

# Referate.

---

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die gegenseitige Verdrängung zwischen der Fluorwasserstoffsäure und anderen Säuren von Berthelot und Guntz (*Compt. rend.* XCVIII, 395). Berthelot bestreitet bekanntlich die Ansicht von J. Thomsen und Andern, dass eine Säure durch die andere partiell verdrängt werden könne, auch wenn die Verdrängung von Wärmeabsorption begleitet ist; er hält chemische Umsetzungen unter Wärmeabsorption überhaupt für unmöglich und erklärt alle umkehrbaren Reaktionen und alle Gleichgewichtserscheinungen dadurch, dass einer oder der andere der beteiligten Stoffe, oder auch ein Zwischenprodukt der Reaktion, welches unter Wärmeentwicklung sich bilden kann, Dissociation erleidet. Bei dem Dissociationsvorgang kann Wärme absorbiert werden, wodurch unter Umständen die ganze Reaktion endothermisch erscheint. Den Doppelsalzen und sauren Salzen wird dabei namentlich eine bedeutsame Rolle zugeschrieben. Desshalb sind die Umsetzungen des Kaliumfluorids mit verschiedenen Säuren besonders geeignet, die Ansicht Berthelot's zu erläutern, weil das sehr beständige saure Fluorid dabei in Betracht kommt. Man hat für die Wechselwirkung zwischen gasförmigem Chlor- oder Fluorwasserstoff und festen Kaliumsalzen die folgenden Wärmewerthe gefunden:

$(2\text{KFl}, 2\text{HCl}) = + 22.0 \text{ Cal.}$ , wenn  $2\text{KCl}$  und  $2\text{HF}\text{l}$  entstehen,  
 $(2\text{KFl}, 2\text{HCl}) = + 32.0 \text{ Cal.}$ , wenn  $\text{KHF}\text{l}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{HCl}$  entstehen,  
 $(2\text{KCl}, 2\text{Fl}) = + 10.0 \text{ Cal.}$ , wenn  $\text{KHF}\text{l}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{HCl}$  entstehen.

Die Verdrängung des Fluorwasserstoffs durch Chlorwasserstoff wäre demnach direkt unter Wärmeentwicklung möglich. Die umgekehrte Reaktion aber würde Wärme absorbiren, dieselbe kann jedoch nach den Verfassern dadurch zu Stande kommen, dass sich zunächst unter Wärmeentwicklung das saure Fluorid bildet, welches alsdann weiter in neutrales Salz und Fluorwasserstoff dissociirt werden kann. Die

Wärmeaufnahme, welche der ganze Process erfordert, würde nach dieser Auffassung nur in dem letzteren Stadium, bei der Dissociation stattfinden. — Die Beobachtung ergibt in der That, dass in der Kälte trockener gasförmiger Chlorwasserstoff von Kaliumfluorid absorbiert wird, ohne dass sich Fluorwasserstoff entwickelt; bei höherer Temperatur, wenn die Dissociation des sauren Fluorides beginnen kann, tritt der angedeutete Mechanismus in Wirksamkeit und verwandelt allmählich alles Fluorid in Chlorid. — Die calorimetrischen Daten lassen in gleicher Weise die Verdrängung des Fluorwasserstoffs durch Cyanwasserstoff möglich erscheinen, trotzdem die direkte Umsetzung von Kaliumfluorid mit Cyanwasserstoff 27.6 Cal. absorbiren müsste. Die Bildung von saurem Fluorid neben Cyankalium erhebt aber die Reaktionswärme auf + 1.1 Cal. Die Verfasser haben wirklich bei dunkler Rothgluth die Verdrängung des Fluorwasserstoffs durch Cyanwasserstoff und die Bildung von Cyankalium deutlich nachweisen können. — Es kann nicht bestritten werden, dass die Erklärung Berthelot's in dem vorliegenden Falle auf wohlbegründeten Thatsachen ruht. Allein diese Thatsachen machen keineswegs die entgegenstehenden Ansichten unhaltbar; sie entscheiden nicht, ob die Verdrängung der Fluorwasserstoffsäure durch Chlor- oder Cyanwasserstoff stets nur möglich ist, wenn das saure Salz entstehen kann, oder ob, wie Andere meinen, die Bildung des sauren Salzes erst eine Folge davon ist, dass ein Theil der Fluorwasserstoffsäure verdrängt werden kann, trotzdem dabei Wärme absorbiert werden muss. —

Die vorliegende Mittheilung erklärt nach gleichen Grundsätzen auch die partielle Verdrängung der Fluorwasserstoffsäure durch verschiedene Säuren in wässriger Lösung, wobei nur noch in Betracht kommt, dass das saure Fluorid theilweise zersetzt ist. (Vergl. die folgende Mittheilung.)

Horstmann.

**Untersuchungen über das saure Kaliumfluorid und über die Gleichgewichtszustände desselben in Lösung** von Guntz (*Compt. rend.* XCVIII, 429). Wenn man eine Lösung von Kaliumfluorid mit Fluorwasserstoffsäure versetzt, so beobachtet man eine kleine Wärmeabsorption. Der Verfasser zeigt, dass der Betrag dieser Absorption grösser wird, wenn die relative Menge des Fluorwasserstoffes oder des Kaliumfluorides vermehrt wird, und kleiner bei grösserer Verdünnung. Dadurch wird die Ansicht unterstützt, dass in den Lösungen saures Fluorid in partieller Zersetzung enthalten sei, die durch einen Ueberschuss eines der Bestandtheile aufgehalten, durch grössere Wassermengen befördert wird.

Horstmann.

**Ueber das Gesetz der Modulen oder der thermischen Constanten der Substitution** von Berthelot (*Compt. rend.* XCVIII, 400). Verfasser ergänzt seine Bemerkungen gegen Tomasi (*diese Be-*

richte XVII, Ref. 95), indem er die Neutralisationswärmen einiger Quecksilbersalze mit denen der entsprechenden Kaliumsalze zusammenstellt. Man hat gefunden:

	Neutralisationswärme:		Differenz
	Kaliumsalze	Quecksilbersalze	
Chlorwasserstoff . .	13.7	9.5	+ 4.2 Cal.
Bromwasserstoff . .	13.7	13.7	± 0.0 »
Essigsäure . . . .	13.3	3.0	+ 10.3 »
Cyanwasserstoff . .	2.9	15.5	— 12.6 »

Die Differenzen dieser Neutralisationswärmen sollten nach dem von Tomasi vertheidigten Gesetze alle gleich 4.2 sein. Horstmann.

**Die Ausdehnung der Flüssigkeiten** von D. Mendelejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 [1]). 1. Aus den bereits vorhandenen Angaben über die Ausdehnung von Flüssigkeiten lässt sich schon jetzt ersehen, dass bei Flüssigkeiten von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften die Veränderungen des Volums (V) beim Wechsel der Temperatur (t) gleichförmig und regelmässig vor sich gehen. Diese Schlussfolgerung kann übrigens aus der gewöhnlich zum Ausdruck der Abhängigkeit des Volums von der Temperatur angewandten Formel:  $V = 1 + At + Bt^2 + Ct^3$  + nicht gezogen werden. Zur Erklärung der erwähnten Gleichförmigkeit und Regelmässigkeit führt Mendelejew die von Thorpe (*Journ. of the Chem. Soc.* 1880, 141 und 327) für die Ausdehnung von 47 verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Daten an, die er entsprechend der zunehmenden Ausdehnung ordnet. Die hierdurch erhaltene Zusammenstellung der Volumina dieser Flüssigkeiten bei 10°, 30°, 60°, 100° und 150° bringt nun die Regelmässigkeit und quantitative Gleichförmigkeit in der Ausdehnung der verschiedenartigsten Flüssigkeiten deutlich vor Augen. Dasselbe ist aber auch aus der Vergleichung der Ausdehnung einzelner Flüssigkeiten zu ersehen. Vergleicht man z. B. die Volumina der beiden äussersten Glieder der angeführten 47 Flüssigkeiten des Phosphortribromids und des Untersalpetersäureanhydrids mit dem Quecksilber, so erhält man nach Thorpe für  $PBr_3$  bei:

t =	10°	20°	30°	40°
V =	1.00847	1.01706	1.02577	1.03463,

während das Quecksilber dieselben Volumina bei den folgenden Temperaturen (T) einnimmt:

T =	46.8°	93.7°	140.9°	189.1°; woraus:
T:t =	4.68	4.68	4.69	4.72.

Dasselbe Resultat ergibt auch die Vergleichung der Ausdehnung des Untersalpetersäureanhydrids. Obgleich also im Vergleiche zum

Quecksilber das Phosphortribromid eine 4.7mal und das Anhydrid sogar eine 8.7mal stärkere Ausdehnung zeigt, geht letztere sowohl bei diesen als auch bei anderen Flüssigkeiten, in qualitativer Hinsicht dennoch ganz gleichförmig vor sich. Diese Gleichförmigkeit in der Ausdehnung lässt sich nun für Flüssigkeiten durch dieselbe Formel:

$V = \left(1 + \frac{k}{n} t\right)^n$  (I), ausdrücken, durch welche, nach dem Gesetze von Gay-Lussac, auch die gleichförmige Ausdehnung der Gase bezeichnet wird; nur muss man, wenn bei Gasen  $n = +1$  ist, für Flüssigkeiten  $n = -1$  annehmen. Für letztere erhält man dann die Gleichung:

$$V = (1 - kt)^{-1} = \frac{1}{1 - kt} \text{ (II).}$$

Da aber die Dichte (D) dem Volumen umgekehrt proportional ist, so ergibt sich die Gleichung:  $D = D_0 (1 - kt) = D_0 - kD_0 t$  (III), welche erfordert, dass beim Temperaturwechsel die Veränderung der Dichte,  $\frac{dD}{dt}$ , dennoch eine constante Grösse sei,  $= -kD_0$ . Dass die

Abhängigkeit des Coëfficienten der Veränderung des specifischen Gewichts von der Zusammensetzung sich einfacher ausdrücken lässt als diejenige des Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit, ist von Mendelejew schon im Jahre 1860 (*Ann. Chem.* 114, 165) bemerkt worden. Um die Anwendbarkeit und genaue Uebereinstimmung der nach der Formel (II) berechneten Flüssigkeitsvolumina mit den empirisch gefundenen Zahlen zu zeigen, kann folgendes Beispiel dienen. Nach Thorpe sind nämlich die Volumina des Phosphortribromids bei:

t =	40°	60°	80°	100°	120°	140°
V =	1.0348	1.0530	1.0720	1.0916	1.1123	1.1340,

während man durch Einstellen von  $k = 0.000841$  in die Formel II erhält:

V =	1.0348	1.0531	1.0721	1.0918	1.1123	1.1335.
-----	--------	--------	--------	--------	--------	---------

Die Abweichungen in der vierten Decimale müssen jedenfalls schon in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, was hauptsächlich aus Vergleichen der von zwei verschiedenen Beobachtern für ein und dieselbe Flüssigkeit erhaltenen Daten zu ersehen ist.

Ebenso wie man von idealen Gasen spricht, so muss man auch annehmen, dass der Ausdruck  $V = (1 - kt)^{-1}$  nur einer idealen Flüssigkeit vollkommen entsprechen wird. Reale Flüssigkeiten dagegen zeigen Abweichungen, die entweder negativ oder positiv sind. Im Allgemeinen sind jedoch die Abweichungen, ebenso wie die bei Gasen beobachteten, nur gering. Auffällige Veränderungen finden aber statt, wenn man sich der Siedetemperatur einer Flüssigkeit nähert. Für das Phosphortribromid z. B., das bei 173° siedet, geben Versuche bei 160° die Zahl 1.1562, während man nach der Formel II 1.1555 erhalten müsste. Die Grösse der Abweichung wächst übrigens bei sonst gleichen Be-

dingungen nicht nur in der Nähe der Temperatur, bei welcher eine Veränderung des Zustandes der Flüssigkeit vor sich geht, sondern auch bei Abnahme der Dichte und bei Zunahme der Kohäsion der Flüssigkeit und endlich auch dann, wenn das Molekulargewicht oder, was dasselbe sagen will, die Dampfdichte kleiner wird. Daher zeigt z. B. das Wasser, das unter den gewöhnlichen Flüssigkeiten die geringste Molekulargrösse, ein grosses Kapillaritätsvermögen und nahe aneinander liegende Siede- und Gefrierpunkte besitzt, die bekannten Abweichungen, die bei keiner anderen genauer erforschten Flüssigkeit so bedeutend sind. Für das Quecksilber z. B. erhält man bei  $0^{\circ}$  für

$$k = \frac{dV}{V^2 dt} = 0.000180, \text{ bei } 100^{\circ} = 0.000178, \text{ bei } 200^{\circ} = 0.000175,$$

das heisst beim Steigen der Temperatur nimmt in diesem Falle der Coëfficient  $k$  beständig ab. Die meisten anderen Flüssigkeiten dagegen zeigen positive Abweichungen, da zugleich mit der Temperaturzunahme auch der Coëfficient grösser wird. Beim Aether z. B. ist  $k$  bei  $0^{\circ} = 0.00150$ , bei  $10^{\circ} = 0.00153$ , bei  $20^{\circ} = 0.00156$  und bei  $30^{\circ} = 0.00159$ . In der allgemeinen Formel (I) kann also, wenn diese nach beiden Seiten hin stattfindenden Abweichungen in Betracht gezogen werden,  $n$  nur  $= -1$  sein. In der die besondere Regelmässigkeit und qualitative Gleichförmigkeit in der Ausdehnung der Flüssigkeiten ausdrückenden einfachsten Formel II ist  $k$  ein besonderer Coëfficient, der eine jede einzelne Flüssigkeit ebenso charakterisirt wie deren specifisches Gewicht, die Siedetemperatur u. s. w. Da nun dieser Coëfficient bei isomeren Flüssigkeiten sehr verschieden ist und da derselbe ausserdem noch einen Zusammenhang mit dem Drucke, der Kohäsion, dem specifischen Gewichte und der Molekulargrösse der Flüssigkeiten zeigt, so müssen, nach Mendelejew's Ansicht, in dieser Richtung angestellte Versuche ein besonders werthvolles Material zur Förderung der Mechanik der Flüssigkeiten liefern können. Mendelejew nennt den Coëfficienten  $k$  den Bestimmer oder den Modulus der Ausdehnung. Wenn die specifischen Gewichte  $D$  und  $D_1$  bei

$t$  und  $t_1$  bekannt sind, so ist derselbe  $= \frac{D - D_1}{D t_1 - D_1 t}$ ; sind dagegen die

Volumina  $V$  und  $V_1$  gegeben, so ist  $k = \frac{V_1 - V}{t_1 V_1 - t V}$ . Jaweju.

Ueber die Verflüssigung des Wasserstoffs macht S. Wroblewski (*Compt. rend.* 98, 304) etwas genauere Angaben und ebenso theilt K. Olszewski (daselbst 98, 365) seine Versuche über denselben Gegenstand mit. Pinner.

Ueber die numerischen Gesetze des festen Zustandes von Paul Sabatier (*Bull. soc. chim.* 41, 166—168.) Verfasser resumirt seine Betrachtung wie folgt: die numerischen Gesetze des festen Zu-

standes (Isomorphie, spezifisches Volumen, spezifisches Molekularvolumen) bedeuten für die Körper, durch welche sie bewiesen werden, die Aehnlichkeit beim Uebergang aus dem Gaszustand, und weiterhin ein grössere oder geringere chemische Analogie dieser Körper und auch ihrer Componenten.

Gabriel.

**Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure im Ammoniummolybdat** von Kupfferschläger (*Bull. soc. chim.* 41, 172—175). Die Meinung, krystallisirtes Ammoniummolybdat enthalte Phosphorsäure, ist zum Theil dadurch veranlasst, dass sich der Molybdän glanz im granitischen, zuweilen Phosphorsäure enthaltenden Gestein vorfindet, zum anderen Theil dadurch, dass man bei der Herstellung der Salpetersäure-Ammoniummolybdatlösung in die concentrirte Molybdatlösung zu viel Salpetersäure goss: dabei entsteht allerdings eine am Licht sich bräunende Abscheidung, welche jedoch keine Phosphorsäure enthält. (Vergl. diese Berichte XV, 260.)

Gabriel.

**Ueber die spontane Oxydation des Quecksilbers** von D. Macaluso (*Gazz. chim.* XIII, 485). Aus einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, dass die Oxydation des Quecksilbers an seiner Oberfläche weder in trockener Luft noch in einer Atmosphäre von Wasserdampf erfolgt, sondern dass beide Faktoren zusammenwirkend die Oxydation bedingen.

Döbner.

---

## Organische Chemie.

**Studien über die aus den amerikanischen Petroleumölen stammenden Kohlenwasserstoffe und höheren Alkohole** von G. Lemoine (*Bull. soc. chim.* 41, 161—166). Die aus dem Petroleum zunächst durch wiederholtes Fraktioniren abgetrennten Kohlenwasserstoffe: Octyl-, Nonyl- und Decylwasserstoff (erstes ist vorherrschend) wurden durch Brom von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Menge nur ca. 3 pCt. betrug, geschieden; erstere führte man durch Chlor unterhalb 65° in die entsprechenden Monochloride, diese durch 24stündige Digestion mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150° in die Essigäther über, welche mit alkoholischem Kali den betreffenden Alkohol gemischt mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff ergaben. Octylwasserstoff hat die Dichte 0.732 bei 12.1° und den Siedepunkt 121° bei 779 mm, 82° bei 212 mm, 63° bei 110 mm und 31° bei 27 mm. Nonylwasserstoffe: I. Vom Siedepunkt 135—137°, Dichte