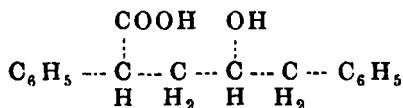


Aus diesen Betrachtungen und aus anderen über das Zerfallen der Pulvinsäure unter dem Einfluss von Barythydrat ergibt sich, dass für die Tetrahydrocornicularsäure die Constitution



nicht ohne Begründung ist. Ihre nähere Erörterung und die Anwendung der daraus zu ziehenden Schlüsse auf die Constitution der Cornicularsäure und der Pulvinsäure behalte ich mir vor.

München, 13. Juli 1881.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether von N. Menschutkin (*Ann. chim. phys.* 23, 14—85). Die Abhandlung, deren Inhalt theilweise bereits in *diesen Berichten* wiedergegeben worden ist, gestattet keinen Auszug.

Mylius.

Ueber discontinuirliche Phosphorescenzspectra in fast vollkommenem Vacuum von Wiliam Crookes (*Chem. News* 43, 237). Verfasser hat in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass viele Substanzen, wenn sie in möglichst vollkommener Luftleere dem Funkenstrom eines Inductionsapparates ausgesetzt werden, Phosphorescenz zeigen. Thonerde, künstlich dargestellt oder in der Form des Rubin, giebt dabei das gleiche Spectrum, welches schwach continuirlich bis nahe an die Linie *B* erscheint und dann jenseits eines dunklen Bandes eine intensiv glänzende, scharf begrenzte, rothe Linie zeigt. Diese für die Thonerde charakteristische Linie besitzt nach des Verfassers Messung eine Wellenlänge = 689.5 m. m. m. und fällt zusammen mit der von E. Becquerel beschriebenen glänzendsten Linie, welche Thonerde verschiedener Formen im Phosphoroskope zeigt. Das

Leuchten der Thonerde bleibt noch einige Zeit sichtbar, nachdem der Strom aufgehört; ist es erloschen, so kann es durch schwaches Erhitzen mit der Spirituslampe wieder hervorgerufen werden. Eine Probe Thonerde, durch Ammoniak aus dem Sulfat gefällt und im Vacuum eingeschmolzen war nach zwei Jahren noch farblos, während eine andere, welche oftmals dem Funkenstrome ausgesetzt worden war, allmählich eine blassrothe Färbung angenommen hatte, und bei der Untersuchung im Sonnenlichte eine Andeutung der erwähnten Linie gab. Die rothe Phosphorescenz ist der aus dem Sulfat durch Glühen im intensivsten Essenfeuer oder durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen Thonerde eigenthümlich, während die durch Glühen des Acetates oder der beim Fällen des Sulfates mit starkem Ammoniak in Lösung gegangene Antheil, nachdem er durch Kochen gefällt und geglüht war, eine schwachgrüne Phosphorescenz zeigte. Korund giebt blassrothes Licht aus, Saphir sowohl das rothe als das grüne Licht. Eine sehr glänzende Phosphorescenz zeigt auch der Diamant, wenn er im Vacuum dem Funkenstrome ausgesetzt wird. Diejenigen Körper, welche dabei im gelben Lichte erscheinen, zeigen ein continuirliches Spectrum mit glänzenden Linien in Gelb und Blau. — Verfasser untersuchte auch die Phosphorescenzspectra der Oxyde der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle. Bei den seltneren Erden glaubte er Andeutungen noch unbekannter Elemente zu finden. Schertel.

Zur Frage über den Einfluss der Struktur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen von J. Kannonikow (*J. d. russ. physiol.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 268). Das von Brühl (*diese Berichte* XII, 2135; XIII, 1119 und 1520) aufgefundenen Gesetz dass: „das molekulare Lichtbrechungsvermögen (Molekularrefraktion) von Verbindungen, in welchen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, immer um zwei Einheiten für eine oder um  $2 \cdot z$  für  $z$ -Doppelbindungen grösser ist, als sich aus der Summe des specifischen Brechungsvermögens der Atome berechnet“, bestätigt sich auch durch die Untersuchungen des Brechungsvermögens ungesättigter Alkohole der Reihen  $C_n H_{2n-1} OH$  und  $C_n H_{2n-3} OH$ . In nachfolgender Tabelle stehen in Kolumne V und VIII die beobachteten, in VI und IX die nach der Formel  $R = x \cdot Cr + y \cdot Hr + z \cdot Or$  (siehe Brühl (berechneten Molekularrefractionen, und zwei in V und VI in Bezug auf die Wellenlänge der rothen Linie  $\alpha$  im Wasserstoffspectrum, in VIII und IX auf eine unendliche Wellenlänge bezogen. Kolumne III und IV enthalten die Grössen des specifischen Brechungsvermögens.

	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$P \left( \frac{n_D - 1}{d} \right)$	$R_{12}$	Differenz	$P \left( \frac{A - 1}{d} \right)$	$B_A$	Differenz
Allyldimethylcarbinol . . .	$C_6H_{12}O$	0.5124	0.4984	51.20	+ 2.6	49.84	47.5	+ 2.3
Allyldiäthylcarbinol . . .	$C_8H_{16}O$	0.5176	0.5049	66.25	+ 2.4	64.62	62.4	+ 2.2
Allylmethylpropylcarbinol . . .	$C_8H_{16}O$	0.5215	0.5086	66.76	+ 2.9	65.10	62.4	+ 2.7
Allyldipropylcarbinol . . .	$C_{10}H_{20}O$	0.5232	0.5106	81.62	+ 2.6	79.64	77.3	+ 2.3
Diallylcarbinol . . .	$C_7H_{14}O$	0.5207	0.5057	58.30	+ 4.7	56.60	52.4	+ 4.2
Diallylmethylcarbinol . . .	$C_9H_{18}O$	0.5204	0.5065	65.57	+ 4.6	63.82	59.6	+ 4.2
Diallylpropylcarbinol . . .	$C_{10}H_{18}O$	0.5253	0.5113	80.89	+ 4.6	78.74	74.5	+ 4.2

Dasselbe Resultat erhielt Verfasser auch bei Bestimmungen des Brechungsvermögens einiger Derivate von Terpenen und von Halogensubstitutionsprodukten des Aethans. Dank dieser allgemeinen Gültigkeit des angeführten Gesetzes lässt sich selbstverständlich durch Vergleichen der berechneten und beobachteten Molekularrefraktion auf das Vorhandensein von Doppelbindungen schließen. Nur muss dabei beachtet werden, dass beim Austreten von 2 Wasserstoffatomen eine Abnahme des spezifischen Brechungsvermögens (und folglich auch des molekularen) stattfindet, die äquivalent ist der Zunahme bei Entstehung einer Doppelbindung. So z. B. ist das spezifische Brechungsvermögen des Methylhexylcarbinols,  $C_8H_{18}O$ , (0.5044) fast gleich dem des Diäthylallylcarbinols,  $C_8H_{16}O$ . Gestützt auf die Angaben in folgender Tabelle

	A bei 20°	d bei 20°	$\frac{A-1}{d}$	$P \frac{A-1}{d}$	R <sub>A</sub>	Differenz
Menthacampher . . . . .	1.4470	0.8786	0.4980	77.6	77.1	+ 0.5
Hydrat des Cajeputöls . . . . .	1.4452	0.9160	0.4860	74.8	74.5	+ 0.3
Linkadrehendes Terpenhydrat . . . . .	1.46033	0.9188	0.5010	77.1	74.5	+ 2.6
Linkadreh. Terpen des französ. Terpentinsöls	1.45249	0.8587	0.5270	71.7	69.2	+ 2.5
Carven aus Ol. Carv. . . . .	1.4514	0.8529	0.5292	71.9	69.2	+ 2.7
Thymen aus Ol. Thym. . . . .	1.4536	0.8635	0.5253	71.4	69.2	+ 2.2
Isoterpen . . . . .	1.45194	0.8443	0.5412	73.6	69.2	+ 4.4
Carvol . . . . .	1.4751	0.9530	0.4985	74.8	69.4	+ 5.4
Cymol aus Campher . . . . .	—	0.8720	0.5376	72.0	66.6	+ 5.4

muss z. B. geschlossen werden, dass in dem Menthampher keine Doppelbindung vorhanden ist. Daher ist auch das specifische Brechungsvermögen desselben gleich demjenigen des Carvols, in welchem drei Doppelbindungen vorkommen, welches aber um 6 Atome Wasserstoff ärmer ist. Weitere Vergleiche des Menthamphers mit dem Allyldipopylcarbinol und Diallylpropylcarbinol bestätigen das Nichtvorhandensein einer Doppelbindung. Letzteres gilt auch für das Hydrat des Cajeputöls. Was die Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  anbelangt, so zeigt ihr molekulares Brechungsvermögen, dass das linksdrehende Terpen des französischen Terpentinsöls, das Thymen und das Carven nur eine, das Isoterpen jedoch zwei Doppelbindungen enthält. Es ist also ersichtlich, dass einige ungesättigte Verbindungen, wenn man aus ihrem Brechungsvermögen einen Schluss auf ihre Struktur macht, weniger Doppelbindungen enthalten, als man nach ihrer jetzigen Formel voraussetzen kann. Was für eine Struktur nun solchen Verbindungen zukommt, müssen rein chemische Untersuchungen entscheiden.

Jawein.

Ein Versuch die Atomgewichte unter ein Gesetz zu bringen von Fedorow (*J. d. russ. phys.-chemische Gesellsch.* 1881 (1), 245). Das Gesetz, welches die Grössen der Atomgewichte in einen gegenseitigen Zusammenhang bringt, lässt sich etwa durch folgende Tabelle ausdrücken:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 4.5	Be 5	B 5.5	C 6	N 6.5	O 7	F 7.5	? 8 ? 8.5
Na 9	Mg 9.5	Al 10	Si 10.5	P 11	S 11.5	Cl 12	— —
K 12.5	Ca 13	? 13.5	Ti 14	V 14.5	Cr 15	Mn 15.5	Fe 16 $\left. \begin{smallmatrix} Ni \\ Co \end{smallmatrix} \right\} 16.5$
Cu 17	Zn 17.5	Gu 18	? 18.5	As 19	Se 19.5	Br 20	— —
Rb 20.5	Sr 21	? 21.5	Zr 22	No 22.5	Mo 23	? 23.5	$\left. \begin{smallmatrix} Ru \\ Rh \end{smallmatrix} \right\} 24$ $\left. \begin{smallmatrix} Pt \\ Au \end{smallmatrix} \right\} 24.5$
Ag 25	Cd 25.5	In 26	Sn 26.5	Sb 27	Te 27.5	J 28	— —
Cs 28.5	Ba 29	? 29.5	? 30	? 30.5	? 31	? 31.5	? 32 —
? 32.5	? 33	? 33.5	? 34	Ta 34.5	W 35	? 35.5	Os 36 Jr 36.5
$\left. \begin{smallmatrix} Pt \\ Au \end{smallmatrix} \right\}$	37 Hg 37.5	Tl 38.0	Pb 38.5	Bi 39	? 39.5	? 40	— —
? 40.5	? 41.0	? 41.5	Th 42	? 42.5	U 43	? —	— —

Um von diesen Zahlen annähernd zu den wirklichen Atomgewichtszahlen überzugehen, muss jede Zahl der Tabelle zur  $\frac{1}{2}$  Potenz erhoben und darauf mit  $\frac{1}{2}$  multipliziert werden. Nimmt man an, dass die Atome aus gleichen Körperchen bestehen, die gleichförmig vertheilt sind, so lässt sich der Schluss ziehen, dass: in dem natürlichen System die Elemente sich nach der arithmetischen Progression der Oberflächengrösse ihrer Atome vertheilen, wobei die ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach äussersten Gruppen der Elemente sich auch durch die Einfachheit des gegenseitigen Verhältnisses

ihrer Atomoberflächen auszeichnen. Die Oberflächen der Elemente der VIII Gruppe verhalten sich wie 4, 6 und 9; die der Halogene Chlor, Brom und Jod wie 3, 5 und 7. Die Atomigkeit und überhaupt die chemischen Eigenschaften der Elemente sind also Hauptfunktionen der Oberflächen. Durch die angeführte Tabelle wird einigermassen auch die Periodicität, dann der Unterschied der Reihen, welche Mendelejew die ungeraden nennt, von den geraden Reihen und endlich der allgemeine Unterschied in den physikalischen Eigenschaften dieser Reihen, welcher zuerst von Carnelley bemerkt worden ist, erklärt. Der Umstand, dass das rationale Verhältniss der Volume (oder Atomgewichte, in der Voraussetzung, dass die Atome gleichartig und ähnlich sind) das irrationale der Oberflächen zur Folge hat, ist, ohne Zweifel, eine der Fehlerquellen, und zwar selbstverständlich nicht die einzige, ja sogar nicht einmal eine der wichtigsten. Im Allgemeinen wird der Fehler in den erhaltenen Zahlen der Atomgewichte desto kleiner, je grösser die Benennung der Reihe ist. Jawein.

Ueber die Destillation von Mischungen von Kohlenstoffdisulfid und Kohlenstofftetrachlorid von F. D. Brown (*Chem. societ.* 1881, 304). Um den Siedepunkt jeder möglichen Mischung der genannten Flüssigkeiten, und die Zusammensetzung der aus solchen siedenden Mischungen aufsteigenden Dämpfe zu ermitteln, wurden die Siedepunkte einer Reihe solcher Mischungen und die procentuale Zusammensetzung der aus denselben entwickelten Dämpfe bestimmt. Die gefundenen Werthe in Coordinatensysteme eingetragen bilden Punkte zweier stetig verlaufender Curven, (Mischungsverhältniss und Siedepunkte, Mischungsverhältniss und Zusammensetzung der Dämpfe) welche die Lösung der gestellten Aufgabe und einen Ausdruck für den ganzen Verlauf der Destillation geben. Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher die Mischungen unter dem Drucke von 430 mm zum Sieden kamen, ergab für die Zusammensetzung der entweichenden Dämpfe eine Curve, welche mit der für den Druck von 760 mm geltenden identisch ist, so dass wenigstens für den vorliegenden Fall die Zusammensetzung der aus der kochenden Mischung entwickelten Dämpfe unabhängig ist von dem Drucke, unter welchem das Sieden stattfindet. Der von Wanklyn (*Jahresber.* 1863, 59) aufgestellte Satz, dass das Verhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten aus ihrer kochenden Mischung übergehen, abhängig sei von den Dampfspannungen derselben beim Siedepunkt der Mischung, von dem relativen Gewichte, mit welchem sie in der Mischung vertreten sind, und von der Dichtigkeit ihrer Dämpfe, ist nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung unrichtig. Näher wird dieses Verhältniss nach dem Verfasser getroffen durch den Ausdruck  $\frac{X_1}{X_2} = \frac{W_1}{W_2} \times \frac{T_1}{T_2}$  worin  $X_1$  und  $X_2$  die relativen Gewichte der beiden Flüssigkeiten im übergehenden Dampfe,

$W_1$  und  $W_2$  die relativen Gewichte derselben in der Mischung und  $T_1$  und  $T_2$  die Dampfspannung beim Siedepunkt der Mischung bedeuten.

Schertel.

Ueber den flüssigen und gasförmigen Zustand von J. B. Hannay (*Compt. rend.* 92, 1336). Vor Kurzem haben Cailletet und Hautefeuille (vergl. diese Berichte XIV, 1189) nachgewiesen, dass Kohlensäure bei der Temperatur ihres absoluten Siedepunkts nicht allmählich, wie Andrews angegeben, sondern plötzlich aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand (und umgekehrt) übergeht. Verfasser weist nach, dass er bereits vorher dieselbe Thatsache für Kohlensäure, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chlor, Holzgeist, Aether und Alkohol beobachtet und in den Proceedings of the Royal Society, 24. Mai 1880 veröffentlicht habe.

Pinner.

Ueber die Cyanüre von Strontium, Calcium und Zink von Joannis (*Compt. rend.* 92, 1417). Vergl. das Ref. über eine Note desselben Verf. im XII. Hefte dieser Berichte. Er fand:

$(\text{SrCy}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}, 200 \text{H}_2\text{O})$  bei  $8^\circ - 4.14 \text{ Cal.}$

$(\text{SrOaq}, 2 \text{CyHq}) + 6.27 \text{ Cal.}$

Wasserfrei konnte das Strontiumcyanid nicht erhalten werden. Das Hydrat bildet Krystalle, welche gemessen wurden.

Calciumcyanür konnte im festen Zustand nicht erhalten werden. Es fand sich  $(\text{CaOaq}, 2 \text{CyHq})$  bei  $7^\circ + 6.44 \text{ Cal.}$

Zinkcyanür wurde in Krystallen erhalten, die sich messen liessen. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure betrug

$(\text{Zn Cy}_2 \times \text{HClaq})$  bei  $12^\circ + 3.40 \text{ Cal.}$

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Calciumoxychlorids von André (*Compt. rend.* 92, 1452). Krystallisiertes Oxychlorid, erhalten durch Kochen von Kalk mit Chlorkaliumlösung, welchem Verf. die Formel  $\text{CaCl}_2, 3 \text{CaO}, 16 \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt, entwickelt beim Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure  $+ 63.4 \text{ Cal.}$  Im Vacuum getrocknet, verliert dasselbe Wasser, bis seine Zusammensetzung der Formel  $\text{CaCl}_2, 3 \text{CaO}, 3 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Diese Verbindung entwickelt beim Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure  $97.8 \text{ Cal.}$  — Ein Produkt, welches durch Zusammenschmelzen von  $1 \text{CaCl}_2$  mit  $3 \text{CaO}$  erhalten war, entwickelte bei gleicher Behandlung  $147.2 \text{ Cal.}$  Aus diesen und andern bekannten Daten lässt sich die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Oxychlorids aus Calciumchlorid und Calciumoxyd und bei der Aufnahme des Wassers berechnen.

Horstmann.

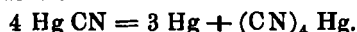
Wirkung des Bleioxyds auf die Jodüre der Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 1454). Verf. spricht sich ausführlich

über die Gleichgewichtserscheinungen aus, welche sich nach seinen Versuchen zeigen, wenn man Lösungen von Alkalijodiden, in geschlossenen Gefässen oder bei Zutritt der Luft (Kohlensäure), auf Bleioxydhydrat einwirken lässt, indem er auch die thermischen Verhältnisse berücksichtigt.

Horstmann.

## Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Cyanquecksilbers und des Cyan-silbers von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 35, 597—598). Das Cyanquecksilber zerfällt beim Erhitzen bekanntlich nicht glatt in Cyan und Quecksilber, sondern es bleibt ein braunes Produkt, Paracyan  $(\text{CN})_x$ , in der Retorte zurück. Den Werth von  $x$  giebt Verfasser auf Grund seiner Théorie générale (zu deren Verständniss auf Jahresberichte 1864, 8; 1866, 9 und des Verfassers Théorie générale de l'action chimique, Paris 1880 verwiesen werden muss) zu 4 an, indem er ansetzt <sup>1)</sup>  $\text{Hg} : \text{CN} = 100 : 26 = 3.85$  d. h. annähernd  $= 4$ . Bei dem Zerfall des Quecksilbercyanids werden also von 4 Atomen Quecksilber nur 3 frei, das vierte vereint sich mit 4 CN:



In Uebereinstimmung mit dieser Speculation zeigte sich beim Erhitzen von Quecksilbercyanid im Oel- resp. Bleiloth-Bad bis  $320^\circ$  zunächst keine Veränderung, von da ab bis zu ca.  $400^\circ$  eine Entwicklung von Quecksilberdampf ohne jede Spur Cyan. In wenig höherer Temperatur (Siedepunkt des Schwefels) zerfällt das entstandene  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  und giebt reichlich Cyan. Paracyan ist unter diesen Umständen nach der Formel  $(\text{CN})_4$  zusammengesetzt. Cyansilber verhält sich analog, indem  $\text{Ag} : \text{CN} = 108 : 26 = 4.15$  ebenfalls annähernd  $= 4$  ist. Die abgeschiedenen 3 Atome Silber bleiben, weil nicht flüchtig, bei der Verbindung  $\text{Ag}(\text{CN})_4$  zurück, und lassen sich, wenn man die bis zum Auftreten der ersten Blasen Cyangas erhitze und dann erkaltete Masse mit fein vertheiltem Quecksilber oder mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure und 4 Theile Wasser) behandelt ausziehen: der Rückstand besteht aus  $\text{Ag}(\text{CN})_4$ , welches nahezu 50 pCt. Silber enthält.

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 35, 598—599). Zinn und verdünnte Salpetersäure liefern bekanntlich Zinnoxid und Ammoniak: eine der dabei stattfindenden Reaktion scharf angepasste Gleichung ist nicht aufgestellt.

<sup>1)</sup>  $\text{Hg} = 100$ .