

R e f e r a t e

(zu No. 5: ausgegeben am 25. März 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Chemische und calorimetrische Untersuchungen über einige Haloïdverbindungen des Platins, von L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 433 — 502). Die Chlorplatinwasserstoffsäure, $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, verliert durch vorsichtiges Erhitzen auf 360° in einem Chlorstrom 2HCl und $6 \text{H}_2\text{O}$ und hinterlässt reines PtCl_4 ; bei 100° im Vacuum über Kalihydrat bildet sich dagegen der krystallisirte Körper $\text{PtCl}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In der Kälte wird aus einer concentrirten Lösung von Chlorplatinwasserstoffsäure durch Zusatz von Schwefelsäure die krystallisirte Säure $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das Platinchlorid kann man bequem aus dem leicht herstellbaren Jodid durch directe Substitution erhalten. Die directe Einwirkung von Chlor auf sehr fein vertheiltes Metall giebt kein einheitliches Product; es bildet sich das Chlorid und das Chlorür, während ein Theil des Metalls unangegriffen zurückbleibt. Sodann sind verschiedene thermochemische Daten für die Platinhalogenverbindungen bestimmt worden. Le Blanc.

Ueber die Polarisationscapacität, von E. Bouty (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 145 — 209). Von rein physikalischem Interesse.

Le Blanc.

Beitrag zum Studium der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von A. Desgrez (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 209 — 246). Die Arbeit handelt über nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe; in die Ueberschrift hat sich offenbar ein Druckfehler eingeschlichen. Die Addition der Elemente des Wassers zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist bisher mit Hülfe von Schwefelsäure, also auf indirectem Wege, bewerkstelligt worden. Verf. ist es geglückt, Wasser direct mit einigen Körpern bei hoher Temperatur in Verbindung zu bringen. Vorbedingung für das Gelingen solch eines Versuches ist natürlich, dass der angewandte Körper sich bei höherer Temperatur nicht zersetzt. Eine directe Hydratation trat bei 325° mit einer Ausbeute von 50 bis 100 pCt. ein

bei Acetylen, Allylen, Hexylallylen, Methylbutylacetylen, Methylamylacetylen, Phenylacetylen, Diphenylacetylen. Ausserdem ergaben sich folgende Schlüsse: Die Abkömmlinge des wahren Acetylens werden durch directe Hydratation in Methylketone umgewandelt, mit Ausnahme des Acetylens selbst, das Aethylaldehyd giebt. Die substituirten Kohlenwasserstoffe mit symmetrischer Formel bilden ein einziges Aceton; die mit unsymmetrischer liefern die beiden durch die Theorie angezeigten Acetone.

Le Blanc

Untersuchungen über die Temperatur des Dichtemaximums des Wassers, von C. De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 246—268). Das Dichtemaximum des Wassers wird neuerdings nach sorgfältigen Bestimmungen bei 3.982^0 unter Atmosphärendruck gefunden.

Le Blanc.

Ueber die Temperatur des Dichtemaximums und über die Erstarrungstemperatur von Candiszuckerlösungen, von C. De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 268—274). Durch Zusatz von Zucker zu Wasser wird sowohl der Gefrierpunkt wie die Temperatur des Dichtemaximums erniedrigt. Nennt man C die erste, Dc die zweite durch die gleiche Menge Zucker hervorgebrachte Erniedrigung, so erweist sich das Verhältniss $\frac{Dc}{C}$ für verschiedene Concentrationen als nur angenähert constant. (Siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 136.)

Le Blanc.

Experimentelle Untersuchungen über gesättigte Lösungen. I und II, von Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 503—574). Die Löslichkeit einer grossen Anzahl von Metallsalzen in Wasser und anderen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen ist in dieser ausgedehnten Arbeit bestimmt worden. Für die zahlreich untersuchten Metallsalze lassen sich die Resultate durch das einfache Gesetz ausdrücken, dass das Verhältniss der gelösten Salzmenge zu der Menge der gesättigten Lösung proportional der Temperatur ist. Tabellen veranschaulichen die Ergebnisse durch Kurven.

Le Blanc.

Experimentelle Untersuchungen über gesättigte Lösungen. III, von Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 3, 275—288). (Siehe auch vorstehendes Ref.) Löslichkeiten von Salzen bei Gegenwart anderer Salze sind bestimmt worden.

Le Blanc.

Ueber die thermoelektromotorischen Kräfte zwischen zwei Elektrolyten und über den elektrischen Transport der Wärme in den Elektrolyten, von H. Bagard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 3, 83 bis 138). Aus seinen Untersuchungen zieht Verf. den Schluss, dass die bei den Elektrolyten auftretenden thermoelektrischen Erscheinungen den bei den Metallen beobachteten ganz analog sind. Es sind dies der Gang der thermoelektromotorischen Kraft mit wechselnder Temperatur, die gleichzeitige Umkehr der thermoelektromotorischen Kraft

und des Peltier-Effects und der elektrische Transport der Wärme (Thomson-Effect).

Die fundamentalen Principien der Energetik und ihre Anwendung auf chemische Phänomene, von H. Le Chatelier (*Journ. de Phys.* [3] 3, 289—306 und 352—371). Ausführliche Darlegung von Verf. Ansichten.

Le Blanc.

›Argon‹, ein neuer Bestandtheil der Atmosphäre, von Rayleigh und W. Ramsay (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 344—368). Als überraschendes Resultat dieser interessanten Arbeit hat sich ergeben, dass in der Atmosphäre ausser den bisher bekannten Stoffen noch ein neuer, und zwar ein Element vorhanden ist, dem der Name Argon (A) gegeben wurde. Die Anwesenheit des Argons in der Atmosphäre wurde durch verschiedene Beweise festgestellt. Wurde aus der Luft durch Absorption von Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf etc. ›atmosphärischer Stickstoff‹ hergestellt und seine Dichte bestimmt, so erwies sich diese höher als die von Stickstoff, der aus chemischen Quellen stammte. Die Dichten des aus verschiedenen Verbindungen gewonnenen chemischen Stickstoffes waren unter einander gleich. Wurde metallisches Magnesium in atmosphärischem Stickstoff erhitzt, so bildete sich Magnesiumnitrid, und der aus diesem Magnesiumnitrid hergestellte Stickstoff zeigte die niedere Dichte des aus chemischen Verbindungen stammenden. Metallisches Magnesium erwies sich demnach als ein Mittel, das Argon vom Stickstoff zu befreien und nahezu rein darzustellen. Die Dichte des von Stickstoff befreiten rückständigen Gases wurde gleich 20 gefunden. Da das neue Gas schwerer als Stickstoff und Sauerstoff ist, musste es auch durch Diffusion concentrirt werden können. Thatsächlich vermehrte der Diffusionsvorgang die verhältnissmässige Argonmenge, es wurde dies durch das Steigen der Dichte des Rückstandes bewiesen. In Wasser ist das Argon löslicher als Stickstoff; daher war auch die Dichte einer Mischung von Argon und Stickstoff, die zusammen mit Sauerstoff dem Wasser entnommen war, nach Entfernung des Sauerstoffs höher als die des ›atmosphärischen Stickstoffes‹. Schliesslich konnte das Argon noch nahezu vollständig vom Stickstoff befreit werden, indem das Gas mit Sauerstoff gemischt, der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt wurde. Die dabei gebildeten Oxydationsproducte des Stickstoffs wurden durch Alkali absorbirt. Das auf verschiedene Arten dargestellte Argon zeigte das gleiche Spectrum, die gleiche Löslichkeit und gleiche Dichte. Das Verhältniss seiner specifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v}$ wurde zu $1\frac{2}{3}$ gefunden, welcher Werth bekanntlich auch dem Quecksilber zukommt. Bei letzterem gilt er als ein Beweis für den einatomigen Charakter des Dampfes; dieser Schluss hat auch für das Argon Gil-

tigkeit. Ein einatomiges Gas kann aber nur ein Element oder eine Mischung von Elementen sein, woraus folgt, dass das Argon keine Verbindung ist. Wenn auch nicht Gewissheit vorliegt, dass das Argon ein einheitlicher Stoff ist, so spricht doch die grosse Wahrscheinlichkeit dafür: Es hat einen bestimmten Schmelzpunkt, bestimmten Siedepunkt, eine bestimmte kritische Temperatur und einen bestimmten kritischen Druck; comprimirt man ferner das zum Theil verflüssigte Gas noch weiter, so bleibt der Druck im Wesentlichen constant, bis alles Gas zu Flüssigkeit condensirt ist. Sieht man es als ein einzelnes Element an, so kommt ihm das Atomgewicht (oder Moleculargewicht) 40 zu. Es reiht sich dann nicht in das periodische System der Elemente ein, und man muss mit Recht bezweifeln, ob letzteres vollständig ist, und ob nicht noch Elemente existiren, welche unter die, aus denen es zusammengesetzt ist, nicht eingereiht werden können. Dass das Argon sich so lange der Kenntnissnahme hat entziehen können, erklärt sich aus seiner Unfähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden. Alle Versuche, es chemisch zu verbinden, sind bisher fehl geschlagen.

Le Blanc.

Ueber das Spectrum des Argons, von W. Crookes (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 369—375). Eingehende Beschreibung des Argonspectrums. Folgendes sei hervorgehoben. Das Argon ähnelt dem Stickstoff in sofern, als es auch zwei der Stärke des angewandten Inductionsstromes entsprechend deutliche Spectren zeigt; beide bestehen im Gegensatz zu Stickstoff aus scharfen Linien. Das Stickstoffspectrum ist nicht annähernd so merkwürdig in Bezug auf Glanz, Zahl und Schärfe der Linien als das des Argons und die sorgfältigste Prüfung zeigt keine Verwandtschaft zwischen beiden. Ueberhaupt hat kein anderes Gas ein dem Argon gleiches Spectrum. Dass es bei den bisherigen Spectraluntersuchungen der Luft nicht hat beobachtet werden können, beruht auf der geringen in der Atmosphäre vorhandenen Concentration. Etwa 1 pCt. Argon ist in ihr vorhanden. Besonders charakteristisch sind zwei rothe Linien, von der Wellenlänge 696.56 bezw. 705.64 $\cdot 10^{-6}$ mm. Im Ganzen sind in dem einen (dem blauen) Spectrum 119, und im andern (dem rothen) Spectrum 80 Linien aufgefunden worden.

Le Blanc.

Die Ueberführung des Argons in den flüssigen und festen Zustand, von R. Olszewski (*Zeitschr. physikal. Chem.* 16, 380—384). Nachstehende physikalische Constanten sind für das Argon gefunden worden. Kritische Temperatur — 121.0°; kritischer Druck 50.6 Atm.; Siedepunkt unter Atmosphärendruck — 187.0°; Gefrierpunkt — 189.6; Gasdichte 19.9; Dichte der Flüssigkeit beim Sdp. ca. 1.5; Farbe der Flüssigkeit farblos. Erstarren thut das Argon zu einer eisähnlichen, krystallinischen Masse; bei weiterer Temperaturerniedrigung wird es weiss und opak.

Le Blanc.

Ueber das Schwefelgold, von A. Ditte (*Compt. rend.* 120, 320 bis 322). Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Goldchlorid ist verschieden, je nach den Versuchsbedingungen. Eine neutrale Lösung des Goldsalzes wird nur braun gefärbt, ohne Bildung eines Niederschlags. Lässt man die braune Lösung im geschlossenen Gefäss ein oder mehrere Tage stehen, so tritt eine Umwandlung des Schwefelgolds ein, so dass es jetzt, was vorher nicht der Fall war, vom Filter als gelatinöse Masse zurückgehalten wird. Fügt man zu der braunen Flüssigkeit, mag sie frisch bereitet sein oder schon einige Zeit gestanden haben, einige Tropfen Salzsäure, so setzt sich das Schwefelgold sogleich als schwarzes Pulver zu Boden, ganz wie wenn es direct aus saurer Lösung gefällt wird. Fügt man zu dem schwarzen, unlöslichen Goldsulfid nach und nach eine Auflösung von überschüssigem Einfach-Schwefelnatrium, so löst sich das Goldsulfid. Die orangerothe Flüssigkeit setzt, im Vacuum concentrirt, farblose Krystallaggregate ab, die die Zusammensetzung Au_2S , $2\text{Na}_2\text{S}$, $20\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Sie lösen sich in Wasser farblos auf, aus der Lösung wird durch Säuren Goldsulfid niedergeschlagen. Wendet man nur die zum Lösen gerade hinreichende Menge Schwefelnatrium an, so erhält man durch Eindampfen im Vacuum Krystalle von der Zusammensetzung Au_2S , Na_2S , $10\text{H}_2\text{O}$; aus den concentrirten Mutterlaugen setzen sich Krystalle von Na_2S_2 , $8\text{H}_2\text{O}$ ab. Befindet sich das Goldsulfid im Ueberschuss, so dass mithin ein Theil ungelöst bleibt, so wandelt sich dieser innerhalb einiger Tage in krystallisirtes Gold um, dem je nach der Menge des angewandten Schwefelnatriums noch mehr oder weniger unverändertes Goldsulfid beigemischt sein kann; denn das letztere löst sich nicht merklich in Schwefelnatrium, das vollständig mit Schwefel gesättigt ist, scheidet sich vielmehr aus seiner Lösung in Einfach-Schwefelnatrium auf Zusatz von Schwefel allmählich aus. Aehnlich wie Natriumsulfid verhält sich Kaliumsulfid dem Goldsulfid gegenüber. Die entstehenden Doppelsalze sind indessen viel leichter löslich als die entsprechenden Natriumverbindungen, daher schwerer zu isoliren.

Tänber.

Ueber eine Methode, amorphe Niederschläge in krystallinische Form umzuwandeln. Zink- und Mangansulfid, Kupferhydroxyd, von A. Villiers (*Compt. rend.* 120, 322—325). Früher (*diese Berichte* 28, Ref. 134) ist gezeigt worden, dass Zeit und Temperatur der Umwandlung von amorphem Schwefelzink nicht allein von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen, in welchem der Niederschlag erzeugt wird, sondern auch von Veränderungen, die dieses Lösungsmittel nach der Fällung erfährt: Temperaturerniedrigung verzögert die Transformation, Concentration setzt die Umwandlungstemperatur herab. Bringt man das Lösungsmittel durch starkes Abkühlen zum Erstarren, so ist dies einer möglichst weit gehenden

Concentration zu vergleichen. Der Versuch hat gezeigt, dass in der That durch Ausfrieren des Lösungsmittels eine sehr rasche und vollständige Transformation erreicht wird, trotzdem ja Temperaturerniedrigung dieser Transformation entgegenwirkt. Es gilt nun festzustellen, ob die Ursache der Umwandlung in diesem Falle darin zu suchen ist, dass die Wirkung der Concentration jene der Temperatur weit überwiegt, oder ob die in der erstarrten Masse obwaltenden Druckverhältnisse die Transformation herbeiführen. Die Antwort auf diese Frage behält sich Verf. für später vor, während er in der vorliegenden Abhandlung nur 3 typische Beispiele beschreibt: Die Umwandlung des amorphen Zink- und Mangansulfids und die des amorphen Kupferhydroxyds in krystallinische bezw. krystallisirte Form. Verf. bemerkt noch, dass wahrscheinlich die Krystallisation gewisser Mineralien auf gleiche Ursachen zurückzuführen sei.

Täuber.

Bemerkungen über die Atomgewichte, von L. de Boisbaudran (*Compt. rend.* 120, 361—362). Verf. ist seit lange damit beschäftigt, Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente aufzusuchen. Seine Studien haben ihn dazu geführt, das Atomgewicht des Galliums zu berechnen und das des Germaniums, das vorerst nur approximativ bestimmt war, genau vorherzusagen. Auch das Argon passt in dasselbe System, mit dem der Autor aus Vorsicht noch immer zurückhält. Das neue Element würde hiernach einer Familie von metalloïdischem Charakter angehören, deren Glieder die Atomgewichte 20.0945; 36.40 ± 0.08 ; 84.01 ± 0.20 ; 132.71 ± 0.15 besäßen. Das System von de Boisbaudran soll sich mit dem von Mendelejeff zwar nicht decken, aber auch nicht im Widerspruch damit stehen.

Täuber.

Ueber die Eigenschaften des amorphen Siliciums, von Vigouraux (*Compt. rend.* 120, 367—370). Die Darstellung des amorphen Siliciums ist *diese Berichte* 28, Ref. 106 beschrieben. Ueber seine physikalischen und chemischen Eigenschaften giebt die vorliegende Abhandlung Aufschluss. Die Angaben lassen sich nicht im Referat wiedergeben.

Täuber.