

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Studien über die chemische Wirkung des Lichts von G. Lemoine (*Compt. rend.* 93, 514). Das Licht besitzt, wie eine Reihe von Beobachtungen ergeben hat, ähnliche Wirkung wie die Wärme. So erleiden bekanntlich Schwefel und Phosphor dieselben Umwandlungen durch das Licht wie durch die Wärme. Verfasser hat nun gefunden, dass das Styrol, im geschlossenen Rohr dem Sonnenlicht ausgesetzt, innerhalb 20—30 Tagen sich in Metastyrol verwandelt, dass ferner das Chloral in eine feste Modifikation übergeht, indem zugleich ein Theil unter Entwicklung nahezu gleicher Volumen Kohlenoxyd und Salzsäure sich zersetzt und dass das Acetylen innerhalb dreier Jahre unter Annahme einer schwach grauen Farbe eine merkliche Condensation (7 pCt.) erleidet. Dagegen konnte beim Cyan und Terpentinöl keine Veränderung wahrgenommen werden. Die Wirkung des Lichts wird häufiger beeinträchtigt, wenn der betreffende Körper sich in Lösung befindet. So wird freilich Styrol auch in weingeistiger Lösung durch das Licht in Metastyrol verwandelt, ebenso wie Schwefel und Phosphor auch in Lösung am Licht sich ändern; aber während die gasförmige Jodwasserstoffsäure am Licht sich leicht zersetzt, bleibt ihre Lösung völlig farblos und auch das Chlorsilber bleibt in ammoniakalischer Lösung selbst nach jahrelanger Belichtung unverändert. — Wärme befördert die Wirkung des Lichts. So war Styrol, vom 8. bis 31. Juli 1880 dem Licht ausgesetzt, bei 100° völlig fest geworden, bei 25° hatte es nur seine Leichtflüssigkeit verloren. Eine verdünnte Jodstärke war farblos geworden: im direkten Sonnenlicht bei 5° in 6 Stunden, bei 20° in 3 Stunden 40 Minuten, bei 35° in 18 Minuten; im Dunkeln bei 35° in 1 Stunde 40 Minuten. — Auf manche oxydirende Stoffe wirkt das Licht nur bei Gegenwart organischer Substanzen. So lieferten je 4 g Chromsäure, die in evacuirten Röhren eingeschlossen waren, nach 13monatlicher Exposition in blauem Glas nur 2.1 ccm, in rothem Glas 0.8 ccm, im Dunkeln aufbewahrt 0.3 ccm Gas. Silberoxyd liefert unter denselben Bedingungen nur 0.1 ccm, und Quecksilberoxyd gar kein Gas; Goldchlorid giebt in 2 Jahren nur einen minimalen Absatz und Zuckerlösung verändert sich kaum merklich in einem Jahre. — Dass auch hier mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen

die Wirkung derselben zunimmt, wurde durch folgende Beobachtungen erhärtet. 15.2 g Salpetersäure, in luftleeren Gefässen 13 Monate dem Licht ausgesetzt, entwickelten in weissen Gläsern 120 ccm Gas, in blauen Gläsern 120 ccm, in rothen Gläsern 20 ccm (im Dunkeln 6 ccm); Styrol wird in weissen und blauen Gefässen schon nach 27 Tagen, in rothen Gefässen erst nach 6 Monaten völlig fest; Jodwasserstoffsäuregas zersetzt sich leicht in blauen, nicht aber in rothen Gefässen; Jodstärke entfärbte sich in weissem Gefäss nach 18 Stunden, in blauem nach 27 Stunden, in gelbem nach 42 Stunden, in rothem nach 60 Stunden, in grünem nach 78 Stunden.

Pinner.

Ueber die Untersuchung der Kohlensäure in den Libellen des Topas von A. A. Julien (*Amer. chem. soc.* 1881, 41). Die Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure in Quarzen (s. *diese Berichte* XIV, 480) verwandeln sich, wie man weiss, bei einer dem kritischen Punkt der Kohlensäure nahe liegenden Temperatur in Gas, welches sich bei geringer Abkühlung wieder zu Flüssigkeit condensirt. Um den Temperaturgrad des Verschwindens und Wiedererscheinens der Libellen genau festzustellen, hat der Verfasser ein kleines Wasserbad construirt, in welches er das Object legt. Er kommt zu dem Resultat, dass die Temperatur des Verschwindens etwas unter 30° liegt und diejenige des Wiedererscheinens etwa $0.2-0.3^{\circ}$ unter der des Verschwindens. Dies ist die Bestätigung der dem Verfasser offenbar unbekannt gebliebenen Beobachtungen von Erhard und Stelzner (*Tschermak's mineral. Mittheil.* I, 1878, 450—458), welche letztere, unter weit günstigeren Bedingungen arbeitend, keine oder nur eine Differenz von 0.03° , in anderen Fällen bis 0.9° steigend, zwischen den Temperaturen des Verschwindens und Wiedererscheinens der Libellen wahrnahmen. Sie kamen schon zu dem Schluss, dass es sich hier nicht um reine, sondern mit andern Gasen verunreinigte Kohlensäure handelte, da sie den kritischen Punkt der eingeschlossenen Flüssigkeit bei $26-29^{\circ}$ fanden, während derjenige der reinen Kohlensäure bei 30.92° liegt.

Mylius.

Neue, aus Phosphoresquisulfid dargestellte Schwefelsalze von G. Lemoine (*Compt. rend.* 93, 489). Wässrige Kali- oder Natronlauge wirkt auf das vom Verfasser 1864 entdeckte Phosphoresquisulfid, P_4S_3 , heftig ein und es entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff ein beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum in Nadeln krystallisirendes Salz, $P_2O_3 \cdot 2Na_2S \cdot 6H_2O$, welches Verfasser $P_2OS_2 \cdot 2Na_2O \cdot 6H_2O$ schreibt. Natriumsulphhydrat erzeugt aus Phosphoresquisulfid unter Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffentwicklung eine Verbindung $P_2O_3 \cdot 2Na_2S \cdot 2H_2S \cdot 4H_2O = P_2OS_2 \cdot 2Na_2O \cdot 2H_2S \cdot 4H_2O$. Ammoniumsulphhydrat liefert die Verbindung $P_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot 3H_2S$, die bei 100° im Schwefelwasser-

stoffstrom getrocknet in $P_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot H_2S \cdot H_2O$ übergeht, während aus der Mutterlauge das Salz $P_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot 2H_2O$ krystallisirt. Alle diese Salze geben mit Bleiacetat einen gelben bis rothen Niederschlag, der schnell zu Schwefelblei und phosphoriger Säure sich zersetzt. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie Schwefelwasserstoff, ebenso beim Erhitzen auf $200-240^\circ$, behalten jedoch hartnäckig einen Theil ihres Schwefels zurück; dagegen gehen sie beim Erhitzen mit Wasser, schliesslich auf 180° , in phosphorigsaure Salze über.

Pinner.

Ueber Borwolframsäure und ihre Salze von D. Klein (*Compt. rend.* 93, 492). Verfasser fasst die Ergebnisse seiner zum Theil bereits publicirten Untersuchungen über diesen Gegenstand zusammen. Die Borwolframsäure, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O + 18aq$, aus dem Baryumsalz mittelst Schwefelsäure dargestellt, bildet gelbe, glänzende Quadratoc-taëder, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und verhält sich wie Phosphorwolframsäure gegenüber Peptonen und Alkaloiden. Von Salzen sind saure und neutrale dargestellt worden. Das Baryumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2BaO + 16aq$, ist schon beschrieben. Das saure Natriumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O + 22aq$, durch Zusatz stark überschüssiger Salzsäure zu der aus wolframsaurem Natrium und Borsäure gewonnenen Lösung zu erhalten, löst sich in $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasser. Das neutrale Salz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Na_2O + 11aq$, aus dem Baryumsalz dargestellt, bildet orthorhombische Octaëder und ist in weniger als $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser löslich. Das Kaliumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2K_2O + 13aq$, bildet stark gestreifte Prismen, das Ammoniumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2O + 18aq$, bildet Octaëder, das Magnesiumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2MgO + 22aq$, ist äusserst leicht löslich, das Aluminiumsalz, $3(9WO_3 \cdot B_2O_3) \cdot 2Al_2O_3 + 70aq$, ist eine krystallinische Masse, das genau ebenso zusammengesetzte Chromsalz bildet kleine Nadeln, das Mangansalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2MnO + 17aq$, glänzende, sehr schnell verwitternde Krystalle, das Cadmiumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2CdO + 18aq$ und die ebenso zusammengesetzten Kobalt- und Nickelsalze sind schon beschrieben. Gleiche Zusammensetzung besitzen ferner das Kupfer- und das Zinksalz. Das Uransalz, $2(9WO_3 \cdot B_2O_3) \cdot 3UO_3 \cdot H_2O + 30aq$, bildet äusserst lösliche Krusten, das Bleisalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2PbO + 11aq$, ist wenig in der Kälte, sehr leicht in der Hitze löslich, das Thalliumsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Tl_2O + 5aq$, bildet äusserst lösliche Blättchen, das Silbersalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Ag_2O + 14aq$, ist ein wenig lösliches Krystallpulver, das Cersalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2CeO + 19aq$, bildet ziemlich lösliche, rosafarbene Octaëder, das Quecksilberoxydsalz, $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Hg_2O$, ist ein hellgelber, schwerer Niederschlag.

Pinner.

Ueber Analoga der Ferrocyanüre von A. Descamps (*Ann. chim. phys.* 24, 178—199). Kaliummanganocyanür scheidet sich nach dem Auflösen von Manganoxydul oder Mangancarbonat in einer concentrirten 40—50° warmen Lösung von Kaliumcyanid beim Erkalten als dunkel violete, vierseitige Tafeln aus, welche aus der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen, unter Bildung von Mangancyanür und Manganesquioxid. Seine Formel ist K_4MnCy_6 . Durch viel Wasser zerfällt das Salz in 6 KCy und das grüne Pulver $Mn_2K_2Cy_6$, welches auch durch Fällung der concentrirten Lösung des Kaliummanganocyanürs mit Mangansalzen erhalten wird. In Cyankaliumlauge löst es sich mit gelber Farbe. Durch Zersetzung des Bleimanganocyanürs wurde die sehr leicht zersetzbare, wasserlösliche Mangancyanwasserstoffsäure erhalten. — Ein grünes Doppelsalz aus Kaliummanganocyanür und Kaliumferrocyanür wurde durch Digestion von Ferrocyanmangan mit Cyankalium dargestellt. Chlorkalium-Kaliummanganocyanür ist ein blaues, durch viel Wasser wie das Kaliummanganocyanür zerfallendes Salz. Natriummanganocyanür ist blau, ebenfalls leicht zersetzlich; Baryummanganocyanür, blaue, kleine Krystalle, Kalium-Baryum-Manganocyanür $[(K, Ba)Mn.Cy_6]$, Strontium-Manganocyanür, Calcium-Manganocyanür, Baryum-Strontium-Manganocyanür, sämmtlich von blauer Farbe, wurden ebenfalls dargestellt. Das Manganocyanür des Zinks endlich ist ein violetter, des Cadmiums ein violetter, des Aluminiums ein blauer, des Cobalts ein rothbrauner, des Bleis ein gelber, des Kupfers ein rothbrauner Niederschlag. — Von analogen Cobaltverbindungen wurde das Kalium-Cobaltcyanür in amethystrothen Krystallen, deren Lösung roth ist, Kalium-Cobalt-Cobaltcyanür als grüner Niederschlag, Baryum-Cobaltcyanür, Blei-Cobaltcyanür und Strontium-Cobaltcyanür erhalten. Die Cobaltcyanwasserstoffsäure konnte nur als farblose Lösung gewonnen werden. Endlich wurden folgende Chromverbindungen dargestellt: Chromcyanüre des Kaliums, des Strontiums und Baryums, sämmtlich blaue Krystalle von grosser Unbeständigkeit, welche rothe Lösungen liefern.

Mylus.

Ueber das Ammoniumbicarbonat theilt Melsens (*Bull. Acad. Belg.* 1881, (3) 2, 7) mit, dass dasselbe, obgleich wenig flüchtig in trockner Luft von gewöhnlicher Temperatur, sich sehr leicht in feuchter Luft oder nach Befeuchten mit Wasser verflüchtigt, in Folge stattfindender Dissociation.

Mylus.

Ueber einige bisher nicht beschriebene Selenverbindungen von Ch. A. Cameron und Edm. W. Davy (*Chem. News* 34, 63—64). Selseures Quecksilberoxyd, $HgSeO_4$, ein weisses, in Selsäure lösliches Salz, kann durch freiwillige Verdunstung dieser Lösung in kleinen Krystallen erhalten werden. Auch Schwefelsäure, Salpeter-

säure und Salzsäure lösen es, Wasser aber zersetzt es in basisches Salz und Selensäure. Das so entstehende basisch selensaure Quecksilberoxyd ist von rother Farbe und in Wasser sehr wenig löslich. Ein saures Salz scheint es nicht zu geben. — Selensaures Quecksilberoxydul ist ein graues, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salzsäure gelöst und durch Kochen mit Salpetersäure in selensaures Quecksilberoxyd verwandelt wird. Im zerstreuten Licht schon, weit schneller im unmittelbaren Sonnenlicht schwärzt es sich. — Dimerkurammoniumselenat, $(\text{NHg}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten durch Fällung des selensauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak und hinreichender Menge Wasser, löst sich leicht in Salzsäure und starkem Ammoniak; anfangs von weisser Farbe schwärzt es sich am Licht. — Quecksilberselencyanid, $\text{Hg}(\text{CySe})_2$, aus essigsaurem Quecksilberoxyd durch Selencyankalium als weisser Niederschlag erhalten, muss über Schwefelsäure getrocknet werden, da es schon bei Wasserbadtemperatur sich zersetzt. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in heissem mehr löslich, leichter noch in Cyaniden, Selencyaniden und Sulfocyaniden, mit denen allen es Doppelsalze bildet. Aus heisser Quecksilberchloridlösung schießt es beim Erkalten in fedrigen Krystallen an. Bei starkem Erhitzen verbrennt es unter ähnlicher Erscheinung wie das Schwefelcyanquecksilber. — Quecksilberselencyanür, durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Selencyankalium erhalten, ist ein leicht zersetzlicher, olivengrüner Niederschlag. — Ammoniumselenacyanid wurde durch Digestion von Ammoniumsulfat und Kaliumselenacyanid in Alkohol erhalten. — Kaliumquecksilberselencyanid, $\text{KCySe} + \text{HgCy}_2$, krystallisirt in weissen, nadelförmigen, mikroskopischen Prismen, ist wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser, viel leichter beim Erwärmen. — Kaliumselenacyanidquecksilbersulfocyanid, dargestellt durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kaliumselenacyanid mit Rhodanquecksilber, krystallisirt beim Erkalten des Filtrats in langen Nadeln. — Kaliumselenacyanidquecksilberselencyanid, lange sechsseitige Prismen von grosser Löslichkeit in Wasser, ist schwer löslich in Alkohol. — Kaliumselenacyanidquecksilberjodid, durch Lösen von Quecksilberjodid in einer wässrigen Lösung von Kaliumselenacyanid darstellbar, bildet dünne unregelmässig begrenzte Blätter und ist schwer löslich in kaltem Wasser. — Kaliumselenacyanidquecksilberchlorid bildet, wenn bei der Fällung ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermieden wird, einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Bei Ueberschuss von Quecksilberchlorid entsteht das von Crookes beschriebene, gelbe Quecksilberselencyanidquecksilberchlorid. — Kaliumselenacyanidquecksilberbromid, in flachen Prismen krystallisirend, ist dem vorhergehenden ähnlich.

Mylius.

Die Valenz des Phosphors von Heinr. Goldschmidt (*Chem. Centralbl.* 1881, 489). Auf diese Abhandlung, in welcher der Verfasser die Verbindungen des Phosphors zusammenstellend, zu dem Schluss gelangt, dass sich der Glanbe von der constanten Valenz nicht recht mit den Thatsachen verträgt, kann nur verwiesen werden.

Mylius.

Ueber Ammoniumnitrit und die Reaction von Wasserstoff auf Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm von L. Wright (*Chem. soc.* 1881, 357). Verfasser hat die Versuche von Johnson (*diese Berichte* XIV, 1102) wiederholt und gefunden, dass sich Wasserstoff und Stickstoff nicht zu Ammoniak vereinigen. Eisensulfat, welches Johnson zur Reinigung des Stickstoffs benutzte, vermag denselben nicht von Stickoxyd zu befreien. Verfasser hat das Eisensulfat nur mit gutem Erfolg durch eine alkalische Lösung von Natriumsulfat ersetzt. Stickoxyd bildet, mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff (etwa 1 : 7) über Platinschwamm streichend, nicht erst bei hoher Temperatur — wie bereits bekannt — sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Ammoniak. Aus Stickoxydul und Wasserstoff entsteht unter denselben Bedingungen kein Ammoniak.

Schotten.

Ueber die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser von P. Engel und J. Ville (*Compt. rend.* 93, 340—341). Die Verfasser fanden, dass die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in Kohlensäurelösung unter grösserm als Atmosphärendruck durch die Temperatur bedeutend beeinflusst wird. Mit dem Druck wächst die Löslichkeit nach folgender Tabelle:

Druck in Atmosphären	Temperatur	Menge des gelösten Magnesiumcarbonats im Liter
1.0	19.5	25.79
2.1	19.5	33.11
3.2	19.7	37.3
4.7	19.0	43.5
5.6	19.2	46.2
6.2	19.2	48.5
7.5	19.5	51.2
9.0	18.7	56.59

Bei 751 mm Druck und 13.4° löst ein Liter kohlensäuregesättigtes Wasser 28.45 g Magnesiumcarbonat, bei 90° nur 2.4 g.

Mylius.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf verschiedene Metallsalzlösungen von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 93, 152). Kocht man Silbersulfatlösung mit Schwefel, so entsteht Schwefelsilber neben freier Schwefelsäure nach der Gleichung $3 \text{Ag}_2 \text{S O}_4 + 4 \text{S} + 4 \text{H}_2 \text{O} = 3 \text{Ag}_2 \text{S} + 4 \text{H}_2 \text{S O}_4$. Verfasser erklärt, dass

die Reaction nach den Gesetzen der Thermochemie vorhergesehen werden konnte, weil die Summe der Bildungswärmen der linken Seite obiger Gleichung = 380.7 Cal., die der rechten Seite = 423.3 Cal. sei, so dass ein Energieüberschuss zu Gunsten der Reaction von 43.6 Cal. vorhanden sei. In gleicher Weise entsteht beim Kochen von Silbernitratlösung mit Schwefel Schwefelsilber nach der Gleichung $6\text{AgNO}_3 + 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, welche für die Reaction einen Energieüberschuss von + 48.6 Cal. ergibt. Ebenso wird Silberoxalat, -carbonat und -acetat durch Schwefel zersetzt, nicht aber Chlorsilber. Bleisulfat wird mit grosser Leichtigkeit von Schwefel zersetzt, jedoch ist die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nicht sauer, was auf die Bildung von Bleibisulfat hinzudeuten scheint. Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid werden von Schwefel nicht merklich zersetzt.

Pinner.

Organische Chemie.

Dichlorhydrin und seine Oxydationsprodukte von W. Markownikoff (*Ann. Chem.* 208, 349—363) ist eine Uebersetzung einer im Jahre 1873 in russischer Sprache publicirten Abhandlung, über welche in diesen Berichten VI, 1210 bereits referirt worden ist.

Pinner.

Ueber substituirte Glycolsäuren von M. Senf (*Ann. Chem.* 208, 270—277). Durch Erhitzen von Monochloressigäther mit den Natriumsalzen organischer Säuren auf 175—180° hat Verfasser eine Reihe von Glycolsäureäthern dargestellt, deren Hydroxylwasserstoff durch Säureradiale ersetzt ist. Propionylglycolsäureäther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 200—201°, $D = 1.0052$ bei 22°; Butyrylglycolsäureäther hat das spezifische Gewicht 1.0288 bei 22°; Isobutyrylglycolsäureäther siedet bei 197—198°, $D = 1.0240$ bei 22.5°; Benzoylglycolsäureäther, $\text{CH}_2(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, ebenso der Salicylglycolsäureäther und der Phtalylglycolsäureäther. Bei Verseifung dieser Aether mit Hilfe von Säuren oder Alkalien fand stets wenigstens zum grösseren Theil Spaltung in die beiden Säuren statt.

Pinner.

Ueber das Calciumdoppelsalz der Methylocrotonsäure und der Isobutylameisensäure von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 268—270). Dieses bereits früher beschriebene Doppelsalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches Conrad und Bischoff als methyläthyllessigsaures Salz ansprechen zu müssen glaubten, hat Verfasser aus Methylocroton-