

Referate

(zu No. 6; ausgegeben am 14. April 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Notiz zur Abhandlung von Carnelley über die Löslichkeit von Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln, von J. Schröder (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 64—67). Durch seine im Laufe der letzten Jahre ausgeführten Arbeiten war Schröder zu dem Schluss gelangt, dass es solche Paare von Lösungsmitteln und löslichem Körper giebt, bei denen die Löslichkeit, unabhängig von der Natur der einzelnen Körper, bezogen auf moleculare Mengen und bei gleichem Abstände vom Schmelzpunkt, für die einzelnen Paare die gleiche ist¹⁾. Bezieht man nun die von Carnelley (*Chem. Soc.* 43, 782—802) für die Löslichkeit von *m*- und *p*-Nitroanilin gegebenen Daten auf moleculare Mengen und berechnet daraus $\frac{dy}{dt}$, so ergibt sich, dass die berechneten Zahlen folgende Gleichung befriedigen $\frac{dy}{dt} = ny$. Diese Gleichung darf so gedeutet werden: Bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt erscheinen die Curvenabschnitte, welche die Löslichkeit der Körper als Function der Temperatur darstellen, als Abschnitte einer und derselben logarithmischen Curve. Fasst man die Curvenabschnitte als Gerade auf, so müssen sich dieselben in einem Punkte schneiden. Dieser Ausgangspunkt der Geraden liegt in der Nähe des Schmelzpunktes der Körper. Zum Beweise ist folgende Tabelle für die Löslichkeit von *m*-Nitranilin (P_m) und *p*-Nitranilin (P_p) in verschiedenen Lösungsmitteln angeführt, worin der Parameter *n* nahezu constant erscheint, $y = \frac{P_m + P_p}{2}$.

¹⁾ Protokolle der russischen phys.-chem. Gesellschaft, 1887, 4. December; 1888, 7. Mai und 5. November; 1889, 4. Mai.

Lösungsmittel	$\frac{dy}{dt}$	n
C_6H_6	0.515	0.0064
C_7H_8	0.788	77
C_9H_{12}	0.848	74
$CHCl_3$	0.333	76
CCl_4	3.030	63
CS_2	4.515	72
		0.0071 Mittel.

Grosset.

Berichtigung zum Aufsatz über den Dihydrothenardit, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 26 u. 27). Vor einiger Zeit hat Markownikow unter dem Namen Dihydrothenardit ein neues Mineral aus dem Kaukasus beschrieben und demselben auf Grund einer Analyse die Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 2H_2O$ zugesprochen (*diese Berichte* XX, 546c). Eine erneute Untersuchung hat jedoch ergeben, dass bei der ersten Analyse ein Gehalt von 30 pCt. Magnesiumsulfat übersehen worden ist. Nunmehr sieht Markownikow das Mineral für ein Gemenge von Astrakanit $Na_2MgS_2O_8 + 4H_2O$ und Thenardit Na_2SO_4 an. Leider ist auch die neue Analyse nicht einwurfsfrei, da das Natrium nur aus der Differenz bestimmt ist.

Grosset.

Zum Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel im Stassfurter Salzlager, von E. Pfeiffer (*Arch. d. Pharm.* 1889, 227, 1134). Während bisher das Auftreten von Schwefel im Stassfurter Salzlager nur in geringen Mengen beobachtet worden ist, hat man jetzt bei Anlage eines neuen Schachtes im Salzthon an der Berührungsfläche mit dem Steinsalz ein massiges Auftreten des Schwefels wahrgenommen. Ferner ist man im Gestein auf Hohlräume gestossen, aus denen Schwefelwasserstoff in Menge entwich. — Das Auftreten des Schwefels und seiner Wasserstoffverbindung erklärt der Verfasser als herbeigeführt durch Zersetzung von Anhydrid durch Pflanzenreste.

Freund.

Drei neue Bleiverbindungen, von G. Kassner (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 109—115). Werden gleiche Gewichtstheile Baryumhydroxyd und Bleioxyd zusammengeschmolzen, so tritt eine Oxydation des letzteren zu Bleisuperoxyd ein, welches sich mit Baryumoxyd zu dunkelgefärbtem bleisaurem Baryum, Ba_2PbO_4 , vereinigt. Die Reindarstellung dieser Substanz liess sich nicht ermöglichen. Wendet man Baryumcarbonat und Bleioxyd an, so bedarf es zur Darstellung der Verbindung einer höheren Temperatur. — Strontium- und Calciumhydroxyd gaben analoge Verbindungen.

Freund.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Ferricyankalium von G. Kassner (*Chem.-Ztg.* XIII, 1701). Zur Umwandlung des Ferrocyankaliums in die Ferriverbindung soll Bleisuperoxyd dienen, welches man billig aus bleisauerm Kalk herstellen kann (vergl. das vorangehende Referat). Letzterer wird erst durch Kochen mit Carbonaten der Alkalien oder des Ammoniaks zersetzt: $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{CaCO}_3 + \text{PbO}_2$ und das Gemisch von Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd dann in die Lösung des gelben Blutlaugensalzes eingetragen, während man gleichzeitig Kohlensäure in dieselbe einleitet. Es vollzieht sich dabei folgender Process: $2\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{KCN})_4 + \text{PbO}_2(\text{CaCO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{KCN})_6 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{PbCO}_3 + 2\text{CaCO}_3$. Durch Glühen des Gemenges von Blei- und Calciumcarbonat wird wieder bleisaurer Kalk gebildet. Freund.

Ueber das Vorkommen von Jod in Fucus vesiculosus und Chondrus crispus, von L. van Itallie (*Arch. d. Pharm.* 1889, 227, 1132). Dem Verfasser ist es, nach einer von Flückiger angegebenen Methode arbeitend, gelungen, mit Chondrus crispus bei Anwendung von 10 g, mit Fucus vesiculosus bei Anwendung von 3 g eine geringe Jodreaction zu erhalten. Bei einer quantitativen Bestimmung des Jods in Fucus vesiculosus wurden in 50 g 5.1435 mgr. Jod gefunden. Das Jod ist wahrscheinlich in Form von Jodiden vorhanden. Freund.

Apparat zur fractionirten Destillation unter vermindertem Druck, von E. Valenta (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 673—676). Der durch eine Zeichnung erläuterte Apparat unterscheidet sich im Princip nicht von den bisher gebräuchlichen; Glashähne sind möglichst vermieden, doch wird der Abschluss des Sammelkölbchens vom Kühler durch einen Dreiweghahn bewirkt. Dem Verfasser diente der Apparat mit Erfolg zur Destillation schnell erstarrender Fettsäuren.

F. Mylius.

Einige Laboratoriumsapparate, von A. Burgemeister (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 676—678). Es wird ein Gasentwicklungsapparat beschrieben und abgebildet, bei welchem ein fortwährender Abfluss von verbrauchter und Zufluss von frischer Säure stattfindet. — Der übliche Filtrirkolben zum Filtriren unter vermindertem Druck wird durch eine auf eine Glasplatte aufgeschliffene »Filtrirglocke« ersetzt, in deren Hals sich der Trichter befindet, so dass das Filtrat in einem gewöhnlichen Becherglase aufgefangen werden kann. F. Mylius.

Vorrichtung zur Entleerung von Gasentwicklungsapparaten, von Alfred C. Hertzog (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 678). Das Trichterrohr eines gewöhnlichen Gasentwickelungskolbens trägt auf halber Höhe einen Rohransatz, welcher als Hebevorrichtung benutzt werden kann.

F. Mylius.

Neuer Extractionsapparat, von O. Knöpfler (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 671—672). Die Kenntniss des anscheinend recht zweckmässigen Apparates wird am besten durch einen Blick auf die der Originalmittheilung beigefügte Zeichnung erlangt.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Aethylallyläther, von St. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 27—32). Beim Erwärmen einer bei -15° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Aethylallyläther entstehen als Spaltungsproducte Aethylbromid und Allylbromid. Analoge Producte wurden bei Anwendung von Chlorwasserstoff erhalten. Der Aether verhält sich also gegen die beiden genannten Halogenwasserstoffe ebenso, wie gegen Jodwasserstoff. Den Umstand, dass nicht einfach Addition des Halogenwasserstoffs eintritt, sondern eine Spaltung erfolgt, erklärt Kishner durch Berthelot's 3. thermochemischen Grundsatz vom Maximum der frei werdenden Wärmemenge.

Grosset.

Einwirkung von Methylenjodid und Methylenchlorid auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat und: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Methylenjodid und Malonsäureester, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 32—39 u. 39—44). Eine Lösung von (1 Mol.) Natrium und (1 Mol.) Malonsäurediäthylester in (15 Mol.) Alkohol wurde allmählich mit (1 Mol.) Methylenjodid versetzt und die Reaction durch 10—12stündiges Erhitzen am Kühler zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde zuerst vom überschüssigen Alkohol befreit, dann mit Wasser versetzt und das hierbei abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Beim Behandeln des in den Aether übergegangenen Oels mit 15 procentiger wässriger Kalilauge wurde nur ein Theil desselben verseift, während ein anderer unverändert zurückblieb. Die aus dem gebildeten Kaliumsalz abgeschiedene Säure enthielt noch geringe Mengen von Jod, die durch moleculares Silber entfernt wurden; vollständig gereinigt wurde die Säure durch Ueberführen in das Bleisalz. Die freie Säure konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden; im Exsiccator erstarrte sie nach einigen Monaten zu einer leimartigen Masse. Aus der Analyse der Salze ergab sich für sie die Formel $C_6H_{10}O_5$. Sie ist als Aethoxylisobernsteinsäure, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, aufzu-