

## R e f e r a t e

(zu No. 7; ausgegeben am 27. April 1891.)

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Untersuchungen über das Beryllium**, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht: II. Mittheilung (*Lieb. Ann.* **262**, 38—61). Siehe die Mittheilung der Verfasser in *diesen Berichten* XXIII, 727 und 2552, sowie XXIV, Ref. 8. Gabriel.

**Ueber Arsenate und Phosphate des Quecksilbers**, von Conrad Haack (*Lieb. Ann.* **262**, 181—195). Während die Ansichten über die Phosphate des Quecksilbers sich so ziemlich geklärt haben, erscheinen die Angaben über die Arsenate mangelhaft und widerspruchsvoll und lassen die Analogie mit den Beobachtungen bei den Phosphaten vermissen. Verfasser hat daher vorliegende Untersuchung ausgeführt und zwar im Wesentlichen die Fällungen untersucht, welche Dinatriumphosphat bzw. -arsenatlösung mit Quecksilbersalzlösungen giebt, wenn einmal das Natriumsalz und einmal das Quecksilbersalz vorwaltet. I. Aus Mercurinitrat und Dinatriumarsenat entsteht stets  $\text{Hg}_3\text{AsO}_4$ , ein schweres, citronengelbes Pulver, aber nur dann frei von Quecksilber- und Natriumnitrat, wenn reichlich überschüssige Salpetersäure vorhanden ist. II. Mercurinitrat und Dinatriumphosphat gaben ebenfalls und in stark saurer Lösung reines  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  als weisses, krystallinisches Pulver. III. Mercurichlorid und Dinatriumarsenat gaben, je nachdem jenes oder dieses im Ueberschusse vorhanden ist,  $3 \text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 5 \text{HgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} + 62 \text{aq}$  resp.  $3 \text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 5 \text{HgCl}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq}$ , in Form gelber Niederschläge. IV. Mercurichlorid und Dinatriumphosphat geben mehr oder minder schnell eine gelbe Fällung, welche allmählich verschwindet und einem rothbraunen Niederschlag von  $\text{HgCl}_2 + 2 \text{HgO}$  Platz macht. V. Dinatriumarsenat bzw. -phosphatlösung und basisches Mercurisulfat geben beim Kochen ein Gemisch von

Quecksilberoxyd mit Mercuriarsenat bzw. -phosphat. VI. Mercuronitrat setzt sich mit überschüssigem Dinatriumarsenat zu orangefarbenem  $\text{Hg}_3\text{AsO}_4$  um; ist dagegen das Quecksilbersalz im Ueberschuss, so entsteht  $3\text{Hg}_3\text{AsO}_4 + 2(\text{HgNO}_3 + \text{Hg}_2\text{O})$ ; mittelst Dinatriumphosphats erhält man unter analogen Bedingungen  $\text{Hg}_3\text{PO}_4$  bzw.  $5\text{Hg}_3\text{PO}_4 + 2\text{HgNO}_3 + \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , während Gerhardt (*Jahresber. f. 1849*, 288) die Formel  $\text{Hg}_3\text{PO}_4 + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aufstellt. — Zur Trennung der Arsensäure (Phosphorsäure) vom Quecksilber wird die Substanz (nachdem man das Quecksilber, falls es als Oxydul vorhanden, durch Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt hat) in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Cyankalium wieder geklärt und mit  $\frac{1}{3}$  Volumen Ammoniak und ebensoviel absolutem Alkohol vermischt; nunmehr fällt man die Arsen-(Phosphor)-säure mittelst Magnesiamischung und aus dem angesäuerten Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff.

Gabriel.

Ueber die Absorptionsspectren von Jodlösungen, von H. Rigollot (*Compt. rend.* 112, 38—40). Verfasser hat Lösungen von Jod in verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkylhaloïden und Alkoholen spectroscopisch untersucht, um die Verschiebung des Absorptionsstreifens und die Stärke des durchgelassenen Lichtes zu bestimmen. Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass bei Gliedern homologer Reihen oder bei Verbindungen desselben Radicals — welche als Lösungsmittel für das Jod dienten — mit steigendem Moleculargewichte 1. der Absorptionsstreifen sich sehr unbedeutend nach dem Violettschiebt und 2. das Minimum des durchgelassenen Lichtes abnimmt.

Gabriel.

Einfluss des Härtens auf den elektrischen Leitungswiderstand des Stahles, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 112, 40—43).

Gabriel.

Ueber Natriumamid und Dinatriumammoniumchlorid, von Joannis (*Compt. rend.* 112, 392—394). Natrammonium zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in Wasserstoff und Natriumamid; dieser Zerfall scheint mit steigendem Druck des entwickelten Wasserstoffes einer Grenze zuzustreben. Während das Gas entweicht, sieht man Natriumamid,  $\text{NH}_2\text{Na}$ , in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen auftreten, während Gay-Lussac's Natriumamid eine amorphe, blaue oder grüne Masse darstellt. Die Krystalle lösen sich zischend in Wasser ohne Gasentwicklung. — Dinatriumammoniumchlorid,  $\text{NH}_2\text{Na}_2\text{Cl}$ , eine unbeständige Verbindung, erhält man gemischt mit Kochsalz, wenn man Natrium mit überschüssigem Kochsalz bei Gegenwart einer Menge flüssigen Ammoniaks behandelt, welche zur völligen Lösung des Kochsalzes nicht ausreicht; die Verbindung zer-

fällt nämlich beim Waschen mit flüssigem Ammoniak, indem sich Kochsalz löst und  $\text{NaH}_2\text{N}$  zurückbleibt, und wird durch Wasser in Ammoniak, Natron und Kochsalz zerlegt.

Gabriel.

**Ueber wasserhaltige Natriummanganite**, von P. Rousseau (*Compt. rend.* 112, 525—527). Verfasser hat jetzt beobachtet, dass die von ihm früher (*diese Berichte* XIX, Ref. 661, XX, 247) untersuchten Manganite Krystallwasser enthalten, und hat deshalb den Zerfall des Natriummanganates von Neuem studirt, wobei sich Folgendes ergab. Natriummanganat geht zwischen  $300-500^\circ$  in ein Hydrat  $8 \text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (mikroskopische, schwarze Krystalle) über, welches oberhalb  $500^\circ$  zu Polymerisationen neigt und bei  $800^\circ$  sich in  $12 \text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (schwarze, seidenglänzende Nadeln) verwandelt. Gegen  $1000^\circ$  tritt  $16 \text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (rhom-bische Platten) auf; zwischen  $1200-1300^\circ$  entsteht wieder das Hydrat mit 5 und bei heller Rothgluth das Hydrat mit 4 Mol. Wasser, wie wenn sich der Kreisprocess noch einmal wiederholen sollte.

Gabriel.

**Ueber Siliciumbromoform**, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 530—532). Lässt man trockenen Bromwasserstoff auf krystallisirtes Silicium wirken und fractionirt das entstandene Product, so werden neben viel Siliciumbromid vom Sdp.  $153^\circ$  höchstens 5 pCt. Siliciumbromoform,  $\text{SiHBr}_3$ , vom Sdp.  $109-111^\circ$  erhalten, welches bei  $-60^\circ$  noch nicht erstarrt, stark raucht und sich dann an der Luft entzündet. Unter Druck gehen Siliciumbromoform und Siliciumchloroform feste, unbeständige Verbindungen mit Phosphorwasserstoff ein. Der Wasserstoff des Siliciumbromoforms wurde als Gas bestimmt durch Zerlegung mit Kali, wobei folgende Reaction eintritt:



Gabriel.

**Ueber einige Ammoniakverbindungen des Cyanquecksilbers**, von Raoult Varet (*Compt. rend.* 112, 535—536). Verfasser beschreibt folgende Doppelsalze:  $2 \text{HgCy}_2 \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  (blaue Kryställchen);  $2 \text{HgCy}_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (farblose Kryställchen) wird bei  $100^\circ$  wasserfrei;  $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  (farblose Kryställchen).

Gabriel.

**Ueber die Begleiterscheinungen bei der Carburirung des Eisens mit Diamant**, von F. Osmond (*Compt. rend.* 112, 578—580). Eisen, mit Diamantstückchen bedeckt, wurde in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt; dabei zeigte es sich, dass die Cementirung schnell und vollständig oberhalb der Schmelztemperatur des weissen Guss-eisens ( $1085^\circ$ ) verläuft, dass ferner nicht der Diamant selbst die Cementirung bewirkt, sondern zuvor in Berührung mit dem Eisen eine

[21\*]

moleculare Veränderung erfährt, durch die er zur Cementirung geeig-  
net wird. Die Diffusion des Kohlenstoffes in das Eisen ist von einer  
Diffusion des Eisens in den veränderten Diamant begleitet. Gabriel.

**Ueber die Bildung der Farblacke**, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 580—582). Im Anschluss an seine thermochemischen Untersuchungen über die Gespinnstfasern und die Baumwollenfärberei (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259) hat Verfasser geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen der basischen resp. sauren Natur der Metall-  
oxyde und ihrer Fähigkeit, Farbstoffe zu fixiren (Lackbildung), besteht. In der That zeigte es sich, dass die starke Zinnsäure, welche beim Lösen in dünner Kalilauge 32.7 cal. entwickelt, mit Phenosafranin einen farbstoffreichen rothen Lack bildet, während die Meta-  
zinnsäure, welche mit Kalilauge nur 2.3 cal. entwickelt, keinen Farblack liefert. Gabriel.

**Untersuchungen über die Dispersion organischer Verbindungen (Ester)**, von Ph. Barbier und Ph. Roux (*Compt. rend.* 112, 582—584). Verfasser haben die Aethylester der wichtigsten Fettsäuren einerseits und die Essigsäureester der wichtigsten Alkohole andererseits untersucht und gefunden, dass das spezifische Dispersionsvermögen mit steigender Moleculargrösse zunimmt, dass die Differenzen der molecularen Dispersionsvermögen benachbarter Glieder einer Reihe nahezu gleich gross, nämlich = 7.5 sind, und dass, wie bei den Aethern, das moleculare Dispersionsvermögen eines Esters gleich der Summe der molecularen Dispersionsvermögen der Componenten (Säure + Alkohol — Wasser) ist. Vergleicht man isomere Ester (z. B. Aethylformiat und Methylacetat) mit einander, so zeigen die Ester, welche das Alkoholradical mit längerer Kohlenstoffkette enthalten, die grösseren Dispersionen. Gabriel.

**Ueber die Zusammensetzung des käuflichen Monocalciumphosphates unter verschiedenen Formen und über die Darstellung des krystallisirten Monocalciumphosphates**, von G. Pointet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 254—256). Um krystallisirtes Monocalciumphosphat zu erhalten, lässt man die wässrige Lösung des breiartigen (freie Phosphorsäure enthaltenden) Monocalciumphosphates in der Kälte auf Dicalciumphosphat wirken und dampft die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme ein. Es folgt eine schöne Krystallisation. Schertel.

**Ueber die Spaltung des Monocalciumphosphates durch Acetate**, von H. Causse (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 298). In einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Monocalciumphosphat erzeugen einige Tropfen einer Lösung von Kaliumacetat eine Trübung, welche von einer Krystallisation von Dicalciumphosphat,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gefolgt

wird. Dasselbe Salz erhält man, wenn man 1500 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumphosphat mit 400 ccm einer Lösung von Chlorcalcium und 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt. In dieser sehr sauren Mischung rufen einige Tropfen Kaliumacetatlösung eine Krystallisation von Dicalciumphosphat in schönen rhomboëdalen Krystallen hervor.

Schertel.

**Ueber eine seltsame Eigenschaft des Schwefels**, von Charles Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 308—310). Wird bei etwa 115° geschmolzener Schwefel auf beschriebenes Papier, z. B. eine Visitenkarte gegossen, so zeigt der Schwefel nach dem Erstarren einen höchst scharfen Abdruck der Schrift, welcher nicht verschwindet, wenn man etwa anhaftende Papierreste durch Waschen und Reiben entfernt. Der Abdruck entsteht, gleichgiltig womit die Schrift erzeugt worden ist, ob durch gewöhnlichen Bleistift, durch Farbstifte, Schreib- oder Copirtinte, Tusche oder lithographische Tinte.

Schertel.

**Bleioxydhydrat**, von C. Luedeking (*Amer. Chem. Journ.* 13, 120—121). Das von Schaffner (*Lieb. Ann.* 51, 175) dargestellte Bleioxydhydrat,  $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wird in ausgezeichneten Krystallen nach folgendem Verfahren erhalten. Man kocht Bleiglätte einige Zeit mit starker Kalilauge und lässt zunächst wasserfreies Bleioxyd auskrystallisiren. Die völlig erkaltete Lösung setzt man in einem kleinen Becherglase der Luft aus, aus welcher sie Kohlensäure absorbiert. Durch die Bildung von Kaliumcarbonat wird das noch gelöste Bleioxyd allmählich seines Lösungsmittels beraubt und nach mehreren Wochen findet man den Boden des Glases mit völlig farblosen, durchsichtigen, prachtvoll entwickelten Krystallen bedeckt, welche das Licht stark brechen und hohen Glanz besitzen. Ihre Zusammensetzung ist die angegebene. Sie zeigen das tetragonale Prisma und die Pyramide an beiden Enden. An der Luft ziehen sie Kohlensäure an und werden trübe.

Schertel.

**Die Dissociation von Magnesiumoxyd in Gegenwart von metallischem Magnesium**, von H. N. Morse und J. White jun. (*Amer. Chem. Journ.* 13, 128—129). Wie die Oxyde und Sulfide von Zink und Cadmium (*diese Berichte* XXII, Ref. 533, Ref. 536), erfährt auch Magnesiumoxyd Dissociation in den Dämpfen des eigenen Metalles. Der Apparat war derselbe wie der früher beschriebene; wegen der energischen Einwirkung des Magnesiums auf Glas waren Metall und Oxyd in eine Röhre von Eisenblech, die in eine schwer schmelzbare Glasröhre eingeschoben wurde, eingefüllt. Weil nach Dumas käufliches Magnesium viel Wasserstoff occludirt hält, wurde dasselbe im Vacuum destillirt (Burton und Vorce, *diese Berichte* XXIII, Ref.

430). Bei dem Versuche traten dieselben Erscheinungen auf, welche beim Zink und Cadmium beobachtet worden sind. Dem frei gewordenen Sauerstoffe war etwas Kohlensäure beigemischt, welche vom Kohlenstoff des Eisens stammte.

Schertel.

**Ueber den Uebergang gewisser Niederschläge aus dem amorphen in den krystallischen Zustand**, von George Watson (*Chem. News* 63, 109—111). Anknüpfend an eine frühere Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 728) entwickelt der Verfasser folgende Vorstellung von der Umwandlung amorpher Niederschläge in krystallische. Die Lösung, aus welcher ein amorpher Niederschlag, z. B. basisches Antimonchlorid, gefällt wird, muss als gesättigt mit der amorphen Substanz betrachtet werden. Solch eine Lösung erscheint aber übersättigt gegenüber der Lösung derselben, aber krystallisirten Substanz. Scheidet sich eine kleine Menge des amorphen Körpers krystallinisch aus, so geht an deren Stelle eine entsprechende Menge des bereits gefällten amorphen Niederschlages in Lösung über, so dass die Uebersättigung fortbesteht. So lange nicht der in Lösung befindliche Antheil auskrystallisirt ist, kann die Umwandlung eines neuen Antheiles des amorphen Niederschlages in den krystallischen Zustand nicht vor sich gehen. Dass nur ein von der Lösung umgebener Niederschlag diese Veränderung erleidet, beweist der Umstand, dass amorphes Antimonoxychlorid, wenn es möglichst rasch von der Lösung getrennt und das Wasser durch Waschen mit Aether entfernt wird, unbegrenzt lange ohne Umwandlung aufbewahrt werden kann.

Schertel.

**Ueber goldfarbiges allotropisches Silber**, von Carey Lea. I. Abhandlung (*Americ. Journ. of Science* [3] 41, 179—191). Goldfarbiges allotropisches Silber (*diese Berichte* XXII, Ref. 645) wird, frisch bereitet und, noch feucht, durch concentrirte Salzsäure sofort in weisses Silber verwandelt, doch entsteht dabei stets eine geringe Menge Chlorid; bei Anwendung schwächerer Säure wird die Umwandlung in normales Silber verlangsamt und die Bildung von Chlorsilber befördert, so dass, wenn die gewöhnliche Säure in fünfzigfacher Verdünnung auf allotropisches Silber wirkt, etwa ein Drittel derselben zu Chlorid wird. Auch die neutralen Chloride üben eine beträchtliche Wirkung auf allotropisches Silber. Wird eine sorgfältig gereinigte Glasplatte mit einem Ueberzuge goldfarbigen Silbers versehen, erst an der Luft, dann bei 100° getrocknet und darauf in der Mitte der Platte über einer Spirituslampe sorgsam erhitzt, so erscheint eine grauweisse kreisrunde Fläche umgeben von einem glänzenden goldgelben Ring, der etwas lichter, aber von stärkerem Glanze ist als die nicht erhitzten Theile. Das Silber dieses Ringes befindet sich in

einem Zwischenzustande zwischen dem allotropischen und normalen Silber, der besonders dadurch gekennzeichnet ist, dass er durch Druck und Reibung (durch welche allotropisches goldfarbiges Silber sofort in weisses verwandelt wird) keine Aenderung erleidet und durch Ferricyankalium nicht mehr gefärbt wird. Vom normalen Silber unterscheidet sich das auf der Zwischenstufe stehende fast nur durch die gelbe Farbe und den grösseren Glanz. — Kupferfarbiges allotropisches Silber. Die Farbe des allotropischen Silbers hängt zum grossen Theile von dem mehr oder minder vollständigen Auswaschen ab, welchem das frisch bereitete Material unterworfen wird. Je mehr gewaschen wird, desto tiefer wird die Farbe, die zuletzt in kupferroth übergeht. Um zu vermeiden, dass der Niederschlag durch's Filter gebe, wäscht man mit einer 2procentigen Lösung von Rochelsalz und erst zuletzt mit reinem Wasser.

Einwirkung verschiedener Formen von Energie auf allotropisches Silber. — 1. Einwirkung der Elektrizität. Hochgespannte Elektrizität verwandelt goldfarbiges Silber sofort in normales. Wird ein mit allotropischem Silber überzogenes Papier zwischen die Conductoren einer Töpler-Holtz-Maschine gehalten, so erzeugt jeder Funke einen grauen Fleck von gewöhnlichem Silber. Dass diese Flecken wirklich aus normalem Silber bestehen, zeigt sich beim Eintauchen des Streifens in eine Lösung von Kaliumferricyanid: der vom elektrischen Funken getroffene Theil bleibt unverändert, der andere nimmt Färbung an. 2. Einwirkung der Wärme. Wird auf Glas ausgebreitetes allotropisches Silber acht bis neun Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so findet man die centralen Theile in den intermediären Zustand verwandelt, während am Rande grauweisses normales Silber sich findet. Bei  $180^{\circ}$  verläuft der Vorgang rascher und besser markirt. Schon nach fünfzehn Minuten befindet sich alles Silber im Zwischenzustande und wird von Kaliumferricyanid nicht mehr gefärbt. Dieselbe Veränderung erleidet allotropisches Silber, wenn es auf Glas oder Papier in destillirtes Wasser gebracht wird, welches bis nahe an den Siedepunkt erhitzt wird. 3. Einwirkung mechanischer Kraft. Fährt man mit einem abgerundeten Glasstabe leise über ein mit goldfarbigem Silber bedecktes Papier, so wird die berührte Stelle weiss. Ist durch Reibung eine theilweise Umwandlung hervorgebracht, so vollendet sich dieselbe, wenn auch die Masse in vollständiger Ruhe verharrt. 4. Einwirkung starker Säuren. Die Wirkung der Salzsäure ist oben schon beschrieben worden. Taucht man ein mit allotropischem Silber überzogenes Papier ein oder zwei Sekunden in Schwefelsäure, welche mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, so bleibt die Umwandlung auf der Zwischenstufe stehen. 5. Die Einwirkung des Lichtes auf allotropisches Silber, beginnt sofort, wenn auch die Veränderung erst nach längerer Zeit

merklich wird. Die Einwirkung scheint beim Zwischenzustand stehen zu bleiben. — Alle Verbindungen, welche leicht Sauerstoff, Schwefel, oder Halogen abgeben, rufen auf dem allotropischen Silber die Farben dünner Blättchen hervor. Am besten eignet sich zu solcher Färbung eine 5 bis 10procentige Lösung von Kaliumferricyanid. Schertel.

**Neue kryoskopische Versuche**, von E. Paternò und A. Peratoner (*Gazz. chim.* XXI, 110—112, *Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 304—306). Die Theorie verlangt, dass der Gefrierpunkt einer Lösung nur abhängt von der in der Volumeneinheit enthaltenen Anzahl von Molekeln, ganz unabhängig von etwa eintretenden chemischen Veränderungen der Molekel. Das wird durch Versuche mit Lösungen von Jod in Jodkalium, wo aber bekanntlich dem Jodzusatze entsprechend Kaliumtrijodid entsteht, sowie mit Lösungen von Anilin in Salzsäure bestätigt; erst wenn mehr Anilin hinzugefügt wird, als zur Neutralisation der Salzsäure nöthig ist, sinkt der Erstarrungspunkt der Lösung. Zu denselben Resultaten, wie die Verfasser, sind übrigens auch Le Blanc und Noyes (*diese Berichte* XXIV, Ref. 61) gelangt. Foerster.

**Ueber die Formel der Fluorwasserstoffsäure**, von E. Paternò und A. Peratoner (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 306—308). Das Moleculargewicht der Flusssäure wird in einem ganz aus Platin nach dem sonst üblichen Princip construirten Apparate zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung studirt. Das Thermometergefäß befindet sich in einer unten geschlossenen Platinröhre, welche fast bis auf den Boden des Apparates reicht und mit dem oberen Deckel desselben verlöthet ist; der Raum zwischen dem Thermometergefäß und den Wandungen der Röhren ist mit Quecksilber ausgefüllt. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass der so hergerichtete Apparat mit einem gewöhnlichen gläsernen Apparate durchaus übereinstimmende Werthe gab, wurde zunächst festgestellt, dass Salzsäure in den verschiedensten concentrirten wässrigen Lösungen das der einfachen Formel HCl entsprechende Moleculargewicht besitzt. Für Flusssäure hingegen zeigt sich, dass in wässrigen Lösungen ihr Moleculargewicht der verdoppelten Formel  $H_2F_2$  entspricht; ob für die äussersten Verdünnungen eine theilweise Spaltung in einfache Moleküle eintreten kann, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben. Das Resultat dieser Arbeit ist also ein ähnliches, wie das der früheren Versuche von Mallet, welcher fand, dass unter  $100^0$  der Dampf der Flusssäure ganz oder theilweise aus Molekülen der Formel  $H_2F_2$  besteht. Foerster.

**Ueber einen eigenthümlichen Fall der Berechnung bei organischen Verbindungen**, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 259—263). Wenn sich Aethylsulfid mit Aethyljodid zu Triäthylsulfinjodid verbindet, so findet eine

starke Contraction statt. Die Dichte des Reactionsproductes ist  $d_4^{20} = 1.56151$ , woraus sich das Molecularvolumen 157.541 berechnet, während die Summe der Molecularvolumina der Componenten = 188.366 ist. Es muss freilich zugegeben werden, dass es sich um den Uebergang von dem Gemenge zweier Flüssigkeiten in einen festen Körper handelt. Entsprechende Beziehungen bestehen zwischen dem Brechungsexponenten einer alkoholischen Lösung des Triäthylsulfinjodids und einer ebensolchen, welche genau die entsprechende Menge Jodäthyl und Aethylsulfid enthält; der Brechungscoefficient ist im ersteren Falle erheblich höher als im letzteren; das Brechungsvermögen stellt sich also hier als constitutive, nicht als additive Eigenschaft der betreffenden Körper heraus. Von den Beobachtungsergebnissen des Verfassers sei folgende kleine Uebersicht wiedergegeben:

	$d_4^{20}$	$\mu_{H\alpha}$	$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$
$(C_2H_5)_3SJ$	0.81761	1.36857	0.45079
$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J$	0.81076	1.36424	0.44926

Es waren jedesmal 5.0585 g in 100 ccm gelöst.

Foerster.

**Ueber das Brechungsvermögen einiger Derivate des Triäthylsulfins**, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 284—296). Aus dem in wässriger Lösung bestimmten Brechungsvermögen des Triäthylsulfinjodids (vergl. das vorhergehende Referat) lässt sich für die Atomrefraction des Schwefels der gegen die aus dem Brechungsvermögen anderer Schwefelverbindungen ermittelte Atomrefraction stark abweichende Werth 18.44 (Formel n) berechnen. In essigsaurer Lösung steigt dieser Werth auf 20.81, in alkoholischer auf 21.22. Die wässrige Lösung des Triäthylsulfinchlorids ergibt eine ähnlich hohe Atomrefraction für den Schwefel nämlich 17.26. Dagegen ist die entsprechende Zahl, wenn sie aus dem Brechungsvermögen des Triäthylsulfhydroxydes in wässriger Lösung abgeleitet wird, zu 15.54 gefunden worden, also fast nahe gleich der Atomrefraction, welche der Schwefel im Aethylsulfid besitzt. Das Brechungsvermögen der wässrigen Lösung des Triäthylsulfhydroxyds ist, im Gegensatz zu dem Verhalten des entsprechenden Jodids, fast genau gleich dem einer gleich concentrirten wässrigen Lösung von 1 Molekül Aethylsulfid und 1 Molekül Aethylalkohol.

Foerster.

**Ueber die Anwendung der Dispersion zur Unterscheidung der Allylbenzolderivate von den Propenylbenzolderivaten**, von R. Nasini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 299—301). Verfasser weist darauf hin, dass die von Eykman in jüngster Zeit (*diese Berichte* XXII, 2736, XXIII, 855) mit so grossem Erfolge ausgebeutete Methode, Allyl- und Propenylbenzolderivate auf Grund ihres

Brechungsvermögens mit Sicherheit von einander zu unterscheiden, bereits von Gladstone auf theoretischem Wege klar angedeutet gewesen sei, und von ihm, dem Verfasser, auch bereits früher (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 255) reichliches experimentelles Material geliefert worden sei, um die Gladstone'sche Theorie in ihrem vollen Umfange zu bestätigen.

Poerster.

**Ueber die Anwendung einiger von Ketteler vorgeschlagenen Formeln auf die optische Chemie**, von R. Nasini (*Atti d. R. Accad. d. Lincei*, Rndet. 1890, II. Sem., 324 — 331). Ausgehend von den von Ketteler (*diese Berichte* XXII, Ref. 89) aufgestellten Formeln für die Refractionsconstanten discutirt der Verfasser auch andere hierher gehörende Formeln und kommt zu dem Schlusse, dass einerseits das bisherige Beobachtungsmaterial selbst bei sorgfältigster Ausführung der Beobachtungen nicht genügend genaue Resultate gegeben habe, andererseits sich auf zu enge Temperaturgrenzen und zu kleine Theile des Spectrums erstrecke, als dass man auf Grund desselben zu unbedingter Annahme einer und gleichzeitiger Verwerfung der anderen Formeln gelangen, geschweige denn weitere Folgerungen darauf aufbauen könne.

Poerster.

**Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung**, von Cl. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndet. 1890, II. Sem., 263 — 270). Die Zersetzung einer wässrigen Lösung von salpetriger Säure (aus  $\text{AgNO}_2$ ) verläuft genau nach der Gleichung:  $3 \text{HNO}_2 = 2 \text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , wenn man, in einem Strome von Kohlensäure arbeitend, die zu störenden Nebenreactionen Anlass gebende Luft ausschliesst. Der Process ist also lediglich ein Vorgang erster Ordnung, dessen Geschwindigkeitsconstante sich bekanntlich aus der Gleichung:  $k = \frac{1}{T} \cdot l \frac{C_0}{C}$  ergibt. Darin sind T die Zeit in Stunden,  $C_0$  und C die in 100 ccm enthaltenen Mengen salpetriger Säure in der Zeit 0 beziehentlich der Zeit T. Für verdünnte Lösungen (höchstens 0.05 g  $\text{HNO}_2$  in 100 ccm) hat sich für k eine ziemliche Constanz ergeben: die Werthe liegen zumeist zwischen 0.016 und 0.019 und vermindern sich bei einer Temperaturabnahme von  $26^\circ$  auf  $11^\circ$  um etwa  $\frac{1}{3}$ . (Es sind dabei in obiger Gleichung statt der natürlichen die Lorigg'schen Logarithmen in der Rechnung verwendet.) Für concentrirtere Lösungen wurden für k höhere Werthe ermittelt, welche aber mit fortschreitender Zersetzung abnahmen, um bei den obigen Werthen constant zu werden. Die in der obigen Gleichung wiedergegebene Reaction ist umkehrbar, indem durch Einleiten von NO in  $\text{HNO}_3$  bei Ausschluss von Luft eine gewisse Menge  $\text{HNO}_2$  erhalten werden kann. Demnach muss ein Gleich-

gewichtszustand zwischen  $\text{HNO}_2$  und ihren Zersetzungsproducten existiren, und in der That kann die Zersetzung der salpetrigen Säure einen schliesslichen Stillstand erleiden, wenn das sich entwickelnde Stickoxyd am Entweichen gehindert wird. Im Gegensatz zu der wässrigen Lösung der freien salpetrigen Säure ist die wässrige Lösung ihrer Salze durchaus beständig.

Foerster.

**Zur Darstellung des Goldchlorürs**, von J. Löwe (*Dingl. Journ.* 279, 167). Erhitzt man eine Lösung von Goldchlorid andauernd auf dem Wasserbade auf Siedetemperatur, so scheidet sich mit zunehmendem Eintrocknen der Masse eine theils amorphe, theils krystallinische Substanz ab, und schliesslich geht die ganze Masse in ein lichtgelbes Pulver von Goldchlorür über.

Foerster.

**Dritte Abhandlung über den todten Raum bei chemischen Reactionen**, von O. Liebreich (*Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Ak. d. Wissensch. zu Berlin* 1890, 1239—1255). Das Auftreten des todten Raumes bei chemischen Reactionen, welches vom Verfasser früher beschrieben wurde (*Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Ak. d. Wissensch.* 1889, 169 ff.), beruht nach Ansicht des Verfassers auf der geringeren Beweglichkeit der Moleküle an der Oberfläche von Flüssigkeiten. Dafs eine solche vorhanden ist, wird durch eine Reihe interessanter, in kurzem Auszuge nicht recht wiederzugebender Versuche gezeigt. Dieselben haben im Wesentlichen ergeben, dass Flüssigkeitsoberflächen festen Körpern, welche sich gegen sie bewegen, d. h. wie immer mit geringem Auftrieb, in ähnlicher Weise Widerstand entgegensetzen, wie es eine feste Wand thut. Eben solche Erscheinungen kann man hervorrufen, wenn man eine Flüssigkeit in eine andere von wenig höherem specifischem Gewichte aufsteigen lässt, falls die Reibungscoëfficienten der Flüssigkeiten gross genug sind. Es wird ausführlich gezeigt, wie bei Anwendung verschieden geformter Menisken die Gestalt der eintretenden Flüssigkeitsströmungen Veränderungen erleidet, indem sie sich jenen in bestimmtem Sinne anpasst. Es werden so Erscheinungen hervorgerufen, welche den beim Auftreten des todten Raumes bei chemischen Reactionen beobachteten analog verlaufen (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 448).

Foerster.