und Lösungen bestimmen, Differenzen, welche bis 0.02 steigen, während man ungünstigsten Falls Beobachtungsfehler von 0.0030 — 0.0035 begehen kann. Dasselbe kann geschlossen werden aus Versuchen von Damien (*Ann. de l'Ecole norm. sup.* 2. serie, T. X.) und Förster (*Archives de Genève* (3), IV, 621). Allerdings sind die Differenzen absolut nur klein, sie werden aber bedeutend, wenn man bedenkt, dass die Werthe $\frac{A-1}{d}$ für alle organischen Substanzen nur zwischen 0.2900 und 0.5700 schwanken. Nun ist die Differenz zwischen der Atomrefraktion des Aldehydsauerstoffs und derjenigen des Alkoholsauerstoffs 0.6, der Zuwachs für eine doppelte Bindung ist 2. Wenn man aber für das specifische Brechungsvermögen einen Fehler von 0.2 begehen kann, so ist klar, dass man bei Bestimmung der Molekularrefraktion bei Molekulargewichten von 50—200, einen solchen von 1—4 begeht; die Bestimmungen würden also zur Lösung von Constitutionsfragen werthlos sein.

Verfasser giebt zum Vergleich folgende Tabelle der Werthe Kannonikoff's bestimmt mit den Lösungen und derjenigen Nasini's und Bernheimer's bestimmt mit den Substanzen selbst:

	Kannonikoff		Bernheimer u. Nasini		Differenzen	
	α	A	α	A	α	A
Zimmtalkohol	72.50	69.43	73.83	69.65	1.33	0.22
Naphtalin	78.02	74.44	76.44	71.78	1.58	2.66
Bromnaphtalin	90.06	84.64	90.54	84.93	0.48	0.29
α -Naphtol	81.90	76.76	80.45	75.25	1.45	1.51

aus denen hervorgeht, dass die Differenzen bis zu 2 steigen und sich also dem Werthe einer doppelten Bindung nähern, auch wenn der verschiedenen Temperatur, bei welcher die Versuche ausgeführt wurden, Rechnung getragen wird.

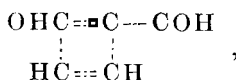
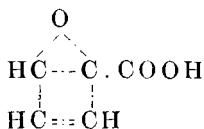
Die Unterschiede der gefundenen und berechneten Werthe sind nach Kannonikoff für Zimmtalkohol 11.55 und 9.60 für das Naphtalin 17.62 und 15.54 u. s. w., während sie nach Brühl 9.6 und 8 für den Zimmtalkohol und 12 und 10 für das Naphtalin sein sollten.

Was die Bestimmungen bezüglich der Linie H_{α} anbelangt, nehme Kannonikoff ohne Weiteres an, dass die starke Dispersion dieser Substanzen den Refraktionsindex zu stark beeinflusse, trotzdem offenbare sich auch in diesen Fällen die Regelmässigkeit, nur werde der Zahlenwerth für die doppelte Bindung geändert von 2.4 lässt er ihn bis 3.6 wachsen.

Was die Werthe der Constanten A anbelangt, so schreibt auch hier Kannonikoff den Zuwachs einer doppelten Bindung von 2 bis 3.08 der starken Dispersion der Naphtalinderivate zu und spricht aus, dass es genügen würde eine genauere Formel z. B. diejenige von Couchy mit drei Constanten anzuwenden, um völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zu erhalten. Hiergegen führt Verfasser an, dass z. B. für das Tetrachlornaphtalin, dessen Dispersion diejenige des Benzols nicht überschreite, der Zuwachs 8.66 an Stelle von 6 sei, und dass weiter auch bei Anwendung einer genaueren Formel die Werthe für A wachsen, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

	A (2 Const.)	A (3 Const.)	$P \frac{A-1}{d} (2 \text{ Const.})$	$P \frac{A-1}{d} (3 \text{ Const.})$
Dimethylnaphtalin	1.5637	1.57476	87.02	88.73
Methyl- α -naphtol	1.5721	1.58953	82.44	84.29

Ferner findet Kannonikoff für die Brenzschleimsäure einen Zuwachs von 2.28, für das Furfurol aber von 4.43 und giebt daher diesen Körpern folgende verschiedenen Constitutionsformeln:



während sich doch Furfurol in Allem wie der Aldehyd der Brenzschleimsäure verhalte.

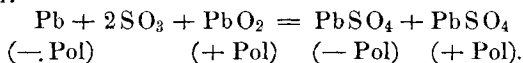
Als Gesamtergebnis zieht Verfasser den Schluss, dass auch die Versuche Kannonikoff's nur bestätigen, dass die Annahme Brühl's durch die Thatsachen nicht begründet wird.

Dennstedt.

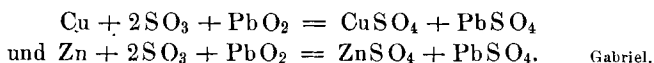
Ueber einen neuen Elektromotor, gegründet auf die Oxydation der Kohle in der Kälte, von A. Bartoli und G. Pappasogli (*Gazz. chim.* XIV, 85). Verfasser stellen in Fortsetzung einer Arbeit, über welche bereits in *diesen Berichten* XVI, 1210 berichtet wurde, zwar schwache, aber ziemlich constante Elektromotoren dar, in welchen die verschiedenen Kohlearten sich chemisch reinem Platin oder Gold gegenüber als negative Elemente verhalten. Als Flüssigkeiten werden angewandt verdünnte und concentrirte Lösungen von Mineralsäuren oder deren Alkalisalzen, Lösungen von Alkalihydrat und von unterchlorigsauren Alkalien und unterchlorigsaurem Kalk. Mit der Erhöhung der Temperatur wächst die elektromotorische Kraft. Auch wenn das positive Element Platin oder Gold in passend gewählter Flüssigkeit durch eine poröse Scheidewand von der in Calciumhypochloritlösung getauchten Kohle getrennt war, wurde ein ziemlich constanter Elektromotor erhalten. Die Oxydationsprodukte waren auch hier organischer Natur und scheint es den Verfassern von theoretischer Wichtigkeit, so durch Oxydation der Kohle in der Kälte Arbeit zu leisten durch einen immerhin nicht wesentlich verschiedenen Process, wie er sich im thierischen Leben vollzieht.

Dennstedt.

Ueber die chemische Theorie der Accumulatoren von Emile Reynier (*Journ. Phys.* [2] 3, 449—451). Die chemische Reaction, welche die Entladung der Planté'schen Accumulatoren angeht, ist bekanntlich:



Bei der Ladung verläuft der Process umgekehrt. Bei den Kupfer- und Zinkaccumulatoren verläuft der chemische Process in analoger Weise:



Ueber einige Vorlesungsversuche von Antonio Valentini (*Gazz. chim.* XIV, 214). Verfasser beschreibt in der mit Zeichnungen versehenen Abhandlung Apparate für Verbrennungen in Sauerstoff, für die Darstellung von Ozon nach Schönlein, für die Darstellung von Chlor, für Verbrennungen in Chlorgas, für Verbrennung von Ammoniak in Chlor und in Sauerstoff und für die Oxydation von Ammoniak.

Dennstedt.

Darstellung von arsenfreier Salzsäure durch fraktionirte Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 22, 684). Die käufliche, wenn auch als arsenfrei bezeichnete Salzsäure enthält meist noch deutlich nachweisbare Mengen von Arsen, so dass sie zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen keine Verwendung finden darf. Dieselbe kann aber leicht durch Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür gereinigt werden, insofern das Arsen, und zwar um so leichter, je concentrirter die Säure ist, in die ersten Antheile des Destillates übergeht. Man versetzt eine 30—40procentige Säure mit einer Auflösung von Eisenchlorür, entfernt die bei der Destillation zuerst übergehenden 30 pCt. als arsenhaltig und fängt die dann übergehenden 60 pCt., welche rein sind, gesondert auf. Auf diese Weise erhält man eine 20—30procentige Säure. Die Methode eignet sich auch zur fabrikmässigen Darstellung arsenfreier Salzsäure, insofern die rohe meist Ferrichlorid enthaltende Säure nur mit einigen Eisenschnitzeln versetzt der fraktionirten Destillation unterworfen zu werden braucht. Auch kann man noch sehr kleine Mengen von Arsen durch Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür erkennen, wenn man die ersten Antheile des Destillates prüft. will.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Wismuthtrichlorid von A. Cavazzi (*Gazz. chim.* XIV, 219). Verfasser erhält bei der Einwirkung von verdünnter Wismuthchloridlösung auf Phosphorwasserstoff einen schwarzen Körper, welcher nach dreitägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure auf 210 Theile Wismuth, 24.07 Theile Phosphor und 15.62 Theile Chlor enthält. Bei der Reaktion absorbiert das Wismuthchlorid so viel Phosphorwasserstoff wie eine Verbindung von 1 Atom Phosphor auf 1 Atom Wismuth verlangen würde. Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass diese Verbindung im Moment ihrer Bildung eine chemische Verbindung mit der Salzsäure eingehe, und eine bei Gegenwart von Wasser unbeständige Verbindung zu bilden, welche beim Trocknen im Vacuum ihren Wasserstoff aber nicht ihr Chlor verliert. Phosphorwasserstoff bei 100° mit festem Wismuthchlorid in Berührung liefert unter Salzsäureentwicklung einen schwarzen Körper, der wahrscheinlich die Zusammensetzung BiP hat. Denstedt.

Ueber Phosphortrifluorid von H. Moissan (*Compt. rend.* 99, 655). Das durch Einwirkung von Phosphorkupfer auf Fluorblei zu erhaltende Phosphortrifluorid ist ein Gas, nicht eine bei 60° siedende Flüssigkeit, wie bisher angegeben. Es wird bei — 10° durch 40 Atmosphären Druck zu einer farblosen, leicht beweglichen, das Glas nicht angreifenden Flüssigkeit comprimirt. An der Luft nicht brennbar, explodirt es, wenn es mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoff vermischt ist, durch Anzünden oder den elektrischen Funken. In reinem

Zustande raucht es nicht an der Luft und durch Wasser wird es sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in phosphorige Säure und Flusssäure zersetzt. Dieselbe Zersetzung erleidet es sehr schnell durch Alkalihydrate. Durch Chromsäure und Kaliumpermanganat wird es sofort zersetzt, ebenso durch geschmolzenes Natrium. Mit Brom vereinigt es sich leicht, ferner mit Ammoniak, mit welchem es sich zu einer wolligen, an der Luft verschwindenden Masse vereinigt. Das Verbrennungsprodukt des PF_3 mit Sauerstoff ist nach den Untersuchungen des Verfassers wahrscheinlich Phosphor-oxyfluorid, denn dasselbe raucht an der Luft und wird durch Wasser sofort unter Bildung von Phosphorsäure (nicht phosphoriger Säure) zersetzt.

Pinner.

Ueber die Alkalihydrate: Dritte Mittheilung: Kali- und Natronhydrate von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 99, 631). Bekanntlich glaubt Verfasser aus der Zusammensetzung der von ihm früher (vergl. diese Berichte XVI, 1859) untersuchten Hydrate der alkalischen Erden den Schluss ziehen zu müssen, dass diese keine einfache Zusammensetzung besitzen. Jetzt theilt in gleicher Weise der Verfasser mit, dass das krystallisirte, von Philipp Walter zuerst genauer untersuchte Kaliumhydrat gerade 50 pCt. K_2O und 50 pCt. Wasser enthält, so dass demselben die Zusammensetzung $(\text{K}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{47}$ zukomme. Wird die Flüssigkeit, in welcher sich obige Krystalle beim allmählichen Erkalten bilden würden, schnell abgekühlt, so entsteht eine Krystallkruste, von welcher kleine Blättchen sich ausbreiten, und welche die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} + 3.15 \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Das eigentliche Kalihydrat, welches man durch langsames Erkaltenlassen der im Silbertiegel erhitzten Masse in dem Schwefel ähnlichen Krystalle erhält, soll $(\text{K}_2\text{O})_{27}(\text{H}_2\text{O})_{47}$ zusammengesetzt sein. Zur Rothgluth erhitztes Hydrat soll $\text{K}_2\text{O} + 1.205 \text{H}_2\text{O}$ sein, zur Weissgluth erhitztes $\text{K}_2\text{O} + 0.746 \text{H}_2\text{O}$.

In gleicher Weise sollen die verschiedenen Hydrate des Natrons die Zusammensetzung besitzen $9\text{Na}_2\text{O} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} + 0.492 \text{H}_2\text{O}$ (in Weissgluth bereitet) u. s. w.

Verfasser ist überzeugt, dass von nun ab alle Chemiker die sogenannte Atomtheorie verlassen und zu seiner »allgemeinen Theorie« zur »wahren Chemie« sich bekehren werden.

Pinner.

Ueber die Oxydation des Kupfers von Debray und Joannis (*Compt. rend.* 99, 688). Das Kupfer oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft von ca. 350° bis zu der Temperatur, bei welcher die Dissociation des entstandenen Oxyds eine Tension von $\frac{1}{5}$ Atmosphären erlangt, direkt zu Kupferoxyd, ohne vorher in Oxydul überzugehen. Kupferoxydul oxydirt sich bei mässiger Hitze sogar rascher als

metallisches Kupfer. Bei sehr hoher Temperatur zersetzt sich das zunächst gebildete Oxyd zu Oxydul.

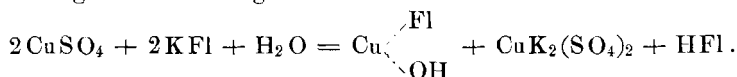
Pinner.

Ueber die Zersetzung des Kupferoxyds durch Hitze von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 99, 757). Verfasser greift den von Debray und Joannis vor Kurzem erbrachten Beweis (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 519), dass zwischen dem Kupferoxyd und dem Kupferoxydul keine intermediären Oxyde existiren, als irrig an, indem er hervorhebt, dass das Oxyd Cu_3O_3 in Säuren mit brauner Farbe sich löse, während Cu_2O farblose, CuO blaue oder grüne Lösung gebe, und dass Cu_3O_3 Glasflüsse prachtvoll roth, Cu_2O gar nicht und CuO grün färbe. Verfasser leitet aus seiner »Theorie générale« eine ganze Reihe solcher, höchst complicirt zusammengesetzter intermediärer Oxyde, »salzartiger Verbindungen von CuO mit Cu_2O « ab.

Pinner.

Ueber einige Fluorverbindungen des Kupfers und ein Oxyfluorcuprammonium von L. Albiano (*Gazz. chim.* XIV, 74). Um den Chlorcuprammoniumverbindungen von Kane und Faraday-Rose analoge Fluorverbindungen darzustellen, beschäftigt sich Verfasser zunächst mit der Darstellung von Fluorkupfer.

Lässt man auf Fluorkalium (33 g in 100 ccm Wasser) Kupfersulfat (70.8 g in 200 ccm Wasser) einwirken, so erhält man nicht Kupferfluorid und schwefelsaures Kali, sondern die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Oxyfluorkupfer bildet ein völlig amorphes hellgrünes Pulver, welches beim Glühen unter Entwicklung von Fluorwasserstoff zum grössten Theil in Kupferoxyd verwandelt wird.

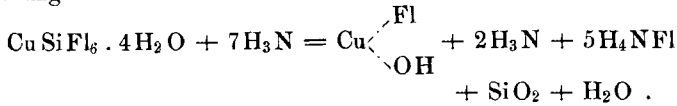
Bei der Anwendung von Chlorkupfer an Stelle des Sulfats bildet sich derselbe Körper.

Löst man Kupfercarbonat in wässriger Fluorwasserstoffsäure und fügt zur Lösung starken Alkohol, so erhält man eine krystallinische Verbindung der Formel: $\text{CuFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sowohl diese Verbindung als auch das Oxyfluorkupfer selbst absorbiren Ammoniak und zwar nach quantitativ angestellten Versuchen, erstere, um eine Cuprammoniumverbindung der Formel: $\text{CuOHFl}(\text{NH}_2)_2$, letzteres, um eine solche der Formel: $\text{CuOHFl}, 2\text{H}_3\text{N}$ zu bilden.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersilicatlösung $\text{CuSiFl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Berzelius giebt 7, Marignac 6 und Stolba $6\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser an; das bei 100° getrocknete Salz enthält 4 Moleküle)

erhält Verfasser die bereits angeführten Verbindungen nach folgender Gleichung:



Dennstedt.

Elektrolyse von Fluorsilber, Silberchlorat und Silberperchlorat von G. Gore (*Chem. News* 50, 150). Eine mit Fluorwasserstoff angesäuerte Lösung von Fluorsilber leitet den Strom sehr gut und die Elektrolyse schreitet rasch vor mit Hilfe eines einzigen Smee'schen Elementes. Bei Anwendung von Silberelektroden und Abwesenheit freier Säure überwächst die Kathode rasch mit schönen glänzenden Silberkrystallen, welche sich bald bis zur Anode ausdehnen. Während in einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium die Silberanode gleichmässig angegriffen wird und ihre weisse Farbe und Weichheit behält, gewinnt dieselbe in der Lösung des Fluorides rasch eine auffallend raue Oberfläche von rauhem Aussehen und wird durchaus brüchig und mürbe. Ein besonders modificirter Versuch gab jedoch keinen Grund für die Annahme, dass diese Veränderung durch freies Fluor, welches durch das Silber hindurch diffundirte, verursacht sei. Bei der Elektrolyse von Silberchlorat zwischen Silberanoden unter Anwendung von zwei Smee'schen Elementen fand der Strom zuerst guten Durchgang, bis sich die Anode mit einem schwarzen Ueberzug von Silberhyperoxyd bedeckte. Auf der Kathode setzte sich eine lose nicht sehr weisse Silberschicht ab, dieselbe haftete besser bei Anwendung nur eines Elementes. Aehnlich verlief die Elektrolyse des Silberperchlorates, dessen Lösung sehr gut leitet, Gasentbindung war nicht bemerkbar.

Schertel.

Bestimmung des Atomgewichtes des Cerium von Henry Robinson. Mitgetheilt von Liveing (*Royal Soc.* XXXVII, 150 bis 156). Verfasser ermittelte das Atomgewicht des Ceriums durch Bestimmung des Chlorgehaltes des wasserfreien Chlorides CeCl_3 . Dieses wurde dargestellt indem reines Ceriumoxalat in einem Strome trockener Salzsäure auf die Temperatur von 120—130° gebracht wurde, bei welcher die ausgeschiedene Oxalsäure ohne Zersetzung sublimirte. Wenn keine Sublimation mehr bemerklich war, wurde das Paraffinbad bis auf 200° erhitzt und zuletzt die Chloride rasch in eine Verbrennungsröhre übergeführt und der Process bei gelinder Rothgluth vollendet. Dem Chlorwasserstoffgase wurde am Ende ein Strom Kohlensäure beigemischt, um eine Spur Kohlenstoff aus der Oxalsäure zu oxydiren. Die Bestimmung des Chlors geschah volumetrisch nach

den Vorschriften von Stas. Für Wasserstoff = 1 und Silber = 107.66 wurde das Atomgewicht des Ceriums im Mittel aus sieben Bestimmungen = 139.9035 gefunden (Maximum = 139.9644, Minimum = 139.7499). Das spezifische Gewicht des reinen Chlorides war = 3.88 bezogen auf Wasser von 15.5° C. Eine einfache Methode der Trennung des Cer von Lanthan und Didym besteht nach dem Verfasser darin, dass man die gemischten Nitate vollkommen zur Trockniss eindampft, die braune Masse über der Lampe erhitzt bis der Rückstand eine blassgelbe Farbe besitzt und diesen mit verdünnter kochender Salpetersäure behandelt. Alles Lanthan und Didym soll dadurch in Lösung gehen und das basische Nitrat des Cerium zurückbleiben.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Erzeugung von Oxymethylen¹⁾ bei der inneren Verbrennung des Aethylnitrats von Leonardo Pratesi (*Gazz. chim.* XIV, 221—226). Taucht man in fast zum Sieden erhitztes Aethylnitrat ein bis zur beginnenden Rothgluth erhitztes Platinblech, so findet heftige Reaktion statt, die sich durch lebhaftes Sieden und Entwicklung beissender Dämpfe documentirt; die Reaktion dauert auch fort, wenn man das Platinblech wieder entfernt. Zur Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte lässt Verfasser die Reaktion in einem besonders construirten Apparat vor sich gehen. Es bilden sich neben Kohlensäure und Stickstoffdioxyd eine weissliche amorphe, stickstoffhaltige Substanz und eine zwischen 95—102° siedende Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Oxymethylen besteht. Verfasser gründet auf dieses Verhalten eine Methode zur Darstellung des Oxymethylens; er erhält aus 100 Theilen Aethylnitrat 0.8 Theile Paraformaldehyd.

Dennstedt.

Ueber Oxymethylen von Leonardo Pratesi (*Gazz. chim.* XIV, 139). Dem zuerst von Butlerow 1859 (*Ann.* 111, 242) dargestellten Paraformaldehyd wurde von A. W. Hofmann 1869 die dreifache Formel $(\text{CH}_2\text{O})_3$ zuerkannt in Analogie mit dem Parathiomethylaldehyd, in welchen derselbe mit Schwefelwasserstoff sehr leicht

¹⁾ Unter Oxymethylen versteht Verfasser den Paraformaldehyd.