

## Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 27. März 1893).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen. I. Die Darstellung reinen Stickstoffs und Versuche zur Condensation desselben**, von R. Threlfall (*Phil. Mag.* 1893, 1). Zur Darstellung von reinstem Stickstoff in grösseren Mengen eignet sich nach den ausgedehnten Versuchen des Verf. am besten die von Berthelot und Recoura empfohlene Methode: Absorption des Sauerstoffs der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak, und alsdann vollständig durch Kupferchlorürlösung. — Solch' reiner Stickstoff erleidet durch elektrische Funken unter keinen Umständen eine Contraction. Die früher (vergl. *diese Berichte* 20, Ref. 2) beschriebene Erscheinung ist durch die Bildung einer Quecksilberverbindung des Stickstoffs und durch ungenügende Reinheit desselben zu erklären. Horstmann.

**Einige Versuche über die Diffusion gelöster Substanzen**, von U. S. Pickering (*Phil. Mag.* 1893, 127). Die Versuche sind mit einigen Nichtelektrolyten (Harnstoff, Phenol, Glycerin, Alloxan, mehreren Zuckerarten, etc.) nach Graham's Methode angestellt. Die kleineren Gefässe, welche die Lösungen enthielten, waren am Rande abgeschliffen, und konnten mit einer Glasplatte verschlossen werden, während sie in die grösseren mit Wasser gefüllten Gefässe eingesenkt wurden. Die Aenderungen der Concentration wurden durch Gefrierpunktmessungen ermittelt. — Verf. behauptet, dass nach der Theorie des osmotischen Drucks die Quadrate der auf diesem Wege gefundenen relativen Diffusionsgeschwindigkeiten, multiplicirt mit dem Moleculargewichte der betreffenden Substanzen, eine Constante ergeben müssten. Seine Resultate bestätigen diese Beziehung nicht. Horstmann.

**Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und analoger Verbindungen. VI.**, von H. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6], 28, 237). Die sauren Salze der Essigsäure, von welchen diese Mittheilung handelt, dissociiren sich in derselben Weise wie die Krystallwasserverbindungen. Horstmann.

**Ueber die Isothermenflächen von Salzlösungen**, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 145). Die Construction der Isothermenflächen, welche Verf. beschreibt, lässt sich nicht ohne die beigelegten Zeichnungen verständlich machen und muss daher im Originale nachgesehen werden.

Horstmann.

**Beiträge zur Kenntniss der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid**, von J. L. C. Schroeder van der Kolck (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 167). Durch seine mikroskopischen Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schluss, dass in den Mischkrystallen mit Salmiak eine regulär krystallisirende Modification eines Eisenchloridhydrats (wahrscheinlich mit  $8\text{H}_2\text{O}$ ) enthalten sei. (Vergl. Roozeboom, *diese Berichte* 25, Ref. 846 und Retgers, *diese Berichte* 26, Ref. 127).

Horstmann.

**Ueber die Dissociationswärme einiger Säuren**, von E. Petersen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 174). Bekanntlich hat Arrhenius nach einer oft benutzten Gleichung der Thermodynamik die Dissociationswärme einiger Elektrolyte aus den Variationen der Dissociationsconstanten mit der Temperatur berechnet (vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 529, und 25, Ref. 339). Diese Dissociationswärmen spielen eine Rolle bei dem Vorgang der Neutralisation in wässriger Lösung, weil sich dabei im Allgemeinen der Dissociationszustand der beteiligten Stoffe ändert, und Arrhenius konnte zeigen, dass durch diesen Umstand die Neutralisationswärmen starker und schwacher Säuren ungleich werden, während sonst überall der gleiche Werth gefunden werden sollte. Nun ist aber der Betrag der Dissociationswärme nur in wenigen Fällen so gross, dass aus der numerischen Vergleichung ein sicherer Schluss gezogen werden kann. Verf. hat daher versucht, noch bei anderen Vorgängen, welche gleichfalls mit einer Aenderung des Dissociationsgrades verbunden sind, den Einfluss der Dissociationswärme zahlenmässig zu verfolgen, zur Controle der Rechnungen von Arrhenius.

Der Dissociationsgrad ändert sich mit der Verdünnung, und der Betrag der Aenderung kann aus dem elektrischen Leitvermögen berechnet werden. Verf. controlirte diese Rechnung durch einige Gefrierpunktmessungen, welche für die untersuchten Säuren übereinstimmende Resultate ergaben. Multiplicirt man nun den Betrag der Dissociation mit der Dissociationswärme, so muss sich der Wärmewerth der Verdünnung ergeben, falls keine anderen Umstände störend mitwirken. Die Verdünnungswärme wurde für fünf Säuren, welche nach Arrhenius die grösste Dissociationswärme besitzen, direct gemessen (für eine Verdünnung von 2 auf 8 Liter). Die berechneten und beobachteten Wärmemengen sind im Folgenden zusammengestellt:

	Verdünnungswärmen	
	berechnet	gefunden
$\text{H}_3\text{PO}_2$ . . . . .	662 Cal.	713 Cal.
$\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{COOH}$ . . . . .	596 »	459 »
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . .	219 »	115 »
$\text{HF}$ . . . . .	116 »	111 »
$\text{HCl}$ . . . . .	43 »	80 »
$\text{HNO}_3$ . . . . .	38 »	74 »
$\text{HBr}$ . . . . .	24 »	35 »
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ . . . . .	- 6 »	- 59 »

Die Uebereinstimmung ist so gut, als sie erwartet werden konnte. Dagegen ergab ein Versuch mit Natriumbutyrat keine befriedigenden Resultate. Bei der Verdünnung von Salzlösungen scheinen noch andere unbekanntete Umstände mitzuspielen.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf die Wechselwirkung von Säuren (Fluorwasserstoff und Orthophosphorsäure) und ihren neutralen Natriumsalzen, wobei ebenfalls eine berechenbare Aenderung des Dissociationsgrades eintreten muss. Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Wärmewerthen zeigte sich auch in diesem Falle mit befriedigender Annäherung.

Horstmann.

**Eine Deutung der Affinität**, von H. Sachse (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 185). Verf. sucht sich ein hypothetisches Gebilde zu construiren, welches möglichst getreu und vollständig diejenigen Eigenschaften nachahmt, die wir in der Affinitätslehre den Elementar- atomen, speciell dem Kohlenstoffatom, beilegen müssen, indem er zwei Eigenschaften benützt, die man nach seiner Ansicht der Materie ganz allgemein zuschreiben darf. Er denkt sich die Masse der Atome aus elementaren Magneten (oder Elektromagneten) zusammengesetzt, welche in solcher Weise angeordnet sind, dass sie die Werthigkeit und die Bindung der Atome erklären können. Dazu nimmt er abstossende Kräfte zwischen den Atomschwerpunkten an, welche die Configuration der Moleküle mitbestimmen. Wie vermittelt dieser Hypothesen die einzelnen Probleme der Affinitätslehre zu lösen versucht sind, muss im Originale nachgesehen werden. Doch möge auf die zum Theil schon früher mitgetheilten (vergl. auch *diese Berichte* 21, 2530 und 23, 363) Betrachtungen über das Benzolmolekül besonders hingewiesen sein. Dieselben verdienen zweifellos Beachtung, da das behandelte Problem auf anderen Wegen immer noch nicht befriedigend gelöst ist. Mit Recht fragt Verf., ob es wohl ein Zufall sein könne, dass unter den geometrischen Formen, die sich aus dem Tetraëder des Kohlenstoffatoms zusammensetzen lassen, ein Gebilde existirt, »welches so aussergewöhnliche Eigenschaften in so überraschender

Weise vereinigt, wie wir sie dem Benzolmolekül auf Grund unserer thatsächlichen Erfahrungen zuzuschreiben gezwungen sind.

Horstmann.

**Ionen-Geschwindigkeiten**, von W. C. Dampier Whetham (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 221). Nach einer Idee, welche Oliver Lodge bereits in einigen Versuchen verwirklicht hat, lässt sich die Geschwindigkeit der Ionenbewegung direct messen, wenn man zwei Elektrolyte übereinanderschichtet, die neben einem gemeinsamen Ion zwei verschieden gefärbte Ionen enthalten. Beim Durchgang eines Stromes verschiebt sich alsdann die durch die Färbung sichtbare Trennungsfäche mit messbarer Geschwindigkeit, welche mit dem Potentialgefälle und der specifischen Ionengeschwindigkeit in einfachem Zusammenhange steht. Die nach diesem Prinzipie durchgeführten Messungen des Verf. stimmen überraschend mit den von Kohlrausch gegebenen Werthen überein.

Horstmann.

**Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen**, von A. Weigle (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 227). Aus den spectrophotometrischen Messungen des Verf. ergibt sich deutlich, dass eine mit Salzsäure versetzte Fuchsinlösung neben dem einfachsauren auch noch das dreifachsalzsaure Rosanilin enthält, in wechselndem Betrag, je nach der Salzsäuremenge und der Verdünnung. Berechnet man aber die Mengen der Base in beiden Salzen, so zeigt sich, dass ihre Summe kleiner ist als die Menge des angewandten Rosanilins; ein Theil der Base muss daher in Gestalt einer farblosen Verbindung zugegen sein. Als solche vermuthet der Verf. ein zweifachsaures, wasserhaltiges Salz. Die Zusammenstellung aller Beobachtungen zeigt unter dieser Voraussetzung sehr regelmässig, wie mit wachsender Menge der Salzsäure zuerst das zweifachsaure und dann das dreifachsaure Salz in zunehmendem Betrag entstehen. — Weitere Beobachtungen bezogen sich auf die isomeren Nitroderivate des Anilins, Tolidins und Naphtylamins. Dieselben bestätigen allgemein den schon von Lellmann ausgesprochenen Satz, dass die Salze der Metaverbindungen am beständigsten, der Orthoverbindungen am unbeständigsten gegen Wasser sind.

Horstmann.

**Untersuchungen über Diffusion in wässrigen Salzlösungen**, von R. Abegg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 248). Die Diffusionsversuche des Verf. sind nach der von Arrhenius benutzten Methode (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 845) angestellt. Dieselben bezweckten hauptsächlich, einen Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der inneren Reibung der Salzlösungen, welche als Diffusionsflüssigkeit dienten, zu ermitteln. Eine einfache Beziehung ergab sich jedoch nicht. Die Untersuchung wurde durch eine eigenthümliche Erscheinung complicirt. Durch Zusatz von Essigsäure oder Alkohol, welche als Diffusionskörper benutzt wurden, vergrösserte sich nämlich

der osmotische Druck mancher der gelösten Salze (namentlich der Sulfate), sodass ein Theil des Salzes in die überstehende, reine Salzlösung, trotz gleicher Concentration, hinüberdiffundirte. Durch Gefrierpunktmessungen konnte dieselbe Erscheinung constatirt werden. Der Gefrierpunkt wurde durch das Gemisch von Salz und Essigsäure, resp. Alkohol, mehr erniedrigt, als die Summe der Erniedrigungen durch die beiden Bestandtheile für sich allein betrug. Eine nähere Aufklärung ist noch zu erhoffen.

Horstmann.

**Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van 't Hoff und Wislicenus**, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 400—424). Der Vergleich führt den Verf. zu der Annahme der Unhaltbarkeit der Wislicenus'schen Hypothese, wonach bei zwei einfach verbundenen Kohlenstoffsystemen, deren jedes zwei verschiedene Arten von Radikalen bindet, die Lagerung in der Weise erfolgen muss, dass die mit den grösseren Affinitäten aufeinander wirkenden Elementaratomme sich einander möglichst nähern (vergl. Die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1887, S. 15), der Unhaltbarkeit ferner sämtlicher von Wislicenus bei seinen Untersuchungen gezogenen Folgerungen der Le Bel-van 't Hoff'schen Hypothese. Vergl. diesbezügl. auch Auwers und V. Meyer, *diese Berichte* 21, 784 ff.

Schotten.

**Die van 't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren**, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 424—427). Verf. schliesst sich im Wesentlichen der Kritik von Lossen an (*diese Berichte* 20, 3306).

Schotten.

**Ueber das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit**, von J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 497—529). Die Angaben von Wittstein, Le Roy und Limberger, dass gelatinöses Eisenoxyd beim Stehen unter Wasser, zumal bei starker Abkühlung, krystallinisch werde, können die Verf. nicht bestätigen; ebensowenig die Angabe von Pawel, dass das aus Nitroprussidnatriumkrystallen durch Erwärmen mit Kalilauge von 50 pCt. abgeschiedene Eisenoxyd bei längerem Erwärmen in rothes, krystallinisches übergehe. Hingegen bildet sich, wenn die Lösung eingedampft und also stärker erhitzt wird, krystallinisches Kaliumferrit. Auch aus den Roussin'schen Salzen konnte unter der Einwirkung von Kalilauge nur amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd abgeschieden werden. Kaliumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , bildet sich, wenn amorphes Eisenoxyd mit starker Kalilauge erhitzt wird, in Form schwach grüner, ziemlich rein quadratischer Platten, wahr-

scheinlich des rhombischen Systems; wenn Eisenoxyd mit Kaliumcarbonat und Chlorkalium geschmolzen wird, in Form von (wahrscheinlich regulären) Octaëdern. Beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Natronhydrat und mit Natriumcarbonat und Chlornatrium bildet sich Natriumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , in je nach den Temperaturen der Schmelze wechselnden Krystallformen, in Säulen, hexagonalen Platten, Nadeln, rhomboëdrischen und kugeligen Krystallen. Natriumferrit wird von Wasser langsamer zersetzt als Kaliumferrit. Was Rousseau für krystallisirtes Eisenoxydhydrat gehalten hat, waren Pseudokrystalle von Kalium- oder Natriumferrit, die amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd einschlossen. Auch Brunck und Gräbe haben in einzelnen Fällen durch Wasser mehr oder weniger zersetzte Krystalle von Natriumferrit analysirt. Ein wahres krystallinisches Monohydrat des Eisenoxyds,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entsteht indessen — und auch diese Krystalle haben Brunck und Gräbe in Händen gehabt —, wenn man die hexagonalen Platten des Natriumferrits mit Wasser von  $15^\circ$  zersetzt. Dabei werden Krystallform, Durchsichtigkeit und die optischen Eigenschaften erhalten. Dieses Hydrat ist nicht hygroskopisch; zwischen  $60^\circ$  und  $100^\circ$  giebt es nur wenig Wasser ab, bei  $150^\circ$  hat es die Hälfte seines Wassers verloren. Das natürliche, krystallinische Eisenoxydhydrat, der Göthit, ist bis nahe an  $300^\circ$  beständig und verliert bei  $300^\circ$  sein Hydratwasser fast ganz mit constanter Geschwindigkeit.

Schotten.

**Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs**, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 546—559). Verf. kritisirt die Abhandlung von Hantzsch und Miolati (*diese Berichte* 25, Ref. 844) und vertheidigt seinen schon mehrfach geltend gemachten Grundsatz, dass »Unterschiede, welche nur die räumliche Lagerung der Atome im Molekül, bei durchaus gleichbleibender chemischer Structur des letzteren, betreffen, nur Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften hervorrufen können; dass daher sogenannte Stereoisomerie nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheiten dienen kann; dass vielmehr in allen Fällen, in welchen es sich um principielle Unterschiede specifisch chemischer Eigenschaften bei gleich zusammengesetzten Verbindungen handelt, auch in verschiedener chemischer Structur die Ursache der Verschiedenheit gesucht werden muss«. Als physikalische Eigenschaften bezeichnet der Verf.: »Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit, optische Eigenschaften etc.«

Schotten.

**Ueber die Darstellung von Kohlenstoff unter starkem Druck**, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 218—224). Wird Eisen bei  $1100$  oder  $1200^\circ$  mit Kohlenstoff gesättigt, so ist in der erkalteten Schmelze amorpher Kohlenstoff und Graphit enthalten; trägt dagegen die Temperatur  $3000^\circ$ , so entsteht lediglich schön krystallisirter

Graphit. Zwischen  $1100\text{--}3000^{\circ}$  verhält sich das flüssige Eisen wie eine Lösung, die mit zunehmender Temperatur wachsende Mengen Kohlenstoffs aufzunehmen vermag; daher scheidet sich aus dem stark erhitzten Gusseisen beim Abkühlen von  $1700^{\circ}$  auf  $1100^{\circ}$  (Erstarrungspunkt) reichlich Graphit ab. Anders gestalten sich die Bedingungen der Krystallisation, wenn man unter starkem Druck arbeitet. Verf. benutzte bei seinen Versuchen den Druck, welcher in Gusseisen dadurch entsteht, dass es im Moment des Erstarrens sein Volumen vergrößert. Er kühlte nämlich  $2000\text{--}3000^{\circ}$  heisses Gusseisen durch Einbringen in Wasser plötzlich ab; später zeigte sich, dass man besser zum Ziel gelangt, wenn man das geschmolzene Gusseisen mit einer Hülle von weichem Eisen umgiebt. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.  $150\text{--}200$  g Eisen werden im elektrischen Ofen (*diese Berichte* 26, Ref. 5) geschmolzen; dann bringt man schnell in die Schmelze einen schmiedeeisernen Cylinder, welcher mit stark comprimierter Zuckerkohle gefüllt und verschraubt ist. Nun wird der Tiegel sofort aus dem Ofen genommen und so lange in Wasser getaucht, bis sich die äussere Schicht auf Rothgluth abgekühlt hat; dann lässt man ihn an der Luft völlig erkalten. Beim Behandeln der Schmelze mit siedender Salzsäure bleibt Kohlenstoff in drei Modificationen zurück: nämlich wenig Graphit (wenn die Abkühlung schnell erfolgt war), ein kastanienbrauner Kohlenstoff (den Verf. auch im Meteoriten von Cañon Diablo gefunden hat) und schliesslich eine geringe Menge eines specifisch ziemlich schweren Kohlenstoffs, der, wie folgt, isolirt wurde. Das Product wurde wiederholt mit Königswasser, Schwefelsäure und Flusssäure gekocht, durch Schlämmen mit Schwefelsäure ( $d = 1.80$ ) von dem weniger dichten Kohlenstoff befreit und dann nach einander mit Kaliumchlorat, rauchender Salpetersäure, Flusssäure, Schwefelsäure behandelt; dabei verblieb ein Rückstand, welcher beim Schlämmen mit Bromoform einige sehr kleine Stückchen ergab, die dichter waren als Bromoform, Rubin ritzen und im Sauerstoff bei  $1000^{\circ}$  völlig verschwanden. Von diesen Stückchen (siehe Zeichnung im Original) sind die Einen gearbt, grauschwarz (wie gewisse schwarze Diamanten, Carbonados); sie ritzen Rubin und haben die Dichte  $3\text{--}3.5$ ; die anderen sind durchsichtig, sehen wie kleine Bruchstücke aus, zeigen Fettglanz, Parallelstreifung, zuweilen auch dreieckförmige Eindrücke, sind meist mit einer Hülle von schwarzer Kohle überzogen, und werden erst nach wiederholter (oft erst zehnmaliger) Behandlung mit Kaliumchlorat wahrnehmbar. Verbrennt man die Partikelchen im Sauerstoff bei  $1050^{\circ}$ , so hinterbleibt eine ockerfarbene Asche, welche oft noch die Form des ursprünglichen Krystalls zeigt und völlig identisch ist mit der Asche vieler natürlicher Diamanten. Die Menge des erhaltenen, durchsichtigen Kohlenstoffs betrug nur wenige Milligramme, und die

Darstellung gelang nicht immer. Noch schwieriger gelingt sie, wenn man das kohlenstoffgesättigte, 2000° heisse Gusseisen schnell im Leuchtgasstrom abkühlt; die so erhaltenen Kryställchen ähneln mehr den durchsichtigen Diamantstückchen, welche Verf. in der blauen Erde vom Cap gefunden hat. — Da sich, ähnlich dem Eisen, auch das Silber beim Erstarren ausdehnt, so wurden mit letzterem Metall gleichfalls Versuche angestellt und zwar in der Weise, dass man Silber im elektrischen Ofen zum Sieden erhitzte, mit Zuckerkohle sättigte und mit Wasser abschreckte. Beim Lösen des Metalles in Salpetersäure blieb eine etwas reichlichere Menge von Carbonados zurück, deren Dichte zwischen 2.5—3.5 wechselte, und welche Rubin ritzten und zu Kohlensäure verbrannten. Im Anschluss hieran bemerkt Berthelot (S. 226), dass er bei seinen Versuchen, Kohlenstoff in Eisenphosphid (aus Eisenphosphat und Kienruss) zu lösen, beträchtliche Mengen geschmolzenen Eisenphosphids erhalten hat, welches einen eigenthümlichen Kohlenstoff enthielt, der bei einer Härteprüfung mit Korund kein entscheidendes Resultat gab. (Vergl. auch das folgende Referat.)

Gabriel.

**Ueber die künstliche Darstellung des Diamanten**, von C. Friedel (*Compt. rend.* 116, 224—226). (Vergl. das vorangehende Ref.) Da sich nach des Verf. Untersuchungen (*diese Berichte* 26, Ref. 5) Diamant im Meteorisen von Canon Diablo vorfindet und zwar in den Troilit-(Schwefeleisen)-Knöllchen dieses Meteoriten gleichsam localisirt ist, wurde versucht, mit Hülfe von Schwefel und Eisen den Kohlenstoff in Diamant zu verwandeln. Verf. brachte Schwefelkohlenstoff in einen weichen Stahlblock, in welchem eine verschraubbare Höhlung eingebohrt war, und erhitzte dann auf Kirsch- resp. Dunkelrothgluth. Der Schwefelkohlenstoff war dadurch völlig zersetzt, die Höhlung mit amorphem Kohlenstoff ausgekleidet und der Schwefel gleichsam durch den Stahlblock diffundirt, und zwar bis auf ziemlich weite Entfernung, so dass das Metall in 1.5 cm Abstand von der Höhlung 0.2 pCt. Schwefel aufwies. Bei anderen Versuchen liess Verf. Schwefelkohlenstoff auf Gusseisenpäne beim Siedepunkt des Schwefels resp. bei 500° längere Zeit wirken, und erhielt, nachdem er das entstandene Schwefeleisen gelöst und die verbliebene Kohle mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt hatte, kleine Mengen eines schwarzen Pulvers, welches Korund ritzte.

Gabriel.

**Ueber ein neues Löthverfahren für Aluminium und verschiedene andere Metalle**, von J. Novel (*Compt. rend.* 116, 256 bis 257). Loth für Aluminium: 1. Reines Zinn (Schmp. 250°); 2. 100 g Zinn mit 5 g Blei (Schmp. 280—300°); 3. 100 g Zinn mit 5 g Zink (Schmp. 280—320°). Zur Verlöthung von Eisen und Nickel wird empfohlen: 4. 100 g Zinn mit 1.5 g Rothkupfer (Schmp. 350—450°); 5. 100 g Zinn mit 1.5 g Nickel (Schmp. 350—450°); diese beiden



Lothe färben das Aluminium schwach gelb. Ein goldgelbes Loth für Aluminiumbronze wird hergestellt aus 900 g Zinn, 100 g Rotkupfer, 2—3 g Wismuth; (Schmp. 350—450°).

Gabriel.

**Untersuchung der Fluoride des Chroms**, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 116, 253—256). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 4) hat Verf. folgende Verbindungen dargestellt.  $\text{CrF}_2$  erhält man entweder aus Chrommetall und Flusssäure oberhalb der Rothgluth oder aus Chromchlorür und Flusssäure bei gewöhnlicher Temperatur; das Fluorür bildet eine grüne, durchsichtige, perlmutterglänzende Schmelze mit glänzendem, schieferigem Bruch, hat die Dichte 4.11, wird von Wasser wenig, von Alkohol nicht gelöst, durch Wasserstoff oberhalb Rothgluth reducirt und durch Glühen an der Luft sowie im Wasserdampf in Chromoxyd, durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Chromsulfür verwandelt.  $\text{Cr}_2\text{F}_6$  entsteht durch Flusssäuregas aus amorphem und wasserfreiem Chromfluorür, aus gefällttem Chromoxyd, aus wasserhaltigem Chromfluorür und aus wasserfreiem Chromsesquichlorid. Aus letzterem wird es bei etwa 1200° theils als geschmolzene, dunkelgrüne Masse, theils in sublimirten, grünlichen Nadeln von der Dichte 3.78 erhalten; es löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol und wird oberhalb Rothgluth durch Wasserstoff reducirt, durch Wasserdampf in Oxyd, durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Chromsulfid und durch Salzsäure in Chromchlorid verwandelt. —  $\text{Cr}_2\text{F}_6 + 7 \text{H}_2\text{O}$  fällt als Krystallpulver resp. in hellgrünen Prismen beim Eingiessen einer wässrigen Chromfluoridlösung in Alkohol aus. Christensen's  $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{KF}$  lässt sich aus Chromchlorid und Fluorwasserstofffluorkalium bereiten.

Gabriel.

**Untersuchung des Meteoriten von Cañon Diablo** von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 288—290). Verf. hat im Meteoriten von Cañon Diablo durchsichtigen Diamant, schwarzen Diamant (Carbonado), eine kastanienbraune, ziemlich leichte Modification des Kohlenstoffs und — in einigen Proben — Graphit aufgefunden; der grösste durchsichtige Diamant war  $0.7 \times 0.3$  mm gross, gelb gefärbt und zeigte runzliche Oberfläche; siehe Zeichnung im Original. (Vgl. auch d. folg. Ref.).

Gabriel.

**Ueber das Meteoreisen von Canon Diablo**, von C. Friedel (*Compt. rend.* 116, 290—291). Ebenso wie Moissan (s. vorangeh. Ref.) hat Verf. neben Carbonado farblose Diamanten wahrgenommen und ein eingesprengtes, silberweisses, sprödes Eisensulfid  $\text{Fe}_8\text{S}$  beobachtet. Die gelben Knötchen von Troilit waren mit Kohlenstoff durchsetzt und mit einer Schicht jenes Sulfids überzogen. (Vgl. *diese Ber.* 26, Ref. 5).

Gabriel.

**Ueber das Vorkommen von Graphit, Carbonado und mikroskopisch kleinen Diamanten in der blauen Erde vom Cap,**

von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 292—295). In der blauen Erde sind die genannten Stoffe, d. h. dieselben Kohlenstoffmodifikationen enthalten, welche Verf. in dem unter Druck geschmolzenen Eisen (s. weiter oben) beobachtet hat.

Gabriel.

**Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten**, von Albert Colson (*Compt. rend.* 116, 319—322). Verf. fand in 0.20 m langer Schicht die folgenden Drehungen:

bei ca.	— 40°	— 21°	— 4°	+ 15°	+ 40°	+ 100°
<i>i</i> -Butylamyläther	— 0° 6'	+ 0° 4'	+ 0° 11'	+ 0° 13'	+ 0° 15'	—
Di- <i>i</i> -Butyläther	?	+ 0° 21'	+ 0° 35'	+ 0° 42'	+ 1° 3'	1° 16'
Methylamyläther	+ 1° 4'	+ 0° 10'	+ 0° 12'	+ 0° 20'	+ 0° 28'	—

Somit wird bei gewissen Flüssigkeiten die Drehung durch physikalische Bedingungen wesentlich beeinflusst, während die chemische Constitution anscheinend einen überwiegenden Einfluss auf Stärke und Richtung des Drehvermögens nicht ausübt.

Gabriel.

**Die Dichte des Stickoxyds (Nitrosyls)** hat A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 322—323) zu 1.0387 bestimmt.

Gabriel.

**Betrachtungen über die Entstehung des Diamanten** führen J. Werth (*Compt. rend.* 116, 323—326) zu der Annahme, dass die Bildung des Diamanten 1) bei hoher Temperatur, 2) unter starkem Druck, 3) unter plötzlicher Abkühlung und 4) bei Anwesenheit von mehr oder minder kohlenstoffhaltigem Wasserstoff vor sich gegangen ist. Alle Beobachtungen am Diamant stimmen mit dieser Annahme überein.

Gabriel.

**Caesium-Quecksilberhaloide**, von H. L. Wells (*Americ. Journ. of science* [3], 44, 221—236). Folgende Doppelsalze werden beschrieben: 1.  $\text{Cs}_3\text{HgCl}_5$ , längliche, strahlenförmig verwachsene Prismen. 2.  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , sehr dünne Tafeln. 3.  $\text{CsHgCl}_3$  tritt entweder in Würfeln auf — wenn die heisse Lösung Caesiumchlorid in grossem Ueberschusse enthält — oder in orthorhombischen Krystallen. In der letztgenannten Form wird das Salz aus allen übrigen Doppelsalzen durch Umkrystallisiren aus Wasser erhalten; es krystallisirt daraus ohne Zersetzung; 100 Gewichtstheile einer bei 17° gesättigten Lösung enthalten 1.406 Gewichtstheile des Doppelsalzes. 4.  $\text{CsHg}_2\text{Cl}_5$ , in Nadeln auftretend. 5.  $\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$ , wohlgeformte Prismen. 6.  $\text{Cs}_3\text{HgBr}_5$  wie das entsprechende Chlorid. 7.  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ , dünne Tafeln. 8.  $\text{CsHgBr}_3$  bildet entweder kubische oder monokline Krystalle, welche aus Wasser nicht ohne Veränderung krystallisirt werden können. 9.  $\text{CsHg}_2\text{Br}_5$  bildet schwach gelb gefärbte, sehr dünne Tafeln; es ist das beständigste der Doppelbromide und wird durch Umkrystallisiren der übrigen aus Wasser gewonnen. 10.  $\text{Cs}_3\text{HgJ}_5$  erscheint in steilen Pyramiden. 11.  $\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$  bildet monokline Krystalle in weder in Gestalt langer Prismen oder quadratischer Tafeln.

12.  $\text{CsHgJ}_3$ , sehr dünne, durchsichtige Tafeln, manchmal von beträchtlicher Ausdehnung. 13.  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$  erscheint in Krystallen von verschiedenem Habitus; dreieckige Tafeln oder verlängerte Prismen treten darunter als besonders charakteristisch auf. 14.  $\text{CsHg}_2\text{J}_5$ , schlanke, gelbe Prismen, welche unter der Mutterlauge roth werden. Alle diese Doppeljodide sind gelb gefärbt und zwar um so tiefer, je mehr das Quecksilberjodid vorherrscht. Ferner wurden noch folgende gemischte Doppelsalze gewonnen:  $\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CsHgClBr}_2$ ,  $\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$ ,  $\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$ ,  $\text{Cs}_3\text{HgBr}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CsHgBrJ}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$ .

Schertel.

**Einfluss der Concentration der Ionen auf die Intensität der Farbe der Salzlösungen**, von C. E. Linebarger (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 416—418). Die tiefere Färbung, welche die Lösungen farbiger Salze mit steigender Temperatur annehmen, wird der durch die Wärme bewirkten, stärkeren Dissociation zugeschrieben.

Schertel.

**Ueber die Bildung von Schichten in Lösungen von Salzen, welche mit Mischungen von Wasser und organischen Flüssigkeiten bereitet sind**, von C. A. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 380—398). Die Thatsache, dass sich auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung gewisser Salze in Wasser zwei Schichten bilden, deren untere wenig Alkohol und viel Salz enthält, während die obere arm an Salz und reich an Alkohol ist, wurde, von älteren Beobachtungen abgesehen, von H. Schiff (*Lieb. Ann.* 118, 362) und später von J. Traube und O. Neuberg (*diese Berichte* 20, Ref. 675) studirt. Verf. verfolgte die Erscheinung weiter, indem er die wässrigen Lösungen verschiedener Salze mit Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Aceton mischte. Bei den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden scheinen Beziehungen zwischen der Moleculargröße der Salze und der Fähigkeit ihrer Lösungen zu Schichtenbildung zu bestehen.

Schertel.

**Ueber die krystallisirten Arseniate**, von C. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 5—62). Die Ergebnisse der in dieser Abhandlung ausführlich dargelegten Untersuchung sind in *diesen Berichten* 22, Ref. 435 und 23, Ref. 551 mitgetheilt.

Schertel.

**Bestimmung der specifischen Wärme des Erythrits und Mannits**, von W. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 138). Als specifische Wärme des Erythrits wurde 0.3520, des Mannits 0.3277 gefunden.

Schertel.

**Vorläufige Notiz über die Wirkung von trockenem Ammoniakgas auf Sulfate**, von W. R. Hodgkinson und C. C. Trench (*Chem. News* 66, 223). Die Sulfate verschiedener Metalle wurden im Strome von trockenem Ammoniak auf Temperaturen erhitzt, welche für sich allein die Zersetzung der Sulfate nicht bewirken

können. Die Sulfate von Silber, Quecksilber und Wismuth werden vollständig reducirt. Bleisulfat wurde durch einstündiges Erhitzen auf Rothgluth noch nicht völlig zersetzt; es tritt etwas Bleisulfid auf. Aehnlich ist das Verhalten des Thalliums. Trockenes oder krystallisiertes Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat werden in metallisches Eisen mit 1—2 pCt. Schwefel verwandelt; die Sulfate von Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel und Chrom gaben ein Gemenge nahezu gleicher Moleküle Sulfid und Oxyd. Nitrite wurden nicht beobachtet. Das flüchtige Product bestand hauptsächlich aus thioaminsaurem Ammonium. Kupfersulfat absorbirt viel Ammoniakgas, schmilzt dann noch unter 200<sup>o</sup>, wird schwarz und scheint in noch höher steigender Temperatur zu kochen. Bei etwa 400<sup>o</sup> beginnt es unter Erglühen sich zu zersetzen, wonach fast reines, metallisches Kupfer hinterbleibt. Der flüchtige Antheil enthält neben dem thioaminsauren Ammonium höchst wahrscheinlich Hydrazin. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

**Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium**, von U. Antony (*Gazz. chim.* 22, 2, 547—548). Verf. konnte auch unter Versuchsbedingungen, welche zumal bezüglich der eingehaltenen Temperatur den von Mylius und Foerster gewählten sehr nahe kamen, durch die Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium keine flüchtigen Verbindungen erhalten. (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 441).

Foerster.

**Einwirkung von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat auf Merkurammonsalze**, von E. Balestra (*Gazz. chim.* 22, 2, 557 bis 563). Werden Merkurammonsalze mit 10procentiger wässriger Jodkaliumlösung destillirt, so tritt eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung ein:  $\text{Hg}_2\text{NCl} + 4 \text{KJ} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HgJ}_2 + \text{KCl} + \text{NH}_3 + 3 \text{KOH}$ . Der Vorgang wurde beim Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Sulfat des Merkurammoniums quantitativ verfolgt. Lässt man eine 20procentige Lösung von Natriumthiosulfat auf diese Salze bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erfolgt ein beispielsweise durch die Gleichung  $\text{Hg}_2\text{NCl} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{NaCl} + \text{NH}_3 + 3 \text{NaOH}$  wiedergegebener Vorgang. Wendet man bei den genannten Reactionen statt der Merkurammoniumsalsalze ihre Doppelverbindungen mit Ammoniumsalsalzen an, z. B. die beiden Präcipitate, so muss für jedes in diesen vorhandene Mol. Ammoniumsalsalze unter den Reactionsproducten ein Mol. Natronhydrat verschwinden und an seiner Stelle ein Mol. Ammoniak mehr auftreten.

Foerster.

**Neue Merkurammoniumsalsalze**, von E. Balestra (*Gazz. chim.* 22, 2, 563—569). Behandelt man gelbes Quecksilberoxyd mit Ammoniumacetatlösung, so löst sich ein Theil desselben auf, während der andere in ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{NC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  verwandelt wird. Aus der

concentrirten Lösung krystallisiren über Schwefelsäure zerfliessliche, durch viel Wasser zersetzbare Prismen der Verbindung:  $\text{Hg}_2\text{N C}_2\text{H}_3\text{O}_2$

$3\text{N H}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche auch entsteht, wenn man Quecksilberacetatlösung mit Ammoniak bis zum Eintritt einer geringen Trübung versetzt. Löst man Quecksilbertartrat in Ammoniak und dunstet über Schwefelsäure ein, so erhält man die am Lichte sehr veränderliche, in Wasser unlösliche Verbindung  $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Behandelt man die Lösung von Quecksilberoxyd in Ammoniumtartrat mit Wasser, so fällt ein amorpher, weisser, am Licht veränderlicher Niederschlag von der Zusammensetzung  $2(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus. Auch von der Lösung von salicylsaurem Ammonium wird Quecksilberoxyd aufgenommen; beim Verdunsten der dabei erhaltenen Lösung scheiden sich opake Prismen der Verbindung  $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2(\text{Hg}_2\text{N}) \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{NH}_4$  aus, welche durch Wasser leicht zersetzt werden.

Foerster.

Ueber das Moleculargewicht des Metaldehyds, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 22, 2, 586—592).

Foerster.

Atomrefractionen der Elemente, bezogen auf das gelbe Natriumlicht, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 22, 2, 592—604; *diese Berichte* 25, Ref. 935 und 936).

Foerster.

Untersuchungen über einige Merkuranilverbindungen, von A. Piccini und G. Ruspaggiari (*Gazz. chim.* 22, 2, 604—610). Die schon vor einiger Zeit (*diese Berichte* 25, Ref. 642) behauptete Identität der von Gerhardt und auch von Schiff beschriebenen Verbindung  $\text{Hg Cl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  mit dem Doppelsalze von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}, \text{HCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$  wird dadurch bewiesen, dass beide Präparate durch siedendes Wasser in ein schwach gelblich gefärbtes Pulver von der Zusammensetzung  $2\text{Hg C}_6\text{H}_5\text{NHCl}, \text{Hg Cl}_2$  verwandelt werden. Schiff hat ferner eine Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Hg}, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  durch Zusatz von Anilin zu einer concentrirten Lösung von Quecksilberacetat erhalten. Dieser Körper muss als das Doppelsalz  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{HgN C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  betrachtet werden, da er durch Wasser unter Bildung von Merkurphenylaminacetat gespalten wird. Aehnlich verhält es sich mit der beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Anilinnitrat mit einer solchen von Quecksilbernitrat entstehenden Verbindung, welcher gewöhnlich die Formel  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  gegeben wird. Da dieselbe durch kochendes Wasser in Merkurphenylaminnitrat verwandelt wird, so besitzt sie die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NHNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{HgNHNO}_3$ . Aehnlich dürften auch die anderen bisher bekannten Merkuranilverbindungen als Doppelsalze von Anilin- und Merkurphenylaminsalzen aufzufassen sein.

Foerster.

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1892, II. Sem. 366—376). Wie be-

reits mitgetheilt (*diese Berichte* 24, Ref. 907), ist es eine allgemeine Eigenschaft der Platinsalze der Pyrazolbasen, dass sie, für sich erhitzt, unter Abspaltung von 4 Mol. HCl in Verbindungen vom Typus  $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$  übergehen. Es hat sich nun gezeigt, dass diejenigen Pyrazole, deren Imidwasserstoff noch frei ist, auch Platinverbindungen vom Typus  $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$ , also analog dem Anderson'schen Pyridinsalze  $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ , zu geben vermögen, wenn man entweder die wässrige Lösung der Basen selbst mit Natriumplatinchlorid oder aber die Lösung ihrer Platinsalze andauernd kocht. Es wurden so das Pyrazol und die Methylpyrazole untersucht. Die entstehenden Verbindungen sind gelbe, mikrokristallinische Körper, welche beim Erhitzen nicht mehr in die Verbindungen vom Typus  $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$  übergehen, sondern tiefere Zersetzung erfahren. Dasselbe ist auch für die Anderson'sche Pyridinverbindung der Fall; wird ferner das Platinsalz des Pyridins auf 180—190° erhitzt, so entsteht nur  $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ , während auch kleine Mengen Platin sich abscheiden. Die in der Hitze erfolgende Abspaltung von 4 Mol. HCl ist also charakteristisch für die Platinsalze der Pyrazolbasen. Die Anderson'sche Pyridinverbindung wird gleich den Tetrachlorplatopyrazolen durch Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht angegriffen; erst bei 100° im Rohr findet in beiden Fällen Zersetzung in Platinsulfid und das salzsaure Salz der Base statt. Königswasser lässt  $(C_5H_5N)_2PtCl_4$  unverändert,  $(C_3H_3N_2)PtCl_2$  und  $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$  werden dadurch zerstört, während die entsprechenden Platinverbindungen homologer Pyrazole durch Königswasser nur in dem Sinne verändert werden, dass Chlor substituierend in die Seitenketten eintritt. Dies wurde bei dem Dichlorplato-1-phenylpyrazol, dem Tetrachlorplatomethyl- und 3,5-Dimethylpyrazol beobachtet.

Foerster.

**Ueber den kritischen Punkt und die ihn begleitenden Erscheinungen**, von G. Zambiasi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1892, II. Sem. 423—431).

Foerster.

**Der kritische Punkt und die Erscheinung des Verschwindens des Meniskus beim Erwärmen einer Flüssigkeit in constantem Volumen**, von G. Zambiasi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893, I. Sem. 21—27). Die Versuche Cailletet's werden für Aether bestätigt, dadurch dass sich zeigt, dass in einem geschlossenen Kreisrohre, in dessen beiden Schenkeln über Quecksilber verschieden hohe Flüssigkeitssäulen von Aether sich befinden, auch dann noch ein Niveauunterschied zwischen den Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln bestehen bleibt, wenn beim Erhitzen in beiden Schenkeln die Menisken verschwunden sind. Es wurde ferner eine Reihe von Röhren in der Art mit Aether beschickt, dass das Verhältniss der von der Flüssigkeit und vom Aetherdampf eingenommenen Volumina in den einzelnen Röhren ein ver-

schiedenes war. Als dieselben etwa auf die kritische Temperatur erhitzt wurden, zeigte sich, dass der Meniskus in einem Rohre um so später und bei einer um so höheren Temperatur verschwindet, je mehr Dampf ursprünglich im Verhältniss zur Flüssigkeit vorhanden war. Die Erklärung für diese Thatsachen wird an der Hand mathematischer Betrachtungen darin gefunden, dass nur dann die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, genau die kritische ist, wenn der der Substanz zu Gebote stehende Raum gleich dem kritischen Volumen ist. Es ergibt sich daraus für die Bestimmung der kritischen Daten, dass es für die Erkennung des kritischen Zustandes nothwendig und ausreichend ist, dass man das gleichzeitige Vorhandensein zweier kritischer Elemente wie Temperatur und Volumen feststellt.

Foerster.

**Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. I. Brechungsvermögen des freien Phosphors und seiner Verbindungen mit monovalenten Elementen oder Gruppen,** von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 433—441, und *Gazz. chim.* 23, 1, 97—109). In den Halogenverbindungen des Phosphors steigt die Atomrefraction dieses Elementes vom Chlorid zum Jodid an. Dieselbe ergab sich im Trichlorid zu 14.89 (n) bez. 8.32 (n<sup>2</sup>), im Tribromid zu 20.01 (n) bez. 9.72 (n<sup>2</sup>) und im Dijodid zu 24.12 (n) bez. 9.92 (n<sup>2</sup>). Im Phosphorwasserstoff ist die Atomrefraction viel geringer. Während dieselbe im Trichlorid und Pentachlorid die gleiche ist, fällt sie im Phosphoroxchlorid auf den sehr niedrigen Werth 8.92 (n) bez. 4.97 (n<sup>2</sup>); im Phosphorsulfochlorid ergibt sie sich zu 13.95 (n) bez. 7.49 (n<sup>2</sup>). Das moleculare Brechungsvermögen des Teträthylphosphoniumjodids ist grösser als die Summe der Brechungsvermögen von Triäthylphosphin und Jodäthyl. In diesen Thatsachen ergeben sich mancherlei Analogieen im Verhalten von Phosphor und Schwefel (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 298 und 299).

Foerster.

**Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. II. Brechungsvermögen der Säuren des Phosphors und ihrer Natriumsalze,** von F. Zecchini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 31—38, und *Gazz. chim.* 23, 1, 109—120).

Es wurde das Brechungsvermögen der wässrigen Lösungen von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, sowie von den Natronsalzen dieser Säuren bestimmt. Es zeigte sich, dass die Atomrefraction des Phosphors im Phosphortrioxyd viel grösser ist als in der Phosphor- und phosphorigen Säure; während dieselbe dort auf Grund der Bestimmungen von Thorpe und Tutton (*diese Berichte* 23, Ref. 556) zu 9.71 (n) bez. 5.83 (n<sup>2</sup>) berechnet wurde, ergab sie sich z. B. für Phosphorsäure zu 4.08 (n) bez. 1.46 (n<sup>2</sup>). Vergleicht man die molecularen Brechungsvermögen der untersuchten Säuren oder Salze untereinander, so kann

man auf die Grösse des molecularen Brechungsvermögens von  $P_2O_5$  oder  $P_2O_3$  schliessen. Dabei ergaben sich auf Grund der Bestimmungen an Salzen stets niedrigere Werthe als unter Zugrundelegung der Beobachtungen an den freien Säuren. In jedem Falle aber zeigte sich, dass im Phosphorpentoxyd die Atomrefraction des Phosphors kleiner ist als im Phosphortrioxyd.

Foerster.

## Organische Chemie.

**Einwirkung der Essig- und Ameisensäure auf Terpentinöl**, von Bouchardat und Oliviero (*Compt. rend.* 116, 257—259). Bouchardat und Lafont (*diese Berichte* 22, Ref. 565) hatten gezeigt, dass aus linksdrehendem Terpentinöl und Eisessig in der Kälte und bei  $100^{\circ}$  linksdrehendes Terpilen und die Acetate von Terpilenol, Borneol und Isoborneol entstehen, während bei  $150$  und  $200^{\circ}$  kein Terpilenolacetat, sondern nur die anderen Producte auftreten. Verf. haben nunmehr den Einfluss des Wassers auf den Verlauf dieser Reaction bestimmt und dabei gefunden, dass mit zunehmender Wassermenge die Geschwindigkeit der Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Säure schnell abnimmt und eine theilweise, immer geringere Umwandlung des Terebenthens in actives Terpilen statthat. Analoge Versuche mit Ameisensäure verschiedener Stärke ergaben, dass diese Säure viel stärker unter Vernichtung des Drehvermögens einwirkt, und dass sie unter Umständen eine reichliche Bildung von Terpin veranlasst, welches bei Versuchen mit Essigsäure nur zuweilen und in geringer Menge auftritt.

Gabriel.

**Ueber Chlorderivate von Aminen der Propyl-, Benzyl-, Phenyl- und *p*-Tolyl-Reihe**, von A. Berg (*Compt. rend.* 116, 327—329). Verf. hat folgende, am Stickstoff chlorirte Amine (Chloramine) dargestellt: Propylchloramin,  $C_3H_7NHCl$ , aus salzsaurem Propylamin und Natriumhypochlorit, ein stechend riechendes Oel von  $d_{0^{\circ}} = 1.021$ , zerfällt bei der Destillation. Propyldichloramin,  $C_3H_7NCl_2$ , gelbe Flüssigkeit,  $d_{0^{\circ}} = 1.177$ , Sdp.  $117^{\circ}$  (760 mm). Dipropylchloramin,  $(C_3H_7)_2NCl$ , farblos, flüssig, hat  $d_{0^{\circ}} = 0.923$  und Sdp.  $143^{\circ}$  (771 mm) und wird durch alkoholisches Cyankalium in Dipropylcyanamid (Sdp.  $140^{\circ}$  bei 18 mm) verwandelt. (Vergl. auch das folg. Ref.) Benzylchloramin,  $C_7H_7 \cdot NHCl$ , ein farbloses Oel, welches nach wenigen Minuten trübe wird und dann sich entzündet. Benzylidichloramin,  $C_7H_7 \cdot NCl_2$ , bildet sich aus dem vorigen durch wiederholtes Waschen mit immer stärkerer Schwefelsäure, ist ein grünlich gelbes Oel von  $d_{0^{\circ}} = 1.282$ , nicht destillirbar