

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 8. December 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 193). Um der herrschenden Konfusion auf dem Gebiete des Isomorphismus ein Ende zu bereiten und einem nützlichen Fortschritte Bahn zu schaffen, stellt Verfasser den Satz auf, dass die Formähnlichkeit der Krystalle chemisch verschiedener Substanzen nur dann beachtet werden dürfe, wenn sie im Habitus und in den Winkeln auffallend und ungezwungen hervortrete. Wo sich dann solche Formähnlichkeit bei Körpern mit völlig verschiedenen chemischen Eigenschaften zeigt, werden diese isogon genannt. Morphotrop sollen diejenigen Verbindungen heissen, welche bei auffallender Formähnlichkeit in chemischem Zusammenhang stehen. Unterschiede in dem Grad der Symmetrie oder der Hemiëdrie sind dabei noch statthaft. Wirklicher Isomorphismus endlich erfordert die grösste Formähnlichkeit und zugleich völlige Analogie in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. Den Unterschied zwischen Morphotropie und Isomorphie erörtert Verfasser eingehend an Beispielen. Die Isomorphie will er nicht als Specialfall der Morphotropie betrachtet wissen; beide Erscheinungen sollten besser in jedem Falle scharf auseinander gehalten werden. Die Abtrennung der Isomorphiefälle erscheint stets praktisch durchführbar, wenn man als entscheidendes Merkmal aufstellt: die Fähigkeit Mischkrystalle mit kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung zu bilden (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 425). Man kann sich vorstellen, dass diese Eigenschaft auf fast gleicher Form und Grösse der Krystallelemente beruhe. Die Krystallmoleküle zweier morphotroper Verbindungen dagegen können von gänzlich verschiedener Grösse sein, und bezüglich der Form sind merklich grössere Abweichungen, welche eine gegenseitige Ersetzung an dem Krystallgebäude unmöglich machen, erlaubt, wenn nur die

Aehnlichkeit im Habitus der Krystalle und in deren Winkeln bestehen bleibt. Man kann die Erscheinungen der Morphotropie zum Theil erklären durch die Annahme, dass die morphotropen Verbindungen einen verhältnissmässig grossen Molekülkern gemeinsam haben, welcher entscheidenden Einfluss auf die Krystallgestalt ausübt, auch wenn untergeordnete Bestandtheile ihrer Anzahl, Natur und Gruppierung nach wechseln. Als einfachstes Beispiel derartiger Morphotropie ist die öfter beobachtete Formähnlichkeit verschiedener Krystallwasserbindungen eines Salzes anzusehen. Morphotropie ist aber auch anzunehmen, wo durch Vertretung nicht völlig analoger Bestandtheile zwar der Krystallhabitus nicht wesentlich geändert, wohl aber Bildung von Mischkrystallen unmöglich wird. KCl und NaCl sind z. B. nach der Definition des Verfassers nur morphotrop, KCl und RbCl wirklich isomorph, NaCl und NaClO₃ isogon. Wo die Morphotropie aufhört, ist im Allgemeinen schwer zu sagen. Morphotrope Verbindungen gehen durch Zunahme der chemischen Verschiedenheit allmählig in isogone über, wenn sie ihre Formähnlichkeit behalten, aber auch die Formähnlichkeit verschwindet allmählich, bis keine krystallographische Beziehung mehr übrig bleibt.

Weitere Mittheilungen des Verfassers beziehen sich auf die krystallographischen Beziehungen zwischen Kalium- und Natriumsulfat. Aus der Diskussion des umfangreichen Materials, welches Verfasser durch eigene Beobachtungen ergänzt, geht mit Bestimmtheit hervor, dass die beiden Sulfate (im wasserfreien Zustande) nicht isomorph sind. Die ungezwungene Vergleichung der Krystalle zeigt keine Formähnlichkeit, und aus gemischten Lösungen scheiden sich dementsprechend keine Mischkrystalle mit veränderlicher Zusammensetzung aus. Die ausgeschiedenen Krystalle eines Salzes enthalten höchstens Spuren des andern beigemischt. Neben den einfachen Salzen tritt aber ein Doppelsalz auf, dessen Zusammensetzung nach der Analyse sorgfältig ausgesuchter Krystalle der Formel $3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ entspricht. Dasselbe unterscheidet sich von den beiden einfachen Salzen durch beträchtlich höheres spezifisches Gewicht (2.695 gegen 2.673 bei Na₂SO₄ und 2.666 bei K₂SO₄) und niedrigeren Schmelzpunkt. In krystallographischer Beziehung gleicht dasselbe auffallend dem Kaliumsulfat. Das Letztere krystallisirt rhombisch, es besitzt aber nur schwache Doppelbrechung, und bildet Pyramiden und Säulen von deutlich hexagonalem Habitus, die den analogen Krystallgebilden der wirklich hexagonalen, einaxigen des Doppelsalzes täuschend ähnlich sind. Man hat hier ein deutliches Beispiel von Morphotropie. Aehnliche Verhältnisse scheinen nach den vorliegenden Beobachtungen bei den natürlich vorkommenden Carbonaten des Calciums und Magnesiums obzuwalten, da man in der Natur stets nur nahezu reine Krystalle des einen oder des andern Carbonates findet, und dazwischen nur ein Doppelsalz von

constanter Zusammensetzung (MgCa CO_3). In diesem Falle besteht jedoch deutliche Formähnlichkeit zwischen den drei Verbindungen, sie sind alle untereinander morphotrop. Wahrscheinlich kommen in der Natur Fälle gleicher Art häufig vor.

Endlich giebt Verfasser noch zwei weitere Beispiele für den Satz (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 468), dass die Mischkrystalle wirklich isomorpher Salze ihr spezifisches Gewicht streng proportional mit der chemischen Zusammensetzung ändern. Die Messungen sind mit Gemischen der Doppelsalze:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$
 angestellt. Horstmann.

Ueber das Leitvermögen von Niederschlagsmembranen, von G. Tammann (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 237). Schichtet man zwei Lösungen von gleichem Leitungsvermögen über einander, die an ihrer Berührungsfläche eine Niederschlagsmembran bilden, so wird dadurch der Widerstand nicht wesentlich erhöht, wenn die Niederschlag bildenden Bestandtheile die Membran nicht passiren können (Ferrocyankupfer oder -zink). Durchlässige Niederschlagsmembrane dagegen, die sich beständig verdicken (z. B. an der Grenze von KHO und CuSO_4) leiten die Elektrizität viel schlechter. Der Widerstand einer Pyroxylinmembran nahm mit der Zeit stetig zu. Horstmann.

Ueber die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociirten Körpern, von A. A. Noyes (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 241). Die Arbeit hat den Zweck, die Nernst'sche Theorie der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 639) in weiterem Umfang zu prüfen. An elf verschiedenen Paaren von Elektrolyten mit gemeinschaftlichem Ion wurde zunächst gezeigt, dass die vorherzusehende Löslichkeitsverminderung wirklich eintritt und ihrer Grösse nach wenigstens annähernd mit der Theorie im Einklang ist. Die meisten Versuche sind mit binären Elektrolyten angestellt, doch wurde gezeigt, dass auch ternäre (wie BaCl_2 oder Ti_2SO_4) sich der Theorie entsprechend verhalten. Unvollständig gespaltene Moleküle, wie BaCl oder TiSO_4 , scheinen nicht in merklicher Menge als Ionen aufzutreten. — Eine Diskussion der Resultate anderer Forscher an leichter löslichen Salzen ergab gleichfalls im Ganzen befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie. Einzelne auffallende Ausnahmen, wie z. B. bei Mischungen von Kalium- und Bleinitrat, deren Löslichkeit gegenüber derjenigen der einfachen Salze nach Kopp bedeutend erhöht statt erniedrigt ist, erklären sich vermuthlich durch Doppelsalzbildung. Thatsächlich zeigte sich, dass

der Zusatz einer bestimmten Menge Bleinitrat zu einer normalen Kaliumnitratlösung eine sehr viel kleinere Gefrierpunkterniedrigung hervorbringt, als ein gleicher Zusatz zu einer Natriumnitratlösung. Dadurch wird eine Vereinigung der Kalium- und Bleinitratmoleküle angedeutet, da sich Mischungen von Blei- mit Natriumnitrat in Bezug auf Löslichkeitsverminderung der Theorie entsprechend verhalten. — Andere Abweichungen von der Theorie sind wahrscheinlich dadurch bedingt, dass der Dissociationsgrad der betreffenden Elektrolyte, der in die Berechnung eingeht, aus dem elektrischen Leitvermögen nicht immer genau bestimmt werden kann. Dies gilt namentlich für starke anorganische Säuren und deren Salze. Berechnet man umgekehrt den Dissociationsgrad derselben aus den Löslichkeitsbeobachtungen, was möglich ist, so erhält man bemerkenswerther Weise Zahlen, die mit dem Dissociationsgesetze weit besser stimmen, als die aus dem Leitvermögen berechneten. — Wenn in Lösung zwei Elektrolyte zusammentreffen, die kein gemeinsames Ion haben, so muss nach der Theorie eine Zunahme der Löslichkeit von berechenbarem Betrage eintreten. Einige angestellte Versuche ergaben auch in dieser Richtung befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie.

Horstmann.

Beiträge zu der von Gibbs entworfenen Theorie der Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems, von Ed. Riecke (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 268). Verfasser reproducirt in knapper, eleganter Form Willard Gibb's Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems und erweitert dieselbe, namentlich nach der geometrischen Seite, so dass ein vollständiges Schema entsteht, in welches alle möglichen Fälle eingeordnet werden können. In einer anschliessenden Mittheilung: **Specielle Fälle von Gleichgewichterscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systems**, von demselben (*Göttinger Nachrichten* 1890, 342) wird an speciellen Beispielen gelehrt, wie die Einordnung sich vollführen lässt. Dabei ergibt sich eine nothwendige Ergänzung des Schemas, in dem die Fälle, wo der Gleichgewichtszustand allein von den physikalischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe bestimmt wird, von den anderen unterschieden werden, wo die relativen Mengen der Bestandtheile in Betracht kommen. — In einer dritten Mittheilung endlich: **Ueber stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels**, von demselben (*Göttinger Nachrichten* 1890, 360) wird nachgewiesen, dass durch die besprochene Theorie die von Biltz und anderen beobachtete Veränderlichkeit der Dampfdichte des Schwefels dargestellt werden kann, wenn man annimmt, dass Schwefelmoleküle von der Formel S_8 stufenweise zunächst in S_6 und S_2 und weiter vollständig in S_2 dissociirt werden.

Horstmann.

Ueber Autokatalyse, von W. Ostwald (*Berichte d. Kgl. sächs. Acad. der Wissensch., math.-phys. Klasse* 1890, 190). Die γ -Oxyvaleriansäure verwandelt sich in wässriger Lösung allmählich unter Wasserverlust in das entsprechende Lakton. Die Umwandlung wird, wie alle derartigen Reactionen, beschleunigt durch die Gegenwart von Säuren, z. B. HCl. Sie wird aber verzögert und kann fast völlig aufgehoben werden durch Zusatz des Neutralsalzes der Oxysäure. Verfasser schliesst aus diesen Thatsachen, dass die Säure sich selbst zu katalysiren vermöge, und dass die Katalyse zu Stande komme durch Einwirkung der freien Wasserstoff-Ionen auf den nicht elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure. Durch Zusatz des Neutralsalzes wird die elektrolytische Dissociation herabgedrückt und also die Anzahl der freien Wasserstoff-Ionen vermindert; daher die Verzögerung der Katalyse. Durch Zusatz von HCl wird zwar auch die Dissociation zurückgedrängt, die Anzahl der freien Wasserstoff-Ionen aber und zugleich die Menge der nicht dissociirten Oxysäure vermehrt; deshalb muss jetzt die Katalyse beschleunigt sein. Wenn das Anion der Oxysäure bei der Reaction betheiligte wäre, so müsste auch durch die Gegenwart einer anderen Säure die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert werden.

Horstmann.

Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destillirten Wassers, von W. Ostwald (*Ann. Chim. Phys., N. F., 40, 735*). Die von Pfeiffer (*Ann. Chim. Phys., N. F., 37, 539*) beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit des frisch destillirten Wassers erklärte Verfasser gelegentlich durch einen Gehalt an Kohlensäure. Diese Erklärung wird jetzt gegen die Einwände Pfeiffer's (*Ann. Chim. Phys., N. F., 39, 475*) vertheidigt.

Horstmann.

Ueber die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, von W. Nernst (*Göttinger Nachr.* 1890, 401). Wenn ein löslicher Stoff mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht wird, die sich gegenseitig nur verschwindend wenig lösen, und wenn in beiden Lösungen der gelöste Körper denselben Molecularzustand annimmt, so folgt aus der Theorie der Lösungen, dass Gleichgewicht besteht bei einem constanten Verhältniss der Concentrationen, unabhängig von dem absoluten Werthe derselben. Ist dagegen der Molecularzustand des gelösten Stoffes verschieden, derart etwa, dass die Bildung von Doppelmolekülen oder die elektrische Dissociation in dem einen Lösungsmittel weiter vorgeschritten ist als in dem anderen, so ist das Verhältniss der Gesamttconcentrationen nicht mehr constant, wohl aber das Concentrationsverhältniss für jede einzelne Gattung von Molekülen. Das Theilungsverhältniss gestattet sonach Schlüsse auf die Veränderlichkeit des Molecularzustandes. Verfasser zeigt zunächst, dass seine

Folgerungen mit den bekannten Beobachtungen von Berthelot und Jungfleisch im Allgemeinen übereinstimmen und bringt alsdann neue Belege für deren Gültigkeit. Seine Versuche sind so gewählt, dass die charakteristischen Eigenthümlichkeiten, welche die Theorie vorhersehen lässt, möglichst deutlich hervortreten. Man weiss, dass z. B. Essigsäure oder Phenol in Benzol sich vorwiegend als Doppelmoleküle lösen, in Wasser dagegen mit normaler Moleculargrösse; dem entsprechend ist das Theilungsverhältniss nicht constant, während z. B. Jod oder Brom in Wasser und Schwefelkohlenstoff sich nach constantem Verhältniss vertheilen. — Auch Benzoësäure und Salicylsäure bilden in Benzollösung vorwiegend Doppelmoleküle, die bei grosser Verdünnung allmählich gespalten werden; in Wasser dagegen ist Benzoësäure annähernd normal, Salicylsäure aber verhältnissmässig stark elektrolytisch dissociirt. Diese Verschiedenheit macht sich in der Vertheilung an die beiden Lösungsmittel deutlich bemerkbar. Das Concentrationsverhältniss für Benzoësäure erscheint bei stärkeren Concentrationen variabel, bei grosser Verdünnung aber constant. Die Salicylsäure verhält sich bei stärkeren Concentrationen wie die Benzoësäure, bei grosser Verdünnung jedoch tritt kein constantes Verhältniss ein; die Säure geht in Folge der zunehmenden elektrolytischen Dissociation immer reichlicher an das Wasser über. In beiden Fällen genügen die Beobachtungen der Annahme, dass für jede einzelne Molekülgattung ein constantes Concentrationsverhältniss besteht, und dass die Spaltung der Doppelmoleküle in der Lösung von den einfachen Gesetzen der Massenwirkung beherrscht wird. Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Constitution derselben, von R. Bader (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 289). Die Arbeit erscheint als Fortsetzung der grossen Untersuchung Ostwald's über den gleichen Gegenstand (*diese Berichte* XXII, Ref. 187, 283, 380), die später von G. Bethmann weitergeführt wurde (*diese Berichte* XXIII, Ref. 425). Methode und Schema der Abhandlung sind die gleichen wie früher. Ausser einer Anzahl von Carbonsäuren, die von verschiedenen Forschern zur gelegentlichen Untersuchung des Leitvermögens an Ostwald's Laboratorium eingesandt worden sind, hat Verfasser namentlich Phenole und deren Derivate, sowie Cyanamidverbindungen untersucht. Seine Resultate in Betreff dieser Körperklassen fasst er folgendermaassen zusammen:

Die ein- und mehrwerthigen Phenole sind alle ziemlich gleich schwache Säuren, es lassen sich bei denselben keine Constanten erhalten. Anlagerung von Alkylgruppen an den Benzolkern steigert die Werthe von K und führt in manchen Fällen sogar zur vollkommenen Constanz derselben. Chlor allein vermag in den Phenolen

keinen nennenswerthen Einfluss auszuüben, dagegen sind die Nitro- und Dinitrophenole schon ziemlich starke Säuren; ihre Constanten zeigen auf's Deutlichste die Stellung der aciden Gruppen zur leitenden Hydroxylgruppe. Trinitroderivate liegen nicht mehr im Bereich der Messbarkeit. Mononitroresorcine leiten vermöge der zweiten Hydroxylgruppe besser als die entsprechenden Nitrophenole, aber als einbasische Säuren. — Von den Cyanamidverbindungen sind diejenigen mit Carbonsäureresten stärker, als solche mit Sulfonsäureradikalen; die ersteren übertreffen sogar die entsprechenden Carbonsäuren selbst nicht unerheblich an Leitfähigkeit. Vor Allem aber scheinen die Säurecyamide der Dissociationsgleichung zu genügen. Die Abnahme der Constanten in einzelnen Fällen hat ihren Grund in der Unbeständigkeit der betreffenden Substanz in wässriger Lösung. Horstmann.

Die isotonischen Koeffizienten und die rothen Blutkörperchen, von H. J. Hamburger (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 319). Verfasser benutzt die rothen Blutkörperchen in näher beschriebener Weise zur Vergleichung der osmotischen Eigenschaften von Lösungen. Für den Chemiker erscheint die Methode kaum von Nutzen. Horstmann.

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, von F. Stohmann (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 334). Verfasser hat sich der dankenswerthen Aufgabe unterzogen, sämtliche bis heute gemessenen Verbrennungswärmen organischer Verbindungen übersichtlich zusammenzustellen und so das reiche Material fernerer Forschungen in bequemster Weise zugänglich zu machen. Horstmann.

Ueber die Moleculargrösse von Schwefel, Phosphor und Jod in Lösungen, von J. Hertz (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 358). Nach den Gefrierpunktmessungen des Verfassers besitzt Phosphor in Benzol die Moleculargrösse P_4 , Schwefel in Naphtalin S_8 und Jod in Naphtalin J_2 . Die Farbe der Jodnaphtalinlösung ist dunkelbordeauxroth; es bestätigt sich also, dass die rothe Färbung nicht durch ein complexeres Molekül hervorgebracht ist. Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Oberflächenspannung der Halogene, von A. A. Trussewitsch (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VI, 360). Sehr vorläufige Mittheilung. Horstmann.

Beobachtungen über die Rolle des Fluors bei der künstlichen Darstellung von Mineralien, von Stanislas Meunier (*Compt. rend.* 111, 509—511). Nach den Versuchen des Verfassers wird durch Zuhilfenahme von Fluoriden die Synthese von Labrador, Nephelin und Leucit wesentlich erleichtert und beschleunigt, und die Nothwendigkeit sehr hoher Temperatur und sehr lange wärender Schmelzungen umgangen. Gabriel.

Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Lithiumsalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 111, 526—527). Aus Cyanquecksilber- und Lithiumchloridlösung erhält man durch Einengen bei milder Wärme perlmutterglänzende Blätter von $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{LiCy} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, welche bei 100° 3 Mol. Wasser verlieren. $2\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ giebt bei 100° $3\text{H}_2\text{O}$ ab. Beide Salze sind hygroskopisch. Gabriel.

Untersuchungen über das Atomgewicht des Fluors, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 111, 570—572). Durch Zerlegung von Natrium-, resp. Calcium-, resp. Baryumfluorid mittelst Schwefelsäure in einer Platinretorte hat Verfasser das Atomgewicht des Fluors zu 19.04—19.08 bzw. 19.02—19.08 bzw. 19.05—19.08 gefunden. Da die Bestimmungen mit den beiden erstgenannten Salzen zuverlässiger erscheinen, wird demnach $F = 19.05$ gesetzt. Louyet hatte 18.99, Fremy 18.85 gefunden. Gabriel.

Elektrolyse des feuerflüssigen Fluoraluminiums, von Adolphe Minet (*Compt. rend.* 111, 603—606). Im Anschlusse an seine früheren Mittheilungen über die Darstellung des Aluminiums (1889) durch Elektrolyse des geschmolzenen Fluoraluminiums hat Verfasser die Zusammensetzung der aus Kochsalz und Kryolith bestehenden Schmelze ermittelt, welche bei gegebener Temperatur und Stromdichte die beste Ausbeute giebt. Er hat ferner die physikalischen Eigenschaften des geschmolzenen Salzgemisches und die Beziehung zwischen den Constanten des Stromes und denjenigen des Elektrolyten während verschiedener Perioden festgestellt. Gabriel.

Einige Beobachtungen über Fällungen, von Georg Watson (*Chem. News* 61, 207—208). Die Erscheinung, dass Niederschläge sich nur an den Stellen der Gefäßwand absetzen, welche zuvor mit dem Glasstabe gerieben worden waren, beobachtet man nur bei Fällungen, welche krystallische Form anzunehmen im Stande sind. Reibt man den Niederschlag von solch' einer Stelle ab, so erkennt man, dass der ursprüngliche Ansatz nicht mehr als Haaresbreite besitzt, und dass die Verbreitung dadurch stattfindet, dass der bereits vorhandene Ansatz eine Anziehung auf die nächsten noch in Lösung befindlichen gleichartigen Theilchen ausübt und ferner, dass das Ausfallen mit wachsender Beschleunigung vor sich geht. Der Versuch zeigt, dass die Bildung eines Niederschlages, z. B. Antimonoxychlorides oder Dicalciumorthophosphates, aus einer Lösung, welcher von dem vorhergebildeten gleichartigen Niederschlage beigemischt ist, weit schneller geschieht, als ohne solchen Contact. Der Vorgang ist analog der plötzlichen Krystallisation übersättigter Lösungen nach dem Einwerfen eines Krystalles des gelösten Salzes. In den meisten Fällen

ist das, was als ein plötzlicher Vorgang erscheint, ein allmählicher, aber mit einer enorm wachsenden Beschleunigung geschehender. (Siehe auch Baubigny, *diese Berichte* XV, 1437, 1569). Schertel.

Boronsilber, von H. N. Warren (*Chem. News* 61, 231). Durch Zusammenschmelzen von wasserfreier Borsäure mit Staubsilber und Magnesiumpulver in eisernen Tiegeln bei Weissglut wurde eine Legirung von Silber mit 6 pCt. Bor erhalten, die eine gelbliche Farbe hatte, und von Salpetersäure nur schwierig gelöst wurde. Schertel.

Bemerkungen über Valenz, Basicität, zusammengesetzte Säuren und chemische Bezeichnung, von T. Sterry Hunt (*Chem. News* 61, 267—268). Die Betrachtungen des Verfassers lassen sich in einem Auszuge nicht wiedergeben. Hervorgehoben sei, dass er in Silicaten, in welchen Aluminiumoxyd mit Oxyden von starkem basischen Charakter auftritt, die Existenz einer Aluminiumoxydkieselsäure, entsprechend den von Struve beschriebenen Aluminiumoxydmolybdänsäuren aus der Klasse der zusammengesetzten unorganischen Säuren annimmt. Schertel.

Ueber die Explosion des Schwefelwasserstoffs und der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff mit Luft und Sauerstoff, von Alexander Pedler (*Chem. Soc.* 1890, 625—631). Die Verbrennung des mit Luft gemischten Schwefelwasserstoffes im Eudiometer erfolgte der theoretischen Voraussetzung gemäss zu Wasser und Schwefeldioxyd. Lässt man aber zu einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und atmosphärischer Luft Sauerstoff treten, und darauf den Funken durchschlagen, so beobachtet man stets eine grössere Contraction als die berechnete. Bisweilen dauert auch die Volumenverminderung noch längere Zeit nach der Explosion fort. Es entstehen nämlich auch Oxyde des Stickstoffs, die auf die Schwefligsäure unter Bildung von Schwefelsäure einwirken. Schertel.

Die Einwirkung des Lichtes auf Phosphor und Einiges über die Eigenschaften des amorphen Phosphors, von Alexander Pedler (*Chem. Soc.* 1890, 599—613). Wurden Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform dem directen tropischen Sonnenlichte (die Versuche sind in Calcutta ausgeführt worden) ausgesetzt, so begann schon nach wenigen Minuten die Ausscheidung eines gelbrothen Niederschlages, welcher aus einer Mischung rother und gelber Phosphortheilchen bestand. Aehnlich verbält sich weisser Phosphor im Vacuum mit oder ohne Zugabe von Jod. Die ausgeschiedenen Phosphortheilchen waren meist durchsichtig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, aber löslich in verdünnter heisser Natronlauge. Im zerstreuten Sonnenlichte bildete sich in der mit etwas Bromphosphor versetzten Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ein

glänzend gelber Niederschlag, welcher nach einigen Tagen orangeroth und nach einigen Monaten lebhaft roth wurde. Es gelang durch keine Anordnung des Versuches, aus gewöhnlichem Phosphor diejenige Modification darzustellen, welche sich beim Aufbewahren gewöhnlichen Phosphors in niedriger Temperatur an der Oberfläche der Stücken bildet. Nach Ansicht des Verfassers ist der rothe Phosphor mit Unrecht amorph genannt, denn die einzelnen Theilchen erscheinen unter dem Mikroskop durchscheinend mit rubinrother Farbe und wirken auf das polarisirte Licht. — Rother Phosphor und Hittorf's rhomboëdrischer Phosphor wurden längere Zeit im Quecksilberdampf erhitzt; es trat keine Veränderung ein, obwohl von rothem Phosphor bisher behauptet wurde, dass er sich bei 260° in gewöhnlichen Phosphor verwandle. Erst bei der Temperatur des siedenden Schwefels entwickelten sich entzündliche Dämpfe aus rothem Phosphor, ohne dass jedoch die zurückbleibende Masse eine Verwandlung erlitt. Wesentlich das gleiche Verhalten zeigte rother Phosphor in Vacuumröhren. — Beim Aufbewahren in unvollständig geschlossenen Gefässen in der heissen feuchten Atmosphäre Calcuttas erlitt reiner rother Phosphor Oxydation. Die Oxydation ist eine stetig fortschreitende auch beim Aufbewahren unter Phosphorsäurelösung. Man bemerkt Geruch nach Phosphorwasserstoff und beobachtet die Bildung von Phosphorigsäure. — Vergleiche des roten Phosphors mit Hittorf's metallischem Phosphor führten den Verfasser zur Ansicht, dass beide Modificationen nicht verschieden seien.

Schertel.

Die Wirkung des Chlors auf Wasser im Lichte und die Wirkung des Lichtes auf gewisse Chlorsäuren, von Alexander Pedler (*Chem. Soc.* 1890, 613—625). Chlorgas wurde mit Wasser in Röhren eingeschlossen und eine Reihe von Tagen dem (tropischen) Sonnenlichte ausgesetzt. Die Wirkung des Chlorgases auf das Wasser wurde erst dann einigermaßen erheblich, wenn das Wasser in einem sehr grossen Ueberschusse — etwa 400 Mol. Wasser auf 1 Mol. Chlor vorhanden war. Dann verlief die Reaction nach der Gleichung $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2 = 4 \text{HCl} + \text{O}_2$. Erfolgte die Einwirkung im zerstreuten, wenn auch sehr hellen Tageslichte, so entstand stets unterchlorige Säure und bei länger andauernder Belichtung Chlorsäure ($4 \text{HClO} = \text{HClO}_3 + 3 \text{HCl} + \text{O}$).

Schertel.

Versuche über die Bildung von Ozon durch elektrische Entladung, von E. Bichat und A. Guntz (*Ann. Phys. Chim.* [6] 19, 131—144). Die Beziehungen zwischen der potentiellen Energie und der Menge des erzeugten Ozons wurden in geeigneten Apparaten gemessen. Aus den Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Menge des entstandenen Ozons proportional der durch die Entladung erzeugten Wärme sei.

Schertel.

Die **Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure**, von Frank Pullinger (*Chem. Soc.* 1890, 815—827). Aus den Versuchen hat sich ergeben: 1. Reines — im Vacuum mehrfach destillirtes — Zink mit völlig glänzender Oberfläche wird von verdünnter Schwefelsäure, die mehrere Stunden gekocht hatte, nicht angegriffen. 2. Reines Zink mit rauher Oberfläche wird leicht gelöst, von ausgekochter Säure jedoch langsamer, als von nicht ausgekochter. 3. Oxydirende Verbindungen, wie Wasserstoffhyperoxyd, elektrolysirte Schwefelsäure, beschleunigen die Auflösung; reducirende, wie Jodwasserstoff, verhindern dieselbe fast völlig. Schwefelhaltige, reducirende Substanzen, wie Schwefligsäure, sind dagegen ohne Wirkung. — Verschiedene Thatsachen scheinen nach dem Verfasser darauf hinzuweisen, dass ganz reine verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf reines Zink mit rauher oder glatter Oberfläche ist und dass die Auflösung durch Ueberschwefelsäure verursacht wird.

Schertel.

Ueber die Zersetzung des Wasserdampfes, von G. Hautefeuille und J. Margottet (*Ann. Chim. Phys.* [6] 20, 416—432). Siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 724.

Schertel.

Organische Chemie.

Untersuchung über die günstigsten Bedingungen für die Bereitung von *i*-Butylamin im Grossen, von H. Malbot (*Compt. rend.* 111, 528—530). Man erhitzt 20 [resp. 15] ccm *i*-Butylchlorid mit 10 [resp. 15] Mol. Ammoniak in concentrirter wässriger Lösung 3 [resp. 3.5] Tage lang im geschlossenen Gefässe auf 100°; die Ausbeute beträgt 11.9 [resp. 10.2] g salzsaures *i*-Butylamin neben 3 [resp. 1.5] g salzsaurem Di-*i*-butylamin.

Gabriel.

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von Nitrilen und Estern der β -Ketonsäuren, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 111, 531—533). Verfasser benutzt die aus 2 Mol. Nitril RCH_2CN und $R'CN$ durch Natrium entstehenden Verbindungen $R'C(NH)CNa(R)CN$ (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 560), welche entweder selbst oder nach Einführung eines Alkoholradicals für Natrium durch kalte Salzsäure in ketonsaure Nitrile $R'COCHR.CN$ bzw. $R'.CO.CRR''CN$ verwandelt werden u. s. w. So wurden aus Methylpropionylacetonitril bzw. Dimethylpropionylacetonitril in Holzgeist durch Chlorwasserstoff erhalten methylpropionyllessigsäures