

zwischen Brom und Essigsäure ohne die Gegenwart von Bromwasserstoff nicht stattfindet — es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass erst, nachdem sich die zu der Verbindung



nöthigen 8 pCt. Bromwasserstoff gebildet hatten, der Röhreninhalt vollkommen krystallinisch erstarrt war — anderntheils geben dieselben einige nicht unwichtige Aufschlüsse über die „Geschwindigkeit“ einer chemischen Reaction. Sie zeigen, dass der Verlauf eines höchst einfach erscheinenden Vorganges, wie die Bildung eines Substitutionsproduktes der Essigsäure, doch nicht so einfach ist, sondern dass derselbe, wir möchten sagen, an gewisse statische Momente geknüpft ist, die wahrscheinlich auch bei anderen Substitutionserscheinungen und ähnlichen chemischen Reactionen in analoger Weise auftreten und bis jetzt nur der Beobachtung entgangen sind.

Stuttgart, chem. Laborat. der Polytechnikums, März 1879.

193. Alex. Naumann: Ueber Chloralhydrat.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Zersetzung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform sind in letzterer Zeit mehrere Belege beigebracht worden ¹⁾. Dieselben wurden aber auch hartnäckig bestritten ²⁾. Hierbei handelt es sich nicht sowohl um das Verhalten des Chloralhydrats an sich, sondern um die weitaus wichtigere Frage der Allgemeingiltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes.

Desshalb habe ich noch ein weiteres Verfahren eingeschlagen zum Erweis der Spaltung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser. Dasselbe besteht ganz einfach in der theilweisen Destillation von reinem Chloralhydrat und der Untersuchung der Zusammensetzung der Destillate und Rückstände. Bei solchem Vorgehen kann der Einwurf der Einwirkung einer fremden Substanz, wie des oxalsauren Kalis, nicht gemacht werden, welchen Troost gegenüber den angeführten Versuchen von Wurtz erhoben hat, die übrigens für mich und gewiss auch für viele Andere vollständig beweisend sind.

Spaltet sich durch die Destillation das Chloralhydrat, dessen Siedepunkt zu 96° bis 98° angegeben wird, beim Uebergang in die Dampfform in Chloral und Wasser, so war zu erwarten, dass bei einer durch die Wärmeentziehung im Steigrohr stattfindenden Zurückführung eines grösseren Bruchtheils des Dampfgemisches in die flüssige

¹⁾ Alex. Naumann, diese Berichte X, 456; Ad. Wurtz, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 977; 1878, Bd. 86, 1170; Moitessier und Engel, Compt. rend. 1878, Bd. 86, 971.

²⁾ L. Troost, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 108; 1878, Bd. 86, 1396, 1021.

Form ausser der Rückbildung von Chloralhydrat auch die Bildung von flüssigem Wasser wegen seines höheren erst bei 100° liegenden Siedepunkts in stärkerem Verhältniss stattfinden müsse, als die Bildung von flüssigem, schon bei 94.5° siedendem Chloral. Mit dem uncondensirten Dampfgemisch musste also ein Ueberschuss von Chloral in das Kühlrohr und von da in die Vorlage gelangen, während ein Ueberschuss von flüssigem Wasser aus dem Steigrohr in das Destillationsgefäss zurückkehren musste.

Diese Vermuthung wurde vollkommen bestätigt durch die vorgenommenen Analysen der Destillate und der Rückstände. Da das eine Spaltungsprodukt des Chloralhydrats C_2HCl_3O , H_2O , nämlich das Wasser, chlorfrei ist und in dem anderen, dem Chloral, C_2HCl_3O , sämmtliches Chlor des ursprünglichen Chloralhydrats enthalten ist, so schien die Ausführung von Chlorbestimmungen am geeignetsten, um über die Zusammensetzungsänderungen von Destillaten und Rückständen Auskunft zu erhalten.

Für die Chlorbestimmungen wurde von der Substanz der Destillate oder Rückstände in geschmolzenem Zustande in gewogene Glasfläschchen mit Glasstopfen eingefüllt und diese nach abermaligem Wägen in Glasröhren mit chlorfreier Natronlauge eingeschmolzen. Nachdem dann durch Schütteln der Stöpsel von Fläschchen entfernt worden war, zersetzte die eindringende Natronlauge sofort das Chloralhydrat unter Abscheidung von kleinen Tröpfchen von Chloroform, dessen weitere Umsetzung unter Bildung von Chlornatrium durch längeres Einlegen der Röhren in siedendes Wasser bewirkt wurde. Nach Uebersättigen des Röhreninhalts mit Salpetersäure und Abfiltriren von dem Glasrohr entstammender Kieselsäure wurde das Chlor in gewöhnlicher Weise als Chlorsilber bestimmt. Nach diesem Verfahren ergab das zu den Versuchen angewandte Chloralhydrat 64.30 pCt. Chlor, während C_2HCl_3O , H_2O 64.35 pCt. verlangt.

Aus den gefundenen Chlorgehalten A der Destillationsrückstände und Destillate wurde der Procentgehalt an überschüssigem Wasser x und derjenige an überschüssigem wasserfreiem Chloral y berechnet nach den Formeln:

$$x = 100 - \frac{165.5 A}{106.5} = 100 - 1.554 A;$$

$$y = \frac{147.5 \cdot 165.5 A}{106.5 \cdot 18} - \frac{100 \cdot 147.5}{18} = 12.734 A - 819.4.$$

Dieselben leiten sich leicht ab aus den Molecular- und Atomgewichten C_2HCl_3O , $H_2O = 165.5$; $C_2HCl_3O = 147.5$; $H_2O = 18$; $Cl_3 = 106.5$ und den hiernach sich ergebenden Ansätzen

$$x \cdot 0 + (100 - x) \cdot \frac{106.5}{165.5} = A;$$

$$y \cdot \frac{106.5}{147.5} + (100 - y) \cdot \frac{106.5}{165.5} = A.$$

Bei den verschiedenen Versuchsreihen zeigten die einzelnen Destillationen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit und mit verschieden beschaffenen Aufsatzröhren, zum Theil mit Kugeln und mit Platindrahtnäpfchen, ausgeführt wurden, folgenden allgemeinen Verlauf. Das Sieden des Chloralhydrats begann bei um so niedriger Temperatur, je geringer der Barometerstand war und je langsamer bei kleingeschraubter Flamme destillirt wurde. Während desselben stieg die Temperatur allmählich je nach Umständen bis um 3.8° . Unter sonst gleichen Verhältnissen lag die Endtemperatur natürlich um so niedriger, je kleiner der abdestillirte Bruchtheil war. Das allmähliche Steigen des Siedepunkts erklärt sich durch die stetig zunehmende Anreicherung an Wasser im Siedegefäß, welche bis zu 16.8 pCt. beobachtet wurde.

Die Gegenwart von überschüssigem Wasser in den Destillationsrückständen wurde noch durch einen besonderen Vergleichsversuch bestätigt. Die chlorärmeren Rückstände erstarren nach dem Erkalten nicht vollständig. Eine bei 8.5° von der Krystallmasse abgeessene Flüssigkeit ergab 48.6 pCt. Chlor, entsprechend 75.5 pCt. Chloralhydrat. Eine bei 9.5° gesättigte Lösung von Chloralhydrat in Wasser ergab 48.9 pCt. Chlor, entsprechend 76.0 pCt. Chloralhydrat. Hiernach darf die von dem nur theilweise krystallisirten Destillationsrückstand abgeessene Flüssigkeit als eine gesättigte Lösung von Chloralhydrat in Wasser angesprochen werden. Andererseits lassen die Destillate die Gegenwart von freiem Chloral erschliessen z. B. aus dem starken Angreifen der Athmungswerkzeuge und der Korke.

Nachfolgende tabellarische Zusammenstellung von Versuchsergebnissen belegt die vorstehenden Behauptungen und erweist den Zerfall des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform, da ohnehin die beobachteten Dampfdichten des Chloralhydrats, 2.76 bei höherer Temperatur (Dumas), sowie 2.81 bei 100° und 2.83 bei 78.5° (Alex. Naumann), einer vollständigen Zersetzung in C_2HCl_3O und H_2O entsprechen, welche 2.86 verlangt, während der unzersetzten Verbindung (C_2HCl_3O , H_2O) die doppelte Dichte 5.72 zukommen müsste. Auch überhebt die Tabelle der weiteren Erörterung einiger nahe liegender Folgerungen bezüglich des Verhaltens des Chloralhydrats beim Destilliren.

Nachdem die vorbeschriebenen Versuche nahezu abgeschlossen waren, sind complicirtere Destillationsverfahren veröffentlicht worden von Engel und Moitessier¹⁾ und von E. Wiedemann und R. Schulze²⁾. Erstere haben mit Chloroform gemischtes Chloralhydrat destillirt und aus der anfänglichen Trübung und nachherigen Scheidung des Destillats in zwei Schichten auf die Gegenwart von Wasser und hiernach auf die

¹⁾ Compt. rend. 1879, Bd. 88, 285.

²⁾ Ann. Phys. (2), 6, 293.

Destillationstemperaturen des Chloralhydrats und Zusammensetzung der Destillate und Destillationsrückstände.

Nummer der Versuchsreihe	Barometerstand mm	Aufsatzrohr mit Stand	Destillationsgeschwindigkeit in 1 Minute	abdestillirter Bruchtheil	Zwischen Temperaturen	angewandte Menge	Destillate			Destillationsrückstände			Rückständiger Bruchtheil	
							bei den Temperaturen	Chlor	Gehalt an überschüssigem Wasser	bei der Temperatur	Chlor	Gehalt an überschüssigem Wasser		
I	735.5	$\frac{2}{5}$ Kugeln, Napfchen	1.36 g	0.77	92.7—96°	168g	93° 95.8°	67.3°/o 62.6	37.6°/o —	— 3.0°/o	96°	58.3°/o	8.5°/o	0.33
II	738	desgl.	gering	fast $\frac{1}{2}$	93.7—94°	—	93.7—94°	67.6	41.4	—	94°	61.9	4.1	völlig $\frac{1}{2}$
III	739.5	ohne	—	—	93.5—97°	—	—	—	—	—	97°	59.4	8.0	—
IV	748.5	desgl.	1.96 g	0.63	94.5—96°	94	94.6° 95.5°	67.6 65.5	41.4 14.7	—	96°	60.9	5.6	0.37
V	750	2 Ka., eh.	3.18	0.87	94—96.6°	145	96.6°	60.0	—	7.0	96.6°	58.9	8.6	0.13
VI	740	desgl.	2.3	0.87	—96.5°	530	96.5°	59.0	—	8.5	96.5°	56.4	12.6	0.13
VII	737	desgl.	0.78 0.47 0.43	0.55 0.19 0.10	92.7—94.7° 94.7—95.9° 95.9—96.3°	150	92.7—96.5°	—	—	—	94.7° 95.9° 96.5°	59.9 56.0 53.7	7.2 13.2 16.8	0.45 0.26 0.17

Zersetzung des Chloralhydrats geschlossen. Letztere haben die Dämpfe von Chloralhydrat durch eine Asbestschicht diffundiren lassen und aus Bestimmungen des Kohlenstoffgehalts und Wasserstoffgehalts des Destillats in letzterem auf überschüssiges Wasser geschlossen, welches wegen seines geringeren Molekulargewichts 18 rascher durch den Asbestpfropf geht als das andere Zersetzungsprodukt Chloral von dem Molekulargewicht 147.5.

Sonach wäre eine in letzterer Zeit wieder einmal behauptete Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetz wiederum beseitigt, und zwar durch im Endergebniss übereinstimmende mehrseitige Untersuchungen nach verschiedenen Verfahrungsweisen.

Giessen, April 1879.

194. Julius Donath: Die specifische Wärme des Uranoxyd- oxyduls und das Atomgewicht des Urans.

[Mitgetheilt aus einer der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Feststellung der Atomgrösse des Urans dient bisher als einzige Grundlage die specifische Wärme einer Substanz, welche zur Zeit, als Regnault¹⁾ dieselbe in den Kreis seiner umfassenden Untersuchungen über specifische Wärme gezogen hatte, für metallisches Uran angesehen wurde. Péligot erkannte dieselbe jedoch 1841 als Oxydul, nachdem ihm die Darstellung des Metalls durch Erhitzen des Chlorurans mit Natrium und Chlorkalium gelungen war.

Unter der Annahme, dass Regnault Uranoxydul — sogenanntes schwarzes Uranoxyd — untersucht hatte²⁾, leitet Lothar Meyer³⁾ aus der specifischen Wärme desselben, welche Regnault zu 0.062 fand, für das Atomgewicht des Urans = 180 die Molekularwärme 25.3 ab, nahe übereinstimmend mit der von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 und Bi_2O_3 . Dieses hohe Atomgewicht würde auch, wie derselbe Autor hervorhebt, in Einklang stehen mit dem hohen specifischen Gewicht des Urans, welches Péligot, Menier zu 18.4, 18.33 gefunden haben.

Zur Prüfung dieses Atomgewichtes bestimmte ich nun mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters die specifische Wärme des Uranoxyduls, die, wie ich gleich hier erwähnen will, zu einem anderen

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII, Janv. 1839.

²⁾ Das in unseren chemischen Preisouranten als Uranium metallicum figurirende, dunkle Pulver ist, wie ich mich überzeugen konnte, ebenfalls nichts anderes als Uranoxydul.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. VII Suppl. 1870, 363.