

## Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 10. Februar 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Luft, von Liveing und Dewar (*Compt. rend.* 121, 162—164.) Früher war gefunden worden, dass die Intensität der Absorptionsbanden des flüssigen Sauerstoffs proportional dem Quadrat seiner Dichte zunimmt. Die neuen Beobachtungen bestätigen qualitativ diesen Satz. Sodann wurde untersucht, ob diese Banden sich in gleicher Weise zeigen, wenn eine bestimmte Sauerstoffdichte einmal durch Temperaturerniedrigung bei atmosphärischem Druck und sodann durch vermehrten Druck bei höheren Temperaturen hervorgebracht wird. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionsbanden, die eine 3 cm dicke Schicht flüssigen Sauerstoffs zeigte, der bei einem Druck von ca. 1 cm siedete, mit denen der gleichen Schicht flüssigen Sauerstoffs verglichen, der bei ca. 17° höherer Temperatur unter gewöhnlichem Druck siedete. Die Spectren waren nicht identisch, es erschienen bei der kälteren Flüssigkeit die Bande im Grün und die Bande im Blau etwas dunkler; im Orange und im Gelb hatten sich die Banden deutlich verschoben.

Le Blanc.

Wirkung der infrarothten Strahlen auf Schwefelsilber, von Rigollet (*Compt. rend.* 121, 164—166). Zwei kleine Silberblättchen, die mit Schwefelsilber überzogen waren, wurden in eine verdünnte Salzlösung getaucht, und das eine von ihnen mit den infrarothten Strahlen des Sonnenspectrums belichtet. Das Elektrometer zeigte jetzt eine elektromotorische Kraft an, bei den Wellenlängen 0.96 und 1.16  $\mu$  zwei Minima, bei 1.04 ein Maximum. Im sichtbaren Theil des Spectrums nahm unter den gleichen Bedingungen die elektromotorische Kraft von Strahl A bis zu F schnell ab, um nahezu Null zu werden. Weiterhin wurden die Wirkungen, die durch Belichtung hervorgebracht wurden, mit den durch Erwärmung erzielten verglichen. Die Belichtung geschah momentan; unter den gewählten Bedingungen betrug die entstandene elektromotorische Kraft 0.002 Volt; um sie durch Erwärmung zu erhalten, musste eine Temperaturerhöhung von 6—7° hergestellt werden. Die belichtete Elektrode war stets unabhängig von der Natur der Lösung, negativ in Bezug

auf die andere, die erwärmte war nur negativ in Silbersalzlösungen, positiv in den andern, z. B. NaCl, NaJ, KBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc. Somit darf die Wirkung der infrarother Strahlen nicht als Wärmewirkung angesehen werden.

Le Blanc.

**Ueber die osmotischen Erscheinungen, die sich zeigen, wenn Aether und Methylalkohol durch verschiedene Diaphragmen getrennt sind,** von M. Raoult (*Compt. rend.* 121, 187—189; *Zeitschr. physikal. Chem.* 17, 737—739). Bringt man in ein Osmometer zu beiden Seiten des aus Schweinsblase bestehenden Diaphragmas Aether, Methylalkohol oder ein Gemisch von beiden, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Es findet Osmose d. h. Uebergang von Flüssigkeit statt: 1. Vom reinen Methylalkohol zum reinen Aether. 2. Vom reinen Methylalkohol zu einer Mischung von  $\frac{1}{5}$  Aether und  $\frac{4}{5}$  Methylalkohol. 3. Von einer Mischung von  $\frac{1}{5}$  Methylalkohol und  $\frac{4}{5}$  Aether zum reinen Aether. Alles geht so vor sich, als ob die Blase für Methylalkohol durchlässig und für Aether undurchlässig ist. Verwendet man statt Schweinsblase 1 mm dickes Blatt vulkanisirten Kautschuks, so findet in obigen drei Fällen ebenfalls Osmose statt, jedoch in umgekehrter Richtung.

Le Blanc.

**Specifische Wärmen überschmolzener Ameisen- und Essigsäure. Aenderungen am Regnault'schen Thermocalorimeter, im Hinblick auf die Bestimmung specifischer Wärmen einer grossen Anzahl von überschmolzenen Flüssigkeiten,** von Massol und Guillot (*Compt. rend.* 121, 208—210). Die specifischen Wärmen der beiden Säuren im flüssigen Zustand sind viel niedriger als im festen. Erstere nehmen mit fallender Temperatur ab, beim Schmelzpunkt wollen die Beobachter ein Minimum, darüber hinaus im überschmolzenen Zustand ein geringes Ansteigen bemerkt haben. (Siehe hierzu *diese Berichte* 28, Ref. 1047.) Schliesslich wird vorgeschlagen, das Thermocalorimeter, um seine Brauchbarkeit zu erweitern, nach dem Modell des Walferdin'schen Thermometers herzustellen.

Le Blanc.

**Ueber einige Schmelz- und Siedepunkte,** von Le Chatelier (*Compt. rend.* 121, 323—326). Von Violle ist der Schmelzpunkt des Goldes bei 1045<sup>0</sup> gefunden worden, spätere Forscher fanden beträchtlich höhere Zahlen (bis 1095<sup>0</sup>). Verf. führt nun eine neue Schmelzpunktsbestimmung mit Hilfe eines Thermoelementes aus, indem er sich zur Aichung des Elementes der Temperatur des siedenden Zinks bedient, die bis auf wenige Grade Unterschied von verschiedenen Forschern im Mittel zu 930<sup>0</sup> gefunden worden ist. Da die Extrapolation verhältnissmässig gering ist, verdient der auf diese Weise ermittelte Schmelzpunkt, im Mittel 955<sup>0</sup>, Beachtung. Der Unterschied gegen die Zahl von Violle ist sehr gering, und es empfiehlt sich deshalb die Eintheilung der thermoelektrischen Pyro-

meter, die auf den Violle'schen Bestimmungen beruht, beizubehalten. Als Schmelzpunkt für Silber in einer Sauerstoffatmosphäre wurde 954° gefunden.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Chloriden, von R. Varet (*Compt. rend.* 121, 348—351). Folgende thermische Daten werden bestimmt:  $2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + 2 \text{NaCl} (\text{fest}) + 2.5 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NaCl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 7.95 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} (\text{fest}) + 1.5 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 1.18 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{BaCl}_2 (\text{fest}) + 5 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 13.55 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{SrCl}_2 (\text{fest}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 21.25 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{CaCl}_2 (\text{fest}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 26.1 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{MgCl}_2 (\text{fest}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 40.4 \text{Cal.}$   
 $- 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{ZnCl}_2 (\text{fest}) + 7 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = 2 \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 23.8 \text{Cal.}$   
 $- \text{Hg}(\text{CN})_2 (\text{fest}) + \text{CdCl}_2 (\text{fest}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) = \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 6.48 \text{Cal.}$  Es folgen noch einige Bemerkungen über die Constitution der Salze.

Le Blanc.

Thermische Untersuchungen über die Cyanursäure, von P. Lemoult (*Compt. rend.* 121, 351—354).  $\text{C}_3 + \text{N}_3 + \text{O}_3 + \text{H}_3 = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 (\text{fest}) + 165.06 \text{Cal.}$   $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 (\text{fest}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 0.88 \text{Cal.}$  Die Lösungswärme der wasserhaltigen Säure beträgt  $-6.88 \text{Cal.}$  Bei der Neutralisation entwickelte das Hinzufügen der ersten Molekel  $\text{NaOH} (= 2 \text{L})$  zu der 1 Mol. Cyanursäure enthaltenden verdünnten Lösung  $6.78 \text{Cal.}$  Die zweite Molekel gab  $4.32$ , die dritte  $1.72 \text{Cal.}$   $\text{KOH}$  gab dieselben Resultate. Ein Ueberschuss brachte nur noch ganz geringe Wärmeentwicklung hervor ( $0.3 \text{Cal.}$ ). Bei  $\text{NH}_3$  zeigt die erste Molekel  $6.1$ , die zweite  $1.65$ , die dritte  $1.0 \text{Cal.}$

Le Blanc.

Verbrennungswärme einiger  $\beta$ -Ketonester, von J. Guinchant (*Compt. rend.* 121, 354—357). Beim Verbrennen in der Mahler'schen Bombe wurden folgende Werthe erhalten:

	Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volum	Bildungs- wärme
Acetylaceton . . . . .	615.8 Cal.	131.2 Cal.
Methylcyanessigester . . . . .	472.1 »	77.8 »
Methylacetylcyanessigester . . . . .	685.5 »	122.0 »
Aethylcyanessigester . . . . .	629.5 »	83.3 »
Aethylacetylcyanessigester . . . . .	836.8 »	133.6 »
Methylmalonsäureester . . . . .	552.5 »	195.0 »
Methylacetylmalonsäureester . . . . .	753.2 »	251.9 »
Aethyldiacetyllessigester . . . . .	971.9 »	196.0 »
Methylacetyllessigester . . . . .	593.6 »	153.5 »

Beim Ersatz des H-Atoms durch die Gruppe  $\text{CH}_3\text{CO}$  findet im Mittel ein Anwachsen der Verbrennungswärme um 205 Cal. statt.

Le Blanc.

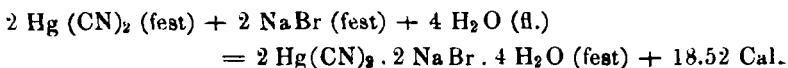
**Bestimmung der bei der alkoholischen Gärung entwickelten Wärme**, von A. Bouffard (*Compt. rend.* 121, 357—360). Unter Berücksichtigung der wesentlichsten Nebenproducte berechnet sich die Wärmetönung für eine Molekel Zucker ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) bei der alkoholischen Gärung zu + 32 Cal., gefunden wurden 23.5 Cal.

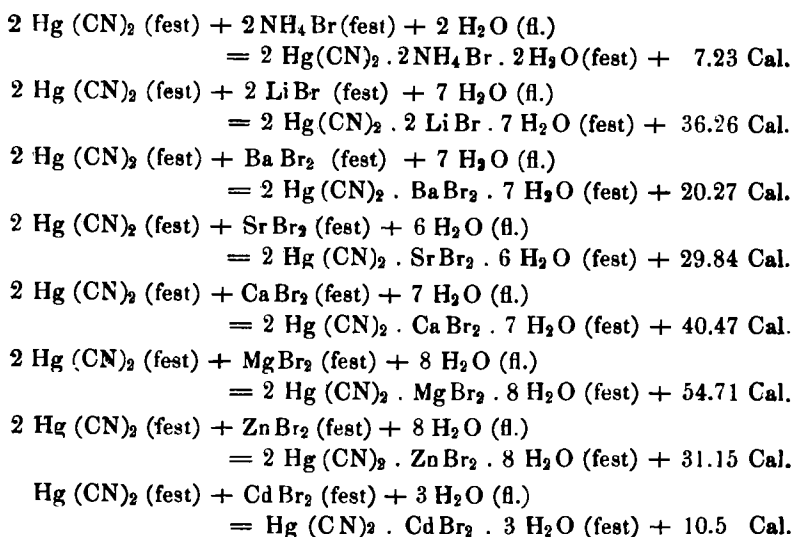
Le Blanc.

**Lösungs- und Bildungswärmen der Natrium- und Kaliumcyanurate**, von P. Lemoult (*Compt. rend.* 121, 375—378). (Siehe vorstehendes Ref.) Das Salz  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhält man leicht in weissen Nadeln, wenn man feste Cyanursäure und Natronlauge in den richtigen Mengen zusammenbringt. Es ist schwer löslich in Wasser und verliert selbst bei längerem Erhitzen auf  $130^\circ$  nur wenig von seinem Krystallwasser. Leitet man einen Strom trockener Luft bei dieser Temperatur über das Salz, so wird es schliesslich, ohne sich zu zersetzen, wasserfrei. Das wasserfreie Salz löst sich in einem Ueberschuss von Wasser unter Wärmeverbrauch von 4.91 Cal., das wasserhaltige unter Verbrauch von 8.9 Cal.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3(\text{fest}) + \text{NaOH}(\text{gel.}) = (\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{Na}, \text{H}_2\text{O})(\text{fest}) + 12.40 \text{ Cal.}$  — Durch Eindampfen einer Lösung des dreibasischen Salzes erhält man das zweibasische in seidenglänzenden Nadeln. Man kann es auch darstellen, wenn man das richtige Gemisch von Cyanursäure und Natronlauge mit Alkohol versetzt. Es ist wasserfrei und löst sich in viel Wasser unter Verbrauch von 1.78 Cal.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3(\text{fest}) + 2 \text{NaOH}(\text{gel.}) = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{HNa}_2(\text{gel.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{fl.}) + 9.44 \text{ Cal.}$  — Das dreibasische Salz bekommt man in mikroskopischen Nadeln durch Zusatz von Alkohol zu dem entsprechenden Gemisch von Cyanursäure und Natronlauge. Die Lösung des wasserfreien Salzes entwickelt 1.47 Cal.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3(\text{fest}) + 3\text{NaOH}(\text{gel.}) = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}_3(\text{fest}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{fl.}) + 7.93 \text{ Cal.}$  — Die Kaliumsalze sind analog constituirt.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird bei  $130^\circ$  leicht entwässert. Lösungswärme — 10.85 Cal. Lösungswärme des wasserfreien Salzes — 8.57 Cal.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3(\text{fest}) + \text{KOH}(\text{gel.}) = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{K}, \text{H}_2\text{O}(\text{fest}) + 14.45 \text{ Cal.}$  .  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{HK}_2$  Lösungswärme — 5.9 Cal.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3(\text{fest}) + 2\text{KOH}(\text{gel.}) = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{HK}_2(\text{fest}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{fl.}) + 13.7 \text{ Cal.}$  Die Darstellung des dreibasischen Salzes glückte nicht.

Le Blanc.

**Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Bromiden**, von R. Varet (*Compt. rend.* 121, 398—400). (Siehe auch vorstehendes Ref.)





Le Blanc.

Ueber die Bildung des Selenwasserstoffs, von H. Pélabon (*Compt. rend.* 121, 401—404). (Siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 527.) Erhitzt man festes Selen mit gasförmigem Wasserstoff, so findet bei höheren Temperaturen Bildung von Selenwasserstoff statt. Es wurde das Gleichgewicht zwischen Selenwasserstoff und Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, dass es sich durch die Formel  $\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{M}{T} + N \log T + S$  darstellen lässt. Es bedeuten hier T die absolute Temperatur,  $p_1$  Partialdruck des Wasserstoffs,  $p_2$  Partialdruck des Selenwasserstoffs, M, N und S drei Constanten, die durch drei Versuche bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden. Die Untersuchungsmethode war die von Ditte angegebene (*Ann. de l'École Norm. supér.* 2. Ser. 1, 294). Ein nach obiger Formel bei  $T = 848^\circ$  zu erwartendes Minimum der Dissociation von Selenwasserstoff konnte thatsächlich in der Nähe dieser Temperatur festgestellt werden. Ferner soll nach Duhem sein  $L = \frac{R}{E} \frac{w_1}{w_2} \cdot \sigma_1 (NT - M)$ . L ist die Bildungswärme für 1 g Selenwasserstoff,  $w_1$  und  $w_2$  sind die Molekulargewichte von Wasserstoff und Selenwasserstoff,  $\sigma_1$  das spezifische Volum des Wasserstoffs bei  $0^\circ$  C. unter gewöhnlichem Druck, R die Gasconstante und E das mechanische Wärmeäquivalent. Es berechnet sich  $w_2 \cdot L$  zu  $-17380$  cal. Fabre hatte früher experimentell  $-18000$  cal. gefunden.

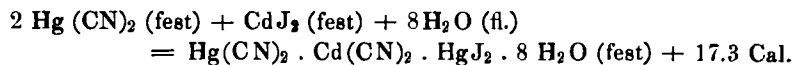
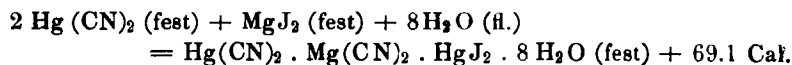
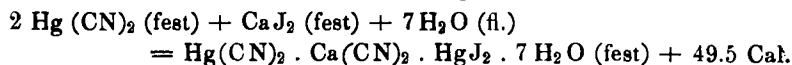
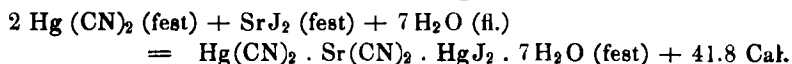
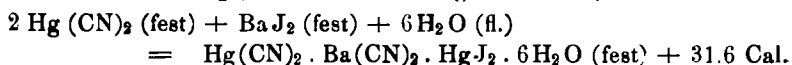
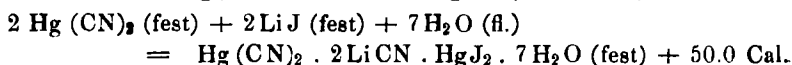
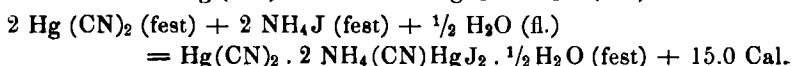
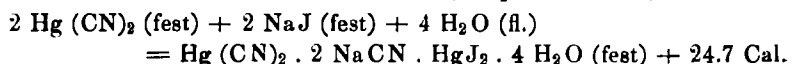
Le Blanc.

Einwirkung von Kohlensäure, von Wasser und von Alkalien auf die Cyanursäure und ihre Natrium- und Kaliumsälze, von P. Lemoult (*Compt. rend.* 121, 404—406). (Siehe auch vorstehende

Ref.) Leitet man Kohlensäure in eine Lösung von Trinatriumcyanurat, so fällt das Mononatriumsalz aus. Wird in eine concentrirte Lösung des letzteren Salzes Kohlensäure geleitet, so bekommt man einen Niederschlag, der aus reiner Cyanursäure besteht. Der Vergleich der Neutralisationswärmen hat Verf. dazu geführt, obige Umsetzungen zu erwarten. — Bei der Neutralisation der Cyanursäure durch KOH oder NaOH kann man beobachten, dass, wenn man die Lösung nach Vollendung der Reaction einige Zeit stehen lässt, sie mit weiter zugesetztem Alkali fähig ist, neue Wärmeentwicklung zu geben. Als Grund dafür wird die langsame Zersetzung angegeben, die die Cyanursäure besonders in Gegenwart von Alkali nach folgender Gleichung erleidet:  $C_3N_3O_3H_3$  (gel.) +  $3H_2O$  + aq =  $3CO_2$  (gel.) +  $3NH_3$  (gel.) + 200 Cal. Der Zusatz von Alkali muss unter solchen Umständen eine Wärmetönung geben. Die Gegenwart von Ammoniak konnte nachgewiesen werden.

Le Blanc.

**Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Jodiden**, von R. Varet (*Compt. rend.* 121, 499—501).



(Siehe auch vorstehende Ref.) Augenscheinlich handelt es sich hier um Doppelsalze, die in Lösung mit steigender Verdünnung immer mehr in die einzelnen Componenten gespalten werden. Le Blanc.

**Ueber die doppelten Umsetzungen zwischen Quecksilbercyanid und den Alkali- und Erdalkalisalzen**, von R. Varet (*Compt. rend.* 121, 501—502.) Mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Sulfaten, Nitraten, Carbonaten, Acetaten und Pikraten der Alkali- und Erdalkalisalze bildet das Quecksilbercyanid keine festen Doppolverbindungen. Mit den Jodiden entsteht  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{M}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgJ}_2$ .

Mit den Schwefelverbindungen findet bekanntlich vollkommene Umsetzung statt.

Le Blanc.

**Ueber die Nitroderivate**, von C. Matignon und Deligny (*Compt. rend.* 121, 422—424.) Berthelot hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Umwandlung eines Körpers in das Nitroderivat viel mehr Wärme entwickelt als die eines Körpers in den Salpetersäureester. So ist z. B.  $C_6H_6(f.) + NO_3H(f.) = C_6H_5NO_2(f.) + H_2O(f.) + 36.6 \text{ Cal.}$  und  $C_2H_5OH(f.) + NO_3H(f.) = C_2H_5NO_3(f.) + H_2O(f.) + 6.2 \text{ Cal.}$  Matignon fand dann später, dass das Guanidin beim Nitriren 30.6 Cal. ausgiebt und wurde dadurch zu einer systematischen Untersuchung angeregt. In vorliegender Arbeit sind solche Nitroderivate mit ihren Ausgangsstoffen verglichen, bei denen die Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden ist. Es zeigte sich, dass im Mittel die Gleichung gilt:  $RCH + NO_3H(f.) = RCNO_2 + H_2O(f.) + 36.7 \text{ Cal.}$ , in Uebereinstimmung mit Berthelot. Stellungsisomere ( $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $\pi$ ) zeigten gleiches Verhalten.

Le Blanc.

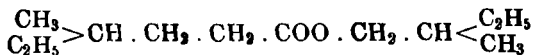
**Ueber die Explosion endothermischer Gase**, von L. Maquenne (*Compt. rend.* 121, 424—427.) Stickstoffoxydul kann man mit Hilfe ganz kleiner Mengen fulminursaurer Salzes zur Explosion bringen, bei Acetylen tritt häufig nur theilweise Zersetzung ein.

Le Blanc.

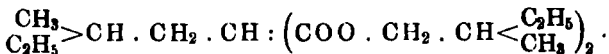
**Ueber die elektro-capillaren Eigenschaften verdünnter Schwefelsäure**, von Gouy (*Compt. rend.* 121, 765—768.) Verf. bestimmt in Versuchen ähnlich den Lippmann'schen genau die maximale Höhe der Quecksilbersäule, bei der Quecksilber und Elektrolyt (Schwefelsäure) das gleiche Potential haben. Diese erwies sich um so niedriger, je concentrirter die Lösung war. Weitere Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Le Blanc.

**Neue Beispiele für die Superposition optischer Wirkungen von asymmetrischen Kohlenstoffen**, von Ph. A. Guye und Ch. Goudet (*Compt. rend.* 121, 827—829.) Der Amylester der Amylessigsäure mit zwei activen Amylradien von der Formel



hat eine Drehung, die von den beiden asymmetrischen Kohlenstoffen herrührt. Darnach ist zu erwarten, dass die Summe der Drehungen, die zwei einzelne Körper zeigen, von denen jeder eins der zwei asymmetrischen C-Atome enthält, gleich der Drehung des erstgenannten Esters ist. Dies erwies sich als sehr angenähert richtig. Analoges zeigte sich beim Amylester der Amylmalonsäure, der drei active Radicale besitzt:



Le Blanc

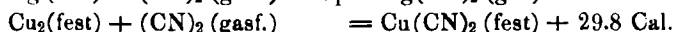
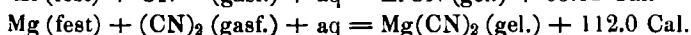
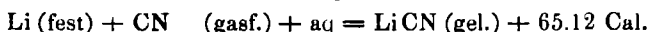
**Studien über die latenten Verdampfungswärmen der Acetone der Fettreihe, des Octans, Dekans und zweier Kohlensäureester,** von W. Louguinine (*Compt. rend.* 121, 556—558.) Folgende Verdampfungswärmen (für je 1 g) wurden bestimmt: Dipropylaceton 75.94 cal.; Methylbutylaceton 82.91 cal.; Diäthylaceton 90.54 cal.; Methylisopropylaceton 88.67 cal.; Methyläthylaceton 103.44 cal.; Dekan 60.83 cal.; normales Octan 70.92 cal.; Kohlensäurediäthylester 72.85 cal.; Kohlensäuredimethylester 87.87 cal. Die Trouton'sche Regel (*diese Berichte* 28, Ref. 266) erwies sich wiederum als gültig. Der mittlere Wert der Constanten für obige Acetone war 20.82, für die gesättigten Kohlenwasserstoffe 20.15 und für die beiden Kohlensäureester 21.65.

Le Blanc.

**Ueber die chemischen Aequivalente,** von Marqfoy (Auszug) (*Compt. rend.* 121, 591—594.) Die wirklichen chemischen Aequivalente sind Primärzahlen und liegen zwischen 1 und 300. Um diesen Satz zu beweisen, verdoppelt, verdreifacht etc. bezw. halbirt, dritttheilt etc. Verf. die gebräuchlichen Aequivalente. Er basirt seine Theorie auf der Einheit der Materie. Bei den Volumbetrachtungen wird der Ausdruck »Porosität« eingeführt. Das Gesetz von Dulong und Petit sowie die Avogadro'sche Hypothese werden bekämpft und ein neues Gesetz wird aufgestellt: Die spezifische Wärme multiplicirt mit der Dichte ist gleich der »Porosität«, die »Porosität« des Wasserstoffs bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur als Einheit genommen.

Le Blanc.

**Untersuchungen über die Cyanide von Lithium, Magnesium und Kupfer,** von R. Varet (*Compt. rend.* 121, 598—599.)



Le Blanc.

**Ueber die Aenderung des Verhältnisses der specifischen Wärmen von Flüssigkeiten. Kohlensäure,** von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 121, 863—866.) Aus eignen und anderen Versuchen berechnet Verf. das Verhältniss ( $\gamma$ ) der specifischen Wärme bei constantem Druck zu der bei constantem Volum, für flüssige Kohlensäure bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Mit steigendem Druck nimmt  $\gamma$  bei constanter Temperatur zu, mit steigender Temperatur bei constantem Druck ab.

Le Blanc.

**Ein Mittel, um unter den normalen Verhältnissen ohne Bestimmung des Atmosphärendrucks den Werth für ein Gasvolum zu erhalten, das unter anderen Verhältnissen gemessen ist,** von L. L. de Koninck (*Monit. scient.* (4) 9, 259—260.) Aus der bekannten Formel  $V_0 = V_1 \frac{B - T}{760(1 + \alpha t)}$  wird eine andere Formel



abgeleitet  $V_0 = V_1 \frac{H}{380(1 + \alpha t)}$ .  $V_0$  ist das Volum des in Betracht kommenden Gases bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck,  $V_1$  das Volum unter Atmosphärendruck (gesättigt mit Wasserdampf),  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient des Gases = 0.00365,  $t$  die Temperatur,  $T$  die Dampfspannung des Wassers bei dieser Temperatur,  $H$  die Differenz zwischen dem Druck des (mit Wasserdampf gesättigten) Gases und dem Atmosphärendruck, wenn  $V_1$  gerade verdoppelt worden ist. Zur Bestimmung von  $V_0$  bedarf man demnach nur der Kenntniss des mit Wasserdampf gesättigten Volums bei Atmosphärendruck,  $V_1$ , verdoppelt dann dies Volum, wartet bis wiederum Sättigung mit Wasserdampf eingetreten ist und misst nun  $H$ . Die Kenntniss des Barometerstandes ist bei diesem Verfahren nicht nöthig. Le Blanc.

**Ueber verdünnte Lösungen und den osmotischen Druck**, von E. Bouty (*Journ. de Physique* (3) 4, 154—162.) Theoretische Ableitung der für die verdünnten Lösungen gültigen Gesetze, die zuerst von van't Hoff aufgestellt wurden (*diese Berichte* 19, Ref. 48.) Le Blanc.

**Eine neue Methode zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen**, von A. Leduc (*Journ. de Physique* (3) 4, 162—168.) Je stärker der Druck ist, der auf einem Gemisch von Eis und Wasser lastet, desto niedriger wird die Temperatur, bei der Eis und Wasser coexistiren können, d. h. die Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur. Stellt man eine verdünnte wässrige Lösung in ein Gemisch von Eis und Wasser, so kann man auf letzteres gerade einen solchen Druck ausüben, dass die beiden Erstarrungstemperaturen gleich werden. Da grosse Drucke nöthig sind, um geringe Temperaturerniedrigungen hervorzubringen, so wird vorgeschlagen, bei Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen lieber jene zu bestimmen, woraus sich die Temperaturerniedrigung leicht berechnen lässt, da ein Hinzukommen von einem Atmosphärendruck den Gefrierpunkt des Wassers um 0.0076<sup>o</sup> erniedrigt. Nach Meinung des Verf. wird sich leicht erkennen lassen, dass das Eis- und Wassergemisch die Erstarrungstemperatur der Lösung angenommen hat, indem kleine in die Lösung gebrachte Eisstückchen nur bei dieser Temperatur unverändert bleiben werden. Ref. bezweifelt, dass die genaue Temperatureinstellung der beiden Systeme leicht gelingen wird. Le Blanc.

**Ueber die Geschwindigkeit der Jodausscheidung in Lösungsgemischen von chloresurem Kalium, Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure**, von H. Schlundt (*Bull. of the Univers. Wisconsin*, 1, 1—33.) Die Reaction zwischen chloresurem Kalium, Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung erfolgt nach der Gleichung  $KClO_3 + 6 HCl + 6 KJ = 7 KCl + 3 H_2O + 3 J_2$ . Im allgemeinen wurde bei  $100^\circ$  C. gearbeitet und die Ausgangelösung

war in Bezug auf jeden der drei Körper  $\frac{1}{10}$  n. Ein allgemeiner Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht gefunden; dagegen ergaben sich folgende Einzelheiten. Die Jodausscheidung wird in erheblichem Grade durch Steigerung der Temperatur beschleunigt. In gleicher Weise wirkt die Gegenwart eines Ueberschusses eines der drei Componenten, und zwar haben äquivalente Mengen von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KJ}$  angenähert den gleichen Einfluss.  $\text{HCl}$  wirkt stärker. Natürlich bewirkt auch eine allseitige Concentrirung der Lösung Beschleunigung der Reaction. Auch Hinzufügen anderer anorganischer Säuren wie  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschleunigt, und zwar um so mehr, je stärker die Säure ist. Bei organischen Säuren, unter denen sich auch die ziemlich stark dissociirte Oxalsäure befand, sowie bei Borsäure war kein Wachsthum der Reaktionsgeschwindigkeit wahrzunehmen.

Le Blanc.

**Ueber die Dichten und Brechungsexponenten der Mischungen von Aldehyd und Aceton mit Wasser**, von E. van Aubel (*Journ. de Physique* (3) 4, 478—482). Die Versuche zeigen, dass die Dichte von Wasser, dem mehr und mehr Aldehyd zugesetzt wird, zuerst wächst und dann abnimmt. Ein gleiches Maximum zeigt der Brechungsexponent, doch liegen die beiden Maxima bei verschiedenen Konzentrationen. Acetongemische verhalten sich in Bezug auf den Brechungsexponenten ähnlich; dagegen weist die Dichte kein Maximum auf.

Le Blanc.

**Ueber die Eigenschaften des Kohlensäureschnees und der krystallisirten Kohlensäure**, von P. Villard und R. Jarry (*Journ. de Physique* (3) 4, 511—519). Der Schmelzpunkt der festen Kohlensäure bei 5.1 Atm. Druck ist  $-57^\circ$ . Auf polarisirtes Licht wirkt krystallisirte Kohlensäure, die auf besondere Weise dargestellt wurde und sich in ihren Eigenschaften von Kohlensäureschnee sonst wenig unterscheidet, nicht ein. Lässt man feste Kohlensäure an der Luft verdampfen, so zeigt sie  $-79^\circ$ . Ein Hinzufügen von Aether erniedrigt die Temperatur, entgegen der allgemeinen Ansicht, nicht, ebensowenig ein Hinzufügen von Toluol. Chlormethyl bewirkt dagegen einige Erniedrigung. Lässt man über die Lösungen einen trocknen Luftstrom streichen oder setzt man sie mit grosser Oberfläche der Luft aus, so kann man eine Erniedrigung bis  $-90^\circ$  erhalten. Beim Verdampfen der festen Kohlensäure im luftleeren Raum wurden  $-125^\circ$  nachgewiesen. Die Dichte der festen Kohlensäure ist grösser als die der flüssigen.

Le Blanc.

**Ueber die Gährung und das Butylferment**, von W. Beyerinck (*Arch. Neerland. d. sc. exact. et natur.* 29, 1—68). Eingehende Charakteristik des Bacillus, dem vor allem die Bildung des normalen Butylalkohols bei der Gährung zugeschrieben wird.

Le Blanc.

Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschluss der chemischen Umsetzung, von H. W. Bakhuis-Roozeboom (*Arch. Neerland. d. sc. exact. et natur.* 29, 69—86). Siehe diese Berichte 28, Ref. 95.

Le Blanc.

Ueber die freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure, von A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, 71—81). Es wird nachgewiesen, dass die Thioschwefelsäure im Wesentlichen nach folgender Gleichung in wässriger Lösung zerfällt:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$ . Ein Auftreten von  $\text{H}_2\text{S}$ , der nach anderer Ansicht sich bilden sollte, konnte nicht bemerkt werden. Die Reaction charakterisirt sich als eine erster Ordnung, und es ist demnach zu erwarten, dass sofort nach Zusatz von Säure zu Natrium- oder Kaliumthiosulfat die Reaction eintritt und zwar zu Anfang am schnellsten verläuft, was auch thatsächlich der Fall ist. Von einigen Forschern war geglaubt worden, dass die Reaction erst nach einiger Zeit statt hat, da erst dann eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel sichtbar wird. Doch handelt es sich hier um Uebersättigungserscheinungen. Die Salze der Thioschwefelsäure sind bekanntlich beständig; es wird die Frage aufgeworfen und unentschieden gelassen, ob der Einwirkung der  $\text{H}^+$ -Ionen auf die Ionen  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  die beschleunigte Zersetzung zuzuschreiben ist, oder ob überhaupt die nicht dissociirte Molekel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  es ist, die die Zersetzung erleidet. Nach den Leitfähigkeitsmessungen erweist sich die Thioschwefelsäure etwa so dissociirt wie die Schwefelsäure.

Le Blanc.

Refractometrische Untersuchungen [Fortsetzung], von F. Eykman (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, 185—202). Siehe diese Berichte 27, Ref. 496. Es werden Untersuchungen über die Constanz der beiden Ausdrücke für die spezifische Refraction  $\frac{n-1}{d}$  und  $\frac{n^2-1}{r+2} \cdot \frac{1}{d}$  bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Zu dem Zweck wurden die Dichten und Brechungsexponenten einer Reihe organischer schwer flüchtiger Flüssigkeiten bei zwei möglichst auseinander liegenden Temperaturen bestimmt, bei Methylhexylketon z. B. bei 23.9° und 137.5°. Im Allgemeinen zeigte sich für ein Temperaturintervall von ca. 120° bei den nach der ersten Formel berechneten Molekularrefractionen eine Abweichung von  $\frac{-6 \text{ bis } -8}{1000}$ , bei den nach der zweiten Formel eine von  $\frac{+7 \text{ bis } +13}{1000}$ , während die nach einer neu aufgestellten Formel  $\frac{n^2-1}{n^2+0.4}$  berechneten Molekularrefractionen bis auf  $\pm \frac{1}{1000}$  übereinstimmten. Letztere Formel wird neben den beiden anderen zur Anwendung empfohlen.

Le Blanc.

**Abhandlung über die Thermochemie der Kohlenwasserstoffe**, von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (7), 5, 493—567). Auf Grund des zuverlässigsten vorhandenen Materials werden thermochemische Vergleiche zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen sowie zwischen diesen und den sich von ihnen ableitenden Körpern angestellt, wobei eine Menge einzelner Gesetzmässigkeiten zu Tage treten. Der Aufsatz gliedert sich folgendermaassen. Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen. Verbindung mit Wasserstoff. Verbindung unter einander, Polymerisation. Ersetzung von Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe bezw. Kohlenwasserstoffreste. Isomerie. Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit einfachen und zusammengesetzten Stoffen. Verschiedene Substitutionen in den Kohlenwasserstoffen. Le Blanc.

**Neue Methode zur Dichtebestimmung der Gase**, von H. Moissan und H. Gautier (*Ann. Chim. Phys.* (7), 5, 568—573). Das Princip ist ähnlich dem der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung, man bestimmt die Differenz zwischen den Gewichten eines bekannten Volums des zu untersuchenden Gases und desselben Volums Luft, bei Kenntniss und Gleichheit von Temperatur und Druck. Die Anordnung des ziemlich einfachen Apparats ermöglicht, dass mit ca. 100 ccm Gas die Dichten bis auf  $\frac{1}{2}$ —1 pCt. genau bestimmt werden können. Le Blanc.

**Ueber das Schmelzen der Kieselsäure während der explosiven Verbrennung des Dynamits**, von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (7), 5, 573—574). Durch einen Versuch wird nachgewiesen, dass die durch die Explosion von Dynamit bewirkte Temperatursteigerung zum Schmelzen der Kieselsäure ausreicht. Le Blanc.

**Die magnetische Drehung einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe**, von H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 255—264). Die magnetischen Drehungen und Dichten folgender ungesättigter Verbindungen wurden bestimmt. Amylen,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.6577$ . Molek.-Drehg. bei  $13.6^\circ = 6.208$ . Hexylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.6828$ . Molek.-Drehg. bei  $15.6^\circ = 7.473$ . Octylen,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.7197$ . Molek.-Drehg. = 9.435 bei  $14.8^\circ$ . Diamylen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.7702$ . Molek.-Drehg. = 11.468 bei  $15.7^\circ$ . Diallyl,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.6910$ . Molek.-Drehg. = 8.420 bei  $14.5^\circ$ . Dipropargyl,  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$   $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.7888$ . Molek.-Drehg. = 10.435 bei  $14.8^\circ$ . Isopren,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  (?)  $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.6730$ . Molek.-Drehg. 7.615 bei  $17.6^\circ$ . Eine zweite Probe ergab  $d_{20^\circ/20^\circ} = 0.6705$ . Molek.-Drehg. 7.443 bei  $19^\circ$ . Die Zahlen zeigen, dass die Dichten der Olefine sehr gering sind, doch

sind ihre magnetischen Drehungen beträchtlich höher als die der entsprechenden Paraffine. Beim Vergleich der Drehungen der Olefine entspricht der Aenderung in der Zusammensetzung um  $\text{CH}_2$  nicht eine regelmässige Aenderung in der Molekulardrehung, was sich daraus erklärt, dass die Glieder nicht ein und derselben homologen Reihe angehören. Die Molekulardrehung des Dipropargyls (10.435) ist beträchtlich niedriger als die seines Isomeren, des Benzols (11.280). Le Blanc.

Ueber latente Schmelzwärme, von H. Crompton (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 315—327). Aus den vorliegenden experimentellen Daten wird nachzuweisen gesucht, dass die Gleichung  $\frac{\rho}{T \cdot v} = \text{const.}$  für alle Körper, Elemente und Verbindungen gilt.  $\rho$  ist die Molekular- bzw. Atomschmelzwärme, T die absolute Temperatur, v die Anzahl Valenzen, die den Elementen oder Verbindungen zukommt. Der Werth der Constanten für die metallischen Elemente ist 1.370, für die nicht metallischen 1.481, für die anorganischen Verbindungen 1.340, für die organischen 1.380 bzw. 1.333. Als Mittelwerth wird 1.38 angenommen. Die Einzelwerthe schwanken aber mitunter um mehr als 40 pCt. um die Mittelwerthe. Auch ist die Berechnung der Valenzen eigenartig. Brom und Jod sind als dreiwertig angesehen. Für Schwefel und Phosphor müssen sogar die reciproken Werthe eingesetzt werden. Noch complicirter werden die Rechnungen bei den Verbindungen. Le Blanc.

Die Schmelzpunkte von Gemengen, von H. Crompton und A. Whiteley (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 327—337). Theoretische Betrachtungen, die im Wesentlichen bereits früher von Ostwald (*Lehrbuch d. Allg. Chem.* Bd. I, II. Aufl.) und Iv. Schröder (*diese Berichte* 26, Ref. 432) und später von Le Chatelier (*diese Berichte* 27, Ref. 486) gegeben sind. Die experimentell bestimmten und die berechneten Werthe stimmen genügend. Untersucht wurden folgende Paare:  $\mu$ -Nitranilin und Metadinitrobenzol; Metanitrilanilin und Acetanilid; Acetanilid und Metadinitrobenzol; Acetanilid und  $\alpha$ -Dinitrophenol;  $\alpha$ -Dinitrophenol und *o*-Nitrophenol;  $\alpha$ -Naphtol und  $\beta$ -Naphtol;  $\alpha$ -Naphtol und Naphtalin;  $\beta$ -Naphtol und Naphtalin. Le Blanc.

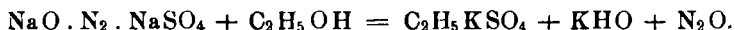
Ueber die multiplen Verhältnisse der Atomgewichte der Elemente in Bezug auf Wasserstoff als Einheit, von H. Wilde (*Mem. and Proceed. Manchester Litt. etc. Soc.* (4), 9, 67—85). Theoretische Speculationen über das periodische System. Die Atomgewichte der Glieder der einzelnen Reihen werden angesehen als Multipla von H, 2H, 3H... 7H. Le Blanc.

Natriumnitrososulfat, von E. Divers und T. Haga (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1095—1097). Das bisher nicht isolirte Natriumnitrososulfat wurde dargestellt, indem man auf eine möglichst concentrirte

Lösung von normalem Natriumsulfit, der man noch eine geringe Menge Aetznatron zugefügt hatte, fünf Tage lang eine Atmosphäre von Stickoxyd einwirken liess, durch Abkühlung unter  $0^{\circ}$  sodann das gebildete Natriumsulfat zur Abscheidung brachte und die Mutterlauge von diesem im Vacuum eindunstete. Die concentrirte Lösung setzte kleine, harte Krystalle des Natriumnitrososulfates ab. Das Salz enthält kein Krystallwasser, besitzt demnach die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{SO}_5$ . Die wässrige Lösung ist, wenn sie ein wenig Aetznatron enthält, bei mässiger Wärme ziemlich beständig, zersetzt sich aber beim Kochen rasch in Natriumsulfit und Stickoxyd. Die kalte, neutrale Lösung zersetzt sich dagegen langsam unter Bildung von Natriumsulfat und Stickoxydul. Vorwiegend in demselben Sinne findet die Zersetzung statt, wenn das trockne Salz erhitzt wird.

Täuber.

Die Constitution der Nitrososulfate, von E. Divers und T. Haga (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1098—1104). Verff. treten für die Constitutionsformel der Nitrososulfate,  $\text{MeO} \cdot \text{N} : \text{NO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OMe}$ , ein. Für diese Formel werden hauptsächlich folgende Argumente angeführt: 1. Die Bildungsweise aus Sulfiten und Stickstoffoxyd und die Spaltung in diese beiden Componenten unter gewissen Bedingungen (siehe vorhergehendes Referat). 2. Die augenblickliche und vollständige Fällung des Schwefels als Baryumsulfat durch mit Salzsäure angesäuerte Chlorbaryumlösung. 3. Die Zersetzung der Salze durch Alkohol, die nach folgender Gleichung stattfindet:



4. Die nahezu neutrale Reaction gegen Lakmus. — Die Einwirkung des Alkohols auf Nitrososulfate wird zum Schluss näher beschrieben. Absoluter Alkohol wirkt auf das trockne Na-Salz selbst bei längerem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  nicht ein, dagegen tritt bei Anwendung von wässrigem Alkohol langsame Zersetzung im Sinne der oben angeführten Gleichung ein. Neben dem äthylschwefelsauren Kalium entstehen reichliche Mengen von Kaliumsulfat.

Täuber.

Ueber die Fixirung des Stickstoffs durch die Metalle der Erdalkalien, von L. Maquenne (*Compt. rend.* 121, 1147—1148). Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Metalle der alkalischen Erden (*diese Berichte* 25, Ref. 103, 188 und 268) hat Maquenne zuerst auf die Fähigkeit dieser Metalle, sich mit Kohlenstoff und mit Stickstoff direct zu vereinigen und Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{M}_3\text{N}_2$  zu liefern, aufmerksam gemacht. Die kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 3 und 52) erschienenen Arbeiten von Rossel und Limb über den gleichen Gegenstand veranlassen Maquenne, auf seine oben erwähnten Arbeiten hinzuweisen und einige Bemerkungen hinzuzufügen. Er empfiehlt die Erdalkalimetalle als die geeignetsten

Absorptionsmittel des Stickstoffs, weil sie sehr billig und in einer für die Absorption besonders geeigneten, fein vertheilten Form erhältlich sind, was durch folgenden Versuch veranschaulicht wird: In einem schwer schmelzbaren, einseitig geschlossenen Glasrohr von etwa 25 cm Länge, das mit einem in Quecksilber eintauchenden Barometerrohr in Verbindung steht, erhitzt man ein einige Gramm wiegendes Gemisch von Magnesium und reinem, gepulvertem Kalk mit einem Bunsen-Brenner zur dunklen Rothgluth. In wenigen Minuten steigt das Quecksilber bis auf 70 cm und mehr. Das unabsorbirte Gas ist wahrscheinlich reines Argon.

Täuber.

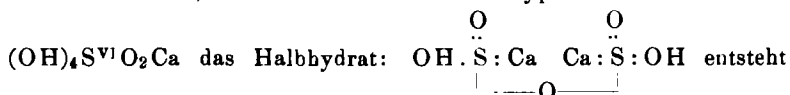
Ueber das krystallisirte Titan und die Verbindungen von Titan und Silicium, von L. Levy (*Compt. rend.* 121, 1148—1150). Durch Erhitzen von Titanchlorid mit Silicium hat Verf. früher, in äusserst geringer Ausbeute, Krystalle erhalten, die er für Titan hielt. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus. Bei der Wiederaufnahme der Versuche in grossem Maassstabe gelang es nun, einige Centigramme von Krystallen zu erhalten, deren Analyse zur Formel  $Ti_2Si$  führte.

Täuber.

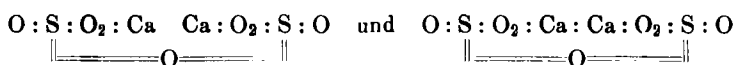
Ueber die Zersetzung des Kaliumbromats beim Erwärmen, von A. Potilitzin (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 271—277). Die Zersetzung des Kaliumbromats beginnt bei 290—300°, unter Ausscheidung von Sauerstoff und Brom (oder Bromoxyden), messbarer wird sie aber erst nach einiger Zeit, um darauf, wenn der Gewichtsverlust 2.3—3 pCt. erreicht, wieder soweit abzunehmen, dass sie selbst bei weiterer Steigerung der Temperatur kaum wahrzunehmen ist. Eine Probe des Salzes, die bei 300° gegen 3 pCt. an Gewicht abgenommen hatte, erlitt nach 4stündigem Erhitzen auf 330° einen Gewichtsverlust von  $\frac{1}{2}$  mg. Ein Theil des bei der Zersetzung auftretenden Gases wird von dem Salze mechanisch zurückgehalten. Dieses Gas scheidet sich beim Benetzen des erhitzt gewesenen Gases in feinen Bläschen aus, die unter dem Mikroskop beobachtet werden können. Es entweicht auch bei andauerndem Zerreiben des Salzes mit einem Glasstabe, was durch den hierbei stattfindenden Gewichtsverlust constatirt wurde. Bei weiterem Erhitzen des Salzes wird die Zersetzung erst wieder bemerkbar, wenn die Temperatur auf 365—370° steigt. Zunächst geht sie aber auch hier sehr langsam vor sich. Ihr Maximum erreicht die Geschwindigkeit, wenn der Gewichtsverlust auf 10 pCt. steigt, wobei das Salz schmilzt. Wird das Kaliumbromat direct auf 370—375° erhitzt, so beträgt der Gewichtsverlust in den ersten 10 Minuten 2.35 pCt., in den folgenden sinkt er auf 0.57 pCt. und nimmt dann wieder zu, um das zweite Maximum zu erreichen. Die Zersetzung des Kaliumbromats verläuft also ganz analog der des Baryumbromats.

Jaweu.

Ueber die Structur des Calciumsulfats und der Hydrate desselben, von A. Potilitzin (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 265—270). Wie aus den früheren Versuchen des Verf. hervorgeht (*diese Berichte* 27, Ref. 613) verliert der Gyps beim Erwärmen auf 60—95° nur  $\frac{3}{4}$  seines Krystallisationswassers und bildet das Halbhydrat  $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen über 120° entweicht alles Wasser und es entstehen die zwei von ihm  $\alpha$ - und  $\beta$ -Calciumsulfat genannten Modificationen, von denen erstere leicht, letztere dagegen schwer Wasser addirt und erhärtet. Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt Verf. an, dass aus 2 Molekülen Gyps von der Structur



und dass die Structur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Calciumsulfats sich durch die Formeln:



veranschaulichen lasse.

Jawein.

## Organische Chemie.

I. Ueber Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid, von Johannes Thiele und Arthur Lachmann (*Lieb. Ann.* 288, 267—311). Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind von den Verff. bereits in *diesen Berichten* 27, 1519 und 1909, mitgetheilt worden. Nachzutragen ist Folgendes: 1. Nitroharnstoff  $\text{NH}_2\text{CONHNO}_2$  zersetzt sich in wässriger concentrirter Lösung über 60° unter starker Gasentwicklung, in concentrirter Schwefelsäurelösung bei Zimmertemperatur unter Bildung von viel Stickoxydul und wenig Salpetersäure, wird durch warme Natronlauge zerlegt ohne Bildung von Salpetersäure und lässt sich aus heisser Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) gut umkrystallisiren. Er giebt die Salze  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{K}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$  (mikroskopische Prismen),  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Hg}$  (schwerlöslich in Salpeter- und Schwefelsäure). 2. Nitroäthylharnstoff  $\text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNO}_2$ . 5 g Aethylharnstoff in 50 ccm Schwefelsäure werden mit 5 g Aethylnitrat versetzt; man gießt die Lösung nach 40—45 Min. auf Eis, äthert dreimal aus, trocknet die Aetherlösung scharf mit Chlorcalcium, leitet trocknes Ammoniak ein, zersetzt das dabei ausfallende, lockere, hygroscopische Ammoniaksalz des Nitroäthylharn-