

Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 24. October 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber basische Zinknitrate, von J. Riban (*Compt. rend.* 114, 1357—1358). Verfasser hat, indem er Zink in verdünnter Salpetersäure löste und die Lösung mit überschüssigem Zink kochte, zwei Salze: $6 \text{ Zn O} \cdot \text{N}_2 \text{O}_5 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{O}$ (perlmutterglänzende Blättchen) und $6 \text{ Zn O} \cdot \text{N}_2 \text{O}_5 \cdot 8 \text{ H}_2 \text{O}$ (sternförmig gruppirte Nadeln) erhalten.

Gabriel.

Ueber Permolybdate, von E. Péchard (*Compt. rend.* 114, 1358—1361). Verfasser beschreibt folgende übermolybdänsaure Salze: $\text{NaMoO}_4 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$ wird aus feingepulvertem, geschmolzenem Natriumbimolybdat und Wasserstoffsuperoxyd erhalten, krystallisirt in sehr wasserlöslichen, gelben Prismen und schmilzt bei 80° . $\text{MgMo}_2 \text{O}_8 + 10 \text{ H}_2 \text{O}$ krystallisirt in radial gestellten Nadelchen. $\text{BaMo}_2 \text{O}_8 + 2 \text{ H}_2 \text{O}$ und AgMoO_4 bilden mikroskopische, gelbe Octaëder. $\text{CuMo}_2 \text{O}_8 + \text{H}_2 \text{O}$ ist eine grünliche Fällung. (Vergl. auch Péchard, *diese Berichte* XXV, Ref. 663).

Gabriel.

Die künstliche Darstellung von Leucit hat A. Duboin (*Compt. rend.* 114, 1361—1363) auf verschiedenen Wegen bewirkt, indem er nämlich in geschmolzenem Fluorkalium entweder Thonerde und Kieselfluorkalium auflöste, oder indem er Kieselsäure in eine Schmelze von Fluorkalium und Fluoraluminium eintrug. — Kaliumkryolith 3 K F . Al F_3 bleibt in Krystallen zurück, wenn man ein inniges Gemisch von geglühter Thonerde und Fluorwasserstoff-Fluorkalium erst langsam, dann allmählich bis zum völligen Schmelzen erhitzt und die Schmelze mit Wasser auswäscht.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Mineralwässer. Aufbewahrung der Wässer, von P. Parmentier (*Compt. rend.* 114, 1363—1366).

Da die Bicarbonat-haltigen Mineralwässer, wenn sie mit Luft in Berührung gekommen sind, unter Abscheidung von Niederschlägen sich sehr bald verändern, so empfiehlt Verfasser, die zur Aufnahme des Mineralwassers bestimmten Flaschen zunächst mit dem Mineralwasser auszuspülen, dann mit reiner Kohlensäure anzufüllen und nun erst das Quellwasser durch ein bis zum Boden reichendes Füllrohr einzulassen.

Gabriel.

Ueber einige stickstoffhaltige Platinsalze, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 115, 44—45). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXV, Ref. 3) beschreibt Verfasser folgende Salze; die in Klammern [] beigefügten älteren Formeln werden nunmehr verworfen. Chloronitrite: $\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{K}_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2\text{K}_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3\text{K}_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [$\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$]. Bromonitrite: $\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_2\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2\text{K}_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_3\text{K}_2$ [$\text{Pt}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2\text{Br}_3\text{K}_2$], $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_4\text{K}_2$. Jodonitrite: $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_4\text{K}_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{J}_5\text{K}_2$ [$\text{Pt}(\text{NO})\text{J}_3\text{K}_2$].

Gabriel.

Verwerthung der Kiesabbrände zur Darstellung von Eisensalzen, von A. und P. Buisine (*Compt. rend.* 115, 51—53). Die Abbrände enthalten das Eisen als Oxyd, welches sich, entgegen der üblichen Annahme, leicht in Schwefelsäure oder Salzsäure, besonders in der Wärme leicht löst; sie eignen sich somit zur billigen Darstellung von Eisenoxydsalzen, welche für verschiedene Zwecke, besonders zur Reinigung der Abwässer und Sielwässer verwendet werden können.

Gabriel.

Ueber die Veränderungen der Eisenwässer, von F. Parmentier (*Compt. rend.* 115, 53—55). Im Gegensatz zu Riban (*diese Berichte* XXV, Ref. 693), findet der Verfasser, dass die auf Flaschen gefüllten Eisenwässer das Eisen nicht fast völlig ausfallen lassen, sondern dass es zum grossen Theil in Lösung verbleibt. (Vergl. das folg. Referat.) Bemerkungen Riban's hierzu siehe Seite 185 desselben Bandes.

Gabriel.

Ueber einige eisenhaltige Arzneimittel, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 115, 124—125). Verfasser bemerkt, dass er, wie Riban, nur sehr wenig Eisen in künstlichen Eisenwässern gefunden habe und zwar in den letzten Jahren, während sie früher stärkeren Eisengehalt zeigten; diese Verschlechterung ist wahrscheinlich durch die veränderte Art der Füllung bedingt. — Verfasser beklagt sich ferner darüber, dass in officinellen Eisenpräparaten wechselnde Mengen Oxyds statt Oxyduls vorhanden sind.

Gabriel.

Ueber den Durchgang gelöster Stoffe durch mineralische Filter und capillare Röhren, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 115, 57 bis 60). Wenn der relativ langsame Durchgang des Albumins durch capillare Räume in der That von der absoluten Grösse seines Moleküls abhängt (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 919, Arloing ebend. 692), so sollte bei der Filtration einer Albuminlösung durch eine Capillare das erste Filtrat albuminärmer sein als die ursprüngliche Lösung und die auf dem Filter verbleibende Flüssigkeit sich an Albumin anreichern; alsdann sollte die so concentrirte Lösung durchgehen oder vielleicht der Durchgang schliesslich ganz aufhören, wenn der Albumingehalt zu gross wird. Diese Annahmen werden durch den Versuch bestätigt. Die Zeichnung der Apparate siehe im Original.

Gabriel.

Ueber ein Palladiumchloronitrit, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 115, 111—113). Das Salz $\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{Cl}_2\text{K}_2$ wird entweder aus $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2 + 2\text{HCl}$ oder aus $\text{PdCl}_4\text{K}_2 + 2\text{KNO}_2$ oder aus $\text{PdCl}_4\text{K}_2 + \text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$ in dichroitischen, braungelben, klinorhombischen Krystallen erhalten.

Gabriel.

Doppelsalze des Chlorlithiums mit Chloriden aus der Reihe des Magnesiums, von A. Chassevant (*Compt. rend.* 115, 113—115). Verfasser hat im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 2) vier isomorphe Doppelsalze der Formel $\text{RCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, in welchen $\text{R} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$, und welche beziehungsweise rosa, grünlich, blau und gelb gefärbt sind.

Gabriel.

Untersuchungen über Nickel und Kobalt, von Ch. Lepierre und Lachaud (*Compt. rend.* 115, 115—117). Im Anschluss an seine Untersuchung über die Einwirkung des geschmolzenen Ammoniumbisulfates auf Eisensalze (*diese Berichte* XXV, Ref. 411) hat Verfasser in ähnlicher Weise zunächst $3\text{NiSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in gelben Tetraëdern bzw. Würfeloctaëdern, resp. $3\text{CoSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in carmoisinrothen Würfeloctaëdern, bei weiterem Erhitzen NiSO_4 in zeisiggelben Octaëdern von $d_{20}^\circ = 3.67$ resp. CoSO_4 in Octaëdern von $d = 3.65$, und bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure NiSO_4 resp. CoSO_4 in Prismen erhalten; diese beiden wasserfreien Sulfate verwandeln sich beim Glühen ohne Aenderung ihrer Krystallform in die Oxyde.

Gabriel.

Mineralisirende Wirkung des Ammoniumsulfates, von T. Klobb (*Compt. rend.* 115, 230—232). Wie Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXV, Ref. 364) gezeigt hat, kann man durch Erhitzen eines Metalloxydes oder -sulfates mit Ammoniumsulfat das Metallsulfat wasserfrei in krystallisirtem Zustande erhalten. Daher scheinen, wie Lachaud und Lepierre (s. vorang. Ref.) gezeigt haben, inter-

mediär Doppelsulfate aufzutreten: beim Kupfer entstehen je nach der Temperatur 1) $2 \text{ CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, hellgrüne Prismen von $d = 2.85$; 2) CuSO_4 in Prismen von $d = 3.78$; 3) $2 \text{ CuO} \cdot \text{SO}_3$ ein braungelbes Pulver von $d = 4.21$ und schliesslich 4) CuO , krystallinisch, $d = 6.36$.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Mineralwässer: über den Thonerdegehalt derselben, von F. Parmentier (*Compt. rend.* 115, 125—126). Verfasser hat in sämtlichen von ihm untersuchten Wässern Thonerde (0.002—0.015 im Liter) gefunden.

Gabriel.

Ueber das Verwittern des Kupfersulfates und anderer Metallsulfate, von H. Baubigny und E. Péchard (*Compt. rend.* 115, 171—174). Verfasser zeigen, dass die Verwitterung von $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, von $\text{CoSO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ und von $\text{ZnSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ durch Anwesenheit kleiner Mengen freier Säure sehr beschleunigt wird.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung basischer Nitate durch Wasser, von G. Rousseau und G. Tite (*Compt. rend.* 115, 174—175). $2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ wird durch 90stündiges Erhitzen mit Wasser auf 200° in krystallinisches Oxyd Bi_2O_3 verwandelt. Aus neutralem Urannitrat entsteht durch Erhitzen mit Wasser und Marmor auf 180 — 200° und Kochen des Productes mit Alkohol oder Wasser das Oxydhydrat $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Ueber phosphor- und palladiumhaltige Verbindungen, von E. Fink (*Compt. rend.* 115, 176—177). Durch Erhitzen von 106.5 g Palladium mit 208.5 Th. Phosphorpentachlorid auf 250° (nicht über 280°) erhält man eine rothe, beim Erkalten erstarrende Substanz, welche aus Benzol in braunen Nadeln anschießt, die Formel PPdCl_3 besitzt, und durch Wasser zerfällt in HCl und $\text{P}(\text{OH})_3\text{PdCl}_2$; letzteres bildet rothgelbe, zerfliessliche Krystalle, und liefert krystallisirte Aether $\text{P}(\text{OR})_3\text{PdCl}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ resp. C_2H_5).

Gabriel.

Neue Mittheilungen über die Verwendung der calorimetrischen Bombe, von Berthelot (*Compt. rend.* 115, 201—203). Verfasser giebt die Bedingungen an, welche man bei der Verbrennung der festen, der gasförmigen und der flüchtigen Körper in der Bombe innezuhalten hat: bei den festen Körpern soll die angewandte Sauerstoffmenge so gross sein, dass das nach der Verbrennung vorhandene Gas noch 60 pCt. Sauerstoff enthält und dass der Druck während der Verbrennung 25—50 Atm. beträgt. Gase werden dagegen mit einem nur sehr geringen Ueberschuss von Sauerstoff verbrannt. Flüchtige flüssige Körper werden, damit sie sich im Moment der Verbrennung ausschliesslich im flüssigen Zustand befinden, mittels eines aus Platin und einem Häutchen von Schiessbaumwolle hergestellten Fläschchens,

welches Verfasser mit Petit und Matignon früher beschrieben hat, in die Bombe gebracht.

Gabriel.

Ueber Bortrisulfid, von H. Moissan (*Compt. rend.* 115, 203—208). Zur Darstellung wird entweder Borjodid mit Schwefel über 440° , oder amorphes Bor mit Schwefeldampf im Wasserstoffstrom auf 1200° , oder Bor im Schwefelwasserstoffstrom auf helle Rothgluth, oder Bor mit Schwefelkohlenstoff resp. gewissen Sulfiden (Zinn-, Arsen-, Antimonsulfid) erhitzt. Das Bortrisulfid bildet weisse Nadeln, zerfällt mit Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff, schmilzt unter vorangehendem Erweichen, hat $d = 1.55$ und beginnt sich zu verflüssigen bei 310° . Verfasser beschreibt das Verhalten des Körpers gegen verschiedene Substanzen.

Gabriel.

Borpentasulfid, von H. Moissan (*Compt. rend.* 115, 271 bis 273). Lässt man Bortrijodid und Schwefel nicht bei Rothgluth, sondern bei nur 60° in Schwefelkohlenstofflösung aufeinander wirken, so entsteht nicht Bortrisulfid (vergl. d. vorangeh. Ref.), sondern Borpentasulfid. Letzteres schmilzt bei 390° , bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, hat $d = 1.85$, setzt sich mit Wasser zu Borsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel um und zerfällt im Vacuum erhitzt in Schwefel und Bortrisulfid. Das Pentasulfid war übrigens nie völlig jodfrei zu erhalten.

Gabriel.

Ueber krystallisirtes Phosphorquecksilber, von Granger (*Compt. rend.* 115, 229 — 230). Wird Quecksilber mit Jodphosphor im Rohr auf $275 - 300^{\circ}$ 10 Stunden lang erhitzt, so entstehen Jodquecksilber und Phosphorquecksilber, P_2Hg_3 . Letzteres wird durch Waschen mit Jodkaliumlösung vom Jodquecksilber befreit und bildet metallglänzende, spröde, rhomboëdrische Krystalle, welche ein braunes Pulver geben und in dünner Schicht roth erscheinen. Das Phosphorquecksilber zerlegt sich beim Erhitzen in seine Componenten, verbrennt im Chlorgase und beim Erhitzen an der Luft und lässt sich auch durch Ueberleiten von Jodphosphor über Quecksilber bei etwa 250° erhalten.

Gabriel.

Ueber Nitrometalle, eine neue Art von Verbindungen, und über die Eigenschaften des Stickstoffdioxydes, von P. Sabatier und J. B. Senderens (*Compt. rend.* 115, 236 — 239). Stickstoffdioxyd wirkt stärker oxydirend als Stickoxyd (*diese Berichte* XXV, Ref. 663) und liefert im Allgemeinen höhere Oxydationsstufen; so wird MnO zu Mn_2O_3 , Ti_2O_3 zu TiO_2 , WO_2 zu WO_3 , V_2O_3 zu V_2O_5 , Cu_2O zu CuO oxydirt. Al wird selbst bei 500° nur wenig, Mg heftig bei Rothgluth, Zn gleichmässig bei 200° , Pb langsam bei 200° angegriffen. Ni wird zu NiO , Fe zu Fe_2O_3 , Co zu Co_4O_5 , Cu bei 250° zu CuO oxydirt. Gewisse Metalle nehmen in der Kälte trockenere,

reines Stickstoffdioxyd unter Bildung von Nitrometallen auf; so wird Cu (reducirtes) in kastanienbraunes Cu_2NO_2 verwandelt, welches in Wasser geworfen unter lebhafter Reaction Stickoxyd entwickelt, indem gleichzeitig Kupfer und Kupfernitrat und -nitrit entsteht. Das Nitrokupfer liefert im Stickstoffstrom oder im geschlossenen Rohre erhitzt viel NO_2 , Cu und etwas CuO. Nitrocobalt, Co_2NO_2 , ein schwarzes Pulver, verhält sich gegen Wasser ähnlich wie die eben erwähnte Kupferverbindung und entwickelt beim Erhitzen im Stickstoffstrom zuerst geringe Mengen nitroser Gase, um dann mit lebhaftem Glanze zu verbrennen unter Hinterlassung von metallischem, stellenweise oxydirtem Cobalt.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz, von Roman Zaloziiecki (*Monatsh. f. Chem.* 13, 504 — 509). Verfasser weist durch Versuche nach, dass bei Einwirkung von Kochsalzlösung auf Kainit bei niedriger Temperatur reichlich Natriumsulfat entsteht. Die Bildung des letzteren in Kainitschichten durch Einsickern von Soole oder Wasser allein, falls der Kainit viel Kochsalz enthält, ist hiermit erklärt.

Gabriel.

Ueber eine neue Jodverbindung des Bleis, von Max Gröger (*Monatsh. f. Chem.* 13, 510 — 515). Wenn man 10 g Jod in 100 ccm absolutem Alkohol und 50 g krystallisirtes Bleiacetat in 300 ccm absolutem Alkohol zusammenmischt, die Mischung verschlossen bei Zimmertemperatur 14—16 Stunden stehen lässt, filtrirt und sofort mit 1 Liter Wasser versetzt, so fällt ein braunrother Niederschlag, den man absaugt, auswäscht und an der Luft bis zum Verschwinden des Jodgeruchs liegen lässt. Die neue Verbindung ist $\text{PbO}\cdot\text{PbJ}_2\cdot\text{J}_3$, bildet ein dunkelbräunlichviolettrothes Pulver, verliert bei 100° langsam Jod, giebt bei 200° chromgelbes $\text{PbO}\cdot\text{PbJ}_2$ und zersetzt sich mit kochendem Wasser in $\text{J}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{PbJ}_2$ (gelblichweiss).

Gabriel.

Ueber das Siliciumtetrachlorid, von Gustav Rauter (*Lieb. Ann.* 270, 235 — 266). Nach einer gedrängten Uebersicht über die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten über Siliciumtetrachlorid (S. 236 bis 242) giebt Verfasser eine Beschreibung der eigenen Untersuchungen, welche I. Allgemeines und Reactionen, bei denen Siliciumchlorid entstehen könnte, II. Einwirkung des Chlorids a) auf Elemente und sauerstofffreie anorganische Verbindungen, b) auf sauerstoffhaltige anorganische und c) auf organische Körper betreffen. Aus der Schlussbetrachtung über die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sei Folgendes angeführt. Mit Siliciumchlorid setzt sich um: $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})$, noch leichter Ag_2O , nur schwer BeO , MgO schwerer als CaO , SrO , BaO , leicht ZnO , CdO , HgO , fast gar nicht B_2O_3 , sehr leicht Al_2O_3

und Tl_2O , nicht CO_2 und CO , wohl aber TiO_2 , PbO leichter als SnO_2 , P_2O_5 kaum, As_2O_3 leicht, die niederen Oxyde von Sb und Bi glatt, die höheren Oxyde unter Chlorentwicklung, Cr_2O_3 sehr schwer, CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 sehr leicht; ferner MnO_2 leichter als MnO , FeO und Fe_2O_3 leichter als NiO und CoO . Demnach setzen sich alle untersuchten Oxyde (ausschliesslich CO und CO_2) unter Bildung von SiO_2 um, manche, wie B_2O_3 und P_2O_5 , langsam und schwer, fast alle erst bei ziemlich hoher Temperatur. Diejenigen Oxyde, deren Elemente entsprechende Chloride bilden können, gehen in diese über, die anderen werden in Oxychloride verwandelt oder, wenn letztere nicht existiren, zu niederen Oxyden reducirt. Aehnlich den Oxyden verhalten sich die Salze sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren: sie setzen sich nämlich mit dem Siliciumchlorid so um, als ob ein Gemisch von Säureanhydrid mit basischem Oxyd vorläge. Die untersuchten Sulfide setzten sich nicht um. CaF_2 und S_2Cl_2 bleiben wirkungslos, dagegen reagiren KJ und KBr unter Bildung von J , Br und Si . Ohne Wirkung bleiben S und Fe , schwach reducirend wirken Be , Mg , Zn , Al . — Essigsäureanhydrid und Buttersäure (aber nicht Phtalsäureanhydrid) geben die entsprechenden Säurechloride, aus Acetaten entstand Acetylchlorid, Chlormetall und Kieselsäure, dagegen aus Formiaten: Salzsäure und Kohlenoxyd. Aceton, Benzophenon und Paraldehyd setzen sich nicht glatt, Aethyläther und Buttersäureester gar nicht um.

Gabriel.

Ueber die partiellen Tensionen und die osmotischen Drucke der flüchtigen Flüssigkeiten, von G. Guglielmo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, I. Sem., 294—298). Es werden Gemenge von Benzol und Schwefelkohlenstoff, Aether und Schwefelkohlenstoff sowie von Aether und Chloroform untersucht und in Uebersichten die Gesammttensionen und die Partialtensionen der Dämpfe, ihre Dichten sowie die ihrer Bestandtheile und die osmotischen Drucke der Flüssigkeitsgemische zusammengestellt. Es zeigte sich, dass auch für flüchtige Flüssigkeiten in verdünnter Lösung der osmotische Druck gleich dem ist, welchen diese Flüssigkeit in Dampfform ausüben würde, wenn sie als solcher in demselben Raum enthalten wäre; es gilt also auch für diese das Avogadro'sche Gesetz.

Foerster.

Ueber das kryoskopische Verhalten der wässrigen Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, I. Sem., 215—217). Die Gefrierpunktserniedrigung für violettes Chromchlorid in wässriger Lösung ist erheblich grösser als die, welche für grünes Chromchlorid erhalten wurde. Eine eingehendere Discussion der gewonnenen Zahlen will der Verfasser in Kurzem veröffentlichen.

Foerster.

Ueber die Ausnahmen von den Gesetzen für die spezifische Wärme, von C. E. Carbonelli (Sonderabdruck aus *Atti d. Soc. Ligustica di Science nat.* III, 3). Die Arbeit enthält weitere Speculationen des Verfassers auf Grund seiner bereits mitgetheilten Anschauungen (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 314).

Foerster.

Ueber die Dampfdichte von Chlorammonium, von F. Pullinger und J. A. Gardner (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 2). Die Dampfdichte des Chlorammoniums ist bei 448° dieselbe, wenn die Verdampfung in Luft oder in Ammoniakgas stattfindet; bei 360° hingegen wurde die Dampfdichte des Chlorammoniums in einer Ammoniakatmosphäre zu 1.128 und 1.141 gefunden, während der für vollständige Dissociation in NH_3 und HCl berechnete Werth 0.921 ist.

Foerster.

Verbrennung von Magnesium in Wasserdampf, von G. T. Moody (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 20). Die Verbrennung von Magnesium in Wasserdampf bildet einen hübschen Vorlesungsversuch; sie gelingt am besten, wenn man einen ganz langsamen Dampfstrom benutzt und die das Magnesium enthaltende Röhre vorsichtig erhitzt. Man wendet zuerst einen Bunsenbrenner an und bringt dann mit einer Gebläseflamme das ganze Rohr auf hohe Temperatur. Lenkt man nun das Gebläse einige Zeit auf die Stelle, an welcher das Magnesium liegt, so entzündet es sich und brennt sehr regelmässig und mit grossem Glanze ab.

Foerster.

Ueber die Funktion des Chlors in Säurechloriden, wie sie z. B. im Sulfurylochlorid zu Tage tritt, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 60). Wie aus früheren Beobachtungen hervorgeht und wie es auch durch zahlreiche neuere, demnächst im Einzelnen mitzutheilende Versuche bestätigt wird, ist Sulfurylchlorid ein energisches Chlorierungsmittel. So leicht wie es sich aus SO_2 und Cl_2 bildet, so leicht spaltet es sich wieder in seine Componenten. So braucht man z. B. Naphtalin nur gelinde mit Sulfurylchlorid zu erwärmen, um es rasch in Naphtalintetrachlorid überzuführen. Dieses Verhalten eines Säurechlorids scheint ebenso wie die Thatsache, dass Sulfurylchlorid durch Wasser nur sehr langsam zersetzt wird, mit den bekannten charakteristischen Reactionen der Säurechloride, wie wir solche zumal auf die Erfahrungen beim Acetylchlorid basiren, nicht vereinbar zu sein. Doch schon das Benzoylchlorid reagirt mit Wasser viel weniger energisch als Acetylchlorid. Es dürfte daher geeignet erscheinen, die Reactionsfähigkeit eines Säurechlorids nicht dem Chlor, sondern eher dem Sauerstoff bzw. dem sauerstoffhaltigen Radikal zuzuschreiben. Damit im Einklang steht es, dass metallorganische Verbindungen in Säurechloriden grade den Sauerstoff angreifen: $\text{RCOCl} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \cdot (\text{OZnCH}_3)$. Ferner wirkt Chlorsulfon-

säure sehr energisch, während die analoge Verbindung $\text{SO}_3 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ nur träge reagirt. Beide werden leicht in SO_3 und HCl bezw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ gespalten, sie wirken daher sulfonirend und können als besondere Formen von SO_3 betrachtet werden. Pyrosulfurylchlorid wird vom Wasser zwar nur langsam zersetzt, wirkt aber anderweitig sehr kräftig, indem es, gleichsam, als besteht es aus SO_3 und SO_2Cl_2 , bald sulfonirt, bald chlorirt.

Foerster.

Das Brechungsvermögen gewisser organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, von W. H. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 115). Die Aenderungen, welche das Brechungsvermögen verschiedener organischer Verbindungen bei steigender Temperatur erleidet, sind zwischen 14 und 92° untersucht worden. Im Folgenden sind die Erhöhungen des durch die Formel $\frac{\mu-1}{d}$ ausgedrückten Brechungsvermögens für die Linie A und für eine Temperaturerhöhung von 100° zusammengestellt:

Anilin	0.00310	Phenyljodid . . .	0.00214
Toluol	0.00329	Octyljodid . . .	0.00190
Pepton	0.00291	Zimmtäther . .	0.00324
Dimethylamin .	0.00253	Methylenjodid .	0.00401

Vergleicht man damit die Erhöhungen der Brechung für die Linie F, so ergibt sich, dass die Dispersion mit wachsender Temperatur ein wenig vermindert wird. Das entgegengesetzte Resultat erhält man bei Anwendung der Lorentz'schen Formel, so dass diese für die Berechnung der Versuche bei höheren Temperaturen nicht geeignet erscheint (vergl. Brühl, *diese Berichte* XXIV, 297).

Foerster.

Zur Bildung von Salzen, ein Beitrag zur Theorie der Elektrolyse und der Art des chemischen Austausches bei Nicht-elektrolyten, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 118). Der Verfasser weist auf die von Claisen und von Wislicenus und Anderen beobachteten Verbindungen von Estern mit Natriumäthylat hin und auf die allgemeine Bedeutung solcher Verbindungen für die Auffassung der Salzbildung. Bei diesem Vorgang sollen anfangs Säure und Basis aneinandertreten und durch innere Reactionen dieses Systems soll das Salz entstehen. Aehnlich geben Säuren dissociirbare Verbindungen mit Wasser; durch den Eintritt von Wechselvorgängen in solchen Systemen unter dem Einfluss elektromotorischer Kräfte würde Elektrolyse eintreten. In solchen Fällen, in denen die Verbindung sehr wenig stabil und zur Dissociation geneigt ist, ist die Möglichkeit, dass innerhalb des Systems Austausch stattfindet, nur gering; die Säure ist also eine schwache und besitzt ein niederes Leitungsvermögen. Für Nichtelektrolyten kann ebenfalls der Eintritt

eines Austausches innerhalb solcher complexer Systeme angenommen werden, welche durch die Vereinigung der aufeinander wirkenden Substanzen anfänglich entstehen.

Foerster.

Ueber magnetische Drehung, von W. Ostwald (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 1). Von W. H. Perkin ist ermittelt worden, dass das magnetische Rotationsvermögen organischer Verbindungen eine additive Eigenschaft ist und gleich ist der Summe der Rotationen der Componenten der Verbindung. Bei wässrigen Salzlösungen hingegen wurde die magnetische Rotation etwa doppelt so gross gefunden als die berechnete ist (*diese Berichte* XXIV, Ref. 692). Dieser Umstand findet an der Hand der elektrolytischen Dissociationstheorie seine Erklärung, indem in der That die erwähnten Ausnahmen nur für Elektrolyte sich als vorhanden zeigten.

Foerster.

Das magnetische Drehungsvermögen der Lösungen der Ammonium- und Natriumsalze einiger Fettsäuren, von W. H. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 125). Das magnetische Drehungsvermögen von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Ammonium und Natrium, sowie von Buttersäure, Natrium wurde untersucht; es zeigte sich, dass für die Ammoniumsalze sowie für Ameisensäure Natrium eine Zunahme des molecularen Drehungsvermögens nicht zu bemerken war, wenn die Verdünnung der Lösung gesteigert wurde. Die Drehung war bei den Ammoniumsalzen stets gleich der Summe der Einzeldrehungen ihrer Bestandtheile. Aus diesem Befunde schliesst der Verfasser, dass die Ansicht Ostwald's (vergl. das vorhergehende Referat) sich für die vorliegende Elektrolyse nicht bewähre.

Foerster.

Die magnetische Drehung gelöster Salze, von W. Ostwald (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 12). Bezüglich der Versuche Perkins (vergl. das vorhergehende Referat), welche der Voraussage des Verfassers nicht entsprachen, bemerkt derselbe, dass darum diese Versuchsergebnisse der Theorie nicht zuwiderlaufen, sondern die Frage nahelegen: Von welchen Eigenschaften hängt Zeichen und Werth der Aenderung der magnetischen Drehung ab, welche den Uebergang von nichtelektrolytischen Molekeln in Ione begleitet. Bei den Halogen-säuren und deren Salzen ist die Aenderung positiv, bei den Oxy-säuren negativ; so kann es auch nicht Wunder nehmen, dass es Moleküle giebt, bei denen die Aenderungen fast gleich Null sind. Ob die elektrolytische Dissociationstheorie zur Erklärung derjenigen Erscheinungen bei der magnetischen Drehung herangezogen werden kann, für welche dies vom Verfasser versucht ist, liesse sich vielleicht entscheiden, wenn man die Drehung solcher Verbindungen untersucht, in welchen die Halogene nicht als Ione vorhanden sind, und ermittelt,

ob dieselben auch in diesen Fällen ähnliche Erhöhungen des Drehvermögens herbeiführen, wie in solchen Verbindungen, in deren Lösung sie als Ione übergehen.

Foerster.

Elektrolyse von Kaliumacetatlösungen, von T. S. Murray (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 134). Bei der Elektrolyse von sehr verdünnten wässerigen Kaliumacetatlösungen entstehen nur Wasserstoff und Sauerstoff; aus concentrirteren Lösungen entstehen Wasserstoff, Sauerstoff, Aethan, Kohlensäure und eine Spur Methylacetat, während Aceton, Methoxyd und irgend ein ungesättigter Kohlenwasserstoff sich nicht unter den Reactionsproducten befinden. Verdünnt man die Lösung, so nimmt die Menge des daraus entstehenden Aethans anfangs langsam, schliesslich aber sehr rasch ab. Aehnliche Folgen hat die Herabminderung der Stromstärke. Steigerung der Temperatur vermindert die Menge des Aethans und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist; gegen 100° entsteht kein Aethan mehr. Während im Gegensatz zu den Beobachtungen Jahn's bei sehr kleiner Anode die Ausbeute an Aethan am grössten ist, hat eine Aenderung der Kathode keinen Einfluss auf seine Menge. Die Oxydation des Elektrolyten zu Kohlenoxyd, welche neben der Aethanbildung vor sich geht, wird in sehr verschiedener Weise durch Aenderung der einzelnen Versuchsbedingungen beeinflusst. Die Aethanbildung erklärt Verf. entgegen anderen Forschern nicht durch eine theilweise Oxydation der Essigsäure, sondern durch einfache Zersetzung des Ions CH_3COO . Werden äquivalente Lösungen von Kalium-, Natrium- und Calciumacetat elektrolytirt, so entstehen die gleichen Mengen Aethan.

Foerster.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure sowie auf Kalium- und Natriumbromid, von F. T. Addyman (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 168). Der Grad der Zersetzung, welchen Bromwasserstoffsäure durch conc. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) erleidet, ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen proportional der vorhandenen Menge an Schwefelsäure. Aus Bromwasserstoffsäure sowie aus Kalium- und Natriumbromidlösungen werden nur Spuren von freiem Bromid abgeschieden, wenn die Lösung höchstens 30 pCt. H_2SO_4 enthält, und die Mengen zersetzten Bromwasserstoffes sind selbst dann noch klein, wenn etwa 70 pCt. H_2SO_4 in der Lösung zugegen sind. (Siehe auch *diese Berichte* XXV, Ref. 412.)

Foerster.