

## R e f e r a t e

(zu No. 4; ausgegeben am 5. März 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Krystallisation des Wassers durch Drucknachlass unter Null Grad, von E. H. Amalgal (*Compt. rend.* 117, 507). Die Versuche wurden in einem Druckapparat ausgeführt, in welchem man die Vorgänge durch ein Fenster beobachten konnte; über die Einrichtung des Fensters werden einige nähere Angaben gemacht. Bei Zunahme des Druckes sah man die Eiskrystalle, die vorher durch Kältemischung erzeugt waren, verschwinden und beim Nachlass wieder erscheinen, wie es die Theorie für das Wasser verlangt. Von den gebildeten Krystallen sind einige Abbildungen nach Photographie beigegeben. Ueber die Krystallform gaben dieselben keine sichere Auskunft.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen XXIX. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe, von F. Stohmann und H. Langbein (*Sitzungsber. k. sächs. Akad. d. Wissenschaft., math.-phys. Kl.*, 1893, 477). A. von Baeyer stellte Präparate der drei hydrirten Benzole zur Verfügung, deren Verbrennungswärmen Verff. bestimmten. Man kann jetzt folgende Reihe zusammenstellen:

		Verbrennungsw. für 1 Mol.-Gew. bei const. Druck	Diff. für H <sub>2</sub>
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	779.8 Cal.	68.2 Cal.
Dihydro-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	848.0 »	44.9 »
Tetrahydro-	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	892.0 »	41.2 »
Hexahydro-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	933.2 »	58.0 »
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	991.2 »	

Die jetzigen Beobachtungen stimmen ausgezeichnet mit den früheren an den Hydrüren der Terephtalsäuren und der Phtalsäuren (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 66 und 880) überein und bestätigen, dass in dem Benzolkerne nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen angenommen werden können. Die Bindungen sind am festesten in dem intacten Benzolkerne; beim Uebergang zum Dihydrobenzol wird

fast der gesammte Energievorrath, den das Wasserstoffmolekül mitbringt, zu innerer Arbeit verbraucht. Bei weiterer Wasserstoffaufnahme treten dagegen 25.0 resp. 27.8 Cal. aus, weil die Dihydro- und Tetrahydroverbindung weit weniger stabil. Das Hexamethylen aber ist wieder stabiler, wenn auch nicht so beständig, wie das Benzol. Beim Uebergang zum Hexan werden 11 Cal. abgegeben. Horstmann.

**Calorimetrische Untersuchungen XXX.** Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren, von F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein und P. Offenbauer (*Ber. k. sächs. Akad. d. Wissenschaft., math. phys. Kl.* 1893, 604). Die Untersuchung der aliphatischen Säuren wurde von Neuem aufgenommen, um jeden Zweifel an der Genauigkeit der Resultate soweit zu beseitigen, als es die hoch ausgebildete Technik der Calorimetrie heute gestattet. Neben der Berthelot'schen Bombe diente öfter mit gleichem Erfolge ein Apparat nach Mahler. Derselbe ist wesentlich billiger, da er statt der Ausfütterung mit Platinblech innen mit einem Emailüberzug versehen ist. Den Wasserwerth der Apparate bestimmten Verff. durch Verbrennen von Substanzen mit bekanntem Wärmewerth. Die Wärmemessungen glauben Verff. derart in der Hand zu haben, dass bei denselben Fehler völlig ausgeschlossen sind. Etwaige Abweichungen in den Resultaten können nur durch unvollkommene Reinheit der Substanzen bedingt sein; das Hauptaugenmerk musste deshalb auf die Beschaffung reiner Präparate gerichtet werden. Die folgende Zusammenstellung enthält die neu bestimmten oder controllirten Verbrennungswärmen pro Formelgewicht bei const. Druck im festen Zustand. Für die Umrechnung auf den flüssigen Zustand genügt es, bei allen Fettsäuren, von der Essigsäure aufwärts, die Schmelzwärme gleich 45.34 Cal. pro Gramm zu setzen.

A) Einbasische Fettsäuren.

Ameisensäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{O}_2$	59.0 Cal.
Essigsäure . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	206.7 »
Propionsäure . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	364.0 »
Norm. Buttersäure . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	520.4 »
Norm. Valeriansäure . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	677.2 »
Isobutylelessigsäure . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	832.2 »
Diäthylelessigsäure . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	832.3 »
Aethylpropylelessigsäure . . . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	988.8 »
Dipropylelessigsäure . . . . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1145.0 »
Heptylessigsäure . . . . .	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1302.3 »
Norm. Caprinsäure . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1458.3 »
Undecylsäure . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	1615.9 »
Laurinsäure . . . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	1771.8 »
Myristinsäure . . . . .	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	2085.9 »
Palmitinsäure . . . . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	2398.4 »
Stearinsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	2711.8 »
Arachinsäure . . . . .	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	3025.8 »
Behensäure . . . . .	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	3338.3 »

## B) Zweibasische Säuren.

Malonsäure . . . . .	$C_3H_4O_4$	207.3 Cal.
Methylmalonsäure . . . .	$C_4H_6O_4$	362.5 »
Aethylmalonsäure . . . .	$C_5H_8O_4$	517.9 »
Dimethylmalonsäure . . . .	$C_5H_8O_4$	515.3 »
Methyläthylmalonsäure . . .	$C_6H_{10}O_4$	676.0 »
Isopropylmalonsäure . . . .	$C_6H_{10}O_4$	675.2 »
Propylmalonsäure . . . . .	$C_6H_{10}O_4$	675.0 »
Diäthylmalonsäure . . . . .	$C_7H_{12}O_4$	832.9 »
Aethylpropylmalonsäure . . .	$C_8H_{14}O_4$	989.8 »
Dipropylmalonsäure . . . . .	$C_9H_{16}O_4$	1146.1 »
Heptylmalonsäure . . . . .	$C_{10}H_{18}O_4$	1302.7 »
Oktylmalonsäure . . . . .	$C_{11}H_{20}O_4$	1458.5 »
Cetylmalonsäure . . . . .	$C_{19}H_{36}O_4$	2707.7 »

In der homologen Reihe der einbasischen Fettsäuren steigt demnach die Verbrennungswärme mit sehr bemerkenswerther Regelmässigkeit an bis zu den höchsten Gliedern; die Isomerie übt keinen merklichen Einfluss aus. Die Ameisensäure allein macht eine Ausnahme; ihr Energiegehalt erscheint verhältnissmässig zu gross. Bei den zweibasischen Säuren machen sich die Isomerieverhältnisse mehr bemerklich und compliciren die Beziehungen der Homologen. Um Regelmässigkeit zu erkennen, muss man die Malonsäurereihe von der Reihe der normalen Bernsteinsäuren getrennt betrachten und bei den letzteren die Glieder mit gerader und ungerader Zahl der Kohlenstoffatome unterscheiden. — Allgemein findet sich der schon öfter betonte Satz bestätigt, dass ein höherer Energieinhalt mit grösserem Leitvermögen der Säuren zusammentrifft. — Schliesslich wird noch der Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den ein- und zweibasischen Säuren, die Substitution von COOH für H, näher betrachtet.

Horstmann.

**Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen mit oder ohne Doppelsalzbildung,** von Schreinemakers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 73). Es werden einige Beobachtungen über die kryohydratischen Temperaturen an Systemen der bezeichneten Art mitgetheilt, zur Bestätigung der bezüglichen theoretischen Entwicklungen.

Horstmann.

**Ueber den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern,** von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 94). Die Methode ist bereits 1808 von H. Davy benutzt worden, um das spec. Gewicht des neuentdeckten Natriummetalls zu ermitteln.

Horstmann.

**Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen,** von H. Freudenberg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 97). Verf. empfiehlt für elektrolytische Trennung

eine Thermosäule, die leicht eine passende Einstellung der elektromotorischen Kraft in dem Stromkreis gestattet. Es gelang ihm durch Berücksichtigung der elektromotorischen Kraft, neue Metalltrennungen elektrolytisch auszuführen. Näheres muss in der umfangreichen Originalmittheilung nachgesehen werden.

Horstmann.

**Bestimmung der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze,** von A. F. Hollemann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 125). Verf. benutzt, wie schon Kohlrausch und Rose (*diese Berichte* 25, Ref. 853), das elektrische Leitvermögen, um die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze in Wasser zu ermitteln. Es wird dabei die Molecularleitfähigkeit nach Analogie geschätzt und vollständige Ionisation angenommen. Nach dem Ergebniss der Versuche sind enthalten:

1 Th. BaSO <sub>4</sub>	bei 18.4°	in	429 700 Th. Wasser.		
»	»	» 37.7°	» 32 000	»	»
» SrSO <sub>4</sub>	» 16.1°	»	10 070	»	»
»	»	» 26.1°	» 10 030	»	»
» AgCl	» 13.8°	»	715 800	»	»
»	»	» 26.5°	» 384 100	»	»
» AgBr	» 20.2°	»	1 971 650	»	»
»	»	» 38.4°	» 775 400	»	»
» AgJ	» 28.4°	»	1 074 040	»	»
»	»	» 40.4°	» 420 260	»	»
» CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	» 13.6°	»	148 220	»	»
»	»	» 24.0°	» 124 400	»	»
» BaCO <sub>3</sub>	» 8.8°	»	64 070	»	»
»	»	» 24.2°	» 45 566	»	»
» SrCO <sub>3</sub>	» 8.8°	»	121 760	»	»
»	»	» 24.3°	» 91 468	»	»
» CaCO <sub>3</sub>	» 8.7°	»	99 500	»	»
»	»	» 23.8°	» 80 040	»	»

Die Variation der Löslichkeit mit der Temperatur wird benutzt, um die Lösungswärme zu berechnen; das Resultat stimmt zum Theil gut mit den Schätzungen von J. Thomsen überein.

Horstmann.

**Dielektricitätsconstante und chemisches Gleichgewicht,** von W. Nernst (*Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen* 1893, 491); **Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten,** von demselben (*ebend.* 1893, 762). Theoretische Betrachtungen machen es wahrscheinlich, dass die Dielektricitätsconstante eines Mediums mitbestimmend für das chemische Gleichgewicht in diesem Medium ist, in der Art, dass starkes dielektrisches Vermögen der Dissociation in Ionen sowohl, als auch der Spaltung complexer neutraler Moleküle günstig wirkt. Die bisherigen Erfahrungen sprechen entschieden für diesen Zusammenhang, vor Allem

der Umstand, dass das Wasser von allen untersuchten Lösungsmitteln die stärkste dissociirende Kraft und zugleich die bei Weitem grösste Dielektricitätsconstante besitzt. Um die Untersuchung dieser und anderer wichtiger Fragen in Betreff des Zusammenhanges der Dielektricitätsconstante mit chemischen Eigenschaften fördern zu können, hat Verf. eine Methode ausgearbeitet und in der zweiten Mittheilung beschrieben, die bequem und rasch mit wenig Substanz und hinlänglich genau die Dielektricitätsconstante zu bestimmen gestattet, auch bei Flüssigkeiten, die nicht vollkommen isoliren. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit des önantholsauren Silbers, Calciums und Baryums, sowie des trimethylessigsuren Calciums und Baryums, von H. Landau (*Monatsh. f. Chem.* 14, 707—717). Es wurde gefunden für önantholsaure Silber:  $L = 0.063475 + 0.00188089 t + 0.000001303 t^2 + 0.00000006429 t^3$ ; für das Baryumsalz von 1.6 bis  $30.7^\circ$ :  $L = 1.7602 + 0.00340552 (t - 1.6) - 0.0000040143 (t - 1.6)^2$ , von  $30.7 - 83.5$ :  $L = 1.6577 + 0.00609193 (t - 30.7) + 0.000168803 (t - 30.7)^2$ ; für das Baryumsalz von  $2 - 15.8^\circ$ :  $L = 0.88986 - 0.0033093 (t - 2) - 0.00031334 (t - 2)^2$ , von  $15.8 - 41^\circ$ :  $L = 0.7849 - 0.00034732 (t - 15.8) + 0.000017719 (t - 15.8)^2$ ; von  $41 - 76^\circ$ :  $L = 0.7874 + 0.004943 (t - 41) - 0.00006826 (t - 41)^2$ . Ferner für trimethylessigsures Baryum:  $L = 34.2546 - 0.0356536 (t - 2) - 0.00251518 (t - 2)^2 + 0.000047568 (t - 2)^3$  und für das Calciumsalz von  $1 - 37.3$ :  $L = 7.2424 - 0.0517276 (t - 1) + 0.00077773 (t - 1)^2$ , von  $37.3 - 78.5$ :  $L = 6.3894 + 0.0177155 (t - 37.3) + 0.00013074 (t - 37.3)^2$ . Die Curventafeln siehe im Orig. Gabriel.

Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze, von R. Příbram (*Monatsh. f. Chem.* 14, 739—745). Während nach Oudemann's Regel das moleculare Drehungsvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung unabhängig von der Beschaffenheit des nicht activen Bestandtheils sein soll, hatte Sonnenthal (*diese Berichte* 25, Ref. 195) gezeigt, dass die Grösse des Atomgewichtes des in einem Tartrate vorhandenen Metalles die Grösse der Drehung der Salzlösung doch zu beeinflussen vermag; Verf. hat jetzt Sonnenthal's Versuche von Wechsler wiederholen und auf andere Tartrate ausdehnen lassen, besonders auf solche, welche ein Metall mit höherem Atomgewicht (Cs, Rb, Tl) enthalten, weil bei denselben ein etwaiger Einfluss besonders deutlich hervortreten musste. Die Versuche ergaben, dass, auf gleiche Menge Weinsäure bezogen, die direct beobachteten Drehungswinkel  $\alpha^2_D$  bei den sauren Tartraten von Na, K, Rb, Cs und Tl als gleich angesehen werden können, und auch bei den neutralen Salzen (Na, Li,  $\text{NH}_4$ , K, Rb und Cs) mit Ausnahme des Thalliumtartrates grosse Annäherung zeigen. Dass gerade in letzterem ein Metall von sehr hohem Atomgewicht (Tl = 203.7) enthalten ist, schien für Guye's Ansicht zu

sprechen, derzufolge die Drehung einer activen Substanz vom Gewichte des nicht activen Theils beeinflusst werden kann. Es schien deshalb von Interesse, Thalliumtartratlösungen verschiedener Concentration optisch zu untersuchen: die Prüfung ergab, dass das Thallium in verdünnter Lösung ähnlich den anderen Basen die Drehung der Weinsäure erhöht, dass es dagegen in concentrirterer Lösung die Drehung erheblich vermindert.

Gabriel.

**Bemerkungen zu Dunér's Notiz: »Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff?«**, von J. Janssen (*Compt. rend.* 118, 54 bis 56). (Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 43.) Nach der Meinung des Verf. sind die Sauerstofflinien des Sonnenspectrums irdischen Ursprungs: dies folgt aus den Beobachtungen, 1) dass im Spectrum des elektrischen Lichtes, welches eine Luftschicht von der Dicke der Erdatmosphäre oder eine der letzteren entsprechende Sauerstoffschicht (60 m von 28 Atm.) durchdrungen hat, die Liniengruppen A, B annähernd dieselbe Stärke zeigen, welche sie im Sonnenspectrum bei hohem Sonnenstande aufweisen; 2) dass die Stärke jener Linien im Sonnenspectrum mit steigender Höhe der Beobachtungsstationen abnimmt. — Zu demselben Gegenstande bemerkt Arthur Schuster (S. 137—138), dass es nach Piazz Smith erst noch genauer Messungen bedarf, um die Sauerstofflinien im Sonnenspectrum endgültig zu identificiren.

Gabriel.

**Ueber die Verbindung des Selens mit Wasserstoff in einem ungleichmässig erhitzten Raum**, von H. Pélabon (*Compt. rend.* 118, 142—144). Wenn man ein Wasserstoff und Selen enthaltendes Rohr an dem einen Ende über  $300^{\circ}$  erhitzt, so setzt sich nach Ditte an derjenigen Stelle des Rohres, welche nahezu die Schmelztemperatur des Selens (ca.  $270^{\circ}$ ) besitzt, nach einiger Zeit ein Netzwerk von Selenkrystallen ab. Diese Temperatur sei mit  $\vartheta$  bezeichnet. Nach Verf. lassen sich drei Fälle unterscheiden: 1) Ist keine Stelle des Rohres kälter als  $\vartheta$ , so erlangt das entstehende Gemisch von Selenwasserstoff und Wasserstoff dieselbe Zusammensetzung, als ob das ganze Rohr nur auf die an seiner kühlest Stelle herrschende Temperatur erhitzt wäre. 2) Ist die heisseste Stelle wärmer, die kälteste kühler als  $\vartheta$ , so ist die Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängig von den beiden Temperaturen. 3) Herrscht an der heissesten Stelle  $\vartheta' < \vartheta$ , so entsteht dasselbe Gasgemisch, wie wenn man das ganze Rohr auf  $\vartheta'$  erhitzt.

Gabriel.

**Ueber eine Verwendung des Natriumsilicats**, von G. Geisenheimer (*Compt. rend.* 118, 192—194). Um das zum Wäschewaschen bestimmte Wasser von Kalk und Magnesia zu befreien, empfiehlt Verf. die Anwendung von löslichem Silicat; ein solches wird zweckmässig durch Zusatz von 10—20 pCt. wasserfreier Soda zu einer concentrirten Lösung von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  hergestellt.

Gabriel.

**Ueber einige Phosphorchromate**, von M. Blondel (*Compt. rend.* 118, 194—195). Verf. beschreibt die beiden Salze  $P_2O_5 \cdot 8CrO_3 \cdot 3K_2O$  (derbe Prismen) und  $P_2O_5 \cdot 4CrO_3 \cdot 2K_2O \cdot H_2O$  (Nadeln); sie entstehen, wenn man zu einer Mischung von 1 Mol. Phosphorsäure und 8 Mol. Chromsäure resp. von 1 Mol. Phosphorsäure und 2 Mol. Chromsäure  $\frac{3}{4}$  Mol. Potasche hinzufügt. Gabriel.

**Ueber die Maximaltension der Dämpfe der flüssigen Kohlensäure**, von P. Blaserna (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, II. Sem. 365—368.) Als Regnault in den Jahren 1860 und 1861 seine Untersuchungen über die Maximaltensionen von Kohlensäure, Schwefeldioxyd und anderen verflüssigten Gasen anstellte, war ihm das Bestehen der kritischen Erscheinungen bei den Gasen noch unbekannt. Es entging ihm nicht, dass oberhalb  $31^\circ$  die Kohlensäure unregelmässige Werthe zeigte, und er hoffte auf dieses Verhalten zurückzukommen. Dies ist nicht geschehen, und wir wissen heute, dass nur die unterhalb der kritischen Temperatur der Kohlensäure liegenden Bestimmungen heranzuziehen sind, wenn man die Abhängigkeit der Maximaltensionen der flüssigen Kohlensäure von der Temperatur zum Ausdruck bringen will. Berücksichtigt man dies, so gelangt man zu der Formel:  $\log F = a - b \cdot t^2$ , in welcher F die Maximaltension in Metern Quecksilberhöhe und t die Temperatur bedeutet; a ist = 3.07977, log b = 0.2170569 und log a = 9.9969612. In ähnlicher Weise sind auch die von Regnault für Schwefeldioxyd ermittelten Werthe zu sichten, wenn es sich um Feststellung einer Dampfspannungskurve handelt. Foerster.

**Thalliumfluoroxymolybdat und -fluoroxyhypomolybdat**, von F. Mauro (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, II. Sem. 382—384). Gegenüber den Angaben von Delafontaine ergab sich, dass Thalliumfluoroxymolybdat,  $MoO_2Fl_2 \cdot 2TlFl$ , in gelben, diamantglänzenden, wasserfreien Krystallen anschießt. Reducirt man eine Lösung von Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes und fügt eine Lösung von Thalliumfluorür hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Thalliumfluoroxyhypomolybdat,  $MoOFl_3 \cdot 2TlFl$ , welches aus warmer Fluorwasserstoffsäure in gelblichen Krystallen anschießt. Löst man Thalliumfluoroxymolybdat in starker Flusssäure und lässt die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Monothalliumfluoroxymolybdat,  $MoO_2Fl_2TlFl$ , in gelblichen, glas- bis diamantglänzenden Krystallen. Foerster.

**Krystallographische Untersuchung einiger Thalliumfluoroxymolybdate**, von E. Scacchi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, II. Sem. 401—407). Die Salze  $MoO_2Fl_2 \cdot 2TlFl$  und  $MoOFl_3 \cdot 2TlFl$  (vergl. das vorhergehende Referat) sind unter sich und mit den Salzen  $MoO_2Fl_2 \cdot 2NH_4Fl$ ,  $MoOFl_3 \cdot 2NH_4Fl$ ,  $NbOFl_3 \cdot 2NH_4Fl$

und  $\text{WO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ , das Salz  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2 \cdot \text{TlFl}$  mit  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Fl}$  vollkommen isomorph.

Foerster.

**Ueber die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl und Aethylsulfid in reinem Zustande oder bei Gegenwart von Wasser**, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1893, II. Sem. 407—415). Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Triäthylsulfinjodid aus gleichen Molekülen reinen Aethyljodids und Aethylsulfids bildet, folgt im Allgemeinen dem für die Reactionen zweiter Ordnung bestehenden Gesetze; nur bei höherer Temperatur oder bei sehr langer Fortsetzung der Versuche treten durch Nebenreactionen, welche zur Ausscheidung von Jod führen, Störungen des glatten Reactionsverlaufes auf. Die Versuche wurden bei 41, 66, 80 und  $100^\circ$  vorgenommen. Die Reactionsgeschwindigkeit war bei  $66^\circ$  am grössten und nahm bei weiter steigender Temperatur ab, da alsdann die entgegengesetzte Reaction, die Spaltung des Triäthylsulfinjodids in Aethyljodid und Aethylsulfid immer stärker in den Vordergrund tritt. Bekannt ist und wurde auch für die vorliegende Reaction noch durch besondere Versuche dargethau, dass durch Anwesenheit von Wasser die Bildung der Sulfinjodide erheblich beschleunigt wird; Gesetzmässigkeiten lassen sich in diesem Falle eines nicht homogenen Systems nicht angeben, doch dürfte die Erscheinung darin ihren Grund haben, dass das vom Wasser aufgelöste und darin dissociirte Triäthylsulfinjodid beständiger ist als im undissociirten Zustande und daher seine Zersetzung in Jodäthyl und Aethylsulfid durch Gegenwart von Wasser verzögert oder verhindert wird.

Foerster.

**Ueber das Moleculargewicht des Merkuronitrats, bestimmt nach der kryoskopischen Methode**, von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* 23, 2, 432—435). Aus den kryoskopischen, in verdünnter Salpetersäure angestellten Versuchen des Verf. geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass dem Merkuronitrat die Formel  $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_6$  zukommt. Doch lässt sich einwenden, dass die Salpetersäure in der Lösung die Dissociation des Salzes vermindert haben könnte, so dass es nicht ohne Weiteres zulässig erscheint, die von anderen Nitraten,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , in wässriger Lösung hervorgebrachten molecularen Gefrierpunktserniedrigungen für den vorliegenden Fall zum Vergleich heranzuziehen.

Foerster.

**Ueber das Absorptionsspectrum der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe**, von G. Magnanini und T. Bentivoglio (*Gazz. chim.* 23, 2, 444—451).

**Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Salze organischer Säuren in Gegenwart von Borsäure**, von G. Magnanini und T. Bentivoglio (*Gazz. chim.* 23, 2, 451—457).



Der kritische Coëfficient in Beziehung zur Formel  $\frac{n-1}{d}$ , von R. Nasini (*Gazz. chim.* 23, 2, 576—587).

Ueber die elektrolytische Dissociation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 587—595).

Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Acetate schwacher Basen, von A. Ghira (*Gazz. chim.* 23, 2, 598—600).

Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Coniins und seiner Salze, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 23, 2, 601—607). Ueber vorgenannte Arbeiten wurde in diesen Berichten (26, Ref. 926, 927, 928 und 929) schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* referirt.

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff, von W. Jacobi und G. Merling (*Lieb. Ann.* 278, 1—20). Merling hatte früher (*diese Berichte* 24, Ref. 751) gezeigt, dass ungesättigte Basen [z. B. Dimethylpiperidin,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] unter Anlagerung von HCl in Hydrochlorbasen [z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] übergehen und letztere beim Erhitzen sich in isomere salzsaure Salze resp. Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen [z. B.  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} = \text{Dimethyl-}\alpha\text{-methylpyrrolidinammoniumchlorid}$ ] umlagern. Verff. haben drei andere ungesättigte Basen analoger Constitution, nämlich Methylbutallylcarbindimethylamin, Methylbutallylmethylcarbinamin und Allylbutallylmethylcarbinamin auf demselben Wege in Pyrrolidinbasen übergeführt.

1. Methylbutallylcarbindimethylamin,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , bildet sich neben Wasser, wenn man Dimethyl- $\beta$ -piperolinammoniumjodid <sup>1)</sup>,  $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH}_2 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{J}$

<sup>1)</sup> Das zugehörige Chlorid ist zerfliesslich, liefert ein Goldsalz vom Schmp. 235—236° (unter Gasentw.) und ein Platinsalz vom Schmp. 258—259° (unter Zers.) und zerfällt durch Destillation in Chlormethyl und *n*-Methyl- $\beta$ -piperocolin (Sdp. 124—126°,  $d_{15} = 0.818$ ), dessen Platinsalz bei 156—158° schmilzt.