

# Referate.

---

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Natriumfluorid von Guntz (*Compt. rend.* 97, 1558).  
Verfasser hat die Lösungswärme des neutralen und des sauren Natriumfluorides gemessen:



Diese Zahlen, mit andern bekannten Daten zusammengenommen, werden zu vergleichenden Betrachtungen benutzt. Horstmann.

**Studien zur chemischen Dynamik; II. Abhandlung: Ueber die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat** von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 28, 449). Methylacetat erfährt in wässriger Lösung eine langsame Zersetzung in Säure und Alkohol, die durch Gegenwart verschiedener Säuren mehr oder weniger beschleunigt wird. Verfasser nimmt an, dass diese »katalytische« Wirkung der Säuren von dem Guldberg-Waage'schen Gesetze beherrscht werde, in der Art, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung der relativen Menge des Aethers und der Säure, und ausserdem einer Constanten, die von der Natur der Säure abhängt, proportional sei. Diese Hypothese wird durch Präliminarversuche geprüft und im Wesentlichen bestätigt. Alsdann wird die Constante für eine grosse Anzahl verschiedener Säuren bestimmt. Diese Constante soll nach der Theorie (vergl. *diese Berichte* XVI, 377) gleich sein dem Quadrate der »Affinitätsgrössen«, welche nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze auch das chemische Gleichgewicht bestimmen, wo die betreffenden Säuren betheiligt sind. Die erhaltenen Zahlen genügen in der That dieser Forderung mit bemerkenswerther Annäherung. Der Verfasser sieht dadurch seine Ansicht bestätigt, dass jene »Affinitätsgrössen« Naturconstanten seien, welche alle Affinitätswirkungen im weitesten Umfange bedingen. — Von speciellen Resultaten sei hervorgehoben, dass die

Steigerung der Affinität der Essigsäure durch Eintritt von 3 Chlor in der Chloressigsäure in gleichem Maasse bei den jetzigen Versuchen sich bemerklich macht, wie bei Gleichgewichtsversuchen. Die Zunahme der Affinität ist jedoch bei weitem nicht so gross, wenn in der Milchsäure drei Wasserstoffe durch Chlor ersetzt werden. Verfasser glaubt diese Erscheinung durch die Constitution der beiden Säuren erklären zu können. In der Essigsäure tritt das Chlor an ein Kohlenstoffatom, welches mit dem Carboxyl direkt verbunden ist; in der Milchsäure ist die Verbindung nur indirekt.

Horstmann.

**Ueber die Bildungs-Geschwindigkeit des Maleinsäureanhydrids** von L. Th. Reicher (*Rec. trav. chim.* 2, 308—316). Schwab (*Rec. trav. chim.* 2, 64) beobachtete, dass von der Fumarsäure nur 3 pCt., von der Maleinsäure dagegen 44.9 pCt. in 8 Stunden ätherificirt werden und schrieb die abnorme Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung der letzteren Säure der Bildung von Anhydrid zu, während Menschutkin (*ibid.* 117) den Unterschied des Verhaltens der verschiedenen Constitution beider Säuren zuschreibt. Verfasser bestätigt Schwab's Ansicht, indem er zeigt, dass Maleinsäure im Vacuum auf 100° erhitzt, Maleinsäureanhydrid liefert; der entwickelte Dampf besteht lediglich aus Anhydrid und Wasser; im Hofmann'schen Dampflichtapparat wurde nämlich beobachtet  $D = 28.4$ ; berechnet 29, und zwar vergasten sich unter den gegebenen Bedingungen 55 pCt. in 2 Stunden; bei einem zweiten Versuch waren nach 1 Stunde 11.6, nach 11 $\frac{1}{2}$  Stunden 91.3 pCt. Anhydrid gebildet.

Gabriel.

**Ein Versuch zur Theorie der Lösungen** von W. Alexejew (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 526). Verfasser nimmt an, dass in Lösungen nur eine physikalische Wechselwirkung zwischen den dieselben bildenden Bestandtheilen möglich ist. Solche Lösungen bildet z. B. Wasser mit Anilin und mit Phenol. Ein Hydrat des Anilins ist nicht bekannt; das von Calvert entdeckte Phenolhydrat erwies sich nach den Versuchen von Alexejew als ein Gemisch von Phenol mit Wasser. Dass keine Affinität weder zwischen Wasser und Phenol, noch zwischen Wasser und Anilin vorhanden ist, lässt sich aus dem Verhalten des Anilinphenolats zu Wasser ersehen. Diese sich scharf von einem gewöhnlichen Gemenge unterscheidende Verbindung entsteht in der That ohne jegliche Wärmetönung; der Schmelzpunkt derselben ist 29°, also höher als das Mittel aus dem Schmelzpunkte des Anilins und Phenols; der Siedepunkt beträgt 182.5°, d. h. um 2.25° mehr als der des Phenols. Bei der Bildung der wenig beständigen Phenolate des Ammoniums und Natriums findet eine ziemlich bedeutende Wärmeentwicklung statt. Das Anilinphenolat zeichnet sich durch seine Beständigkeit in wässriger Lösung aus: man kann dasselbe längere Zeit hindurch unter fortwährendem Erneuern des

Wassers kochen, ohne dass eine Zersetzung zu bemerken wäre, die selbst bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  nicht eintritt. Dieses Verhalten lässt sich nur dadurch erklären, dass weder das Phenol noch das Anilin Affinität zu Wasser besitzen. Die Zersetzung salzartiger Verbindungen durch Wasser wird aber durch die Affinität des Wassers zu den Bestandtheilen derselben erklärt (Berthelot, *Essai de méch. chim.* II, 285). Die Lösungen von Anilin und Phenol in Wasser können also als Typen echter Lösungen betrachtet werden, die durch keine Hydratbildung, wie etwa eine Lösung von Isobutylalkohol und Wasser, complicirt sind. Zieht man nun noch in Betracht, wie es aus den Untersuchungen über die Salicylsäurelösungen hervorgeht (*diese Berichte* XVI, 2273), dass auf die Löslichkeit eines Körpers dessen Aggregatzustand von Einfluss ist (also entgegengesetzt der von Gay-Lussac aufgestellten Ansicht), so muss man zu dem Schlusse kommen, dass Lösungen sich qualitativ von chemischen Verbindungen unterscheiden und nur unter dem Einfluss der Adhäsionskraft gebildet werden. Von dieser Voraussetzung ausgehend, erklärt Verfasser weiterhin die Löslichkeitserscheinungen der Gase, Flüssigkeiten und festen Körper. 1. In den Lösungen von Gasen sieht derselbe eine vollkommene Analogie mit der Adhäsion von Gasen an feste Körper; ein Unterschied ist nur durch die grössere Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle bedingt. Die Menge des sich lösenden Gases hängt von der Wirkungssphäre der flüssigen Moleküle ab. Wird die Anzahl der sich in der Wirkungssphäre befindlichen Gasmoleküle grösser (z. B. bei der Zunahme des Druckes), so nimmt auch die in der Lösung befindliche Gasmenge um eine entsprechende Grösse zu. Aus der von Alexejew aufgestellten Voraussetzung lässt sich das Gesetz von Dalton leicht ableiten. 2. Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten werden dieser Ansicht nach vollkommene Emulsionen sein. Da nun in solchen Fällen die Löslichkeit hauptsächlich von der Geschwindigkeit der Molekularbewegung abhängt, so wird für die sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten am charakteristischsten die Fähigkeit sein, sich bei einer bestimmten Temperatur in jedem Mengenverhältniss zu mischen. Flüssigkeiten von sehr verschiedenem Cohäsionsvermögen können sich gegenseitig gar nicht lösen und adhären auch nicht aneinander. 3. Da die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle eines festen Körpers unvergleichlich schneller ist als die der Moleküle einer Flüssigkeit, so ist auch verständlich, dass feste Körper eine geringere Löslichkeit besitzen und sich niemals mit Wasser in jedem Verhältnisse vermischen können. Auch die Entstehung übersättigter Lösungen lässt sich nach dieser Theorie leicht erklären. Möglich sind dieselben nur für leicht schmelzbare Körper. Unter Wasser schmelzen solche Körper immer niedriger als in reinem Zustande, und sind sie erst geschmolzen, so blei-

ben sie auch bei einer selbst bedeutenden Abkühlung noch flüssig. Es ist also begreiflich, dass man durch weiteres Erwärmen einer bei bestimmter Temperatur gesättigten Lösung den darin gelösten Körper schmelzen kann, worauf dann die erhaltene Lösung des flüssigen Körpers sich beim Abkühlen nicht mehr zersetzen wird, da sie ja dann im Verhältniss zum flüssigen Körper schon ungesättigt sein wird.

Eine ausgezeichnete Erklärung lässt die dargelegte Theorie über das Verhalten der Halogene zu Wasser zu. Wird Chlor in Wasser geleitet, so entsteht eine übersättigte Lösung des flüssigen Hydrats, aus welcher die Ausscheidung der Hydratkrystalle bekanntlich zuweilen nur schwer gelingt. Steigt nun die Temperatur der Lösung, so zersetzt sich das Hydrat und man hat dann nur gasförmiges Chlor in Lösung, in Folge dessen eine Verminderung der Löslichkeit bei einer Temperatursteigerung zu bemerken ist. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass trotz der Affinität der Halogene zu Wasser dieselben sich nicht so wie Flüssigkeiten lösen. Brom löst kein Wasser, ebenso verhält sich auch geschmolzenes Jod, dessen Schmelzpunkt unter Wasser sich nicht verändert. In Wasser löst sich Brom wie ein Gas, d. h. es verhält sich zu Wasser ebenso wie Chlor. Jod dagegen verhält sich anfangs wie ein fester Körper, doch später geht es in Folge seiner Flüchtigkeit plötzlich in den gasförmigen Zustand über. Man wird also beim Erwärmen eines Gemisches von Wasser und Brom oder Wasser und Jod niemals ein vollkommenes Vermischen erreichen, so lange bis beide Körper nicht den Dampfzustand angenommen haben (bei ihren kritischen Temperaturen).

Jawein.

**Ueber die Temperatur, welche man mit Hülfe des kochenden Sauerstoffs erhält und über die Erstarrung des Stickstoffs** von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 97, 1553). Bei  $-136^{\circ}$ , der niedrigsten mittelst Aethylen zu erhaltenden Temperatur, zeigt Wasserstoff selbst bei dem Druck von 150 Atmosphären und bei plötzlicher Ausdehnung nicht die geringsten Anzeichen von Verflüssigung. Verfasser hat daher versucht, die Temperatur des siedenden Sauerstoffs zur Verdichtung des Wasserstoffs zu verwenden. In grosser Menge verflüssigt und plötzlich vom Druck befreit, erstarrt der Sauerstoff nicht, wie z. B. die Kohlensäure, aber er hinterlässt auf dem Boden der Apparate, in denen er sich in flüssigem Zustande befunden hat, einen Krystallrückstand, wahrscheinlich von Verunreinigungen herrührend, welcher die Beobachtungen erschwert. Dazu kommt, dass die niedere Temperatur, welche durch das Aufkochen des verflüssigten Sauerstoffs entsteht, wenn derselbe von dem auf ihm lastenden Druck befreit wird, so sehr kurze Zeit nur dauert. Verfasser hat diese Temperatur mit Hülfe eines Wasserstoffthermometers gemessen und gleich  $-185^{\circ}$  gefunden.

Wird Stickstoff durch siedenden Sauerstoff abgekühlt und etwas von seinem Druck befreit, so erstarrt er und fällt wie Schnee in beträchtlichen Krystallflocken nieder.

Pinner.

**Untersuchungen über die Erstarrungsdauer des überschmolzenen Schwefels** von D. Gernez (*Compt. rend.* 97, 1477). Bei seinen Untersuchungen über die Erstarrung des Schwefels in oktaëdrischer oder prismatischer Form unter den verschiedenartigsten Bedingungen hat Verfasser die Beobachtung gemacht, dass zuweilen der Schwefel zu sehr langen, gestreiften Stäbchen erstarrt, deren Erstarrungsdauer zwischen der der prismatischen und der der oktaëdrischen Form nahezu in der Mitte liegt. Verfasser hält diese Stäbchen für eine dritte Krystallform des Schwefels, die man beliebig durch ganz gelindes Reiben des geschmolzenen und in einem auf etwa 100<sup>0</sup> u. s. w. erwärmten Bade befindlichen Schwefels mit einem Platindraht entstehen lassen kann.

Pinner.

**Elektrochemische Versuche am Stickstoff** von George Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 48, 253). Unter dem Einflusse der geräuschlosen Entladung vermag sich nach dem Verfasser in einem Gemische von Wasserstoff und Stickstoff Ammoniak zu bilden, wenn das Gasgemenge trocken ist — wenn z. B. Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit verwendet wurde — und die Elektrizität hohe Spannung besitzt. Verfasser untersuchte das Verhalten der beiden Gase in Groves Gasbatterie und constatirte, dass ein Strom vom Wasserstoff zum Stickstoff gehe. Wurde Salzsäure (spec. Gew. 1.100 g) als Sperrflüssigkeit verwendet, so wurde in einem Falle aus derselben eine geringe Menge Platinsalmiak gewonnen. Die bei diesem Versuche in Verbindung übergetretene Wasserstoffmenge betrug aber im Maximum nur 20 ccm. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen auf die Existenz eines aktiven Stickstoffs.

Schertel.

**Reduktion von Metalllösungen durch Gase** von G. Gore (*Chem. News* 48, 295). Verfasser hat durch die Lösungen verschie- dener Metalle ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, Wasserstoff, Leuchtgas geleitet oder diese Lösungen mit flüssigen Kohlenwasserstoffen u. dergl. in Berührung gebracht und die auftretenden Erscheinungen notirt.

Schertel.

**Eigenthümliche Absorption von Jod durch Aluminium** von G. Gore (*Chem. News* 49, 1). Wird Aluminiumblech für sich oder mit Platinblech zu einem Element verbunden, in eine wässerige Lösung reiner Jodsäure getaucht, so wird Jod frei, und das Aluminium, obwohl stark angegriffen und von metallischem Ansehen, zeigt eine Zunahme des Gewichtes — in einem Falle etwa 15.9 pCt. —. Wird

das Aluminium mit Wasser gewaschen, so giebt es freies Jod aus. Bei der Elektrolyse von Jodlösungen in Säuren, von Kaliumjodid und Kaliumjodat konnte die gleiche Erscheinung nicht oder nur in schwachem Maasse beobachtet werden. — Verfasser erwähnt in seiner Publikation weder eine Analyse noch irgend einen weiteren Versuch über das Verhalten der neuen Substanz.

Schertel.

**Ueber die Darstellung von Hydroxylamin aus Salpetersäure** von Edward Divers (*Chem. Soc.* 1883, 443—446). Die Reduktion der Salpetersäure zu Hydroxylamin wird durch die Gegenwart von Schwefelsäure, mehr noch von Salzsäure begünstigt; auch Zink erzeugt unter diesen Umständen Hydroxylamin, und um so mehr, je grösser der Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure ist. Der Fortschritt der Reduktion der Salpetersäure zu Hydroxylamin und der Zerstörung derselben unter dem Einflusse wachsender Mengen Salzsäure und Schwefelsäure wird in Tabellen dargestellt. Besteht zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure das Verhältniss wie 5,44 : 1 und ist die Concentration derart, dass 1 g Schwefelsäure in etwa 2,6 ccm Flüssigkeit vorhanden ist, so wird bei sorgfältiger Abkühlung das Zink ohne Gasentbindung gelöst und reichlich Hydroxylamin gebildet. Cadmium, Magnesium und Aluminium bilden ebenfalls aus Salpetersäure bei Gegenwart einer anderen Säure Hydroxylamin. — Verfasser bespricht ausführlich die Reaction zwischen Salpetersäure und dem Silber und den ihm nahestehenden Metallen einerseits und dem Zink und ähnlichen andererseits. Er sucht darzulegen, dass der Angriff des Silbers auf Salpetersäure in folgender Weise erfolge:  $\text{Ag}_2 + \text{HONO}_2 = \text{HO Ag} + \text{AgNO}_2$ ; es trete hierbei das Silber direkt an den fünfwerthigen Stickstoff. Da andere Nitrite durch Doppelzersetzung das Silbersalz liefern, so scheinen sie ebenfalls die Constitution der Silberverbindung zu besitzen. Aus dieser Constitution erklärt der Verfasser auch die Zersetzung des Salpeters durch Hitze:  $2 \text{KONO}_2 = 2 \text{KNO}_2 + \text{O}_2$ , als einen Uebertritt des Kaliums an den fünfwerthigen Stickstoff. — Für diese und die weiteren Betrachtungen, welche der Verfasser über die Vorgänge bei der Bildung des Hydroxylamins u. s. w. anstellt, wird er bemüht sein, die thatsächlichen Grundlagen aufzusuchen.

Schertel.

**Ueber die Zersetzung, welche die sauren Phosphate der alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser erleiden** von A. Joly (*Compt. rend.* 97, 1480). Verfasser hat die bekannte theilweise Zersetzung des primären Calciumphosphats in secundäres Salz und freie Säure durch Wasser quantitativ verfolgt und gefunden, dass dieselbe vor Allem von der Concentration der Lösung des sauren Salzes abhängt. Das Verhältniss der entstehenden freien Säure zur Gesamtmenge der in Lösung befindlichen Säure nimmt zu von 1 : 1 bis 1 : 1,5.

Pinner.

**Löslichkeit des Calciumoxyds in Wasser bei verschiedenen Temperaturen** von Thomas Maben (*The Pharmac. Journ.* 1883, 506). Nach dem Verfasser löst sich 1 Theil CaO in 759 Theilen Wasser von 0°, in 770 von 10°, in 791 von 20°, in 862 von 30°, in 1019 von 50° und in 1650 von 99°.

Schertel.

**Ueber die Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyduls durch Hitze im Stickstoff und im Wasserstoff** von S. Birnie (*Rec. trav. chim.* 2, 273—295). Verfasser giebt nach Anführung der einschlägigen Literatur eine eingehende Beschreibung seiner eigenen Versuche, deren Resultate im Wesentlichen folgende sind. Im Stickstoffstrom verliert krystallisirtes Eisenoxalat schon etwas über 100° einen Theil seines Krystallwassers und erleidet geringe Zersetzung, unter 200° wird es völlig wasserfrei und unter 340° völlig zersetzt; die gasförmigen Zersetzungsprodukte bestehen aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, und zwar von ersterem 5 pCt. (auf angewandtes Eisenoxalat berechnet) weniger, von letzterem 5 pCt. mehr, als einem Zerfall der Oxalsäure in gleiche Volume beider Gase entspricht. Der feste, schön schwarze Rückstand besteht wesentlich aus Eisenoxydul; daneben ist Kohle (1—1.5 pCt. des Oxalats) und metallisches Eisen (0.3—2 pCt. des Oxalats) vorhanden, deren Mengen von der Art der Erhitzung abhängen; letzteres entsteht durch Reduktion des Eisenoxyduls durch die Kohle. Das Eisenoxydul verliert bei 390—400° die Fähigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Feuer zu fangen.

Im Wasserstoffstrom zeigt das Eisensalz beim Beginn der Erhitzung fast die nämliche Veränderung wie im Stickstoff; bei 340° zerfällt es völlig, hauptsächlich in Kohlensäure und -oxyd, sowie Eisenoxydul; bei 370° wird letzteres reducirt; es enthält meist 1—2 pCt. (des Oxalats), zuweilen mehr Kohle. Die Menge der Kohlensäure entspricht einem Zerfall des Oxalats in gleiche Volume Kohlensäure und Wasser und ist um 2—3 pCt. geringer. Im Moment der totalen Zersetzung des Salzes bildet sich eine sehr geringe Menge einer Substanz, welche starke Schwefelsäure braun färbt. Das reducirt Eisen verliert noch nicht bei 435°, wohl aber bei 470° seine pyrophorische Eigenschaft und zersetzt das Wasser merklich unter 10°, sehr lebhaft bei 50—60°.

Die aus dem Eisensalz durch Erhitzen für sich oder im Wasserstoff entstehenden Pyrophore verdanken ihre freiwillige Entzündlichkeit weder absorbirten Gasen noch dem Kohlegehalt, sondern dem Zustande feinsten Vertheilung. — Eisenoxyd geht durch Wasserstoff bei 300—310° (nicht erst bei 350°; vgl. Moisson, Jahresber. f. 1877, 262) in magnetisches Oxyd über.

Gabriel.