

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die wechselseitige Verdrängung der Halogene und die sekundären Verbindungen die dabei betheilt sind von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1619). Der Verfasser bestätigt die Beobachtungen von Potilitzin (*diese Berichte* XIV, 2044; XV, 917), dass Chlor aus Chlormetallen durch Brom theilweise direkt verdrängt werden kann. Bei Chlorkalium ist nach Berthelot die Verdrängung fast unmerklich, wenn nicht grosser Ueberschuss von Brom vorhanden; bei Chlorbaryum und Chlorsilber findet derselbe bis nahe  $\frac{1}{4}$  des Chlors durch Brom ersetzt, wenn die Einwirkung bei dunkler Rothgluth vor sich geht. — Die Ersetzung des Chlors durch Brom wäre an sich ein endothermischer Versuch. Berthelot glaubt, dass die Bildungswärme des Chlorbroms, der Perbromüre  $\text{KBr}_3$ ,  $\text{BaBr}_6$ , und der Chlorbromüre  $\text{BaClBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{ClBr}$  herangezogen werden müsse, um die gesammte Wärmeentwicklung des Vorganges positiv zu machen.

Horstmann.

Sur les déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1672). Hr. Berthelot benutzt die von ihm gemessene Bildungswärme einiger Merkurisalze, um zu zeigen, dass die gegenseitige Verdrängung der Säuren dieser Salze sich besser vorhersehen lässt nach der Grösse der Wärmeentwicklung als nach den früher von Berthelot aufgestellten Grundsätzen. Er fand die Bildungswärme äquivalenter Mengen der betreffenden Salze aus der Säure und Quecksilberoxyd:

	gelöst	fest
Acetat . . .	3.0 Cal.	4.6 Cal.
Oxalat . . .	— »	7.1 »
Chlorid . . .	10.2 »	11.7 »
Cyanid . . .	15.5 »	17.0 »

Danach wird Wärme entwickelt, wenn das Oxalat durch Chlorwasserstoff zersetzt wird oder wenn Oxalsäure das Acetat zersetzt oder endlich wenn die Cyanwasserstoffsäure eine der drei anderen Säuren

verdrängt. Diese Reaktionen sind daher nach Berthelot allein möglich, die umgekehrten Vorgänge nicht, da sie Wärmebindung erfordern würden. Nach Berthelot's Grundsätzen müssten aber durch die Oxalsäure die drei anderen Säuren verdrängt werden können, weil deren Salze löslich sind, während das Oxalat unlöslich ist und ferner müssten sich zwei der Säuren, die lösliche Salze bilden, in das Quecksilberoxyd theilen. Die Beobachtung ergibt nun, dass in der That nur diejenigen Vorgänge stattfinden, welche Wärme entwickeln. Die Oxalsäure fällt das Merkurioxalat aus der Lösung des Acetates, während das Oxalat durch Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff aufgelöst wird. Dabei wird stets ziemlich genau diejenige Wärmemenge entwickelt, welche nach obigen Zahlen einer vollständigen Umsetzung entspricht. Dasselbe gilt für den Fall, dass man die Lösung des Acetates mit Chlorwasserstoff, oder die Lösung des Chlorides mit Cyanwasserstoff in äquivalenten Mengen versetzt. Die löslichen Salze werden auch im Sinne der positiven Wärmeentwicklung zersetzt. Die umgekehrte Zersetzung, oder eine Theilung der Säuren in die Base, ist durch die volumetrischen Versuche nicht erkennbar. — Die entsprechenden Resultate ergaben sich auch als Berthelot die Kaliumsalze statt der freien Säuren mit den Merkurisalzen in Wechselwirkung brachte.

Horstmann.

**Einwirkung der Wärme auf Quecksilberchlorid unter niedrigem Druck** von Th. Carnelley (*Chem. soc.* 1882, I, 317 bis 323). Nachdem die Mittheilungen des Verfassers hinsichtlich des heissen Eises (*diese Berichte* XIV, 354a) bereits durch L. Mayer, Boutlerow und Wüllner auf Fehler in der Temperaturbeobachtung zurückgeführt waren, weist Hr. Carnelley selbst nach, dass bei dem Versuch mit Quecksilberchlorid ein ähnlicher Fehler stattgefunden hat. Auch in diesem Falle zeigt des Quecksilberthermometer nicht die Temperatur des verdampfenden Quecksilberchloridklumpens, sondern eine höhere an. Im Calorimeter wird dagegen die Temperatur des Quecksilberchlorids meist niedriger, oder höchstens so hoch wie dessen normaler Schmelzpunkt gefunden. Bei dieser Gelegenheit wurde beobachtet, dass Terpentinöl ungeeignet ist, als calorimetrische Flüssigkeit zu dienen, da es die specifische Wärme zu hoch finden lässt. In Folge davon hat Regnault die specifische Wärme des Quecksilberchlorids zu hoch (0.06889) angegeben, während die von Kopp im Steinkohlenbenzin und die von Carnelley im Petroleum erhaltenen Zahlen (0.064 und 0.06404) miteinander übereinstimmen. Auch die von Regnault ermittelte specifische Wärme des Zinkchlorids (0.14597) ist aus demselben Grunde höher, als ihr wahrer Werth (0.14301).

Mylius.

**Ueber die Verzögerung chemischer Wirkung** von John J. Hood (*Philos. Mag.* 13, 419—423). Der Verfasser hatte in früheren Arbeiten (*J. B.* 1873, 16) den Verlauf der Oxydation des schwefel-

sauren Eisenoxydul durch chlorsaures Kali in Bezug auf die Abhängigkeit von dem Verhältnisse der in Lösung befindlichen Mengen chemisch activer Substanzen untersucht und eine Gleichung dafür aufgestellt. Dieselbe hatte zur Voraussetzung, dass die Reaktionsprodukte auf den Verlauf keinen Einfluss üben. Diese Annahme ist durch spätere Beobachtung als unrichtig erkannt worden und Verfasser hat deshalb die Verzögerungen bestimmt, welche die Reaktion durch verschiedene Mengen verschiedener Salze ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $KAl(SO_4)_2$ ,  $(NH_4)Al(SO_4)_2$ ;  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ) erfährt. Die Versuche haben ergeben, dass die Verzögerung in der Oxydation des Ferrosulfates durch Kaliumchlorat bei Gegenwart von Schwefelsäure proportional dem Gewichte des beigemischten inactiven Salzes ist, und dass Salze gleicher oder ähnlicher chemischer Zusammensetzung in gleichen Gewichten gleiche verzögernde Wirkung üben. Letzteres gilt wenigstens von den drei Alkalisulfaten, sowie für die beiden Alaune, nicht so sehr für Magnesium- und Zinksulfat. Die Thatsache, dass gleiche Mengen der Alkalisulfate und der Alaune gleiche Wirkungen äussern, deutet darauf hin, dass die von einem einzelnen Moleküle verursachte verzögernde Wirkung proportional dem Gewichte desselben sei. Schertel.

**Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern** von M. Schalfew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 241). Da das Quecksilber bei ein und derselben verhältnissmässig niedrigen Temperatur sowohl mit dem Sauerstoff eine Verbindung bilden, als auch aus letzterer wieder ausgeschieden werden kann, wobei keine merklichen Wärmetönungen vor sich gehen, so glaubt Verfasser annehmen zu können, dass in dem Quecksilberoxyd das specifische Volumen des Quecksilbers dasselbe geblieben sei, wie dasjenige des freien Quecksilbers. Aus den auf Grund dieser Annahme zu erhaltenden Daten können dann die specifischen Volumina aller übrigen Elemente abgeleitet werden. Das specifische Volumen des Sauerstoffs ergibt sich, wenn man vom specifischen Volumen des Quecksilberoxyds (19), dasjenige des Quecksilbers (15) abzieht. Dasselbe ist also = 4, und die Volumformel des Oxyds wird =  $Hg_{15}O_4$  sein. Weiter folgt, dass das specifische Gewicht des Sauerstoffs im Oxyde =  $\frac{16}{4} = 4$  ist, und dass der Quotient aus dem specifischen Gewichte durch das Produkt aus dem Atomgewichte mit dem Gewichte des Wasserstoffs:  $\frac{4000.0}{0.089578 \cdot 16} = 2790$  oder fast 2800 die stattgefundene Verdichtung angeben wird. Wenn das specifische Volumen des Sauerstoffs in allen Oxyden unverändert bleibt, so muss das specifische Volumen des Wasserstoffs im Wasser = 7 sein, da 18 (specifisches Volumen des Wassers bei 4°) — 4 = 14 =  $H_2$  ist. Das specifische Gewicht des Wasserstoffs wird = 0.1428 und die Verdichtung = 1594 oder 1600

sein. Dieselben Grössen für das spezifische Volumen und die Verdichtung des Wasserstoffs lassen sich auch aus den von Békétow (*diese Berichte* XII, 686) über die Wärmecapazität des Wasserstoffs im metallischen Zustande ausgeführten Versuchen herleiten. Einer ausführlichen Besprechung unterwirft Verfasser die spezifischen Volumina des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs in den gesättigten, einwerthigen Verbindungen der Fettreihe. Zuerst kommen die Fettsäuren. Aus der Zusammenstellung der Volumina aller Säuren dieser Reihe und einiger Salze folgt, dass das Volumen des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs doppelt so gross ist, als das des Wasserstoffs im Wasser, nämlich = 14. Dem Kohlenstoff entsprechen drei Grössen: 1. In der mit  $\text{CH}_2$  oder  $\text{COHO}$  verbundenen Gruppe  $\text{CH}_3$  ist das Volumen des Kohlenstoffs = 9. 2. In  $\text{CH}_3$  der Gruppe  $\text{CH}:(\text{CH}_3)_2$  = 6 und 3. In  $\text{CH}_2$  und  $\text{COHO}$  = 3. Das Volumen von  $\text{CH}_2$ , der Differenz der Homologen, ist = 17; das der Gruppe  $\text{CH}_3$  =  $9 + 21 = 30$  oder, wenn letztere sich in  $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$  befindet =  $6 + 21 = 27$ . Das Volumen von  $\text{COHO}$  ist =  $3 + 4 + 14 + 4 = 25$ . Folgende Tabelle zeigt die aus diesen Daten berechneten theoretischen spezifischen Volumina der einbasischen Fettsäuren, neben denen, die aus direkten Versuchsdaten berechnet sind:

	Specifiche Volumina aus:	
	Versuchsdaten	theoretischen Daten
$\text{CH}_2 \text{O}_2$ . . . . .	37.6 bei $0^\circ$	38
$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$ . . . . .	55.5 » —	55
$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$ . . . . .	72.8 » —	72
$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$ . . . . .	89.0 » —	89
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH COHO}$ . . . . .	90.7 » —	
$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$ . . . . .	106.5 « —	106
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH CH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$ . . . . .	107.6 » —	
$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$ . . . . .	122.9 » —	123
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} (\text{CH}_2)_2 \text{CO}_2 \text{H}$ . . . . .	123.0 » — $2^\circ$	
$(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{CH CO}_2 \text{H}$ . . . . .	123.9 » $0^\circ$	
$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$ . . . . .	140.0 » $12^\circ$	140
$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$ . . . . .	157.0 » $15.7^\circ$	157
Isoctylsäure . . . . .	157.0 » $12.4^\circ$	
$\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}_2$ . . . . .	174.1 » $17.5^\circ$	174
Isononylsäure . . . . .	174.9 » $18^\circ$	
$\text{C}_{12} \text{H}_{24} \text{O}_2$ . . . . .	226.5 » $20^\circ$	225

Aus der nahen Uebereinstimmung aller Zahlen beider Kolonnen lässt sich der folgende allgemeine Schluss, der auch für alle übrigen Verbindungen anwendbar bleibt, ziehen: »Die Temperatur der einfachen Kommensurabilität der Elemente steigt zugleich mit dem Anwachsen des Molekulargewichts«. Das Moment der einfachen Kommensurabilität für das Wasser ist =  $4^0$ , da bei dieser Temperatur das spezifische Volumen = 18 ist und das Verhältniss der es zusammensetzenden Elemente durch die einfachen Zahlen  $7.2 + 4$  ausgedrückt wird. Mit der Veränderung der Temperatur und folglich auch des Volumens können diese Verhältnisse sehr verwickelt werden. Das Aufsuchen einer solchen Temperatur für alle anderen Verbindungen ist für die Erforschung der spezifischen Volumina von höchster Wichtigkeit. Ebenso wie die Säuren, nimmt Verfasser weiterhin auch die anderen Verbindungen durch, für die er ganz analoge Tabellen bringt, wobei er zum Schlusse kommt, dass diese Verbindungen der Grösse ihrer spezifischen Volumina nach in 5 Gruppen getheilt werden können. Zuerst kommen mit dem geringsten Volumen 1), die Aldehyde und Ketone, dann folgen 2), Säuren 3), Alkohole 4), Kohlenwasserstoffe, Ester und Säureanhydride und 5) einfache Aether. Wenn man die Volumina der Verbindungen der 1. Gruppe mit der Grösse A bezeichnet, so werden die Volumina der 2.  $A + 1$ , der 3.  $A + 4$ , der 4.  $A + 6$  und der 5.  $A + 10$  sein. Das Volumen einer jeden Verbindung der angeführten Typen kann nach folgenden Formeln berechnet werden:

#### I. Einfache Verbindungsformen.

Säuren  $C_n H_{2n} O_2 : (C_n)9 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n-1) + 14 + (O_2)4.2.$

Alkohole  $C_n H_{2n+2} O : (C_n)9 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2) + (O)4.$

Aldehyde u. Ketone  $C_2 H_{2n} O : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n) + (O)8.$

Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n+2} : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2).$

#### II. Zusammengesetzte Verbindungsformen.

Aether  $C_n H_{2n+2} O : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2) + (O)4.$

Ester  $C_n H_{2n} O_2 : (C_n)21 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n) \cdot (O_2)4.2.$

Säureanhydride  $C_n H_{2n-2} O_3 : (C_n)27 + 3(n-1) + (H_{2n-2})7(2n-2) + (O_3)4.2 + 8.$

Das allgemeine Resultat der Erforschung der spezifischen Volumina der einwerthigen gesättigten Verbindungen besteht in folgendem: »Die spezifischen Volumina des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind von der Molekulargrösse der Verbindungen ganz unabhängig; ersterem entspricht beständig die Zahl 7 oder 14, letzterem 4 oder 8; Die spezifischen Volumina des Kohlenstoffs sind alle Multipla von 3. Mit dem Anwachsen der Anzahl der Kohlenstoffatome nähert sich die mittlere Grösse seines spezifischen Volumens immer mehr und mehr der Zahl 3«. Jawein.

**Ueber die elektromotorische Kraft eines Zink-Kohle-Elementes** von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 11). Durch die Polarisation vermindert sich die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente und damit proportional die Energiemenge, welche ein Element an die Vorgänge in dem Stromkreis abzugeben vermag. Hr. Berthelot hat nun für ein Element aus Zuckerkohle in verdünnter Schwefelsäure constatirt, dass in der That die chemische Wirkungsfähigkeit mit zunehmender Polarisation entsprechend abnimmt. Zwei jener Elemente zersetzen z. B. gleich nach dem Schliessen sowohl angesäuertes Wasser als auch Kaliumsulfat. Nach einiger Zeit jedoch vermögen dieselben nur noch die Zersetzung des Wassers zu bewirken, welche 69 Cal. erfordert, aber nicht mehr die des Kaliumsulfates, welche 103 Cal. verlangt.

Horstmann.

**Ueber die Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes** von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 8). Das Wasserstoffsuperoxyd (in sehr verdünnter angesäuert Lösung) wird nach dem Verfasser durch den elektrischen Strom zersetzt, aber die Zersetzung erscheint bei kleiner elektromotorischer Kraft nur als eine Beschleunigung der langsamen, freiwilligen Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Wasserstoff am negativen Pol tritt erst auf wenn ein Daniell'sches Element angewendet wird. Dieses Element vermag 24.5 Cal. an die Vorgänge im Stromkreis abzugeben (vgl. *diese Berichte* XV, 72). Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Sauerstoff und Wasserstoff erfordert aber 23.7 Cal. Die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff geht unter Wärmeentwicklung vor sich; sie erfordert keine Zufuhr von Energie und kann daher durch die schwächsten elektromotorischen Kräfte bewirkt werden.

Horstmann.

**Ueber die Molekularrefraktion flüssiger, organischer Verbindungen** von H. Landolt (*Ann.* 203, 75—112) ist im Wesentlichen bereits vom Verfasser in den *Berichten* XV, 1031 mitgetheilt. Pinner.

**Einfluss der Zusammendrückbarkeit der Elemente auf die Zusammendrückbarkeit der Verbindungen, welche dieselben bilden** von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 135). Da das Jod in hohen Temperaturen nicht mehr regelmässig sich ausdehnt, hat Verfasser versucht, ob diese Unregelmässigkeit auch bei den Jodverbindungen statthat. Da jedoch sehr hohe Temperaturen wegen der Zersetzlichkeit der Jodverbindungen nicht angewendet werden konnten, so hat Verfasser den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilberjodids bei 440° und bei starker Verminderung des Drucks studirt. Sowohl das Quecksilber wie das Quecksilberchlorid zeigten bei dieser Temperatur unter jedem Druck normale Gasdichte (Hg gefunden bei 757 mm = 6.95, bei 77 mm = 6.91, bei 71 mm = 6.94, berechnet 6.93, HgCl<sub>2</sub> gefunden bei 757 mm = 9.51, bei 74 mm = 9.38, berechnet 9.39), dagegen

zeigte sich  $d$  für  $\text{HgJ}_2$  bei 753 mm = 15.89, bei 84 mm = 14.90, bei 46 mm = 14.82, während die Theorie 15.712 verlangt. Also ist auch beim Quecksilberjodid der Ausdehnungscoefficient grösser als bei der Luft.

Pinner.

**Dampfdichtebestimmungen in Glasballons bei der Kochtemperatur des Selens** von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 30). Verfasser hat jetzt in eigens dazu verfertigten Glasballons von sehr schwer schmelzbarem Glase und einem Rauminhalt von ca. 300 ccm die Dampfdichte verschiedener Körper im Dampf von Selen ( $665^\circ$ ) bestimmt. Quecksilberchlorid ergab eine Dampfdichte = 9.37 (berechnet 9.38). Jod beginnt bei dieser Temperatur noch nicht, sich zu dissociiren, seine Dichte wurde = 8.57 und 8.53 gefunden, berechnet 8.7. Dagegen nähert sich die Dichte des Schwefels, welche bei  $440^\circ$  = 6.6 ( $\text{S}_6$ ) ist, bei dem Kochpunkt des Selens schon der bei hohen Temperaturen beobachteten Dichte ( $\text{S}_2$  = 2.2), da dieselbe = 2.94 und 2.92 gefunden wurde.

Pinner.

## Anorganische Chemie.

**Untersuchungen über die Ueberchlorsäure** von Berthelot (*Soc. chim.* 1882, 38, 1—5).

**Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général** von Berthelot (*Soc. chim.* 38, 5).

**Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Aluminiums** von J. W. Mallet (*Chem. News* 45, 255, 268; 281, 46, 15). Siehe diese *Berichte* XIV, 1706.

**Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die wolframsauren Natriumsalze und eine neue Methode der Analyse der Wolframate** von J. Lefort (*Ann. Chem. Phys.* XXV, 200 bis 211; vergl. diese *Berichte* XIV, 2059).

**Ueber die Verbrennung der Cap-Diamanten** von H. E. Roscoe (*Ann. chim. Phys.* (5) 26, 136—141; vergl. diese *Berichte* XV, 1435).

**Beobachtungen über Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 537; vergl. diese *Berichte* XV, 349).

**Ueber die durch Stickstoffoxyd bewirkten Verbrennungen** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 513—517; s. diese *Berichte* XV, 75).

**Ueber Oxylyfluoride des Molybdäns** von F. Mauro und R. Panebianca (*Gazz. chim.* 1882, 183).