

Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 9. November 1896).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Das Bestehen von Hydraten und von Doppelverbindungen in Lösungen, von E. P. Perman (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 87). Verf. hat beobachtet, dass der Gasdruck einer wässrigen Ammoniaklösung, welche 4.43 ccm Ammoniak in 50 ccm enthielt, nicht geändert wurde, wenn man 3.9 g Kochsalz oder 11.23 g wasserhaltiges Natriumsulfat in 50 ccm der Lösung auflöste. Als aber 3.8 g wasserfreies Natriumsulfat angewandt wurden, stieg der Gasdruck beträchtlich und zwar um genau soviel, als hätte man die für das zugesetzte Salz zur Bildung des Hydrates $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ notwendige Wassermenge der Ammoniaklösung entzogen. Verf. erblickt hierin einen unanfechtbaren Beweis dafür, dass Natriumsulfat in wässriger Lösung bei nicht zu hoher Temperatur in Gestalt seines Hydrates $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist. Zusatz von Silberchlorid zu einer Ammoniaklösung vermindert, wie dies längst bekannt ist, deren Gasdruck und zwar um so viel, dass man in der Lösung die Verbindung $\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$ anzunehmen hat.

Foerster.

Ueber die Affinität schwacher Basen, von J. Walker und E. Aston (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 112). Die Stärke organischer Basen wurde dadurch zu bestimmen versucht, dass man die von äquivalenten Lösungen ihrer Chlorhydrate bei 60° hervorgebrachte Inversion von Rohrzuckerlösung bestimmte. Man erhielt so im Wesentlichen die Basen ihrer Stärke nach in der auf anderen Wegen auch ermittelten Reihenfolge. Als in derselben Weise die Lösungen einiger Metallnitratre untersucht wurden, ergab sich, dass die untersuchten Metalle nach ihrer Basicität in den Nitraten sich folgendermassen ordnen: Cd, Zn, Pb, Al.

Foerster.

Ueber die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff, von H. J. H. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 138). Verf. hat beobachtet, dass Ammoniumcyanat bei Behandlung mit Alkalihypobromit

nur die Hälfte seines Stickstoffgehaltes in Freiheit setzt, während Harnstoff dabei seinen gesammten Stickstoff abgiebt. Man kann daraufhin die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff in ihrem Verlauf verfolgen, und es hat sich hierbei gezeigt (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 264), dass dieser Vorgang zu einem Gleichgewicht führt und umkehrbar ist. Alkalihypochlorit greift ebenfalls Ammoniumcyanat unter Entwicklung der Hälfte seines Stickstoffgehaltes an, nicht aber Harnstoff. Das aus diesem sich bildende Cyanat wird zerlegt, dadurch das Gleichgewicht in der Lösung gestört, welches sich langsam wieder herstellt und immer auf's Neue gestört wird, bis aller Harnstoff umgesetzt ist; daher entwickelt Alkalihypochlorit so langsam aus Harnstoff Stickstoff und auch nur die Hälfte des in ihm vorhandenen.

Foerster.

Ueber das Vorkommen des Argons in den im Steinsalz eingeschlossenen Gasen, von P. Bedson und S. Shaw (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 143). Verff. haben in einem wesentlich aus Stickstoff bestehenden Gase, welches aus einer in der Nähe von Middlesborough erbohrten Salzsoole beim Heraufpumpen unter Atmosphärendruck entwich, Argon in derselben Menge aufgefunden, wie es dem heutigen atmosphärischen Stickstoff beigemischt ist.

Foerster.

Ueber die Dissociation des Goldchlorids, von T. K. Rose (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 145). Bei einer Untersuchung über die Dissociationsspannungen des Goldtrichlorids ergab sich, dass dieses in einer Atmosphäre von Chlor unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von 180—1100° flüchtig ist, und zwar ist seine Flüchtigkeit bei 300° am grössten und zwischen 800 und 900° am kleinsten. Damit werden also Boyle's und Debray's Beobachtungen bestätigt, während die Krüss'schen Mittheilungen über die Verflüchtigung von Chlorgold nicht richtig sein dürften. Die Theorie verlangt auch, dass Verbindungen, welche wie Chlorgold unter Wärmeentwicklung sich bilden, nicht mit solchen Stoffen gleich zu stellen sind, welche bei mittleren Temperaturen völlig zersetzt werden und sich bei viel höheren Temperaturen wieder bilden, vielmehr müssen solche Stoffe innerhalb weiter Temperaturgrenzen mehr oder weniger beständig sein, dürfen aber nie ganz zerfallen. Ob auch Platinchlorid, entgegen den Beobachtungen von Langer und V. Meyer, in dieser Hinsicht in seinem Verhalten der Theorie entspricht, bleibt noch nachzuweisen.

Foerster.

Ueber einige physikalische Eigenschaften des Goldchlorids, von T. K. Rose (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 145). Unter einem Druck von zwei Atmosphären schmilzt Goldtrichlorid in Chlorgas bei 288°, seine Dichte ist 4.3, diejenige des Goldmonochlorids 7.4.

Foerster.

Ueber die Dissociation des flüssigen Stickstoffperoxyds. Einfluss des Lösungsmittels, von J. T. Cundall (*Proc. Chem.*

Soc. 1895, 146). Verf. hat in 14 verschiedenen organischen Lösungsmitteln die Dissociation des Stickstoffetroxydes bei wechselnden Temperaturen colorimetrisch verfolgt und gefunden, dass diese in allen Fällen denselben Verlauf nahm, und sich nur in ihrem Umfange je nach der Natur des Lösungsmittels änderte. Dieser Einfluss erwies sich im Allgemeinen als additiv, wenn auch constitutive Einflüsse sich geltend machen. Mit dem Kohlenstoffgehalt ändert sich die dissociirende Kraft des Lösungsmittels nur unbedeutend, stärker schon mit dem Wasserstoffgehalt, während Brom und Chlor und noch mehr Schwefel und Silicium einen erheblichen Einfluss auf die dissociirende Kraft des Lösungsmittels ausüben. Aethylenchlorid erwies sich nicht so wirksam wie Aethylidenchlorid. Ein Vergleich seiner Messungsergebnisse mit den von Menschutkin erhaltenen zeigte dem Verf., dass, wenn die Dissociationswärme des flüssigen Stickstoffperoxyds dieselbe ist, wie sie von van't Hoff für die gasförmige Verbindung berechnet ist, jede etwa zwischen dem gelösten Stickstoffperoxyd und dem »indifferenten« Lösungsmittel stattfindende Wechselwirkung wahrscheinlich nicht exothermisch verlaufen würde.

Foerster.

Der Einfluss der Temperatur auf das Brechungsvermögen und auf die Brechungsäquivalente von Acetylaceton und *o*- und *p*-Toluidin, von W. H. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 199 und *Journ. Chem. Soc.* 1896, 1—6). Die vom Verf. früher vorgenommene Bestimmung der Aenderung, welche das Brechungsvermögen für Acetylaceton und von *o*- und *p*-Toluidin mit der Temperatur erleidet, ist durch Messungen von Brühl an den gleichen Körpern nicht bestätigt worden. Während dieser mit steigender Temperatur in den genannten und anderen Fällen eine Zunahme des Brechungsvermögens mit der Temperatur beobachtete, fand Verf. unter diesen Umständen eine Abnahme. Er hat daher seine früheren Messungen wiederholt und findet sie völlig bestätigt. Da seine Messungsergebnisse auch mit denen von Nasini und Bernheimer, sowie von Kettler übereinstimmen und auch, soweit die Beobachtungen sich auf gewöhnliche Temperatur beziehen, mit den Brühl'schen Bestimmungen, so glaubt Verf., dass der von Brühl zur Bestimmung der Aenderung des Brechungsvermögens mit der Temperatur benutzte Apparat irgend einen bisher verborgen gebliebenen Fehler besitzen müsse.

Foerster.

Ueber die Zusammensetzung der explosiven Grenzmischungen verschiedener brennbarer Gase mit Luft, von F. Clowes (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 201). Für jedes brennbare Gas ergab die Untersuchung, dass es ein Mischungsverhältniss mit Luft giebt, unter dem das Gemisch nicht mehr zu brennen vermag, und ein anderes an dem Gase reicheres Mischungsverhältniss, über welchem das Gas nur brennt, wenn ihm weitere Luft zugeführt wird. Als diese Grenz-

werthe, ausgedrückt in Hunderttheilen der betreffenden Gase wurden folgende gefunden: Für Methan 5 und 13, für Wasserstoff 5 und 72, für Kohlenoxyd 13 und 75, für Aethylen 4 und 22, für Wassergas 9 und 55 und für Leuchtgas 5 und 28. Das Zünden geschah durch eine Flamme, und zwar bald von oben und bald von unten, und es zeigte sich, dass manche der Grenze nahe liegenden Mischungen nicht mehr entflammten, wenn die Zündung von oben geschah, wohl aber, wenn von unten gezündet wurde. Die obigen Zahlen zeigen, dass die Explosionsgefahr beim Methan, bei welchem die Grenzwerte einander am nächsten liegen, am kleinsten, beim Wasserstoff aber am grössten ist.

Foerster.

Ueber die Verflüssigung der Luft und Untersuchungen bei niederer Temperatur, von J. Dewar (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 221). Verf. beschreibt und erläutert durch Zeichnung eine Versuchsanordnung, welche ihm gestattet, beim Arbeiten im kleinen Maassstabe einige 100 ccm flüssigen Sauerstoffs zu erhalten. Er geht von dem in Stahlflaschen käuflichen, auf 100 Atmosphären Druck verdichteten Sauerstoff aus, kühlt diesen in einer Kupferschlange mit fester Kohlensäure auf -79° ab und lässt ihn alsdann expandiren. Versuche des Verf., Luft zum Erstarren zu bringen, führten zum Erfolge; als 1 L flüssige Luft in einem kugelförmigen, versilberten Vacuumgefäss einer sehr raschen Verdunstung unterworfen wurden, blieb $\frac{1}{2}$ L fester Luft zurück und hielt sich eine halbe Stunde. Die Luft erschien als weisse, steife Gallerte, und das Gemenge bestand aus flüssigem Sauerstoff und festem Stickstoff; der erstere wurde beim Einbringen der festen Luft in ein magnetisches Feld nach den Polen gezogen. An der Atmosphäre schmilzt feste Luft sofort. Wurde ganz trockne Luft verflüssigt und dann zur Erstarrung gebracht, so zeigten zwei solcher Proben einen Sauerstoffgehalt von 21.19 bezw. 20.7 v. H., eine erhebliche Entmischung der Luftbestandtheile war also nicht eingetreten. Durch die in einem guten Vacuum sehr leicht ausführbare Wägung verschiedener fester Körper in flüssigem Sauerstoff wurde dessen spezifisches Gewicht bestimmt; nahm man Fizeau's Gesetz von der Aenderung des Ausdehnungscoefficienten fester Körper mit der Temperatur als gültig an, so ergab sich stets der Werth 1.1375, während directe Bestimmungen den Werth 1.1378 geben; hiermit ist auch die Gültigkeit des Fizeau'schen Gesetzes bis -183° dargethan. Flüssige Luft ergab die Dichte 0.910, flüssiger Stickstoff die Dichte 0.850. Die Zusammensetzung der flüssigen Luft ändert sich langsam, wenn man sie sich selbst überlässt, indem die Siedetemperatur immer niedriger wird, und der Rückstand reicher an Sauerstoff wird, ohne dass auch nach geraumer Zeit reiner Sauerstoff zurückbleibt. Unter der Oberfläche von flüssigem Sauerstoff vermag Wasserstoff zu brennen; ebenso brennt Graphit oder Diamant auf seiner Oberfläche. Hierbei

bildet sich viel Ozon, welches sich verdichtet und das entstehende Wasser bezw. Kohlendioxyd schlagen sich als Schnee nieder. Festes Stickoxyd, welches als eine weisse stets zu einer blauen Flüssigkeit schmelzende Masse erhalten wurde, zeigt keine Wirkung auf flüssigen Sauerstoff, wenn das Gemisch beider durch flüssigen Sauerstoff kalt gehalten wird; bringt man es aber an die Luft, so erfolgt Explosion. Oft kann man im Kleinen dadurch niedrige Kältegrade erreichen, dass man stark gekühlte Gase von hohem Druck aus enger Oeffnung in ein Vacuum ausströmen lässt; sie verdichten sich dann zum Theil zu Flüssigkeitsstrahlen. Versuchsanordnungen zu deren Erzeugung wurden an der Hand von Zeichnungen beschrieben, und es ist so auch gelungen, flüssigen Wasserstoff zu erhalten, als Wasserstoff von 200 Atmosphären und gekühlt durch siedende Luft plötzlich sich ausdehnen konnte. Es wurde ein Niederschlag flüssigen Wasserstoffs beobachtet, und am Boden des Vacuumgefässes sammelte sich eine in lebhaftem Wirbel befindliche schnell verdunstende Flüssigkeitsmenge. Mit diesem verflüssigten Wasserstoff erstarrten Luft und Sauerstoff zu festen, völlig starren Massen, welche ganz verschieden waren von der bisher erhaltenen nur gallertartigen, festen Luft. Der feste Sauerstoff war von blassblauer Farbe und zeigte durch Reflection alle Absorptionsbande des flüssigen Sauerstoffs. Ueber die mit flüssigem Wasserstoff erreichten Temperaturen sollen noch nähere Mittheilungen gemacht werden (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 159); es besteht die Möglichkeit, mit ihm 20 — 30° über dem absoluten Nullpunkte Versuche anzustellen. Vielleicht gelingt es auch mit seiner Hülfe das bisher allein nicht verflüssigte Fluor zu verdichten.

Foerster.

Versuche über die Bildung des sogenannten Ammoniumamalgams, von J. Proude und W. H. Wood (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 236). Wetherill hat gezeigt, dass Natriumamalgam mit wässrigem Ammoniak kein Ammoniumamalgam bildet. Verff. haben weiter beobachtet, dass Sulfat, Nitrat und Acetat des Ammoniums im geschmolzenen Zustande bei Berührung mit Natriumamalgam keine Anzeichen der Bildung von Ammoniumamalgam geben. Diese unterbleibt auch, wenn man Chlorid, Oxalat, Acetat, Benzoat, Tartrat und Succinat von Ammonium in äthyl- und methylalkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Diese Beobachtungen, in der Auffassung der heutigen Chemie gedeutet, zeigen, dass zur Bildung von Ammoniumamalgam Ammoniumionen in gewisser Concentration nöthig sind. Es zeigte sich, dass in wässrigen Lösungen von Phenol und Pyrogallol, welche mit Ammoniak versetzt waren, Bildung von Ammoniumamalgam stattfand, während Lösungen von stark dissociirten Salzen, wie Natriumphosphat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat, mit wässrigem Ammoniak nicht Ammoniumionen in einer zur Amalgambildung genügenden Concentration ergaben.

Foerster.

Ueber die Molekularvolumina gelöster organischer Verbindungen, von W. W. J. Nicol (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 142—145). Es wurden von 14 verschiedenen Estern die Molekularvolumina bestimmt, wenn diese sich in Xylol, Benzol oder 88-procentigem Alkohol in verdünnter Lösung befanden. Es ergab sich, dass isomere Ester etwa die gleiche Raumerfüllung zeigen. Der Raum, welchen 1 CH_2 beansprucht, ist in jedem Lösungsmittel gleich und beträgt in Xylol 16.8, in Benzol 17.0 und in 88-procentigem Alkohol 17.3; diese Werthe sind je etwa um eine Einheit kleiner in der Reihe der Aethyl-ester von Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, wohl deshalb, weil hier der Eintritt eines CH_2 eine Trennung der beiden Carboxyle bewirkt, deren gegenseitige Anziehung ihrer räumlichen Trennung entgegenwirkt. Die Natur des Lösungsmittels ist für das beobachtete Molekularvolumen von zwar geringem, aber doch deutlich erkennbarem Einfluss; sämmtliche gefundenen Molekularvolumina waren für Xylol am kleinsten und für 88-procentigen Alkohol am grössten. Vergl. hierzu J. Traube, *diese Berichte* 29, Ref. 490.

Foerster.

Ueber Flammentemperaturen und die Acetylen-Theorie der leuchtenden Kohlenwasserstoffe, von A. Smithells (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1049—1062). Nach den Versuchen des Verf. ist die Bestimmung der Temperatur von Flammen mittels des Le Chatelierschen Thermoelements keine zuverlässige; man erhält dabei sehr wechselnde Werthe je nach der Art, wie die Versuche angestellt werden. Als diese so vorgenommen wurden, dass die ermittelten Werthe unter einander vergleichbar waren, stellte sich heraus, dass die Temperaturen einer leuchtenden Kohlenwasserstoffflamme nach zwei verschiedenen Richtungen sich änderten: einmal nehmen sie im Gebiet des noch unverbrannten Gases in senkrechter Richtung, und zwar anscheinend stetig von unten nach oben zu, und ferner steigt in horizontaler Richtung die Temperatur von innen nach aussen und zwar zunächst da, wo das unverbrannte Gas mit der leuchtenden Hülle in Berührung tritt, und dann noch einmal sehr schnell an der Stelle, wo der Mantel beginnt und wo die Schmelztemperatur des Platins überschritten wird. Diese Beobachtungen stimmen mit der früher vom Verf. gegebenen Auffassung über die Vorgänge in leuchtenden Gasflammen überein (*diese Berichte* 25, Ref. 563) und sprechen nach Ansicht des Verf. gegen die von Lewes (a. a. O. und *diese Berichte* 26, Ref. 85) aufgestellte Acetylentheorie, welche seiner Meinung nach die höchste Temperatur nicht am Rande der Flamme verlangt, und welche ferner eine plötzliche, dem Zerfall des Acetylen entsprechende Temperatursteigerung an einer Stelle der Flamme verlangt. Verf. hält daher die Lewes'schen Anschauungen für irrthümlich, da sie auf ungenauen Temperaturmessungen aufgebaut seien und unter anderem das in der Flamme entstehende Acetylen nicht in solcher Menge

anwesend sei, dass es das Leuchten der Flamme herbeizuführen vermöchte. Auf die weiteren kritischen Bemerkungen des Verf. sei verwiesen.

Foerster.

Die Acetylentheorie des Leuchtens, von V. B. Lewes (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 226—243). Verf. wendet sich gegen die kürzlich von Smithells gegen die Acetylentheorie des Leuchtens von Gasflammen erhobenen Einwände (vergl. das vorangeh. Ref.) und hält die Genauigkeit und Zuverlässigkeit seiner Temperaturmessungen aufrecht. Auf diese hat er aber keineswegs seine Theorie begründet, sondern auf folgende, durch Versuche gefundene Thatsachen: Der grösste Theil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer Gasflamme geht in Acetylen über, bevor das Leuchten beginnt. Das Acetylen leuchtet, wenn es auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt wird, auch bei Abschluss von Sauerstoff. Die zur leuchtenden Zersetzung des Acetylens nothwendige Temperatur ist nicht hoch genug, um freien Kohlenstoff so hoch zu erhitzen, dass er leuchtet. Leuchtende Kohlenwasserstoffflammen von hinreichend hoher Temperatur leuchten um so stärker, je mehr Acetylen an der Stelle ist, wo das Leuchten beginnt. Die hierdurch gewonnene Auffassung von den Vorgängen an einer leuchtenden Gasflamme legt Verf. jetzt folgendermaassen dar! An einer Leuchtgasflamme sind zu unterscheiden: die äussere Hülle der Verbrennungsvorgänge und das innere Gebiet, in welchem keine Verbrennung erfolgt. In jener verbrennen die aus dem Innern kommenden brennbaren Gase und entwickeln dabei eine hohe Temperatur, deren Maximum an der Grenzfläche beider Zonen der Flamme liegt. Im unteren Theil der Verbrennungszone gelangen Wasserstoff und Methan, welche aus dem Leuchtgase nach aussen diffundiren, im oberen Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche sich im Innern der Flamme gebildet haben, zur Verbrennung. In den inneren Theil der Flamme gelangt kein Sauerstoff; die hier auftretenden Vorgänge werden durch die dissociirende Wirkung der vom äusseren Mantel einstrahlenden Hitze und die Umsetzungen der auf einander treffenden Gase veranlasst. Man kann dieses Gebiet, in welchem keine Verbrennung erfolgt, in drei Theile zerlegen: 1) die nicht leuchtende Zone, in welcher die dem Brenner entströmenden schweren Kohlenwasserstoffe, während sie nach oben steigen, durch die von aussen einstrahlende Hitze in Acetylen gespalten werden; 2) das leuchtende Gebiet, in welchem das entstandene Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten und durch die dabei plötzlich frei werdende Wärmemenge der Kohlenstoff auf Weissgluth erhitzt wird. Dieser letztere trifft mit von aussen herein diffundirender Kohlensäure und Wasserdampf zusammen und bildet Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche nach oben und aussen entweichen; diese Vorgänge können nur in nächster Nähe der heissesten Flammengegend, also nahe dem Rande stattfinden, und darzu

umgibt die nicht leuchtende Zone die leuchtende wie eine Kappe; 3) der untere blaue Theil der Flamme, in welchem die von aussen hereindringenden Kohlensäure und Wasserdampf sich mit Kohlenwasserstoffen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzen, ehe die Kohlenwasserstoffe heiss genug werden, um in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zerfallen. Was die Menge des Acetylen anbelangt, welche das Leuchten einer Gasflamme bewirken kann, so zeigt ein Versuch, dass die von Smithell als zur Erzielung des Leuchtens ungenügend erachtete Menge von 1.5 pCt. Acetylen völlig ausreicht, um einer entleuchteten Gasflamme ihre vorher vorhandene Leuchtkraft nahezu wiederzugeben; man hat nur dafür zu sorgen, dass das Acetylen an diejenige Stelle der Flamme eingeführt wird, zu welcher es nach erfolgter Bildung in der leuchtenden Gasflamme vom Gasstrom geführt wird. In Bezug auf weitere, einzelne Punkte der Entgegnungen des Verf. sei verwiesen; er gelangt zu dem Schluss, dass seine Acetylen-theorie eine hinreichende Erklärung der wichtigsten, an leuchtenden Gasflammen beobachteten Erscheinungen zu geben vermag.

Foerster.

Die Dampfdrucke, die specifischen Volumina und die kritischen Constanten des normalen Hexans, von G. L. Thomas und Sydney Young (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1071—1084). Die Messungen wurden mit synthetisch aus Propyljodid dargestelltem und sehr sorgfältig gereinigtem Normalhexan vorgenommen; die Dichte bei 0° wurde zu 0.67697, der Siedepunkt unter Normaldruck zu 69.0° gefunden. Die Bestimmungen des Dampfdrucks unter verschiedenen Bedingungen und der kritischen Constanten sind in Uebersichten zusammengestellt, auf welche verwiesen sei.

Foerster.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Formanilid und Thioformanilid, von Th. Ewan (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 96—97). Formanilid leitet den Strom sehr wenig, ist also eine sehr schwache Säure und sein Natriumsalz besteht in wässriger Lösung nicht; Thioformanilid hingegen, dessen wässrige Lösung nur sehr verdünnt ist, und das sich zumal sehr leicht zersetzt, scheint, nach der Leitfähigkeit seiner alkalischen Lösung zu schliessen, ein in wässriger Lösung existirendes Natronsalz zu besitzen.

Foerster.

Ueber die Aether der activen und inactiven Monobenzoyl-, Dibenzoyl-, Diphenacetyl- und Dipropionglycerinsäuren, von P. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 104—123). Verf. haben eine Anzahl Aether von Abkömmlingen der activen Glycerinsäure dargestellt, um den Einfluss verschiedener Substituenten auf das optische Drehungsvermögen weiter zu untersuchen (vergl. diese Berichte 27, Ref. 137 und 29, Ref. 666). Folgende Messungsergebnisse wurden erhalten:

Dibenzoylglycerinsäuremethyläther (Schmp. 58—59°; Sdp. 245—247°)	$[\alpha]_D = + 26.89^\circ$
Dibenzoylglycerinsäureäthyläther (Schmp. 25°)	$\bullet = + 26.37^\circ$
Dibenzoylglycerinsäurepropyläther (Sdp. 267—269°)	$\triangleright = + 21.00^\circ$
Diphenacetyl-glycerinsäuremethyläther (Sdp. 266 bis 270° unter 17 mm)	$\triangleright = - 16.06^\circ$
α -Monobenzoylglycerinsäuremethyläther, rechtsdrehende Flüssigkeit.	
β -Monobenzoylglycerinsäuremethyläther, schwächer rechtsdrehende Flüssigkeit.	

α -Monobenzoylglycerinsäureäthyläther, rechtsdrehende Flüssigkeit.

β -Monobenzoylglycerinsäureäthyläther (Schmp. 62°) $[\alpha]_D = - 9.80^\circ$

Dipropionyl-glycerinsäuremethyläther (flüssig) $\triangleright = - 10.97^\circ$

Es zeigte sich also, dass statt der bei den Diacetyl-glycerinsäure-äthern beobachteten Linksdrehung bei den Dibenzoylglycerinsäure-äthern eine starke Rechtsdrehung auftritt, und zwar scheint diese Rechtsdrehung von der in das α -Hydroxyl eintretenden Benzoylgruppe im Wesentlichen bewirkt zu werden. Je weiter vom activen Kohlenstoffatom entfernt Phenylgruppen eintreten, um so geringer ist ihre Wirkung, daher ist der Uebergang vom Diacetyl- zum Diphenacetyl-glycerinsäuremethyläther von sehr geringer Wirkung auf das Drehungsvermögen begleitet; es ist also keineswegs allein die Masse der substituierenden Gruppen, welche ihren Einfluss auf das Drehungsvermögen bestimmt. Demgemäss ist auch das Drehungsvermögen des Dipropionyl-glycerinsäuremethyläthers von dem des entsprechenden Diacetyl-äthers ($[\alpha]_D = - 12.04^\circ$) nur unerheblich verschieden. Beachtenswerth ist ferner, dass, während bei den Diacetyl-glycerinsäure-äthern vom Methyläther bis zum Isobutyläther ein Ansteigen des Drehungsvermögens erfolgt, um alsdann einer langsamen Abnahme Platz zu machen, bei den Dibenzoylglycerinsäure-äthern von Anfang an eine solche Abnahme sich zeigt. Auf die den (niemals bedeutenden) Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen der untersuchten Stoffe betreffenden Messungen sei verwiesen.

Foerster.

Ueber die Drehung optisch activer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, von P. Frankland und R. H. Pickard (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 123—141). Es wurde das optische Drehungsvermögen von Dibenzoylglycerinsäuremethyl- und Diacetyl-glycerinsäure-äthyläther in verschiedenen Lösungsmitteln, Benzol, Essigsäure, Aethylenbromid und Nitrobenzol, untersucht und dabei in jedem Falle durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung die Molekulargrösse der gelösten Verbindung bestimmt. Es ergab sich zwischen beiden Grössen ein bestimmter Zusammenhang, insofern einem unterhalb des normalen liegenden Werthe des Molekulargewichts ein über dem Drehungsvermögen der reinen Verbindung liegender Werth des optischen Drehungsvermögens entsprach, und umgekehrt. Hierbei zeigten die

einzelnen Lösungsmittel einen sehr wechselnden Einfluss, der zudem noch mit der Verdünnung der Lösung veränderlich war. Das Molekulargewicht des Dibenzoylglycerinsäuremethyläthers wurde in Benzol stets kleiner als der theoretische Werth, in Aethylenbromid und Nitrobenzol in hohen Verdünnungen kleiner und in geringeren grösser gefunden, als die Theorie verlangt, und in Essigsäure um den theoretischen Werth schwankend. Dagegen zeigte der Diacetylglycerinsäureäthyläther zu niedriges Molekulargewicht und zu hohe Drehung in Essigsäure und zu hohes Molekulargewicht und zu niedrige Drehung in Benzol. Verff. deuten diese Beobachtungen so, dass einem zu niedrigen Molekulargewicht eine Dissociation zu Grunde liegt, dem Schema RCOO R_1 entsprechend, und führen aus, dass die beobachtete Steigerung des Drehungsvermögens darauf zurückzuführen ist, dass bei Entfernung der Alkylgruppen die durch frühere Beobachtungen (vergl. das vorangehende Referat) als stark rechtsdrehend ermittelten Benzoylgruppen oder die stark nach links drehenden Acetylgruppen mehr zur Geltung gelangten. Ein zu hohes Molekulargewicht zeigt Aneinanderlagerung von Molekeln an, welche das Drehungsvermögen zu vermindern geeignet erscheint. Auch Lösungen, in welchen die Gefrierpunktserniedrigung das normale Molekulargewicht anzeigt, geben nicht ohne Weiteres das Drehungsvermögen der reinen Verbindung; man gelangt zu diesem mit einiger Annäherung, wenn man die Beobachtungen für Lösungen, in welchen man das normale Molekulargewicht findet, für unendliche Concentrationen extrapolirt. Foerster.

Ueber die Verbindungen der niedrigen Molybdänoxyde und -sulfide mit Ammoniak und mit Cyankali, von K. von der Heide und K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 12, 277—292). Die neueren Werner'schen Anschauungen über die Natur der anorganischen Verbindungen (*diese Berichte* 28, Ref. 832) führten Verff. zu dem Schluss, dass die Verbindungen erster Ordnung, die Oxyde, Sulfide, Cyanide u. s. f., im Allgemeinen um so besser zur Zusammenlagerung befähigt wären, je weiter die Zahl der mit dem Metall verbundenen Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome von der die Grenze der Aufnahme-fähigkeit bezeichnenden Coordinationszahl absteht. Es wurden daher niedere Molybdänoxyde oder -sulfide nach dieser Richtung hin untersucht. Zu einer Verbindung eines niederen Molybdänoxydes mit Ammoniak gelangt man, wenn man gewöhnliches Ammoniummolybdat mit Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade reducirt, bis die Flüssigkeit grünbraun geworden ist. Lässt man die filtrirte Lösung jetzt unter Luftabschluss erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, in Wasser unzersetzt lösliche Krystalle der Verbindung $4\text{MoO}_3, \text{MoO}_2, 2\text{NH}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ ab, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduciren. Während die anderen Molybdänoxyde sich mit Ammoniak nur schwierig verbinden, erfolgt dies leicht mit Cyan-

Kalium. Löst man 10 g Molybdänsäure in Kalilauge, giebt 20 g Cyankali in concentrirter Lösung hinzu und erhitzt nun das Ganze mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin, so geht die anfangs gelbrothe Lösung unter Stickstoffentwicklung in Rothviolett über, und es scheiden sich bei genügender Concentration violette, monokline Krystalle der Verbindung $\text{MoO}_2, 4\text{KCN}, \text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ aus. Cyankali lässt sich auch für sich allein an Molybdändioxyd anlagern. Stellt man aus 25 g MoO_3 mit 50 g KJ und 200 g 33-procentiger Salzsäure zunächst die Verbindung MoO_2J_2 her, vertreibt die Salzsäure und zersetzt mit Kalilauge in Kaliummolybdat und Molybdändioxyd, so bewirkt Zusatz von Cyankali eine prächtige Blaufärbung, und nunmehr lässt ein Ueberschuss von Kalilauge einen rothen Körper von der Zusammensetzung $\text{MoO}_2, 4\text{KCN}, 10\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Krystallen sich ausscheiden, deren wässrige Lösung blau gefärbt ist. Fällt man diese mit Alkohol, so entstehen verschiedene, hell grünlichblaue krystallisirte Körper, unter denen aber keine der kürzlich von Péchard (*diese Berichte* 27, Ref. 360) beschriebenen Verbindungen sich befand. Die Verbindung $\text{MoO}_2, 4\text{KCN}, 10\text{H}_2\text{O}$ ist gegen Alkalien und verdünnte Säuren beständig, und ihre Existenz zeigt, dass die analogen Verbindungen, wie die Metalldoppelcyanide, in denen das Schwermetallcyanid dieselbe Rolle spielt wie hier das Molybdändioxyd, nicht dem Bestreben der Cyangruppen, sich unter einander in eigenthümlicher Art zu binden, ihr Bestehen verdanken. Weiter wurden aus Molybdändisulfid durch Lösen in Cyankali je nach der Dauer der Einwirkung des letzteren in den gewählten Concentrationsverhältnissen drei wohl gekennzeichnete Verbindungen erhalten. Die grüne Lösung von Molybdändisulfid in Cyankali giebt bei kurzer Einwirkung seideglänzende, grüne Nadelchen von der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{KCN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und bei raschem Eindunsten im luftverdünnten Raume rothbraune Nadeln des Körpers $\text{Mo}_2\text{SO}_2\text{Cy}_2 \cdot 4\text{KCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welcher bei längerer Berührung mit seiner Mutterlauge in schwarzgrüne Krystalle der Verbindung $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cy}_3 \cdot 5\text{KCy} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ übergeht; es findet also allmählich Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff und Cyan statt. Diese im Uebrigen recht beständigen Körper zeigen alle ein Verhalten, dass man in ihnen das Molybdän in niederer, dem Dioxyd- oder Sesquioxyd entsprechender Verbindungsstufe anzunehmen hat, während Péchard (a. a. O.) dem von ihm aus Molybdändisulfid und Cyankali erhaltenen Körper die Formel $\text{MoS}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{KCy}$ zuertheilt.

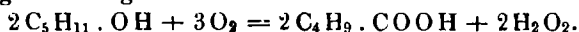
Foerster.

Ueber die Verbindung des Argons mit Wasser, von P. Villard (*Compt. rend.* 123, 377—379). Argon bildet unter einem Druck von 150 Atm. bei ungefähr 0° mit Wasser ein krystallisiertes Hydrat, das bei vermindertem Druck wieder zerfällt. Es verhält sich also ähnlich wie Sauerstoff und Stickstoff, die aber erst unter wesentlich höherem Druck Hydrate bilden.

Täuber.

Die chemische Inactivität der Röntgen-Strahlen, von H. B. Dixon und K. B. Baker (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1308—1309). Verff. haben die Frage geprüft, ob die Röntgenstrahlen einen Einfluss auf chemische Reactionen ausüben. In den bisher untersuchten Fällen ist ein Einfluss nicht zu erkennen gewesen. Täuber.

Einwirkung des Lichtes auf Amylalkohol, von A. Richardson und E. C. Fortey (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1349—1352). Wie früher mitgetheilt worden ist, liefern Aether und Oxalsäure Wasserstoffsperoxyd, wenn sie in Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt werden. Es sind nun eine Anzahl anderer organischer Verbindungen in der gleichen Richtung untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, dass besonders Amylalkohol, ferner in Wasser suspendirte Palmitin- und Stearinsäure und saure Lösungen einiger Alkaloide bemerkenswerthe Mengen von Wasserstoffsperoxyd geben. Einem genaueren Studium ist die Einwirkung des Lichtes auf Amylalkohol unterworfen worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nicht allein in Gegenwart sondern auch in Abwesenheit von Wasser stattfindet. Als Reactionsproduct tritt dabei neben Wasserstoffsperoxyd auch Valeriansäure auf, Kohlensäure dagegen ist nicht nachzuweisen. Die Reaction ist daher durch folgende Gleichung wiederzugeben:



Wie der Versuch zeigte, übt die Wärme nicht die gleiche Wirkung aus wie das Licht; denn nach neuntägigem Erwärmen einer Röhre, die Amylalkohol und Sauerstoff enthielt, auf 100°, war keine Spur Wasserstoffsperoxyd gebildet worden. Die niederen Homologen des Amylalkohols liefern kein, oder doch nur Spuren von Wasserstoffsperoxyd. Von den höheren Homologen ist bisher nur der Octylalkohol geprüft worden. Er ergab eine geringe, aber deutliche Menge Wasserstoffsperoxyd. Täuber.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf Aether, von A. Richardson und E. C. Fortey (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1352—1355). Die Frage, ob die Bildung von Wasserstoffsperoxyd durch Einwirkung des Lichtes auf Aether bei Gegenwart von Sauerstoff auch in Abwesenheit von Wasser stattfindet, ist einer erneuten, sehr sorgfältigen Prüfung unterzogen und in bejahendem Sinne entschieden worden. Ferner ist nochmals geprüft worden, ob in der That die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus Aether und Sauerstoff auch unter Ausschluss des Lichtes durch Wärme bewirkt werden kann. Es zeigte sich hierbei, dass, wenn die angewandte Menge Aether so gross war, dass ein Theil in dem erwärmten Rohre flüssig blieb, in der That Wasserstoffsperoxyd entstanden war, dass dagegen kein Wasserstoffsperoxyd in dem Aether nachzuweisen war, wenn die erwärmte Menge so gering war, dass sie in dem Rohre vollständig in Dampf

übergang. Die Untersuchung der anderen Umwandlungsproducte des Aethers, welcher bei Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt worden ist, ergab, dass dieselben in Aldehyd und Essigsäure bestehen. Es scheint, dass bei diesen Oxydationen, die unter Mitwirkung des Lichtes stattfinden, das Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Wasser, welches ein normales Oxydationsproduct sein würde, auftritt.

Täuber.

Ueber elektrolytische Vorlesungsexperimente, von H. Hofer (*Chem.-Ztg.* 20, 478). Es werden einige Angaben gemacht über Stromquellen, Erzielung einer geeigneten Stromstärke und über Messinstrumente zur Feststellung der letzteren, wie sie für Versuchsexperimente am zweckdienlichsten sind. Gleichzeitig wird die elektrolytische Darstellung des Chlorstickstoffs, wie sie sich für eine Vorlesung am besten eignet, genau beschrieben.

Lenze.

Goldextraction mit Cyankalium, von J. Loevy (*Chem.-Ztg.* 20, 479—480). Gegenüber der Behauptung von Mc. A. Forrest, dass »refractory ores« behufs Goldextraction vortheilhaft mit schwachen Cyankalilösungen (0.2—1 pCt.) zu behandeln sind, weist Verf. an einem kupferhaltigen Goldquarz aus dem Lydenburg-District (Transvaal), der als ein typischer Repräsentant der refractory ores angesehen werden kann, nach, dass die Goldextraction um so höher ausfällt, je stärker die KCN-Lösung ist, dass gleichzeitig aber auch der Gehalt der Lösung an unedlen Metallen steigt. Für die grössere Anzahl der refractory ores ist das Cyanisirungsverfahren indess nicht anwendbar (wegen der erforderlichen starken Cyankalilösungen und der langen Extractionsdauer), dagegen eignet es sich sehr gut für die im Johannesburg-District am Witwatersrand vorkommenden Golderze, und ist hier eine 0.05—0.1 procentige Cyankaliumlösung am zweckdienlichsten.

Lenze.

Organische Chemie.

Ueber die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittels aromatischer Amine, von Br. Lachowicz (*Monatsh. Chem.* 17, 343—360). Acetessigester und Aldehyde condensiren sich bekanntlich unter dem Einfluss von primären oder secundären Aminen zu 1.5-Diketonen, $RCH(CH[CO_2C_2H_5]COCH_3)_2$ (Hantzsch, Knoevenagel), während die beiden Componenten unter dem Einflusse des Ammoniaks stickstoffhaltige (Pyridin)-Derivate liefern (Hantzsch, R. Schiff). Verf. hat versucht, den verschiedenen