## Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 28. Januar 1895).

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beziehung zwischen dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle und dem krystallinischen Charakter isomorpher Salze. Eine vergleichende krystallographische Studie der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Caesium, von A. E. Tutton (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 628-717). Aus der eingehenden und ausgedehnten Untersuchung der Eigenschaften der drei normalen Alkalisulfate seien folgende Punkte hervorgehoben: Ihre Löslichkeit in Wasser ist sehr verschieden; bei gewöhnlicher Temperatur brauchen 100 ccm Wasser 10 g Kaliumsulfat, 44 g Rubidiumsulfat, 163 g Caesiumsulfat zur Sättigung. Die Axenverhältnisse der Rubidiumsulfatkrystalle liegen zwischen denen der Kalium- und Caesiumkrystalle; das Gleiche gilt für die relative Dichte und das Molecularvolum. Auch die Brechungsindices und die optische Elasticität, die Molecular-Refraction und Dispersion zeigen dasselbe Verhalten, sodass zusammenfassend gesagt werden kann: Die krystallographischen Eigenschaften der streng isomorphen, rhombischen, normalen Kalium-Rubidium-Caesiumsulfate sind Functionen von dem Atomgewicht des Metalles, das sie enthalten. Le Blanc.

Die Siedepunkte homologer Verbindungen [II. Theil], von J. Walker (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 725—734). In einer früheren Arbeit (diese Berichte 27, Ref. 540) war nachgewiesen worden, dass die Formel T = a. Mb, wo T den Siedepunkt in absoluter Zählung, M das Moleculargewicht und a und b Reihenconstanten bedeuten, die Siedepunkte irgend einer homologen, normalen Aetherreihe angenähert auszudrücken vermag. Die Untersuchungen werden jetzt auf andere Reihen ausgedehnt: Auf die Methyl-, Aethyl-, Propylester der normalen Fettsäuren, auf die normalen Fettsäuren selbst. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung war befriedigend, nur die ersten Glieder zeigten Differenzen von mehreren (bis zu 11) Graden. Bei den normalen Paraffinen gehorchten die Glieder

C<sub>2</sub> bis C<sub>19</sub> der Formel, die niedrigeren nicht; von ihren Monohalogenderivaten liessen sich nur die Chlorverbindungen durch die Formel gut darstellen, nicht die Bromide und Jodide. Ebensowenig fügten sich die Alkohole; etwas besser die Alkylamine. Befriedigend war die Uebereinstimmung für normale einfache Ketone und gesättigte Aldehyde.

Eine Probe alten schottischen Eisens, von M. D. Dougal (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 744-750). Die physikalischen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung eines vor ca. 300 Jahren bearbeiteten Stück Eisens wurden untersucht; es erwies sich dembesten Material der Jetztzeit ebenbürtig.

Das Maximum der molecularen Ablenkung bei den Estern der activen Diacetylglycerinsäure, von P. Frankland und J. Mac Gregor (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 750-760). In früheren Mittheilungen war nachgewiesen worden, dass das Drehungsvermögen der activen Glycerinsäure durch den Ersatz des Carboxylwasserstoffs durch Alkylradicale beeinflusst wird, und zwar war gefunden, dass in der Methylreihe das specifische Drehungsvermögen vom Methyl- bis zum normalen Butylglycerat stetig wächst, das Heptylglycerat jedoch geringer dreht als das normale Butylglycerat - die Pentyl- und Hexylverbindungen waren nicht untersucht - und das Octyl- geringer als das Heptylglycerat. Es ergab sich mit anderen Worten ein Maximum für das specifische Drehungsvermögen beim Butylglycerat. Das Gleiche gilt für den von Guye eingeführten Begriff der molecularen Ablenkung«  $[\delta]_D = \frac{a}{L} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ , wo  $\alpha$  der beobachtete Drehungswinkel, L die Länge des Polarisationsrohres, M das Moleculargewicht und d die Dichte bedeuten. Die gleiche Untersuchung wird nun für die Ester der Diacetylglycerinsäure durchgeführt mit ähnlichem Ergebniss. Die Einführung des Asymmetrieproductes erwies sich als ungeeignet zur Erklärung der Erscheinungen.

Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die optische Activität organischer Flüssigkeiten, von P. Frankland und J. Mac Gregor (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 760-771). Gewöhnlich wird bei optisch-activen Körpern das Drehangsvermögen mit steigender Temperatur geringer, jedoch sind auch eine Anzahl Stoffe bekannt, bei denen es wächst. Zu letzteren gehören, wie vorliegende Arbeit zeigt, die Ester der Glycerin- und Diacetylglycerinsäure in der Methylreihe.

Mögliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Viscosität seines Lösungsmittels, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (*Journ. Chem. Soc.* 65 und 66, 782—787). Aus Beobachtungen auderer Forscher über die Löslichkeit von Wasserstoff,

Sauerstoff und Stickstoff in Aether wird geschlossen, dass für dasselbe Gas die Verminderung des Temperaturcoëfficienten für irgend ein Temperaturintervall annähernd proportional der entsprechenden Verminderung des Viscositätscoëfficienten des Lösungsmittels ist, und dass ferner für das Gas mit grösserem Moleculargewicht der Proportionalitätsfactor grösser ist.

Die chemischen Beziehungen zwischen Kohlenstoff und Eisen, von J. O. Arnold und A. A. Read (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 788—801). Von den Ergebnissen sind folgende zu erwähnen. Das Bestehen des von Abel und Müller entdeckten Kohlenstoffeisens mit der Formel Fe<sub>3</sub>C wurde auf andere Weise bestätigt. Fe<sub>3</sub>C kommt in zwei Modificationen vor. In hartem Stahl ist vom gesammten Kohlenstoffgehalt ein grösserer Procentsatz in Form dieser Verbindung enthalten als in weichem. In stark manganhaltigem Stahl kann ein Theil des Eisens in Fe<sub>3</sub>C durch Mangan ersetzt werden; die so entstehende Doppelverbindung ist weniger beständig als die reine Eisenverbindung.

Die magnetische Drehung von Verbindungen, die vermuthlich Acetyl enthalten oder ketonischen Ursprungs sind, von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 65 und 66, 815—828). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (diese Berichte 26, Ref. 138) wird geschlossen, dass das Allylacetylaceton, das Aethyl-Monocarboxyäthylacetoacetat, das Aethyl-β-äthyloxycrotonat ungesättigte Verbindungen sind, während das Hydracetylaceton als Acetylisopropylalkohol aufzufassen ist.

Le Blanc.

Die Anziehung ungleichartiger Molekeln, von W. Sutherland (*Phil. Mag.* 38, 1—19 und 188—198). Mathematische Ableitungen.

Einige Versuche mit fester Kohlensäure, von L. Bleekrode (Phil. Mag. 38, 81-89). Das specifische Gewicht der festen Kohlensäure wurde zu 1.3-1.6 ermittelt. Wurde die eiserne, flüssige Kohlensäure enthaltende Flasche durch Paraffinstützen isolirt und mit einem empfindlichen Goldblatt - Elektroskop verbunden, so erwies sie sich, wenn das Gas heftig ausströmte, im Allgemeinen negativ elektrisch. Der Gasstrom selbst war nahe an der Oeffnung positiv, in einiger Entfernung häufig negativ elektrisch. Bringt man feste Kohlensäure direct mit dem Elektroskop in Berührung, so ladet sich dies stark negativ elektrisch; ebenfalls negativ elektrisch wird eine mit der Hand geriebene Scheibe fester Kohlensäure. An Stelle der Hand kann man auch eine Kupfer- oder Zinkscheibe verwenden. Legt man ein Stück fester Kohlensäure auf ein Stückchen Metall, das sich auf einem Resonanzboden befindet, so entsteht in Folge des schnellen Verdampfens ein lauter Ton. - Bringt man Quecksilber in eine Mischung von Kohlensäure und Aether, so tritt keine ausgeprägte Krystallbildung ein, da das Metall zu rasch erstarrt. Nimmt man dagegen ein mit einer Höhlung versehenes Stück fester Kohlensäure und giesst in dasselbe Quecksilber, so entsteht ein niedriger, deutlicher Ton; das Quecksilber geräth durch das Entweichen des Gases in Schwingungen, die jedoch allmählich aufhören. Schüttet man nun das Quecksilber aus, so findet man schöne, wohlausgebildete Nadeln von festem Quecksilber, oft mehr als 1 cm lang. - Schliesslich werden einige Versuche über Wärmeleitung beschrieben. Mischt man gleiche Mengen fester Kohlensäure und Aether in Glasröhrchen von derselben Grösse und stellt das eine in ein mit Luft gefülltes, das andere in ein luftleeres Gefäss von gleicher Grösse, so sieht man das Aeussere der ersten Kugel nach kurzer Zeit mit einer Eisschicht sich bedecken, während die zweite erst einen schwachen Hauch niedergeschlagenen Wassers zeigt. Nimmt man statt Luft nacheinander andere Gase und misst die in bestimmter Zeit entweichenden Mengen gasförmiger Kohlensäure, so findet man diese sehr verschieden. Füllt man drei elektrische Glüblampen von gleicher Leuchtkraft und Spannung je mit Kohlensäure, Leuchtgas, Wasserstoff und stellt in einer vierten ein Vacuum her, so kann man beobachten, dass die auf die Spitzen der Glaskugeln aussen hingelegten Stückchen Phosphor verschieden schnell verändert werden. Zuerst brennt das auf der mit Kohlensäure gefüllten Lampe sich befindende Stück, dann kommt die Leuchtgas-, die Wasserstoff- und zuletzt die Vacuum-Lampe an die Reihe. Anknüpfend hieran wird darauf aufmerksam gemacht, dass eine solche Glühlampe bei gleicher Leuchtkraft wohl desto weniger elektrische Energie verbraucht, ein je höherer Grad der Verdünnung im Innern der Kugel erreicht ist.

Ueber das Hindurchgehen von Wasserstoff durch eine Palladiumwand und den dadurch hervorgebrachten Druck, von W. Ramsay (Phil. Mag. 38, 206—218). Eine Palladiumzelle wurde mit einem Gase, für das sie undurchlässig war, z. B. Stickstoff gefüllt und der Druck gemessen. Darauf wurde sie mit Wasserstoff von bestimmtem Druck umgeben, wobei ein Hineindiffundiren und ein Steigen des Druckes im Innern stattfand. Bei verschiedenen Temperaturen wurde gearbeitet. Auffallenderweise war der Enddruck im Innern meist etwas kleiner als zu erwarten war, der Grund dafür konnte noch nicht ermittelt werden.

Vorläufige Bemerkung über das Spectrum der elektrischen Entladung in flüssigem Sauerstoff, flüssiger Luft und flüssigem Stickstoff, von Liveing und Dewar (Phil. Mag. 38, 235—240). Zwischen ziemlich grossen Platinelektroden wurde der elektrische Funke durch obige flüssige Gase bei sehr niedriger Temperatur geschickt und die Emissionsspectra wurden beobachtet. In allen Fällen bekam man ein continuirliches Spectrum und einige helle, von den

Elektroden herrührende Linien, während die Streifen, die von den Flüssigkeitsmolekeln ausgesandt zu sein scheinen, weniger deutlich waren. Es liegt die Vermuthung nahe, dass das continuirliche Spectrum den von den Elektroden abspringenden Theilchen zuzuschreiben ist. Die weiteren Einzelheiten haben vorwiegend rein physikalisches Interesse.

Ueber eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und osmotischem Druck von Lösungen, von B. Moore (*Phil. Mag.* 38, 279—285). Theoretische Erörterungen. Verf. stellt sich als Ursache für das Auftreten des osmotischen Druckes die Verschiedenheit der Oberflächenspannung von Lösungsmittel und Lösung vor.

Le Blanc.

Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoëfficient der Kupfer-Zinklegirungen, von R. Haas (Ann. Phys. Chem., N. F., 52, 673-690). Kupferdrähte mit verschiedenem Procentgehalt (von 0-47 pCt.) an Zink wurden bei verschiedener Temperatur auf ihr elektrisches Leitvermögen geprüft. Die Messreihe einer
bestimmten Legirung lässt sich in allen Fällen bei Eintragung der Werthe
in ein Coordinatensystem durch eine gerade Linie darstellen. Das
Minimum des Temperaturcoëfficienten und der specifischen Leitfähigkeit
liegt in der Nähe von 34 pCt. Zink, diesem Procentgehalt entspricht
die Formel Cu<sub>2</sub>Zn. Da nach den Messungen anderer Forscher bei
Kupfer-Antimon und Kupfer-Zinn-Legirungen bei Cu<sub>2</sub>Sb bezw. bei
Cu<sub>4</sub>Sn ein Maximum der Leitfähigkeit vorhanden ist, so hält dies
Verf. für mehr als ein zufälliges Zusammentreffen und meint, dass
nan es hier mit einer festen Verbindung zu thun hat.

Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinnlegirungen, von B. Wiesengrund (Ann. Phys. Chem., N. F., 52, 777—792). Zu erwähnen ist, dass nach dem Befund des Verf. bei verschieden zusammengesetzten Legirungen die Differenz zwischen dem gefundenen und dem nach der Mischungsregel berechneten specifischen Gewicht am grössten ist für die Legirung PbSn3 und um so kleiner wird, je weiter sich die Legirungen nach einer von beiden Seiten in ihrer Zusammensetzung entfernen. Im übrigen sei darauf verwiesen, dass Ostwald im ersten Bande seines Lehrbuches die Theorie der hier behandelten Erscheinungen bereits ausführlich dargelegt hat, was dem Verf. entgangen zu sein scheint.

Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie, von W. Nernst (Ann. Phys. Chem., N. F., 53, 57—68). Es wird die Frage aufgeworfen nach der maximalen Arbeit, die bei Vermischung zweier concentrirter Lösungen des gleichen Lösungsmittels aber von verschiedenem Gehalt gewonnen werden kanu. Als Antwort ergab sich, dass häufig (aber keineswegs immer) die damit verbundene Wärme-

entwicklung jener Arbeitsgrösse gleich ist, oder, um einen Ausdruck v. Helmholtz zu gebrauchen, dass die Aenderungen der freien Energie mit denen der Gesammtenergie zusammenfallen. folgt dann weiterhin der allgemeine Satz, dass die Abweichungen, welche die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigungen starker Lösungen (1-5 Mol. auf 1000 g Wasser) von einfacher Proportionalität mit der hinzugefügten Molekelzahl zeigen, in engem Zusammenhange mit der Verdünnungswärme stehen; bei Stoffen mit erheblicher positiver Verdünnungewärme (z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> etc.) wächst die Dampfspannung schneller, bei Stoffen mit erheblicher negativer Verdünnungswärme (z. B. NaNO3, Na2SO4 etc.) aber langsamer, als der hinzugefügten Molekelzahl entspricht. Der Ausdruck »ideale concentrirte Lösung« wird nun eingeführt und darunter verstanden »ein homogenes Gemisch zweier Stoffe, bei dem die maximale Arbeit, die bei Aenderung seiner Zusammensetzung zu gewinnen ist, durch die begleitenden Wärmeerscheinungen gemessen wird«.

Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunktes, von E. Riecke (Ann. Phys. Chem., N. F., 53, 379—391). Theoretische Betrachtungen.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte, von H. C. Jones (Ann. Phys. Chem., N. F., 53, 392—595). Erörterung einiger möglichen Gründe für die Abweichungen zwischen Verf. und Loomis Resultaten. Inzwischen ist die Angelegenheit durch eine Arbeit von W. Nernst und R. Abegggeklärt worden (Zeitschr. physikal. Chem. 15, 681).

Ueber Thermoelemente aus Metallen und Salziösungen, von A. Hagenbach (Ann. Phys. Chem., N. F., 53, 447-480). Zwei Elektroden aus gleichem Material tauchten in dieselbe Lösung. Während die eine Elektrode mit der sie umgebenden Flüssigkeitsschicht auf constanter Temperatur gehalten wurde, wurde die andere Elektrode nebst Umgebung auf wechselnde Temperatur gebracht und die jeweilige electromotorische Kraft der ganzen Kette bestimmt. Untersucht wurden die Combinationen Zn amal . Zn Cl2 . Zn (amal), Zn . Zn SO4 . Zn, Ca . Cu SO4 . Cu, Cd . Cd SO4 . Cd, sowie solche mit Platinelektroden in folgenden sieben Lösungen: Zn SO<sub>4</sub>, Cu SO<sub>4</sub>, Co SO<sub>4</sub>, Cd SO<sub>4</sub>, K Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu Cl<sub>2</sub>, Cd Cl<sub>2</sub>. Die (ausgekochten) Salzlösungen wurden stets in mehreren Concentrationen angewandt (von 1 pCt. bis zu sehr Aus der Untersuchung ergab sich für Lösungen hohem Gehalt). von Metallsalzen mit Elektroden aus dem Metall des Kations, dass die Unterschiede der Thermokräfte in Folge der Concentrationsänderungen für die verschiedenen Salze ungleich gross sind und dass die Maxima der Thermokräfte bei Elektrolyten mit gleichem Anion an gleicher Stelle liegen. Die früher von Ebeling bei 5 pCt. gefundenen (zweiten) Maxima konnten nicht aufgefunden werden; vielmehr nahm die Thermokraft mit grösserer Verdünnung noch zu und schien einem Grenzwerthe zuzustreben, wie es mit der Nernst'schen Theorie übereinstimmt. Die Thermokräfte stiegen stärker als der Temperaturdifferenz proportional und zwar sind die Abweichungen von der Proportionalität bei den verdünnten Lösungen grösser. die Combinationen mit Platinelektroden wurde gefunden, dass die Thermokräfte sich bei Elektrolyten mit gleichem Anion sehr ähnlich verhalten, sowohl in Bezug auf die Grössenordnung als auch auf die Abhängigkeit von der Concentration. Ferner sind bei ihnen die Unterschiede der Thermokräfte in Folge von Concentrationsverschiedenheiten im Allgemeinen bedeutend grösser als bei den Elementen mit umkehrbaren Elektroden; der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ist nur von der Temperatur abhängig, nicht von der Temperaturdifferenz, ein Satz, der vermuthlich auch auf die anderen Thermoelemente auszudehnen ist. Speciell in Bezug auf die Chromalaunlösung ist zu bemerken, dass sich die beiden Modificationen verschieden verhalten; beim Uebergang von der violetten in die grüne Modification tritt eine bedeutende Zunahme der Thermokraft im positiven Sinne ein., wenn man unter positiv diejenige Kraft bezeichnet, bei der die warme Elektrode sich aussen positiv gegen die kalte ladet.

Ueber die Brechungsexponenten von Cadmiumsalzlösungen, von R. de Muynck (Ann. Phys. Chem., N. F., 53, 559—563). In concentrirten wässrigen und alkoholischen Lösungen nimmt man nach den Untersuchungen Hittorf's über die Wanderungsgeschwindigkeit Molecularcomplexe an. Verf. glaubte vielleicht auch optische Anomalien zu finden; es bestätigte sich dies jedoch nicht.

Ueber die Verdampfung des Kohlenstoffs, von H. Moissan (Compt. rend. 119, 776—781). Um die Verdampfung des Kohlenstoffs ausserhalb des elektrischen Flammenbogens zu zeigen, bringt man in den elektrischen, aus Kalk hergestellten, durch einen starken Strom (2000 Amp. und 80 Volt) erhitzten Ofen ein etwa 1 cm weites, aus Kohle hergestelltes Rohr: dasselbe erfüllt sich sofort mit einem sehr lockeren Filz, welcher von verdichtetem Kohlenstoffdampf herrührt. Oder bringt man in jenes Rohr ein mit Silicium gefülltes Schiffchen, so sieht man aus dem Siliciumdampf und Kohlenstoffdampf oberhalb des Schiffchens ein Gewebe feiner Nadeln von Siliciumkohlenstoff entstehen. — Der Kohlenstoff geht direct, d. h. ohne vorherige Verflüssigung aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über. Der aus dem Dampf condensirte Kohlenstoff ist stets Graphit, gleichgültig, ob die Verdichtung im Rohr (s. oben) oder auf einer

kalten Oberfläche (wasserdurchströmtem Kupferrohr) oder auf einer heissen Oberfläche (dem positiven Pol) erfolgt. Der nach längerem Gebrauch (500 – 900 Stunden) auf den Birnen der Glühlampen in Folge der Verflüchtigung des Kohlefadens sich absetzende, dunkle Beschlag besteht im Wesentlichen aus Graphit (neben Siliciumkohlenstoff); ist der Faden während der Benutzung gerissen, so zeigt sich auf den freien Enden ein Ueberzug von Graphitkrystallen, aber keine Spur von Schmelzung. Somit verflüssigt sich der Kohlenstoff weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum; vielleicht wird sich eine Verflüssigung unter Druck erreichen lassen. (Vergl. das folgende Referat.)

Untersuchung der verschiedenen Graphitvarietäten, von H. Moissan (Compt. rend. 119, 976--980). Bei genügend hoher Hitze gehen sämmtliche untersuchten Modificationen des Kohlenstoffs, wie Diamant, Holzkohle, Zuckerkohle etc., in Graphit über (vergl. auch das vorangehende Referat). Der erhaltene Graphit ist amorph oder krystallisier, hat die Dichte 2.10 - 2.25 und verbrennt im Sauerstoff bei etwa 660°. Der Graphit existirt, ähnlich dem Diamant und amorphen Kohlenstoff, in mehreren Modificationen; ihre Beständigkeit wächst mit der Temperatur, auf welche erhitzt worden war, und zeigt sich in der leichteren oder schwereren Ueberführbarkeit in Graphitoxyd. Uebrigens nimmt mit sinkendem Schmelzpunkt des Metalls (Al, Mn, Ni, Cr, W, Mo, Ur, Zr, V), in welchem der Graphit sich gebildet hatte, die Leichtigkeit der Oxydirbarkeit ab; ebenso kann man durch Temperatursteigerung leicht angreifbaren Graphit (z. B. Ceylongraphit) in viel widerstandsfähigeren verwandeln.

Reduction der Thonerde durch Kohle, von H. Moissan (Compt. rend. 119, 935-937). Flüssige Thonerde wird im elektrischen Ofen durch Kohlenstoff nicht reducirt, dagegen tritt, wenn die Dämpfe beider Stoffe sehr hoch erhitzt werden, Reduction zu Aluminium ein, welches sich theilweise in C<sub>3</sub> Al<sub>4</sub> verwandelt.

Gabriel.

Ueber die Löslichkeit des Ozons, von Mailfert (Compt. rend. 119, 951-953). Der Löslichkeitscoëfficient des Ozons im Wassers beträgt:

| bei $0^{\circ}$ 0.641 | bei 15° 0.456      | bei 40° 0.112       |
|-----------------------|--------------------|---------------------|
| ▶ 6° 0.562            | → 19º 0.381        | → 47° 0.077         |
| ▶ 11.8°0.500          | → 27° 0.270        | » 55° 0.031         |
| » 13° 0·482           | <b>→</b> 32° 0.195 | <b>▶</b> 60° 0.000. |

Somit nimmt ein Volumen Wasser bei 0° etwa 2/3, gegen 12° etwa 1/2 Volumen Ozon, also etwa 15 mal mehr Ozon als Sauerstoff auf. Verf. hat auch die Löslichkeit des Ozons in schwefelsäurehaltigem Wasser bestimmt.

Uebereinanderlagerung der optischen Effecte verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem activen Molekül, von Ph. Guye und M. Gautier, (Compt. rend. 119, 953—955). Wie Verff. letzthin (diese Berichte 27, Ref. 851) gezeigt haben, übt jedes der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome des activen Amyloxyds [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C\*(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H. CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O eine Wirkung auf polarisirtes Licht aus, als ob der ganze Rest des Moleküls inactiv wäre, und addiren sich die Wirkungen beider algebraisch. Verff. zeigen nunmehr, dass die gleiche Regel auch für 2 verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome gilt, so erhält man nahezu die beobachtete Drehung, d. h.  $u_D = +5.32$  für 0.5 dem des activen Amylvalerylesters:

$$_{\text{C}_{2}\text{H}_{5}}^{\text{CH}_{3}}$$
>CH . CH<sub>2</sub> . O . CO . CH< $_{\text{CH}_{3}}^{\text{C}_{2}\text{H}_{5}}$ 

wenn man die beobachteten Drehungen des aus racemisirtem Amylalkohol und activer Valeriansäure dargestellten Esters ( $\omega_D = + 4.4^{\circ}$ ) und des aus racemisirter Valeriansäure und activem Amylalkohol bereiteten Esters ( $\omega_D = + 1.22$ ) addirt.

Untersuchungen über den Krystallisationspunkt einiger organischer Körper, von R. Pictet (Compt. rend. 119, 955—957). Verf. hat folgende Krystallisationspunkte beobachtet: Benzylchlorid — 47.9°, Benzalchlorid — 17°, Benzatrichlorid — 17°, Benzaldehyd — 13.5°, Pyridin unterhalb — 100°, Piperidin — 17°, Chinolin — 19.5°, Zimmtaldehyd — 7.5°, Propionsäure — 24.5°, o-Xylol — 45°; i-Buttersäure, Toluol, Milchsäure, Mesytilen, Methylanilin und m-Xylol erstarren noch nicht bei — 100°.

Die Verdrängung des Kohlenstoffs durch Bor und Silicium in schmelzendem Gusseisen hat H. Moissan (Compt. rend. 119, 1172—1175) constatirt: sie ist nicht absolut vollständig, weil sich zwischen Siliciumeisen und Kohlenstoffeisen ein Gleichgewichtszustand herstellt, der mit der Temperatur und den Verunreinigungen der Schmelze sich verändert. Dies ist allgemein der Fall bei grauem und weissem Gusseisen.

Beitrag zur Kenntniss des Ozons der Atmosphäre, von J. Peyron (Compt. rend. 119, 1206 — 1208). Nach den Beobachtungen des Verf. wird durch den Pflanzenwuchs die Ozonbildung in der Atmosphäre begünstigt. Der Ozongehalt ist, ruhiges Wetter vorausgesetzt, tagsüber fast gleich, nimmt bei plötzlich eintretendem Gewitter zu, wird gegen 6 — 9 Uhr Abends sehr gering oder gleich Null und ist in Park und Garten geringer als auf freiem Felde. Auf dem Lande war während der ganzen Versuchszeit (Ende Juli bis Ende October) jederzeit Ozon in der Atmosphäre, dagegen liess es sich in Paris während des Octobers nur bei Gewitter oder stark bewegter Atmosphäre nachweisen.

Ueber die Schwefelmetalle, von A. Villiers (Compt. rend. 119, 1208—1210). Verf. erörtert die bekannte Thatsache, dass Schwefelnickel und Schwefelcobalt nur sehr schwer von Säuren angegriffen werden, während schwach saure Nickel- und Cobaltlösung keine Fällung mit Schwefelwasserstoff geben. Zur Erklärung dieses Widerspruchs lässt sich die Annahme machen, dass die genannten Sulfide im Moment ihrer Abscheidung durch alkalische Sulfide zunächst in einer leicht angreifbaren Modification auftreten und alsdann durch eine Art von Condensation in die bekannte Form übergehen. Verf. wird demnächst Beobachtungen zur Bestätigung dieser Ansicht mittheilen.

Ueber Eisenchromate, von Ch. Lepierre (Compt. rend. 119, 1215 — 1218). Sämmtliche nachstehend aufgeführten Salze zersetzen sich durch Wasser besonders in der Hitze mehr oder minder leicht unter Abscheidung von Eisenoxyd; sie wurden sämmtlich in der Kälte (2 -- 30) mittelst gesättigter Lösungen bereitet und zunächst mit Eiswasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen; Ferrochromate existiren nicht. Unter Anwendung von Ferrosulfat wurden erhalten:  $2 \text{ Cr O}_3$  .  $6 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$  .  $3 \text{ K}_2 \text{ O} + \text{ca.} 30 \text{ H}_2 \text{ O}$ ;  $4 \text{ Cr O}_3$  .  $3 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$  .  $4 \text{ K}_2 \text{ O}$  $+ 20 \text{ H}_2\text{ O}$ ;  $10 \text{ Cr O}_3$ .  $6 \text{ Fe}_2\text{ O}_3$ .  $7 \text{ K}_2\text{ O} + 40 \text{ H}_2\text{ O}$ ;  $5 \text{ Cr O}_3$ .  $7 \text{ Fe}_2\text{ O}_3$ .  $4 \text{ Na}_2 \text{ O} + 40 \text{ H}_2 \text{ O}$ ;  $6 \text{ Cr O}_3$ ,  $5 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$ ,  $6 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} (+ 25 \text{ pCt. Wasser})$ . Aus Eisenoxydsalz wurden dargestellt: 11 Cr O3. 3 Fe2 O3. 4 K2 O.  $9 H_2O$ ;  $9 CrO_3 \cdot 2 Fe_2O_3 \cdot 6 K_2O$ ,  $6 (oder 9) H_2O$ ;  $10 CrO_3 \cdot 3 Fe_2O_3$ . 6 K<sub>2</sub>O.5 H<sub>2</sub>O; 7 CrO<sub>3</sub>.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2 K<sub>2</sub>O.7 H<sub>2</sub>O; 4 CrO<sub>3</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $K_2O.4H_2O; CrO_3.KCl; 6CrO_3.2Fe_2O_3.3K_2O; 4CrO_3.Fe_2O_3.$ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. 4 H<sub>2</sub>O. In heisser Lösung wurde gewonnen: 16 CrO<sub>3</sub>. 4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 5 K<sub>2</sub>O. 8 H<sub>2</sub>O. Die Salze sind sämmtlich gefärbt (von Roth durch Braun bis zum Gelb). Gabriel.

Ueber die Werthigkeit des Berylliums und die Formel der Beryllerde, von Alph. Combes (Compt. rend. 119, 1221 — 1223). Durch Vermischen einer essigsauren Lösung von Beryllerde mit einer wässrigen Lösung von Acetylaceton erhält man das Berylliumsalz des Acetylacetons als krystallinische Fällung, welche sich kaum in Wasser löst, aus Alkohol in orthorhombischen Prismen anschiesst, bei 108° schmilzt, schon bei 100° theilweise sublimirt und bei 270° unzersetzt siedet. Die Dampfdichte im Diphenylamindampf ergab die Formel (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Be; somit ist das Beryllium, wie gegenwärtig fast allgemein angenommen wird, zweiwerthig, folglich Beryllerde = BeO. Das Aluminiumsalz des Acetylacetons krystallisirt in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 193—194° und siedet bei 314° (vergl. diese Berichte 21, Ref. 11).

Ueber Molybdänamide, von H. Fleck und E. F. Smith (Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 351-357). Wird trockenes Ammoniak in eine mit Eis und Salmiak gekühlte Lösung von Molybdänylchlorid

in Chloroform geleitet, so entsteht ein schwärzlicher Niederschlag, welcher beim Trocknen schnell Ammoniak abgiebt. Wegen der grossen Zersetzlichkeit dieses Körpers konnte die Vermuthung, dass in ihm das Amid der Molybdänsäure vorliegt, nicht bestätigt werden. Etwas beständiger ist der braunschwarze Niederschlag, welcher ausfällt, wenn Aethylamin und Molybdänylchlorid in Chloroformlösung auf einander einwirken. In ihm ist Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Molybdän enthalten, und die Analyse giebt einen Anhalt dafür, dass Diäthylmolybdänamid entstanden sein kann; dieses wird aber durch Feuchtigkeit sehr leicht unter Abgabe von Aethylamin zersetzt.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Magnesiumnitrid, von E. A. Schneider (Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 358). Leitet man mit Stickstoff verdünnten Phosphortrichloriddampf über rothglühendes Magnesiumnitrid, so erfolgt unter starker Wärmeentbindung lebhafte Reaction, wobei reichliche Mengen von Phosphor abdestilliren. Der nach dem Auslaugen des Reactionsproductes hinterbleibende Rückstand enthielt Magnesium, Phosphor und Stickstoff; die Darstellung des Phosphornitrids auf diese Weise gelang also nicht.

Ueber die Zersetzung der Salpetersäure bei der Concentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat, von G. Lunge und W. Abenius (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 608-610). Die in der Schwefelsäure vorhandenen Mengen an Nitrosylschwefelsäure lassen sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfat bei kurzem Erhitzen vollständig beseitigen. Verunreinigungen von Salpetersäure hingegen können auf diese Weise nur schwierig aus der Schwefelsäure entfernt werden. Bei einer Säure vom spec. Gew. 1.84 bedarf es halbstündigen Kocheus mit soviel Ammonsulfat, dass 1 Atom N desselben auf 1 Atom Säurestickstoff kommt, damit man dann mittels des Nitrometers keine Salpetersäure mehr in der Schwefelsäure nachweisen kann. dieser Zersetzung die zunächst beim Erhitzen von Salpetersäure mit Schwefelsäure entstehende Nitrosylschwefelsäure eine Rolle spielt, oder ob unmittelbar Ammoniak und Salpetersäure nach der Gleichung  $NH_3 + HNO_3 = N_2O + 2H_2O$  auf einander wirken, ist zweifelhaft. Noch viel schwieriger als aus der ganz concentrirten Schwefelsäure kann aus einer solchen vom spec. Gew. 1.71 durch Ammoniumsulfat die Salpetersäure entfernt werden. Hier bedarf es vielstündigen Kochens mit einem grossen Ueberschuss des Salzes, um zum Ziel zu Foerster. gelangen.

Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm in seiner Verwendung zur Salzsäurecondensation und die dabei erhaltenen Betriebsresultate, von G. Lasche (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 610-614).

Die Condensation von Salzsäure durch Lunge-Rohrmann'sche Plattenthürme, von G. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 615-617). Die Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme haben sich zur Salzsäureverdichtung gut bewährt. Foerster.

Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens, von F. Foerster (Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 381-396). Der wesentlichste Inhalt der Arbeit ist vom Verf. schon in diesen Berichten 26, 2921 mitgetheilt.

## Organische Chemie.

Ueber die Campholensäure und Campholensäureamide, von A. Béhal (Compt. rend. 119, 799 - 802). Durch Verseifen des Campholenuitrils (Sdp. ca. 2220), welches aus Campheroxim bereitet war, mit alkoholischem Kali, hat Verf. ein Campholensäureamid vom Schmp. 830 erhalten, während der Schmp. des Amids von den verschiedenen Autoren zu 1240 bis zu 1270 angegeben wird. Das neue Amid giebt bei der Verseifung eine Campholensäure vom Schmp. 500, welche sehr gut bei 1850 und 120 mm Druck und, wenn rein, ohne erhebliche Zersetzung bei 247-2480 und 760 mm Druck siedet, dagegen zerfällt, sobald eine Spur Alkali zugegen, völlig in Kohlensäure und Campholen. Sie ist geruch- und geschmacklos, röthet Lakmus, treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus, etc., ist also eine wahre Säure. Das Campholensäurenitril giebt mit Jodwasserstoff ein Additionsproduct vom Schmp. 840, aus welchem durch Einwirkung von Wasser oder Alkali sich nicht das ursprüngliche, sondern ein neues Campholensäurenitril bildet; letzteres giebt nämlich ein neues Amid vom Schmp. 92°. (Vergl. d. folg. Ref.)

Ueber die Campholene und die Constitution des Camphers, von A. Béhal (Compt. rend. 119, 858-862). Das aus der im vorangehenden Referate beschriebenen Campholensäure erhältliche Campholen ist inactiv, riecht terpentinartig, siedet bei  $135.5^{\circ}$  [755 mm], hat  $d_{0^{\circ}} = 0.8134$  und liefert ein krystallisirtes Jodhydrat, welches im geschlossenen Rohr gegen  $61^{\circ}$  schmilzt, mit Alkali Isocampholen (Sdp.  $134^{\circ}$ ,  $d_{0^{\circ}} = 0.8117$ ) liefert und mit Guerbet's Campholen aus Campholsäure identisch ist. Verf. formulirt die beiden Isomeren und den Campher, wie folgt: