

## Referate

(zu No. 6; ausgegeben am 13. April 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Thermochemie der Alkohole (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 5—59); Ueber die Thermochemie der Aldehyde und gleichartiger Körper (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 59—89); Ueber die Thermochemie organischer Säuren (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 145—232); Untersuchungen über die Thermochemie einiger organischer Stickstoffverbindungen (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 232—296), von Berthelot. Zusammenstellung einer grossen Anzahl von Gesetzmässigkeiten, die in den einzelnen Gruppen durch passende Vergleiche sich auffinden lassen.

Le Blanc.

Beitrag zum Studium der activen Amylderivate, von Ida Welt (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 115—144) siehe auch *diese Berichte* 27, Ref. 852; 28, Ref. 13. Einige weitere Amylderivate wurden in Bezug auf ihr Drehungsvermögen untersucht, speciell einige Amyloxyde der aromatischen Reihe:  $C_6H_5O \cdot C_5H_{11}[\alpha]_D = + 4.01$  bei  $17^\circ$ ;  $C_5H_{11}O \cdot C_6H_4CH_3(1.4)[\alpha]_D = + 4.26$  bei  $19^\circ$ ;  $C_5H_{11}O \cdot C_6H_4CH_3(1.2)[\alpha]_D = + 3.86$  bei  $20^\circ$ ;  $C_5H_{11}O \cdot C_6H_4CH_3(1.3)[\alpha]_D = + 3.93$  bei  $22^\circ$ ;  $C_5H_{11}O \cdot C_6H_3< \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} (1.4.5)[\alpha]_D = + 4.17$  bei  $18^\circ$ ;  $C_5H_{11}O \cdot C_6H_3< \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} (1.4.6)[\alpha]_D = + 4.01$  bei  $19^\circ$ . Die Körper wurden gewonnen durch Erhitzen der Phenole mit metallischem Natrium und Amyljodid in entsprechenden molekularen Verhältnissen. Für das angewandte Amyljodid war  $\alpha_D = + 5.30$  bei  $L = 1$  dcm bei Zimmertemperatur. Die Isomeren haben, wie man sieht, verschiedene Drehung. Im Allgemeinen erwies sich die GUYE'sche Regel vom Asymmetrieproduct als nicht giltig.

Le Blanc.

Studien über das Bor, von H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* (7), 6, 296—320). Von Deville und Wöhler ist eine Methode zur Bereitung von Bor angegeben worden, nach der Natrium mit Borsäure in einem eisernen Gefäss in Rothgluth zusammen geschmolzen werden

und die Masse nach Abkühlen mit Salzsäure behandelt wird. Es erwies sich jedoch, dass der Rückstand nur ca. 72 pCt. Bor und ausserdem Eisen, Natrium etc. enthielt. Die Anwendung der Elektrolyse bei geschmolzenem Natriumborat führte zu keinem besseren Ergebniss. Letzteres wurde jedoch durch Anwendung von Magnesiumpulver erreicht. Mischt man reine wasserfreie Borsäure und Magnesiumpulver im Gewichtsverhältniss von 3:1, erhitzt für einige Zeit die Masse zur Rothgluth, pulvert sie nach dem Erkalten und behandelt sie dann mehrmals andauernd mit Salzsäure, so bekommt man ein Product, das ca. 94 pCt. Bor enthält. Durch Schmelzen mit einem grossen Ueberschuss von Borsäure und wiederholtes Behandeln mit Salzsäure gewinnt man einen an Bor noch reicheren Rückstand (98—99<sup>o</sup>), der in der Hauptsache nur mit Borstickstoff verunreinigt ist. Reines amorphes Bor kann man durch Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre erhalten oder durch Verwendung einer Mischung von Kohlenpulver und Titansäure zum Luftabschluss. Das Bor verbindet sich leichter mit Metalloïden als mit Metallen, besonders leicht mit Fluor, Chlor, Sauerstoff, Schwefel. Es übertrifft den Kohlenstoff und das Silicium an Reductionsfähigkeit, da es deren Oxyde in der Rothgluth zersetzt. Ebenso zersetzt es viele Salze. Bei hoher Temperatur verbindet es sich direct mit Stickstoff. Es nähert sich in seinem Verhalten sehr dem Kohlenstoff.

Le Blanc.

**Untersuchung von Gasen gewisser Mineralwässer**, von A. Kellas und W. Ramsay (*Chem. News* 72, 295). Eine Probe eines nicht brennbaren natürlichen Gases von »Allhusen's Well« wurde untersucht und darin ca.  $\frac{1}{2}$  pCt. Argon gefunden. Gas, das aus den Geisirquellen von Reykjavic in Island stammte, enthielt etwas über 1 pCt. Argon. Helium konnte in beiden Gasen nicht nachgewiesen werden.

Le Blanc.

**Die Ausdehnung von Argon und Helium im Vergleich mit der von Luft und Wasserstoff**, von P. Kuenen und W. Randal (*Chem. News* 72, 295—297). Zweck der Versuche war festzustellen, ob Argon und Helium bei höheren Temperaturen (bis ca. 300<sup>o</sup>) ein von den anderen Gasen abweichendes Verhalten in Bezug auf die Ausdehnung zeigten. Sie verhielten sich wie die sogenannten vollkommenen Gase.

Le Blanc.

**Helium und Argon: Ihre Stellung unter den Elementen**, von M. Deeley (*Chem. News* 72, 297—298). Einige Vermuthungen werden erörtert.

Le Blanc.

**Siedepunkt und Genesis der Elemente**, von T. Blanshard (*Chem. News* 72, 299—302). Siehe auch *diese Berichte* 29, Ref. 7. Für die Elemente gilt, dass bei den einzelnen Metallgruppen des periodischen Systems die Siedepunkte mit steigendem Atomgewicht fallen und bei den Gruppen der Metalloïde mit steigendem Atom-

gewicht steigen. In allen organischen homologen Reihen steigt der Siedepunkt, wie bekannt, mit steigendem Molekulargewicht. Die Differenzen der Siedepunkte für die Differenz von  $\text{CH}_2$  in der Zusammensetzung sind in den einzelnen Reihen angenähert constant, doch wechselt der Betrag von Reihe zu Reihe. Im Anschluss hieran werden einige weitere, etwas gezwungene Regelmässigkeiten angegeben.

Le Blanc.

**Bemerkungen über Argon und Helium**, von A. Hill (*Amer. Journ. Science* (3), 50, 359—376). Speculationen über die Natur der beiden Gase.

Le Blanc.

**Ueber die Kupfer-Ammonium-Haloëddoppelsalze**, von L. Wells und B. Hurlburt (*Amer. Journ. Science* (3), 50, 390—393). Mischt man heisse salzsaure Lösungen von Chlorammonium und Kupferchlorür bei Gegenwart von metallischem Kupfer miteinander und kühlt sie bis zur Krystallisation ab, so erhält man bei überschüssigem Chlorammonium das Doppelsalz  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in farblosen bis 20 mm langen und 5 mm dicken Prismen, die an der Luft schnell grün werden. Dagegen fällt das Salz  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  aus, wenn das Verhältniss von Chlorammonium und Kupferchlorür in der Lösung dem der vorstehenden Formel ungefähr entspricht; es krystallisirt in glänzenden farblosen Dodekaëdern, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig sind und allmählich grün werden. Auf ähnliche Weise wie die Chloride erhält man die Bromide  $4\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$  und  $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das erste Salz bildet lange farblose Prismen, das zweite glänzende farblose Rhomboëder; beide sind an der Luft stabiler als die Chloride, das letzte Bromid haltbarer als das erste. Von Joddoppelverbindungen konnte trotz Aenderung der einzelnen Salzconcentrationen in weiteren Verhältnissen nur das eine Doppelsalz  $2\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{Cu}_2\text{J}_2$  erhalten werden. — Es sei noch bemerkt, dass ein Grund für die Schreibweise  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  nicht vorliegt, man schreibt dafür zweckmässiger  $2\text{CuCl}$  etc.

Le Blanc.

**Die Reduction von Selensäure durch Chlorwasserstoffsäure**, von A. Gooch und S. Evans (*Amer. Journ. Science* (3), 50, 400 bis 402). Es ist bekannt, dass Chlorwasserstoffsäure von Selensäure zu Chlor reducirt wird und dass man, wenn man das entwickelte Chlor jodometrisch bestimmt, dadurch die ursprünglich vorhandene Menge Selensäure bzw. die entstandene Menge selenige Säure erfährt. Es werden jetzt genau die Concentrationsverhältnisse untersucht, bei deren Innehaltung die Bestimmung fehlerlos ausgeführt werden kann. Sind in 100 ccm Lösung 0.1144 g Selensäure und 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.20 enthalten, so konnte nach 5 Minuten langem Erhitzen noch keine Chlorentwicklung wahrgenommen werden. Bei 30 ccm derselben Salzsäure waren nach 5 Minuten bereits 70 pCt. des gesammten Chlors entwickelt. Die Versuche waren mit einem Rück-

flusskühler unter Benutzung eines Kohlensäurestroms angestellt, der das frei gemachte Chlor in die mit Jodkalium gefüllte Vorlage führte. Hiernach wird empfohlen, die Lösung so herzustellen, dass Salzsäure vom spec. Gew. 1.20 ein Drittel liefert. Lässt man den Rückflusskühler fort, so concentrirt sich die Lösung und dann darf man die Destillation nicht zu lange fortsetzen, da sonst Selen in der Vorlage erscheint, zum Zeichen, dass die Bestimmung misslungen. Es wird dies verhütet, wenn man die Lösung von der anempfohlenen Concentration sich auf nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  vermindern lässt. Le Blanc.

**Die Reduction von Selensäure durch Bromkalium in saurer Lösung**, von A. Gooch und S. Scoville (*Amer. Journ. Science* (3), 50, 402—404). Wie die Chlorionen (siehe vorsteh. Ref.), so werden natürlich auch die Bromionen durch Selensäure in den Elementarzustand übergeführt. Bei Innehaltung folgender Verhältnisse ist eine quantitative Bestimmung bequem ausführbar. Auf 60 ccm Lösung kommen 0.25 g Selensäure, 20 ccm 50 procent. Schwefelsäure und 1 g Bromkalium; die Destillation ist vollendet, wenn die Flüssigkeit, nachdem sie farblos geworden, wiederum deutlich farbig zu werden beginnt. Das war der Fall, wenn das Volum — ein Rückflusskühler war weggelassen — auf etwa 35 ccm eingegangen war. Le Blanc.

**Ueber die Eigenschaften von Flüssigkeitsmischungen**, von A. Lehfeldt (*Phil. Mag.* (5), 40, 397—412). Es wird die Frage erörtert, welche Beziehung zwischen der Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisches und der des sich entwickelnden Dampfes, sowie zwischen diesen beiden Grössen und dem Dampfdruck herrscht. Auf Grundlage des thermodynamischen Potentials wird eine Gleichung gefunden, die allgemein nicht integrirbar ist. Setzt man aber das Molekularverhältniss der beiden Stoffe im Dampf  $s = \frac{B}{A} k q^r$ , wo A und B die Molekulargewichte der beiden Flüssigkeiten in Dampfgestalt, q das Gewichtsverhältniss der beiden Stoffe im Flüssigkeitsgemisch, r eine Constante darstellen und  $k = \frac{\pi_A}{\pi_B}$  gleich dem Verhältniss der Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten ist, so kommt man zu der Form  $p = \frac{B^r q^r \pi_A + A^r \pi_B}{(B q + A)^r}$ , p ist der Dampfdruck des Gemisches. Die beiden Glieder auf der rechten Seite der Gleichung stellen die beiden Partialdrucke des Dampfes vor. Versuche, die zur Prüfung dieser Formel angestellt waren, zeigten genügende Uebereinstimmung. Le Blanc.

**Die latente Verdampfungswärme des Benzols**, von H. Griffiths und Dorothy Marshall (*Phil. Mag.* (5), 41, 1—37). Es ergab sich, dass die sorgfältig bestimmte Verdampfungswärme des Benzols für 1 g (L) innerhalb des Temperaturintervalls von 20—50°

dargestellt werden kann durch die Formel  $L = 107.05 - 0.158 t$  cal., worin  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Nimmt man an, dass dieser Ausdruck bis  $80^{\circ}$  gültig bleibt, so beträgt der Werth von  $L$  beim Siedepunkt des Benzols unter normalem Druck ( $80.20^{\circ}$ ) 94.37 cal. Als Wärmeeinheit ist die Calorie bei  $15^{\circ}$  genommen.

Le Blanc.

Eine Methode zur directen Vergleichung der Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten, von Dorothy Marshall und W. Ramsay (*Phil. Mag.* (5), 41, 38—52). Bringt man zwei Flüssigkeiten auf ihre Siedetemperatur, indem man jede mit ihrem eigenen Dampfmantel umgiebt, und lässt einen elektrischen Strom durch zwei gleiche in sie getauchte Kohlenwiderstände gehen, so verhalten sich ceteris paribus die beiden durch die Erwärmung hervorgebrachten Gewichtsverluste umgekehrt wie die Verdampfungswärmen. Ist die Verdampfungswärme der einen Flüssigkeit genau bekannt, so wird es demnach auch die der anderen. Als Bezugsflüssigkeit wurde Benzol gewonnen (siehe vorsteh. Ref.). Auf diese Weise wurde folgende Tabelle erhalten.  $L$  bedeutet die Verdampfungswärme pro Gramm in Calorien von  $15^{\circ}$ ,  $t$  die normale Siedetemperatur,  $M$  das Molekulargewicht ( $H = 1$ ) und  $T$  die absolute Temperatur. Die Genauigkeit wird auf wenigstens 1 pCt. geschätzt.

	L	t	$\frac{M \cdot L}{T}$		L	t	$\frac{M \cdot L}{T}$
Benzol . . . . .	94.4	80.2	20.65	Methylacetat . .	97.0	57.1	21.53
Toluol . . . . .	86.8	110.8	20.61	Propylformiat . .	90.2	80.9	22.38
Metaxylo . . . . .	82.8	138.5	21.03	Aethylacetat . .	88.1	77.15	21.93
Wasser . . . . .	536.6	100.0	25.64	Methylpropionat	89.0	79.7	21.99
Alkohol . . . . .	216.5	78.2	28.09	Propylacetat . .	83.2	101.25	22.45
Essigsäure . . . . .	97.0	118.5	14.72	Aethylpropionat	81.3	99.2	22.22
Methylformiat . .	110.1	31.8	21.45	Methylbutyrat .	79.7	102.7	21.43
Aethylformiat . .	94.4	54.3	21.13	Methylisobutyrat	75.0	92.3	20.74

Für Methylacetat berechneten sich aus der bekannten Gleichung

$$L = (v' - v) \frac{dp}{dt} \cdot \frac{T}{J} = 96.81 \text{ cal.}$$

Le Blanc.

Ein verbessertes Calorimeter für die Anwendung der Mischungsmethode, von A. Waterman (*Phil. Mag.* 40, 413—421). Es wird auf einen Gedanken von Hesehus zurückgegriffen, der z. B. bei der Bestimmung der spec. Wärme fester Körper das auf bestimmte Temperatur erwärmte Stück direct in die Kugel eines Luftthermometers bezw. in das darin stehende Calorimetergefäß bringt und nun in dem Maasse kaltes Wasser von bekannter Temperatur eintropfen lässt, dass die Temperatur des Thermometers gleich der ur-

sprünglichen gehalten wird. Aus der Menge des hinzugefügten Wassers kann die spec. Wärme des festen Körpers leicht berechnet werden; eine Correction für Strahlung sowie die Bestimmung des Calorimeterwasserwerthes fällt hierbei fort. Die früher erhaltenen Werthe waren nicht vollkommen befriedigend, jetzt wurden aber durch passende Anordnung des Apparates gute Resultate erhalten. Die Abweichungen mehrerer Bestimmungen betragen nur wenige Zehntel-Procent.

Le Blanc.

**Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff**, von J. Walker und J. Hambly (*Journ. Chem. Soc.* 67, 746—767). Nicht nur Ammoniumcyanat in Harnstoff, sondern auch Harnstoff kann direct in Ammoniumcyanat umgewandelt werden, die Reaction ist also umkehrbar. Erhitzt man  $\frac{1}{10}$  n wässrige Harnstofflösung bei  $100^\circ$ , so werden 4—5 pCt. in Cyanat umgewandelt; das Cyanat liefert unter denselben Umständen nur ca. 92 pCt. Harnstoff, der Rest erleidet eine nebenbei verlaufende Umsetzung in Ammoniumcarbonat. Die Umwandlung kann mit Hilfe von Silbernitrat, das schwer lösliches Silbercyanat bildet, verfolgt werden. Mit Aenderung der Temperatur ändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr beträchtlich; auf den endgültigen Gleichgewichtszustand zwischen Harnstoff und Cyanat war jedoch kaum eine Wirkung wahrzunehmen, woraus zu schliessen ist, dass die Wärmetönung der Umwandlung gering ist. Wurde die Reaction bei Umwandlung des Cyanats ( $\frac{1}{10}$  n) als eine erster Ordnung angesehen, so erwiesen sich die berechneten Constanten als veränderlich, dagegen stimmten ziemlich gut die für eine Reaction zweiter Ordnung berechneten Constanten. Man muss also annehmen, dass zur Bildung einer Molekel Harnstoff zwei Molekeln nöthig sind, und zwar sind dies die beiden Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{CNO}^-$ , in die eine Molekel Ammoniumcyanat zerfällt. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass sowohl Hinzufügen weiterer  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch Zusatz von Ammoniumsulfat als auch von  $\text{CNO}^-$ -Ionen durch Zusatz von Kaliumcyanat die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert; bei Reactionen zweiter Ordnung muss die Constante sich umgekehrt wie die Verdünnung verhalten, was auch bei Berücksichtigung des mit der Verdünnung sich ändernden Dissociationsgrades des Ammoniumcyanats der Fall war. Der Zusatz anderer Salze z. B. von Kaliumsulfat verlangsamte die Reaction um mehrere Procente. Schliesslich wird unter Zugrundelegung der Dissociationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes berechnet, welche Menge Silbercyanat man erhält, wenn eine bekannte Menge Silbernitrat zu einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung von Harnstoff und Ammoniumcyanat von bekannter Concentration gesetzt wird. Rechnungen und Versuche stimmten gut.

Le Blanc.

**Dissociation von flüssigem Stickstoffperoxyd. Theil II.**  
**Einfluss des Lösungsmittels,** von J. Tudor Cundall (*Journ. Chem. Soc.* 67, 794—811). Siehe auch *diese Berichte* 25, Ref. 842. Der Dissociationsgrad von Stickstoffperoxyd ( $N_2O_4$  zerfällt theilweise in  $2NO_2$ ) wird in 14 verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, z. B. in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc. Die Lösungen enthielten nahezu 3 g Stickstoffperoxyd in 100 ccm; bei  $20^0$  schwankte der Dissociationsgrad zwischen 8 und 26 pCt. Der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels stets nahezu derselbe; mit steigender Temperatur nimmt die Spaltung zu. Allgemeine Beziehungen ergaben sich nicht. Auf die einzelnen Rechnungen und Betrachtungen, die zum Theil auf unsicherer Grundlage beruhen, braucht nicht näher eingegangen zu werden.

Le Blanc.

**Die Molekularrefraction gelöster Salze und Säuren.** von H. Gladstone und W. Hibbert (*Journ. Chem. Soc.* 67, 831—868). Nach einem kurzen geschäftlichen Ueberblick werden eine Anzahl neuer Messungen mit früheren Messungen zusammengestellt und Betrachtungen angeknüpft. Zu bemerken ist, dass den einzelnen Messungen ein sehr verschiedener Grad von Genauigkeit zukommt und dass die bei der Berechnung der Molekularrefraction fester Salze benutzten specifischen Gewichte häufig erheblich falsch sind. Es zeigte sich, dass beim Uebergang aus dem festen in den gelösten Zustand die Molekularrefraction eines Salzes sich mehr oder weniger ändert, besonders gross sind die Aenderungen bei Chlornatrium und Chlorkalium, wie schon vor mehreren Jahren vom Ref. nachgewiesen war; sowohl eine Zu- wie eine Abnahme der Refraction ist zu beobachten. Speciell die untersuchten krystallwasserhaltigen Salze geben beim Lösen keine merkbare Aenderung der Refraction, zum Zeichen, dass die Verflüssigung des Krystallwassers nur wenig Einfluss ausübt. Aehnliche Verhältnisse wie bei den festen Salzen zeigten sich beim Auflösen flüssiger Stoffe, z. B. der Halogenwasserstoffsäuren, der Schwefel-, Ameisen-, Essig-, Salpetersäure u. s. w. So war bei den ersten die Aenderung sehr beträchtlich, während sie z. B. bei der Essigsäure kaum bemerkt werden konnte. Ein Einfluss der Verdünnung war nur in vereinzelt Fällen wahrzunehmen; der Einfluss der Temperatur ist gering. Weiterhin werden die Analogien zwischen Brechungsvermögen und einigen anderen Eigenschaften erörtert. Benutzt wurde zu den Berechnungen die  $n$ -Formel und angegeben, dass die  $n^2$ -Formel dieselben allgemeinen Beziehungen ergibt. Zum Schluss werden Erörterungen gepflogen, ob die Hydrattheorie, die Dissociationstheorie oder eine andere Annahme den mitunter beobachteten Wechsel der Molekularrefraction zu erklären vermag. Eine endgültige Stellungnahme wird vorläufig noch herausgeschoben.

Le Blanc.

Die Geschwindigkeit, mit der gewisse Gase aus Lösungen verschiedener Concentration entweichen, von Ph. Perman (*Journ. Chem. Soc.* 67, 866—880), dazu Addendum (*Journ. Chem. Soc.* 67, 983—984). (Siehe auch *diese Berichte* 24, Ref. 64). Durch die flüchtige Stoffe enthaltenden Lösungen wurde ein Luftstrom geleitet und die von jenen mitgenommenen Mengen durch Anwendung geeigneter Absorptionsmittel bestimmt. Für Chlor, Brom, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ergab sich Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes, während Ammoniak, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd grosse Abweichungen zeigten.

Le Blanc.

Ueber das Mangancarbid, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 421—423). Das schon vor langer Zeit (*Compt. rend.* 80, 909) von Troost und Hautefeuille dargestellte Mangancarbid,  $Mn_3C$ , ist vom Verf. einem näheren Studium unterworfen worden. Es lässt sich leicht und rasch darstellen, wenn man ein Gemenge von Mangan-oxidoxydul und Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf Temperaturen von 1500—3000<sup>0</sup> erhitzt. Das spec. Gew. beträgt 6.89 bei 17<sup>0</sup>. Das Carbid wird durch Fluor in der Kälte, durch Chlor in mässiger Wärme unter Feuererscheinung angegriffen; gelinde erhitzt verbrennt es im Sauerstoff, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd. Mit Wasser setzt sich das Mangancarbid um unter Bildung ungefähr gleicher Volumina von Methan und Wasserstoff nach der Gleichung:  $CMn_3 + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$ .

Täuber.

Studien über Bornickel und Boroobalt, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 424—426). Die Borverbindungen des Nickels und des Cobalts,  $BoNi$  und  $BoCo$ , lassen sich leicht erhalten, wenn man Bor mit der 10fachen Gewichtsmenge des betreffenden Metalls auf hohe Temperaturen (über 1200<sup>0</sup>) erhitzt, und das überschüssige Metall sodann durch verdünnte Salpetersäure in Lösung bringt. Die neuen Verbindungen bilden glänzende Prismen, die wenig härter sind als Quarz und das spec. Gew. 7.39 bzw. 7.25 bei 18<sup>0</sup> besitzen. Sie werden von Chlor und Brom erst bei Rothgluth angegriffen, auch Sauerstoff wirkt erst bei hoher Temperatur auf die Verbindungen ein, dagegen zersetzen sie sich rasch an feuchter Luft. Durch Kaliumchlorat und Kaliumnitrat werden sie erst bei Temperaturen, die höher liegen als die Schmelzpunkte der beiden Salze, oxydirt. Verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken kaum auf die Boride ein, ziemlich lebhaft dagegen werden sie von Salpetersäure und namentlich von Königswasser angegriffen.

Täuber.

Einwirkung einiger Wasserstoffverbindungen auf Sulfurylchlorid, von A. Besson (*Compt. rend.* 122, 467—469). Sättigt man Sulfurylchlorid in der Kälte mit Schwefelwasserstoff und lässt die beiden Substanzen im geschlossenen Rohr bei etwa 10<sup>0</sup> mehrere Tage



auf einander einwirken, so vollziehen sich neben einander folgende Reactionen:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$ . Bromwasserstoff setzt sich mit Sulfurylchlorid um unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und freiem Brom, mag man in der Kälte oder bei mässiger Wärme operiren. Jodwasserstoff wirkt, der Hauptsache nach, in analoger Weise; gleichzeitig aber bildet sich auch eine kleine Menge Schwefel. Trockner Phosphorwasserstoff reagirt in der Kälte mit Sulfurylchlorid unter Entwicklung von  $\text{HCl}$  und Bildung eines gelbrothen Niederschlags, aus welchem durch Sublimation im Vacuum die Verbindung  $\text{P}_4\text{S}_3$  in gelben Kryställchen gewonnen wurde, während schwefelhaltiger rother Phosphor zurückblieb. Täuber.

Ueber die Temperatur der durch Uran erzeugten Funken, von Chesneau (*Compt. rend.* 122, 471—473). In seinen Untersuchungen über das mit Hülfe des elektrischen Ofens hergestellte Uran hat Moissan gezeigt, dass das Metall unter dem Einfluss eines mit einem harten Körper geführten Schlages sehr helle und voluminöse Funken liefert. Diese Funken besitzen eine wesentlich höhere Temperatur als die mit Feuerstahl erzeugten, wie sich aus ihrer Fähigkeit, nicht allein das Leuchtgas, sondern selbst mit brennbaren Flüssigkeiten getränkte Watte, wie auch trockene Watte zu entzünden, ergibt. Es erscheint daher nicht unmöglich, das Uran für die Sprengtechnik nutzbar zu machen. Täuber.

Ueber eine neue Bildungsweise der Nitroprussidverbindungen, von C. Marie und R. Marquis (*Compt. rend.* 122, 473—474). Lässt man auf eine Lösung von Kaliumeisencyanür salpetrige Säure einwirken, so bildet sich Nitroprussidkalium:  $\text{FeCy}_6\text{K}_4 + \text{HNO}_2 = \text{FeCy}_6\text{NO.K}_2 + \text{KCy} + \text{KHO}$ . Man verfährt am besten in der Weise, dass man durch eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von gelbem Blutlaugensalz und Natriumnitrit Kohlendioxyd hindurchleitet. Das gleichzeitig entstehende Alkalicarbonat zersetzt das Nitroprussidsalz zum Theil wieder, sodass es sich empfiehlt, zum Zwecke vollständiger Umwandlung an Stelle von Kaliumeisencyanür das Calciumsalz anzuwenden. Täuber.

Ueber ein krystallisirtes Ammoniumchromcarbonat, von G. Baugé (*Compt. rend.* 122, 474—477). Löst man reines essigsäures Chromoxydul unter Ausschluss von Luft in concentrirtem, wässrigen Ammoniak und leitet über die Lösung einen Strom Kohlensäure, die vollkommen von Sauerstoff befreit ist, so scheidet sich aus der Lösung ein Krystallpulver ab. Man unterbricht vor vollständiger Sättigung des Ammoniaks den Kohlensäurestrom und decantirt den Niederschlag im Wasserstoffstrom zunächst mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Aether. Das gelbe, krystallinische Salz besitzt die der Formel  $\text{CrCO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$  entsprechende

Zusammensetzung. Es ist das erste Ammoniumdoppelsalz des Chromoxyduls.

Täuber.

**Das Molekulargewicht und die Formel des Phosphorsäureanhydrids und der Metaphosphorsäure**, von W. A. Tilden und R. E. Barnett (*Journ. Chem. Soc.* 69, 154—160). Die Dampfdichte des Phosphorsäureanhydrids ist bisher nicht bestimmt worden. Verf. haben die Bestimmung nach der Methode von V. Meyer ausgeführt, indem sie einen in seinem unteren Theil aus Platin bestehenden Apparat benutzten, der in einem Gasofen erhitzt wurde. Das für die Bestimmung verwendete Phosphorsäureanhydrid wurde nach einer von Shenstone und Beck angegebenen Methode gereinigt und selbstverständlich während der ganzen Bestimmung durch besondere Vorsichtsmaassregeln vor jeder Spur Feuchtigkeit geschützt. Die Bestimmungen ergaben als mittleren Werth das Molekulargewicht 336, welches der Formel  $P_4O_{10}$  (= 284) entspricht. Die Dampfdichtebestimmungen der Metaphosphorsäure ergaben annähernd für die Formel  $H_2P_2O_6$  stimmende Zahlen.

Täuber.

**Ueber den Schwefelstickstoff**, von R. Schenk (*Lieb. Ann.* 290, 171—185). Der längst bekannte, orangerothe, krystallisirte Schwefelstickstoff, aus Chlorschwefel (in Benzol) und Ammoniak bereitet, hat kryoskopischer Bestimmung zufolge die Molekularformel  $N_4S_4$ , und schmilzt bei  $178^\circ$  (nicht  $160^\circ$ ) Verf. hat den explosiven Körper hauptsächlich auf das Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen Amine untersucht. Dabei ergab sich Folgendes: Die Reduction des Schwefelstickstoffs unter den verschiedensten Bedingungen führt den Stickstoff in Ammoniak, den Schwefel in Schwefligsäure und deren Reductionsproducte: Hydroschwefligsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff über. Die tertiären Amine und die der aromatischen Reihe reagiren nicht. Secundäre Amine wirken heftig unter Bildung von Thiodiaminen  $R_2N \cdot S \cdot NR_2$  (*diese Berichte* 28, 1013, 575) ein und zwar geht der gesammte Schwefel in diese Thiodiamine über; während der Stickstoff zu  $\frac{2}{3}$  als Ammoniak zu  $\frac{1}{3}$  in freiem Zustand auftritt. Unter den primären Aminen liefert Aethylamin nur Harze, während Benzylamin das Thioamid der Thiobenzoëssäure,  $C_6H_5 \cdot CS \cdot NS$  (aus Essigester in gelben Prismen vom Schmp.  $104-105^\circ$ ) und als secundäre Producte Kyaphenin und Schwefel ergab. — Phenylhydrazin setzt sich mit Schwefelstickstoff um zu Benzol, Stickstoff, Schwefel, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Verf. hält folgende Constitutionsformel des Schwefelstickstoffs für die wahrscheinlichste:



Gabriel.

Ueber eine neue Formel als Ausdruck der specifischen Brechung der Flüssigkeiten, von F. Zecchini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 269—284). Es wird an einer grossen Anzahl in Uebersichten geordneter Beispiele gezeigt, dass auch die Formel  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  in vielen Fällen geeignet ist, als Ausdruck für das specifische Brechungsvermögen von Flüssigkeiten zu dienen. Berechnet man aus den hiernach gefundenen Molekularbrechungen die Atombrechungen, so lassen sich mit Hilfe der letzteren sehr oft die Molekularbrechungen anderer Stoffe in recht befriedigender Uebereinstimmung mit den durch den Versuch ermittelten Werthen finden; die Annäherung beider Zahlen ist oft grösser als sie bei Zugrundelegung der  $n^2$ -Formel sich herausstellte. Andererseits führt die neue Formel, wenn man z. B. nach ihr das Brechungsvermögen einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen berechnet, zu weniger constanten Werthen als die  $n^2$ -Formel; Verf. steht daher davon ab, seine Formel an Stelle der bisher gebräuchlichen zu empfehlen.

Foerster.

Ueber Absorptionsspectrum einiger Chromosulfocyanate, von G. Magnanini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 373—379). Ebenso wie die früher (*diese Berichte* 26, Ref. 926) untersuchten Chromooxalate zeigen auch die Chromosulfocyanate des Kaliums und Natriums in sehr concentrirten wie in verdünnten Lösungen das gleiche Absorptionsspectrum, obgleich sich für dieselben ein sehr erheblicher Unterschied im Dissoziationsgrade nachweisen lässt. Es trifft daher für diese Fälle die sonst so gut begründete Hypothese von der Färbung der Ionen nicht zu, sondern hier muss man für die dissociirten und nicht dissociirten Theile der Verbindung annehmen, dass sie einen ganz gleichartigen Einfluss bei der Absorption des die Lösungen durchstrahlenden Lichtes ausüben. Daraus folgt, dass im vorliegenden Falle die Lichtabsorption der nicht dissociirten Theile eines Salzes nicht wie sonst zumeist eine constitutive, sondern hier eine additive Eigenschaft ist.

Foerster.

Ueber die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl und Silbernitrat in äthyl- und methylalkoholischer Lösung, von V. Chiminello (*Gazz. Chim.* 25, 2, 410—418). Die Reaction zwischen Jodäthyl und Silbernitrat folgt in äthylalkoholischer Lösung und bei 0° in Bezug auf ihre Geschwindigkeit dem Gesetz der Reactionen zweiter Ordnung, wie es für einen nach der Gleichung:  $C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ$  verlaufenden Vorgang zu erwarten ist. Bei höherer Temperatur, 10° und 15°, bleibt dieses Gesetz aber für die genannte Umsetzung nicht mehr in Kraft, indem alsdann schon die früher bereits von Bertrand für noch höhere Temperatur bei dem in Rede stehenden Vorgange beobachtete Zersetzung des Aethylnitrats mit Alkohol unter Bildung von Aldehyd Platz greift. Aehn-

liches tritt bei 0° schon in methylalkoholischer Lösung ein, wobei offenbar eine gewisse Menge Jodäthyl durch Umsetzung nach der Gleichung  $C_2H_5J + CH_3OH = CH_3J + C_2H_5OH$  aus dem Reaktionsgleichgewicht ausscheidet.

Foerster.

**Drehungsvermögen des  $\alpha$ -Mononitrocamphers in verschiedenen Lösungsmitteln**, von M. Pescetta (*Gazz. Chim.* 25, 2, 418—423). Die Versuche des Verf. haben das schon von Caze-neuve beobachtete merkwürdige Verhalten des  $\alpha$ -Mononitrocamphers bezüglich seines optischen Drehungsvermögens bestätigt; dasselbe nimmt in benzolischer Lösung mit der Concentration sehr stark ab und ist in alkoholischer Lösung erheblich geringer und weniger von der Concentration beeinflusst. Die Messungen wurden für Strahlen verschiedener Wellenlänge ausgeführt, gaben aber stets etwas niedrigere Werthe, als sie Caze-neuve fand, wahrscheinlich, weil das zu den Versuchen angewandte Präparat nicht frei war von  $\beta$ -Mononitrocampher. Die starken Aenderungen im Drehungsvermögen des Mononitrocamphers je nach der Natur des Lösungsmittels oder der Concentration können nicht auf das Vorhandensein complexerer Molekularaggregate zurückgeführt werden, da der  $\alpha$ -Mononitrocampher in allen untersuchten Lösungen das einfache Molekulargewicht aufweist.

Foerster.

**Ueber die Alaune des Vanadinsesquioxys**, von A. Piccini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 451—460). Eine schwefelsaure Lösung des Vanadinsesquioxys erhält man leicht, wenn man Vanadiumpentoxyd im Verhältniss  $V_2O_5 : 3 H_2SO_4$  mit Schwefelsäure durchtränkt, dann durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zu  $VO_2$  reducirt und dadurch in Lösung bringt, die schweflige Säure verjagt und nun (vgl. diese Berichte 25, Ref. 313) an der Kathode einer elektrolytischen Zelle die erhaltene Lösung von Vanadiumdixyd durch einen schwachen Strom (die benutzten Stromgrößen werden leider nicht angegeben) zu Vanadiumsesquioxyd reducirt. Bei Gegenwart der nöthigen Mengen von Alkalisulfaten giebt diese Lösung die Alaune des Vanadiumsesquioxys. Ammoniumvanadiumalaun,  $(NH_4)_2SO_4, V_2(SO_4)_3, 24 H_2O$ , ist in Wasser so ausserordentlich leicht löslich, dass man es durch Eindunsten einer concentrirten Lösung im luftverdünnten Raum krystallisiren lassen muss. Auch Rubidium- und Cäsiumvanadiumalaun wurden gut krystallisirt erhalten; von diesen ist namentlich der letztere in Wasser sehr schwer löslich. Die genannten Alaune bilden weinrothe bis amethystfarbene Krystalle; ihre concentrirte Lösung ist rein grün, ihre verdünnte Lösung olivengrün und schliesslich gelb; Säurezusatz führt in letzterem Falle die grüne Farbe zurück. Bei 100° verlieren die Alaune noch nicht alles Wasser, erst bei 230° werden sie ganz wasserfrei, und die dabei verbleibenden grünen Rückstände sind in

Wasser nicht mehr löslich. Versuche, einen Vanadiumalaun mit Hydroxylaminsulfat zu erzeugen, ergaben die bemerkenswerthe Thatsache, dass ein solcher nicht bestehen kann, weil das Hydroxylamin die schwefelsaure Lösung von Vanadiumsesquioxyd in Vanadiumdioxyd verwandelt. Solche bisher noch nicht beobachteten oxydirenden Wirkungen zeigt das Hydroxylamin auch gegenüber den Sesquioxyden von Titan und Molybdän, und Verf. gedenkt, diese Vorgänge noch etwas weiter zu verfolgen.

Foerster.

**Theorieen und Versuche über hydraulische Cemente**, von O. Rebuffat (*Gazz. Chim.* 25, 2, 481—493).

Ueber die von G. Oddo und E. Manzella ausgeführten Untersuchungen über hydraulische Cemente, von A. Cossa (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem., 263—266). In beiden Arbeiten wird nachgewiesen, dass die von Oddo und Manzella vorgenommenen Untersuchungen über Cemente (*diese Berichte* 28, Ref. 973) unsachgemäss und ohne genügende Berücksichtigung der für dieses Gebiet einschlägigen Literatur vorgenommen wurden, einen wissenschaftlichen Werth also nicht besitzen.

Foerster.

**Aufsuchung des Argons in den aus der Erde ausströmenden Gasen. I. Gas der Thermen von Abano**, von R. Nasini und F. Anderlini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 508—509). In den mit den Thermen von Abano dem Erdinnern in sehr grossen Mengen entströmenden Gasen, welche 10.7 pCt.  $\text{CO}_2$ , 1.13 pCt.  $\text{H}_2\text{S}$ , 12.0 pCt.  $\text{CH}_4$ , u. 75.7 pCt. N enthalten, konnten keine irgendwie nennenswerthen Mengen von Argon nachgewiesen werden.

Foerster.

**Einige das Argon betreffende Thatsachen**, von R. Nasini und F. Anderlini (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem., 269—270). Verff. haben bei ihren Versuchen, das Argon in der Atmosphäre auf seinen Ursprung zurückzuverfolgen, den sie zunächst in den dem Erdinnern entströmenden stickstoffreichen Gasen vermutheten (vergl. das vorhergehende Referat), auch das Argon aus der Luft abzuscheiden gesucht. Dabei haben sie stets ganz erheblich weniger an dem von Magnesium nicht absorbirbaren Gasreste gefunden als Lord Rayleigh und Ramsay. Sie beobachteten dabei, dass, wenn man die Gasreste über frisches Magnesium leitete, neue Theile von ihnen absorbirt wurden. Ferner ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass solche Gasreste in Geissler'schen Röhren zunächst das Stickstoffspectrum ergaben, welches dann in das glänzende Argonspectrum übergang. Aber nach längerer oder kürzerer Zeit verschwand dieses immer wieder, um aufs Neue dem Stickstoffspectrum Platz zu machen. Bald aber hörte auch dieses auf, und damit auch der Durchgang der Entladung durch das Geissler'sche Rohr. Dieses Verhalten wurde ganz durchgängig bei allen untersuchten Proben beobachtet und zeigt, dass

unter dem Einfluss der Wärme das Argon in Geissler'schen Röhren irgendwie absorbiert wird.

Foerster.

**Ueber die Alaune des Titansesquioxids**, von A. Piccini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 542—543). Verf. theilt vorläufig mit, dass er auf ähnliche Weise, wie beim Vanadium (vergl. ein vorangehendes Referat) auch beim Titan eine schwefelsaure Lösung des Sesquioxids durch elektrolytische Reduction von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure erhalten hat. Setzt man zu der violett gewordenen Lösung Cäsiumsulfat, so fällt der schwer lösliche Cäsiumtitanalalaun  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  aus; er wird beim Umkrystallisiren in gut ausgebildeten, violetten Krystallen erhalten, welche an der Luft allmählich weiss werden und zerfliessen.

Foerster.

**Der Diffusionscoefficient des Kochsalzes bei verschiedenen Concentrationen**, von L. Morini (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem. 135—139). Verf. hat nach dem Wiener'schen Verfahren die Diffusionscoefficienten von Kochsalzlösungen bestimmt, deren Concentrationen zwischen 2-fach-normal und  $\frac{1}{5}$ -normal lagen, und bestätigt, dass sie mit der Concentration abnehmen; die geringe Anzahl von ausgeführten Bestimmungen lässt jedoch Gesetzmässigkeiten für diese Bezeichnungen nicht sicher erkennen.

Foerster.

**Das Parabromtoluol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen**, von E. Paternò (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem. 223—228). Das Parabromtoluol eignet sich in vieler Hinsicht sehr gut zu kryoskopischen Bestimmungen, da es ein grosses Lösungsvermögen für viele Stoffe besitzt, leicht rein zu erhalten und von grosser Beständigkeit ist und nicht leicht Ueberschmelzungserscheinungen zeigt. Nach seiner Schmelzwärme ist seine Molekulardepression zu 82.2 anzunehmen. Es verhält sich nach den vorliegenden Untersuchungen ganz ähnlich wie Kohlenwasserstoffe oder andere Halogen- bzw. Nitroabkömmlinge von solchen, indem neutrale Verbindungen oder Basen in ihm normale, Säuren, Alkohole und Phenole — die beiden letzten Körperklassen mit Ausnahme ihrer sehr verdünnten Lösungen — aber zu niedrige molekulare Gefrierpunktserniedrigungen zeigen.

Foerster.

**Ueber das Verhalten des Nitrobenzols als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen**, von G. Ampola und E. Carlinfanti (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem., 289—294). Das Nitrobenzol, welches schon von Raoult und neuerdings von Dalnus zu kryoskopischen Untersuchungen benutzt wurde, zeigt bezüglich der Erniedrigung seines Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe ganz das Verhalten des Benzols, Paraxylols oder Parabromtoluols (s. das vorangehende Referat und *diese Berichte* 27, Ref. 856). Aus seiner specifischen Wärme berechnet sich die Molekulardepression des

Nitrobenzols zu 68.6, gefunden wurde als Mittel der an Lösungen von normalem Verhalten beobachteten Werthe 69.07.

Foerster.

**Das Veratrol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen**, von E. Paternò (*Atti Acc. d. Lincei, Rndet.* 1895, II. Sem., 305—311). Das Veratrol (Schmp. 22.53°) stellt sich in Hinblick auf sein kryoskopisches Verhalten dem Benzophenon und dem Acetophenon an die Seite (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 858), insofern sein Erstarrungspunkt durch Kohlenwasserstoffe sowohl wie durch Säuren, Alkohole oder Phenole in der gleichen durchaus normalen Weise beeinflusst wird; seine Molekulardepression wurde zu 64 gefunden. Beim Arbeiten mit Veratrol hat man, ähnlich wie es für manche anderen Lösungsmittel nach verschiedenen vorliegenden Erfahrungen nothwendig ist, zur Erzielung der Constanz der Temperatur darauf zu achten, dass man beim Beginn der Krystallisation des Lösungsmittels die Bewegung des Rührers auf einen Augenblick unterbricht, dann noch kurze Zeit fortsetzt und sie alsdann gänzlich unterlässt. Verf. macht schliesslich auf einen bei kryoskopischen Untersuchungen häufig nicht genügend beachteten Umstand aufmerksam, dass nämlich mitunter das Zusammenkrystallisiren von Lösungsmittel und gelöster Substanz darauf zurückzuführen ist, dass beim Abkühlen die Sättigungsgrenze für die letztere überschritten wird. Dies kann besonders leicht bei Körpern, deren Schmelzpunkte einander verhältnissmässig nahe liegen, übersehen werden, und es scheiden sich dann statt reiner Körper complexe Gemenge aus. Vergl. hierzu auch Garelli, *diese Berichte* 27, Ref. 858.

Foerster.

**Ueber einige von nicht isomorphen Stoffen gebildete feste Lösungen**, von F. Garelli (*Atti Acc. d. Lincei, Rndet.* 1895, II. Sem., 294—302, *Gazz. Chim.* 26, 1, 61—88). Verf. hat früher eingehend dargethan (*diese Berichte* 26, Ref. 925 und 27, Ref. 857), dass häufig solche Lösungen sich in Bezug auf die Gefrierpunkts-gesetze unregelmässig verhalten, in welchen der gelöste Stoff eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzt. In mehreren Fällen zeigte sich auch, dass derartig ähnlich constituirte Stoffe, welche gemeinsam in Gestalt fester Lösungen zur Ausscheidung gelangen, krystallographisch isomorph waren. In der vorliegenden Arbeit wird nun aber an der Hand von einer Anzahl schon vorliegender sowie von mehreren neu von Negri ausgeführten Krystallmessungen dargethan, dass durchaus nicht immer solche Stoffe isomorph sind, welche zusammen, der eine als Lösungsmittel, der andere als gelöste Substanz, sich kryoskopisch unregelmässig verhalten. So sind *o*-Oxy- und *o*-Amidobenzoëssäure von der Benzoëssäure krystallographisch ebenso oder mehr verschieden als die entsprechenden Paraverbindungen, und doch verhalten sich grade diese in Benzoëssäure normal, jene aber anormal. Ferner stehen Pyrrolcarbonsäure und Brenzschleimsäure zur Benzoëssäure krystallographisch im gleichen Verhältniss und ver-

halten sich doch, in ihr gelöst, so verschieden in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung. Da andererseits Verf. das anormale kryoskopische Verhalten nicht anders als durch das Auftreten fester Lösungen zu erklären vermag, so hat er aufs Neue unmittelbare Beweise für deren Entstehen beizubringen gesucht. Krystallographisch erheblich verschieden sind Benzoësäure und Salicylsäure; die letztere lässt sich colorimetrisch mit Eisenchlorid unschwer quantitativ bestimmen, und so konnte in der früher (a. a. O.) angegebenen Weise unter Anwendung von Anthracen als drittem Körper in der That festgestellt werden, dass beim Erstarren von Lösungen von Salicylsäure in Benzoësäure jene sich mit dieser zusammen in fester Form ausscheidet. Gegen die Auffassung allerdings, dass dies in Gestalt einer festen Lösung geschieht, bleibt der Einwand möglich, dass bei jenen Versuchen die Sättigungsgrenze der Lösungen von Salicylsäure in Benzoësäure unterschritten war, und daher ihre Ausscheidung erfolgte; vergl. das vorangehende Referat.

Foerster.

Ueber einige beim Gefrieren verdünnter Lösungen beobachtete Erscheinungen, von J. Zoppellari (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1895, I. Sem. 9—11). Die Thatsache, dass beim Gefrieren wässriger Lösungen sich zunächst reines Eis abscheidet, kann man sehr gut zeigen, wenn man 0.1 g von Kaliumpermanganat, Chromsäure, Kaliumbichromat oder auch von organischen Farbstoffen, wie Cochenille, Gentianblau, Methylblau, Tropäolin 000 u. s. f. in 300 ccm Wasser löst, ein etwa 8 cm hohes und 4 cm weites Becherglas zu Dreiviertel mit dieser Lösung anfüllt und dann einige Zeit einer Temperatur von etwa  $-5^{\circ}$  aussetzt. Dann scheidet sich zunächst am Boden und an den Wandungen ein farbloser Mantel von Eis aus, während die concentrirtere Farbstofflösung sich im Innern und oberhalb des Eises ansammelt. Allmählich rückt das Eis immer weiter vor, und schliesslich hat man in diesem einen um die Achse gelagerten, cylindrischen gefärbten Körper, von dem aus nach allen Seiten feine gefärbte Verästelungen in die farblose Eismasse ausstrahlen. Löst man Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalze in Wasser oder wendet man statt der wässrigen Lösungen solche in Benzol oder Eisessig an, so bemerkt man die beschriebene scharfe Abgrenzung von erstarrtem Lösungsmittel und der schliesslich erstarrten Mutterlauge nicht.

Foerster.

Photochemische und thermophotochemische Betrachtungen, von R. Namias (*Gazz. Chim.* 26, 1, 35—52). Verf. sucht darzuthun, dass im Allgemeinen eine chemische Reaction umsoweniger vom Lichte beeinflusst wird, je mehr Wärme bei ihr verbraucht wird, und dass daher Einflüsse, welche einen Reactionsverlauf weniger endothermisch oder exothermisch machen, geeignet sind, die Wirkung des Lichtes auf den Vorgang, falls solche überhaupt in Frage kommt,



zu steigern. Die Betrachtungen des Verf. fassen einseitig die Thermochemie der Vorgänge ins Auge, ohne den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit in seiner auch für die photochemischen Erscheinungen hervorragenden Wichtigkeit genügend hervorzuheben. In diesem Sinne sind sie auch durch andere frühere Darlegungen der photochemischen Wirkungen (vergl. z. B. Nernst, *Theoret. Chem.*, Seite 570 und ff.) weit übertroffen; im Einzelnen bringen sie auch, zum Beispiel gegenüber den Arbeiten von Eder, nichts Neues.

Foerster.

**Vorläufige Mittheilung über die Aufnahme von Wasser durch zerfliessliche Salze**, von H. W. Hake (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 34). Verf. hat beobachtet, dass verschiedene zerfliessliche Salze beim Liegen an der Luft bis zu einem Maximum Wasser anziehen, worauf dann wieder eine Gewichtsabnahme erfolgt. Die dem Maximum entsprechenden Lösungen hatten in allen beobachteten Fällen sehr angenähert die Zusammensetzung bestimmter Hydrate. Auf deren wirkliche Existenz kann man nun aber aus diesen Versuchen noch nicht schliessen, da die Abhängigkeit der Zusammensetzung der in Rede stehenden, durch Wasseraufnahme aus der Luft entstehenden Salzlösungen vom Druck des Wasserdampfes vom Verf. nicht festgestellt wurde.

Foerster.

**Einige Versuche über den Einfluss von Stromdichte und Concentration auf den Verlauf elektrochemischer Reactionen**, von F. Oettel (*Z. Elektrochem.* 1, 90).

**Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren oder chloresäuren Salzen**, von F. Oettel (*Z. Elektrochem.* 1, 354 und 474). Auf diese schon vor längerer Zeit erschienenen, wichtigen und interessanten Arbeiten soll nachträglich in *diesen Berichten* wenigstens kurz verwiesen werden.

Foerster.

---

## Organische Chemie.

**Ueber Hydrazinderivate der Isobuttersäure**, von J. Thiele und K. Heuser (*Lieb. Ann.* 290, 1—43). *Derivate der Hydrazin-i-buttersäure*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2 \text{H}$ . Acetonsemicarbazon,  $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$  (s. diesen Band S. 81) wird durch starke Blausäure in Carbonamidohydrato-*i*-butyronitril,  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 \cdot \text{CONH}_2$  (*diese Berichte* 28, Ref. 111) verwandelt, alsdann durch Stehenlassen mit starker Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Benzaldehyd in Benzalhydrazin-*i*-buttersäure,  $\text{C}_7 \text{H}_6 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2 \text{H}$  (weisse Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 144—145°)