

# Referate.

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die specifische Wärme der gasförmigen Elemente bei sehr hohen Temperaturen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* XCVIII, 770). Die Verfasser nehmen an (nach Mallard und Le Chatelier, *diese Berichte* XVI, 216, 1686, und nach Vieille, *diese Berichte* XVI, 1357, 1358), dass die specifische Wärme des Stickstoffs, des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Kohlenoxydes bei allen Temperaturen nahe gleich sei, und sie berechnen nach ihren Versuchen (*diese Berichte* XVII, Ref. 154), dass die mittlere Molekularwärme jener Gase zwischen 0 und  $t$  (wenn  $t = 2800$  bis  $4400^{\circ}$  beträgt) bei constantem Volum annähernd gleich

$$6.7 + 0.0016 (t - 2800)$$

ist. Bei  $0^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  ist die Molekularwärme derselben Gase etwa 4.8; sie scheint also in höherer Temperatur sehr bedeutend zuzunehmen. Die Molekularwärme des Chlors scheint nach einigen Beobachtungen, wie bei niedrigen, so auch bei hohen Temperaturen grösser zu sein; dieselbe nähert sich mehr der Molekularwärme des Wasserdampfes und des Kohlendioxydes.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes und des Kohlendioxydes bei sehr hohen Temperaturen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* XCVIII, 852). Die Molekularwärme des Wasserdampfes bei constantem Volum zwischen 0 und  $t$  (wenn  $t = 2000$  bis  $3300^{\circ}$  beträgt) berechnen die Verfasser gleich

$$16.2 + 0.0019 (t - 2000)$$

und die Molekularwärme des Kohlendioxydes gleich

$$19.1 + 0.0015 (t - 2000).$$

Beide Gase scheinen danach auch in höheren Temperaturen bedeutend grössere specifische Wärme zu besitzen als bei den gewöhnlichen

Beobachtungstemperaturen. — Die Verfasser versuchen, mit allem Vorbehalte, zu entscheiden, wie weit die Zunahme der specifischen Wärme durch Dissociation bedingt sei.

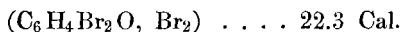
Horstmann.

**Ueber die Bromsubstitutionsprodukte** von Berthelot und Werner (*Compt. rend.* XCVIII, 1213). Die Substitutionsvorgänge lassen sich meistens nur auf Umwegen thermisch untersuchen. Die Bromirung des Phenols kann jedoch unmittelbar im Calorimeter verfolgt werden, da die Reaktion, namentlich bei Anwendung des Natriumphenates, rasch und vollständig genug verläuft und keine andern Produkte liefert als das Tribromid. Die Verfasser fanden als Mittel in drei verschiedenen Versuchsreihen, bei welchen theils wässrige Phenollösung, theils Natriumphenat, theils reines, theils gelöstes Brom verwendet wurde:

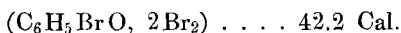


wobei das entstehende Tribromid krystallisirt, die übrigen beteiligten Stoffe gelöst angenommen sind.

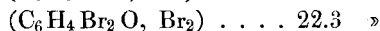
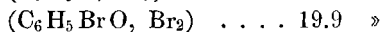
Die Ueberführung des Dibromphenols in das Tribromid ergab den Wärmewerth:



und die Umwandlung des Monobromides in das Tribromid:



Es folgt daraus:



Dass der Wärmewerth dieser Vorgänge positiv ist, beruht allein auf der grossen Bildungswärme der entstehenden Bromwasserstofflösung. Die einfache Verdrängung des Wasserstoffs durch Brom wäre endothermisch.

Horstmann.

**Ueber die durch die Temperatur bedingten Veränderungen in der Geschwindigkeit einiger Reaktionen** von N. Menschutkin (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1884 (1) 354). Darauf hinweisend, dass über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur bis jetzt noch so gut wie gar keine Arbeiten vorhanden sind, führt Verfasser aus, dass zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten viele organische Verbindungen, deren Bildung schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur beginnt und dabei einen bedeutenden Zeitraum in Anspruch nimmt, ein sehr geeignetes Material liefern. Zu solchen Verbindungen gehören die zusammengesetzten Ester, Amide und Anilide, die von Menschutkin schon früher erforscht worden sind. Freilich hat man es bei diesen Verbindungen nicht mit einfachen Reaktionen, sondern mit

doppelten Umsetzungen und noch dazu mit solchen, die in entgegengesetzter Richtung verlaufen, zu thun, so dass die Geschwindigkeit der Bildung oder Zersetzung dieser Verbindungen nicht direkt, sondern nur durch die Differenz der beiden letzteren Grössen bestimmt werden kann. Trotzdem erwies sich aber der Einfluss der Temperatur auf die Veränderung der Anfangsgeschwindigkeiten d. h. auf die Geschwindigkeiten am Ende der ersten Stunde als sehr regelmässig. Die entsprechenden Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass die zur Bildung des essigsäuren Aethylesters, des Acetanilids und des Acetamids erforderlichen einzelnen Bestandtheile in molekularen Verhältnissen während einer Stunde bei verschiedenen Temperaturen im Glycerinbade erwärmt wurden. Bei 182.5° werden Anilindämpfe und bei 212.5° die Dämpfe des Nitrobenzols benutzt. Nach Verlauf der einen Stunde wurden dann die entstandenen Mengen des Essigesters, Acetanilids oder Acetamids durch Bestimmen der zurückbleibenden Essigsäure oder des essigsäuren Ammonsalses nach den schon früher von Menschutkin beschriebenen Methoden ermittelt. In folgender Tabelle sind in der ersten Kolumne die Versuchs-Temperaturen, in der zweiten die Mengen des entstandenen essigsäuren Aethylesters (als Mittelwerthe von zwei oder drei unter einander übereinstimmenden einzelnen Versuchen) und in der dritten endlich die Differenzen der auf einander folgenden Daten der vorhergehenden Kolumne d. h. die Zunahmen der in der Zeiteinheit (einer Stunde) während eines bestimmten Temperaturintervalls (meistens von 10°) entstandenen Estermenge angegeben:

		Differenz
90°	7.50 pCt. Ester	6.0
102	13.50 » »	5.52
112	19.02 » »	5.76
122	24.78 » »	7.82
132	32.60 » »	8.05
142	40.65 » »	6.17
152	46.82 » »	6.17
162	52.99 » »	4.46
172	57.45 » »	3.54
182.5°	60.99 » »	2.99
212.5	63.98 » »	

Bei der Esterbildung nimmt also die absolute Reaktionsgeschwindigkeit beständig zu, während die Differenzen nur anfangs zunehmen, dann ein Maximum erreichen und zuletzt allmählich sinken. Am anschaulichsten lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit graphisch darstellen, wenn man auf der Abscisse die Temperaturen und auf der Ordinate die Mengen des entstehenden Esters verzeichnet. Die auf diese Weise zu erhaltende Kurve hat die Form des sehr gezogenen Buchstaben S. Zu Anfang der Reaktion steigt also die Geschwindigkeit schneller als die Temperatur, darauf

geht die Zunahme beider Grössen proportional vor sich und zuletzt nimmt die Geschwindigkeit langsamer, als die Temperatur zu, bis endlich die Reaktion ganz aufhört. Die Periode der Maximalgeschwindigkeit liegt zwischen 122 und 132°, wobei 50 pCt. der überhaupt möglichen Estermenge entstehen, also in dem gegebenen Falle 33 pCt., da der Grenzwert des äthyllessigsauren Systems = 66.6 ist. Einen ganz analogen Einfluss übt die Temperatur auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Acetanilids aus Essigsäure und Anilin aus, wie aus folgender Tabelle zu ersehen:

			Differenz
82°	6.08 pCt.	Acetanilid	
92	8.50	»	2.42
102	14.59	»	6.09
112	21.51	»	6.92
122	30.71	»	9.2
132	39.91	»	9.2
142	47.65	»	7.74
152	55.49	»	7.84
162	61.57	»	6.08
172	66.39	»	4.82
182.5°	68.87	»	2.48
212.5	72.19	»	3.32

Endlich ist auch bei der Bildung des Acetamids aus Essigsäure und Ammoniak derselbe Einfluss der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion beobachtet worden. Die entsprechende Kurve zeigt auch hier wieder, wie in den beiden ersten Fällen, die Form des stark ausgezogenen S.

Was den Einfluss der Temperatur auf die Grenzen der von Menschutkin untersuchten Reaktionen anbetrifft, so liegen uns in denselben, allem Anscheine nach, alle drei überhaupt möglichen Fälle vor, da bei der Aetherifikation der Alkohole und Säuren nach Berthelot keine durch die Temperatur bedingte Veränderung der Reaktionsgrenzen stattfindet, während bei der Bildung des Acetanilids die Grenzen beim Steigen der Temperatur abnehmen und bei der Bildung des Acetamids im Gegentheil gerade zunehmen. In der folgenden Tabelle beziehen sich die beiden ersten Kolumnen auf die Grenzen der Acetanilid- und die beiden letzten auf die der Acetamid-Bildung:

Grenzen		Grenzen	
100°	88.5 pCt.	125°	75.10 pCt.
125	83.11 »	140	78.18 »
135	82.39 »	155	81.46 »
145	81.22 »	182.5°	82.82 »
155	79.68 »	212.5	84.04 »
182.5°	78.85 »		
212.5	77.75 »		

Zum Schlusse macht Menschutkin noch darauf aufmerksam, dass seine Anfangsgeschwindigkeiten mit den Reaktionsgrenzen zusammenfallen müssten, wenn die Untersuchungen bei einer anderen, höheren Temperatur als die, bei welcher er gearbeitet habe, angestellt werden würden. In letzterem Falle würde man es dann mit Dissociationsversuchen zu thun haben.

Jawein.

**Ueber Volumenveränderungen während des Schmelzens** von Robert Schiff (*Ann.* 223, 247—268). Verfasser hat von einer grossen Zahl der verschiedenartigsten Stoffe das spezifische Gewicht beim Schmelzpunkt derselben bestimmt, um zu sehen, ob das von Krafft gefundene Gesetz (*diese Berichte* XV, 1711), dass die Molekularvolumina procentisch und thermisch vergleichbarer Flüssigkeiten dem Molekulargewicht direkt proportional sind, allgemeinerer Anwendung fähig sei. Es hat sich jedoch die Nichtanwendbarkeit dieses Gesetzes herausgestellt.

Pinner.

**Ueber Phosphorsulfide** von E. Dervin (*Bull. soc. chim.* 41, 433—436). Wird eine Lösung von 2 Theilen Schwefel und 1 Theil  $P_4S_3$  in Schwefelkohlenstoff dem Licht ausgesetzt, so scheidet sich ein krystallinischer, mehr oder weniger bräunlichweisser Niederschlag aus: nach 1—2 Monaten bilden sich durchsichtige, sehr schwach gelb gefärbte Nadeln; selbige zeigen nach dem Auswaschen und Schmelzen im Kohlensäurestrom die Formel  $PS_2$ . Der Niederschlag hat nach Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff die nämliche Formel. Neben  $PS_2$  finden sich gelbliche, kuglige Krystallkörner; dieselben treten verhältnissmässig reichlich auf, wenn 1 Theil  $P_4S_3$  mit 1—2 Theilen Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung auf  $180^\circ$  erhitzt wird, und sind der Formel  $P_8S_{11}$  oder besser  $P_4S_3 \cdot 4PS_2$  entsprechend zusammengesetzt; dies Sulfid zerfällt nämlich mit Schwefelkohlenstoff bei  $200^\circ$  in  $PS_2$  und  $P_4S_3$ , eine Spaltung, welche bei Gegenwart einer genügenden Menge  $P_4S_3$  nicht eintritt. — Aus Gemischen von  $P_4S_3$  mit  $P_2S_3$  resp.  $P_2S_5$  in Schwefelkohlenstoff waren bei  $180^\circ$  ähnliche Doppelsulfide nicht zu erhalten. Bei dem Versuch,  $PS_3$  aus Schwefelkohlenstoff unter Druck umzukrystallisiren, wurden Krystalle von  $PS_2$  und eine zähe Masse ( $P_4S_3$ ?) erhalten (vergl. Ramme, *diese Berichte* XII, 940—1350).

Gabriel.

## Organische Chemie.

**Ueber den Magnetismus organischer Körper** von S. Wleügel und S. Henrichsen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 22, [1884] 121—123). Die zu untersuchenden Substanzen waren in ein länglich horizontal geformtes Glasgefäss gefüllt, welches bifilar an Coconfäden so aufge-