

R e f e r a t e

(zu No. 3; ausgegeben am 22. Februar 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser, von F. Kohlrausch (*Ann. Phys. Ch.*, N. F., 44, 577). Als vergleichendes Maass für die Löslichkeit der untersuchten Gläser benutzte der Verfasser die Erhöhung des elektrischen Leitvermögens des Wassers durch die aufgelösten Bestandtheile. Ueber die absoluten Mengen der gelösten Substanz gab gelegentliches Eindampfen der Lösung und Wägen des Rückstandes Aufschluss. Das Verhältniss zwischen der Leitfähigkeit und der Menge der gelösten Stoffe ist indessen selbstverständlich von der Natur der letzteren, resp. von der Zusammensetzung des Glases abhängig. Die Versuche zeigen deutlich, dass die Auflösung des Glases ein zusammengesetzter Vorgang ist. Eine bestimmte Grenze der Löslichkeit bei constanter Temperatur, die mit anderen schwerlöslichen Stoffen schnell erreicht wird, ist für Glas überhaupt nicht anzugeben. Wochen- und monatelang wird von derselben Wassermenge fortwährend mehr und mehr Stoff aufgelöst, wenn auch verzögert. Es geht eben nicht die Substanz des Glases als solche in Lösung. Die Beobachtungen scheinen anzudeuten, dass die gelösten Theile sich zusammensetzen aus Stoffen, die an sich schwer löslich sind, und aus solchen, die, an sich leicht löslich, aus dem Glase nur langsam heraustreten.

Wasser von Zimmertemperatur (18°) löst von einer Glasfläche, wenn auf 1 qcm etwa 1 ccm Wasser kommt, zuerst rasch, allmählich langsamer, Mengen, die bei mittlerem Thüringer Glas in den ersten Tagen auf etwa täglich $\frac{1}{6000}$, nach einigen Monaten auf $\frac{1}{15000}$ mg gelöster Substanz von jedem Quadratcentimeter Oberfläche veranschlagt werden können. In 100 Tagen wurden zusammen 0.01 mg/qcm gelöst. Heisses Wasser (80°) löste in 20 Stunden bereits etwa den sechs-

fachen Betrag dieser Gesamtmenge; zwei Drittel hiervon schon in den ersten 7 Stunden. — Für schlechte Flaschen mögen sich die Mengen fast verzehnfachen, so dass nach längerem Stehen unter obigen Verhältnissen etwa 100 mg im Liter gelöst sein können. Nach 20 stündigem Erwärmen entstand eine Lösung von etwa 500 mg Glassubstanz im Liter. — Es giebt aber auch Glasflaschen, von welchen nur etwa $\frac{1}{100000}$ mg/qcm täglich gelöst wird.

Verbessert werden Gläser schon durch längeren Gebrauch mit kaltem Wasser, viel wirksamer aber in höherer Temperatur. Nach 20 stündigem Digeriren mit Wasser von 80° erschien die mittlere Glassorte etwa fünfmal weniger löslich. Zeitweilige Erneuerung des Wassers ist hierbei anzurathen. — Behandeln mit Säuren führte ähnliche bessere Beschaffenheit herbei, schien aber keinen Vorzug vor der Behandlung mit heissem Wasser zu bieten. — Die schlechten Gläser liessen sich durch diese Mittel nur sehr unvollkommen verbessern.

Zwischen geblasenen und angeätzten Glasflächen wurde in zwei Beispielen kein wesentlicher Unterschied gefunden. Fein pulverisirtes Glas giebt theilweise grosse Mengen in Lösung. Mit der 20 fachen Wassermenge 1—2 Tage kalt behandelt, lieferte Flaschenglas mittlerer Güte Lösungen von 500, schlechtes solche von 1000 mg im Liter. Bei den besten derartigen Gläsern geht die Zahl bis auf 200 herunter. Noch etwas weiter bei einigen kalkfreien optischen Glassorten, während von diesen umgekehrt z. B. Kalikronglas auf 3000 stieg. Von schweren Bleisilicat-Flintgläsern löst sich dauernd sehr wenig; offenbar gingen aber Theile in Lösung, die sich bald wieder ausschieden.

An den Glaspulvern wurde der zeitliche Verlauf der Auflösung näher untersucht. Auch nach halbjährigem Auslaugen ist die Löslichkeit bei allen Glaspulvern noch nicht beseitigt, bei schlechten Gläsern ist sie meistens noch recht erheblich. Im Ganzen waren nach $\frac{1}{2}$ Jahr von der 100 fachen, öfter erneuerten Wassermenge bei den Flaschengläsern zwischen $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{6}$ der gesammten Menge des Pulvers, bei Kali-Kronglas etwa $\frac{1}{4}$, bei kieselsäurefreiem Borflintglas über die Hälfte gelöst. Die Löslichkeit der Gläser wächst mit dem Gehalt an Alkali. Vermuthlich wirkt Kalium nachtheiliger als Natrium. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass bei chemisch gleich zusammengesetzten Gläsern die Zubereitung an sich einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben kann.

Horstmann.

Ueber den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte, von A. W. Reynolds und A. W. Rücker (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 778). An eine Arbeit von Drude (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 158) über denselben Gegenstand anknüpfend, machen die Verfasser im Auszuge Mittheilung über ihre älteren Untersuchungen, betreffend die

Dicke der schwarzen Flecken von Seifenwasserlamellen, und die Schlüsse, welche daraus auf die Wirkungswerthe der Molecularkräfte gezogen werden können.

Horstmann.

Ueber eine neue Methode, constante Temperaturen zu erhalten, von H. Crew (*Phil. Mag.* 33, 89). Die »neue« Methode besteht darin, dass ein Gefäss, von schlechten Wärmeleitern und Eis umgeben, vermittelt eines umgewickelten Drahtes durch den galvanischen Strom erwärmt wird.

Horstmann.

Ueber die Existenz einer Verbindung von Gold und Zinn, von A. P. Laurie (*Phil. Mag.* 33, 94). Auf das Bestehen einer Verbindung AuSn schliesst der Verfasser aus dem elektromotorischen Verhalten der Gold-Zinn-Legirungen, welches bei jener Zusammensetzung eine Discontinuität zeigt.

Horstmann.

Die Dichte der Schwefelsäurelösungen, von U. S. Pickering (*Phil. Mag.* 33, 132). Verfasser vertheidigt gegen Rucker (*diese Berichte* XXV, Ref. 65) seine Ansicht, dass die Dichtigkeit und andere physikalische Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen die Existenz von zahlreichen Hydraten anzeigen sollen.

Ueber Wismuthsäure, von G. André (*Compt. rend.* 113, 860 bis 862). Etwa 20 g Wismuthbromid und 40 g Bromkalium in 60 ccm Wasser werden mit überschüssigem Brom versetzt und das Gemisch in überschüssige, nahezu siedende Kalilauge (100 g Kali in 150 g Wasser) eingetröpfelt, wobei sich ein dichter braunrother Niederschlag abscheidet. Letzterer wird mit siedendem Wasser durch Dekantiren anhaltend (mehrere Tage lang) ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction; er zeigt alsdann die Zusammensetzung $4 \text{BiO}_3\text{K} \cdot 3 \text{BiO}_3\text{H}$. Nach wochenlangem Auswaschen mit Wasser besitzt er die Formel $\text{BiO}_3\text{K} \cdot \text{BiO}_3\text{H}$. Durch Behandlung mit verdünnter, warmer Salpetersäure verlieren beide Körper das Kalium und liefern ziegelrothe Wismuthsäure BiO_3H oder auch häufig ein äquimoleculares Gemisch von BiO_3H und Bi_2O_5 .

Gabriel.

Ueber die Destillation der Steinkohle, von Pierre Mahler (*Compt. rend.* 113, 862—864). Verfasser bestimmt den calorimetrischen Werth einer Steinkohle und alsdann die calorimetrischen Werthe der aus ihr bei der Destillation erhaltenen Producte (Destillat und Coke); er findet dabei auf je 100 Cal. der Steinkohle 96.5 Cal. nach vollendeter Destillation.

Gabriel.

Ein neues Porcellan: Amiantporcellan, wird von F. Garros (*Compt. rend.* 113, 864—865) aus einem Brei von gemahlenem Amiant dargestellt. Dasselbe zeigt, nachdem es in geeigneter Weise verglüht ist, unendlich feine und zahlreiche Poren, welche im Gegen-

satz zu den Poren des gewöhnlichen Porcellans, die Mikroorganismen nicht bis zu einer gewissen Tiefe eindringen lassen; ein Amiantporcellanfilter wird daher nach längerem Gebrauch wieder völlig brauchbar, wenn man es mittelst eines Schwammes mit warmem Wasser abwäscht. Ueberdies geht die Filtration schneller als durch gewöhnliches Porcellan von Statten.

Gabriel.

Ueber borsaure Salze der Metalle, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 113, 1034—1036). Die Angaben über die Zusammensetzung der Borate sind vielfach unrichtig, insofern Gemische oft als wasserfreie Salze beschrieben worden sind, und andererseits bei den wasserhaltigen Salzen eine Unterscheidung zwischen Krystallwasser und Constitutionswasser nicht gemacht worden ist. Die einzigen ganz sicher bekannten Borate sind die beiden Hydrate $B_2O_3 \cdot H_2O$ und $B_2O_3 \cdot 3H_2O$. Verfasser hat aus der Reihe der Borate, welche dem zweiten Hydrat entsprechen, nur das Magnesiumsalz $B_2O_3 \cdot 3MgO$ rein erhalten können. Ebelmen's angebliche Salze $B_2O_3 \cdot 1\frac{1}{2}RO$ sind nach den Versuchen des Verfassers $B_2O_3 \cdot 2RO$; andererseits vermochte er ein Zinksalz von der Formel $B_2O_3 \cdot 1\frac{1}{2}ZnO$ in Rhombendodekaëdern zu isoliren. Aus der Reihe $B_2O_3 \cdot RO$ wurde das Calciumsalz $B_2O_3 \cdot CaO$ bereitet. Somit existiren im Ganzen 4 Reihen, nämlich mit 1, 1.5, 2 und 3 RO auf 1 B_2O_3 . Sämmtliche wasserhaltigen Salze lassen sich in diese Reihen einordnen.

Gabriel.

Ueber borsaure Metallsalze, von A. Ditte (*Compt. rend.* 114, 71—72). Bemerkungen im Anschlusse an die vorangehende Abhandlung.

Gabriel.

Ueber ein Siliciumchlorosulfid, von A. Besson (*Compt. rend.* 113, 1040—1041). Während unterhalb Rothgluth aus Silicium und Chlorschwefel nach einer früheren Beobachtung des Verfassers Schwefel und Chlorsilicium entsteht, bildet sich bei heller Rothgluth Siliciumchlorosulfid $SiCl_2S$. Letzteres geht beim Fractioniren des erhaltenen Destillates bei 185° über, erstarrt alsdann, und wird durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimation im trocknen Luftstrom bei 100° gereinigt. Es bildet lange Nadeln vom Schmp. 74° , reagirt heftig mit Wasser unter Bildung von Kieselsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff und lässt sich auch aus Chlor und Siliciumsulfid bei Hellrothgluth bereiten.

Gabriel.

Ueber ein krystallisirtes neues Phosphorkupfer, von Granger (*Compt. rend.* 113, 1041—1042). Wenn man bei der Darstellung des Abel'schen Phosphorkupfers Cu_3P aus Kupfer und Phosphordampf die Einwirkung des letzteren auf mehrere Stunden ausdehnt, so entstehen auf der stahlgrauen Masse von Cu_3P allmählich hexagonale,

glänzende Prismen von Cu_3P_2 , welche stahlgrau, hart und spröde sind und durch Erhitzen in einem Strome inerten Gases in Cu_3P zurückgehen.

Gabriel.

Ueber die Lösung von Chlorantimon in gesättigten Kochsalzlösungen, von H. Causse (*Compt. rend.* 113, 1042—1045). Der Zerfall des Chlorantimons in Antimonoxychlorid unter dem Einflusse des Wassers wird bekanntlich durch Zusatz freier Salzsäure hintangehalten. Der für diesen Zweck nöthige Betrag an freier Salzsäure nimmt mit steigender Stärke der Lösung ab, um schliesslich von einer gewissen Grenze ab constant zu werden (vergl. die Zahlen im Original). Kochsalz übt dieselbe Wirkung wie die freie Salzsäure aus, so dass man also neutrale Lösungen von Antimonchlorid herstellen kann: daher tritt in einer salzsauren und mit Kochsalz abgesättigten Antimonchloridlösung auf Zusatz von Sodalösung erst dann bleibende Fällung ein, wenn die Sodamenge den zur Absättigung der freien Säure nöthigen Betrag überschreitet.

Gabriel.

Ueber ein Kupfer - Ammonium - Cyanid, von E. Fleurent (*Compt. rend.* 113, 1045—1047). Wenn man eine Lösung von Chlorkupfer (15 g) mit überschüssigem Ammoniak, darauf mit einer Lösung von 3 g Salmiak und schliesslich unter Kühlung mit Cyankalium-(3 g)-Lösung versetzt, dann das Ganze (200 — 220 ccm) im Rohr 3 Stunden lang auf 125—130° erhitzt und schliesslich zur farblosen Flüssigkeit verdünnte Essigsäure bis zur geringen Trübung fügt, so krystallisiren aus der filtrirten Lösung hexagonale Blätter von $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot 3\text{NH}_3$, welche sich nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser lösen.

Gabriel.

Ueber directe Verbindung des Stickstoffs mit den Erdalkalimetallen, von Maquenne (*Compt. rend.* 114, 25—26). Ein Amalgam, welches 10—15 pCt. des betreffenden Metalles enthält, wird in einem Eisen- oder Nickelschiffchen eine halbe Stunde lang in einer Stickstoffatmosphäre auf Dunkelrothgluth, dann einige Minuten auf Hellrothgluth erhitzt. Das nunmehr quecksilberfreie Product ist braun und — falls die Temperatur hoch genug war — völlig zusammenschmolzen und zeigt beim Feilen ein halbmattes Aussehen, welches aber durch die Luftfeuchtigkeit schnell verschwindet. Die Baryumstickstoffverbindung bildet zuweilen gelbliche, irisirende Nadeln. Sämmtliche in der angegebenen Weise erhaltenen Producte liefern, mit Wasser zusammengebracht, Wasserstoff, Ammoniak und Metalloxyd, enthalten also freies Metall neben den Stickstoffverbindungen; letztere scheinen sich bei Orangerothgluth in dicken Nebeln zu verflüchtigen. (Vergleiche das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber ein Stickstofflithium, von L. Ouyard (*Compt. rend.* 112, 120—121). Veranlasst durch die im Vorangehenden referirte Mittheilung berichtet Verfasser Folgendes. Lithiummetall (welches 3.77 pCt. Sauerstoff, 4.46 pCt. Stickstoff und 10.26 pCt. sonstige Verunreinigungen enthielt) erglüht bei Dunkelrothgluth im Stickstoffstrom, indem es Stickstoff (etwa 50.28—51.54 pCt.) absorbirt und in eine schwarze, schwammige Masse übergeht. Letztere hat also annähernd die Formel Li_3N ; sie löst sich in Wasser unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoff und Lithiumoxyd.

Gabriel.

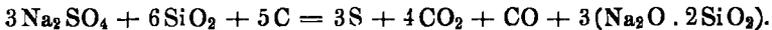
Ueber wasserhaltige Kaliummanganite, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 114, 72—74.) Wenn man Kaliummanganat mit einem alkalischen Flussmittel (Kaliumcarbonat und -chlorid) zusammenschmilzt, so entstehen bei verschiedenen Temperaturen verschiedene wasserhaltige Kaliummanganite, welche den früher (*diese Berichte* XXIV Ref. 293) beschriebenen Natriumsalzen analog sind. Es bilden sich nämlich bei etwa 600°: $\text{K}_2\text{O} \cdot 16 \text{MnO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (schwarze Blätter) und zwischen 700—800°: $\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{MnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in grossen, schwarzen Blättern, (welche früher, *diese Berichte* XX, Ref. 537, irrthümlich als $\text{K}_2\text{O} \cdot 7 \text{MnO}_2$ bezeichnet worden sind). Bei höherer Temperatur tritt dann wieder $\text{K}_2\text{O} \cdot 16 \text{MnO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und schliesslich bei Orange-rothgluth $\text{K}_2\text{O} \cdot 32 \text{MnO}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in schwarzen Blättern auf.

Gabriel.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen und Mangan, von Guntz (*Compt. rend.* 114, 115—117.) Wenn man auf elektrolytischem Wege erhaltenes Manganamalgam durch Erhitzen von Quecksilber befreit und dann das reine Mangan im Kohlenoxydgasstrom auf ca. 400° erhitzt, so findet plötzlich unter heftigem Erglühen des Metalls eine schnelle Absorption des Gases statt, indem nach der Gleichung $\text{Mn} + \text{CO} = \text{MnO}$ (gefällt) + C (amorph.) + 34.5 ein Gemisch von Manganoxydul und Kohle entsteht. Benutzt man statt des Mangans ein ebenfalls aus seinem Amalgam bereitetes Eisen, so wird bei Dunkelrothgluth gleichfalls Kohlenoxyd absorbirt, indem sich Kohle abscheidet, gleichzeitig treten aber geringe Mengen Kohlensäure auf. Die Entstehung der letzteren ist darauf zurückzuführen, dass durch das nach der Gleichung $\text{Fe} + \text{CO} = \text{FeO} + \text{C}$ gebildete Eisenoxydul ein Theil des Kohlenoxydüberschusses oxydirt wird. Bei den Versuchen mit Mangan tritt keine Kohlensäure auf, weil Manganoxydul durch Kohlenoxydul nicht reducirt wird, sondern im Gegentheil Mangan und Kohlensäure sich zu $2 \text{MnO} + \text{C}$ umsetzt. Erwähnenswerth ist, dass bei sehr hohen Temperaturen Mangan- und Eisenoxydul mit Kohle sich in Metall und Kohlenoxyd umwandeln, das heisst eine Umkehrung der gegen 500° sich vollziehenden Reaction stattfindet.

Gabriel.

Wirkung des Kohlenstoffs auf Natriumsulfat bei Anwesenheit von Kieselsäure, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 114, 117—120). Nach der üblichen Annahme soll sich bei der Bereitung von Wasserglas aus Alkalisulfat folgende Reaction vollziehen: $2R_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2R_2S$. Die Menge der zugesetzten Kohle übt einen wesentlichen Einfluss: je nachdem man zu wenig oder zu viel nimmt, enthält die Schmelze Alkalisulfat oder Alkalisulfid. Die erfahrungsgemäss eben nöthige Menge beträgt aber mehr als das Doppelte des oben berechneten Betrages. Zur Aufklärung des Processes hat Verfasser die bei der Operation entweichenden Producte untersucht und gefunden, dass freier Schwefel und ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd entweicht, in welchem das Kohlenoxyd — je nachdem man 4.5 oder 8 Th. Kohle¹⁾ angewandt hatte — 14.5 oder 27 pCt. ausmacht. Das Kohlenoxyd ist offenbar durch Einwirkung der Schwefligsäure aus der Kohle hervorgegangen. Der Vorgang bei der Silicatbildung lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:



Gabriel.

Ueber das Drehungsvermögen verschiedener Seidenarten, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 114, 129—131). Die Drehkraft $[\alpha]_D$ des Seidenleims (in Natronlauge) verschiedener Seidensorten liegt meist zwischen -30 bis -45° , diejenige des Fibroïns (in Salzsäure resp. Schwefelsäure) zwischen $-39^\circ 5'$ bis $-48^\circ 2'$.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Flamme, von Nic. Teclu (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 246—255). Mit Hülfe des von Heumann (Anl. z. Exp. Fig. 253, S. 413) angegebenen Leuchtgas-Explosionsapparates lässt sich veranschaulichen, dass eine Leuchtgasflamme durch Zutritt von Luft unter geeigneten Umständen sich in zwei Flammen spaltet, von denen die eine an ihrer ursprünglichen Stelle fortbrennt, während die andere sich in der Brennröhre abwärts bewegt. Verfasser erörtert die Ursachen dieser Flammenspaltung an der Hand zweier Abänderungen des Heumann'schen Apparates und erklärt aus diesen Erscheinungen die Eigenschaften der Bunsen'schen Flamme. Diese erscheint danach aus zwei übereinander gestellten, kegelförmigen Flammen von verschiedener Höhe und gleicher, der Ausströmungsöffnung des Brenners entsprechender Basis zusammengesetzt. An der Peripherie des grösseren, äusseren Kegels erfolgt bei verhältnissmässig geringerer Hitze die Verbrennung der Leuchtgasbestandtheile, welche durch die untere Flamme unverbrannt emporsteigen, mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft. In dem zwischen der brennenden Peri-

¹⁾ Auf 50 Th. Natriumsulfat und 50 Th. Kieselsäure.

pherie und dem inneren Flammenkegel liegenden Zwischenraum geht keine Verbrennung vor sich. Die innere Flamme, deren Höhe die Resultirende aus der Verbrennungsgeschwindigkeit des einströmenden Gasgemenges und seiner Einströmungsgeschwindigkeit ist, hat die Brandfläche nach unten gekehrt und erreicht eine sehr hohe Temperatur. Die verschiedene Hitze in den verschiedenen Zonen der Flamme und die Richtung, von welcher der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff zuströmt, lässt sich (besonders bei den Brennern von Desaga, Maste und Terquem) leicht aus den Brandfiguren ersehen, welche man auf Holztafeln durch horizontales oder vertikales Hineinhalten in die Flamme hervorrufft.

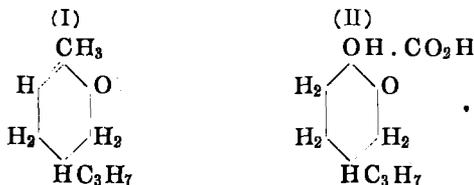
Schotten.

Entgegnung, von A. Classen (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 411 bis 414). Die Entgegnung auf die Ausführungen des Hrn. Schneider (*diese Berichte* XXV, Ref. 75) handelt von der Herstellung des zu der Atomgewichtsbestimmung benutzten Wismuths.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Camphersäure- und Isocamphersäureester und über die Constitution der Camphersäuren, von C. Friedel (*Compt. rend.* 118, 825—832). Ausgehend von der Campherformel (I) Kekulé's ertheilt Verfasser der Camphersäure (Isocamphersäure) folgende Constitution (II):



Diese Formel entspricht nach Ansicht des Verfassers dem Verhalten, den Reactionen und den Umbildungen der genannten Säure: so lässt sie die Existenz von 4 Isomeren (+ und — Camphersäure, + und — Isocamphersäure) voraussehen. Da sie nur 1 CO₂H enthält, ist die Säure nicht zweibasisch im eigentlichen Sinne, doch besitzt das (OH) in Folge der Nachbarschaft von CO stark saure Natur. Von