

Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 14. Juli 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Affinitätsgrössen einiger organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Constitution derselben, von H. G. Bethmann (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 385). Die Mittheilung schliesst sich an Ostwald's grosse Arbeit über denselben Gegenstand (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 187, 283, 380) an. Es zeigt sich von Neuem, wie wichtig die Kenntniss des elektrischen Leitungsvermögens für die Erforschung der Constitution organischer Säuren sein kann. Die Einzelheiten der Resultate mögen im Originale nachgesehen werden.

Horstmann.

Ueber die Dampfspannung essigsaurer Lösungen, von Raoult und Recoura (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 423). Van 't Hoff giebt eine Uebersetzung der Mittheilung, über welche bereits nach den *Compt. rend. in diesen Berichten* XXIII, Ref. 270 referirt wurde, und schliesst daran die thermodynamische Erklärung des Resultats.

Horstmann.

Die Structur krystallinischer Flüssigkeiten, von O. Lehmann (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 427). Von Prof. Gattermann erhielt Verfasser einige weitere Verbindungen (Azoxyphenetól, Azoxyanisól etc.), welche die merkwürdige Eigenschaft haben, im flüssigen Zustande gegen polarisirtes Licht sich wie Krystalle zu verhalten (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 724). Die an Tropfen dieser Stoffe beobachteten Erscheinungen können erklärt werden durch die Annahme, dass die Moleküle gegeneinander orientirt sind wie in einem Krystall, dass aber die Krystallkraftlinien in Folge der Oberflächenspannung deformirt werden können.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. II.: Isomorphismus bei den Alkali- und Silberchloraten, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 436). Die Untersuchung ist in derselben

Weise durchgeführt wie die der Nitate (*diese Berichte* XXIII, Ref. 53). Die Resultate bestätigen die früheren allgemeinen Schlüsse. Verfasser plaidirt sehr eindringlich dafür, dass man die Annahme von Isomorphismus nicht auf die Krystallgestalt der reinen Substanzen, sondern nur auf das Zusammenkrystallisiren in homogener Mischung gründen dürfe.

Horstmann.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Amalgame, von Le Blanc (*Zeitschr. f. phys. Chem.* V, 467). Durch vergleichende Untersuchung der Polarisation bei der Elektrolyse von Metallsalzen und von Salzen des Ammoniaks und seiner Derivate zwischen Quecksilberelektroden sucht Verfasser zu beweisen, dass das Radical NH_4 und dessen Substitutionsproducte in Verbindung mit Quecksilber als Amalgame wirklich bestehen.

Horstmann.

Zur Abwehr, von F. Stohmann (*Journ. für pr. Chem.* N. F. 41, 574). Einige unvorsichtige Bemerkungen von Ossipoff (*diese Berichte* XXIII, Ref. 271) werden abgefertigt.

Horstmann.

Ueber die isomeren Zustände des Chromsesquibromids, von Recoura (*Compt. rend.* 110, 1029). Wenn man Chromsesquibromid darstellt durch Vermischen von Chromsäurelösung mit Bromwasserstoff, so erhält man die Verbindung als leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Br}_3, 12\text{H}_2\text{O}$, die sich im festen Zustande unverändert erhalten. In wässriger Lösung dagegen tritt alsbald eine Umwandlung ein, die sich durch den Uebergang der Farbe von grün in violett bemerklich macht. Dabei werden 11.5 Cal. frei.

Horstmann.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Tetrafluorkohlenstoffs, von A. Moissan (*Compt. rend.* 110, 951—954). Wie Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 272) mitgetheilt hat, entsteht u. A. Tetrafluorkohlenstoff 1) aus feinvertheilter Kohle und überschüssigem Fluor bei niedriger Temperatur und 2) aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff. Dieselbe Substanz bildet sich ferner 3) aus Fluor und Tetrachlorkohlenstoff, 4) aus Fluor und Chloroform und 5) aus Fluor und Methan. Am bequemsten ist die unter 2) angegebene Bildungsweise, bei welcher man das Fluorsilber in einer messingenen U-Röhre im Fluorstrom auf $195\text{--}220^\circ$ erhitzt; das austretende Gas streicht durch ein -23° kaltes Schlangenrohr, wird dann über Quecksilber gesammelt, durch Kautschuckstücke von Tetrachlorkohlenstoff befreit, zur Entfernung eines beigemischten dichteren Fluorkohlenstoffs mit absolutem Alkohol absorhirt, dann aus letzterem durch Kochen wieder ausgetrieben und von Alkoholdämpfen mittels Schwefelsäurehydrates befreit. Das so erhaltene Gas zeigt

die Dichte 3.09 (statt 3.03), wird unter gewöhnlichem Druck bei -15° , unter 4 Atmosphären bei 20° flüssig, löst sich wenig in Wasser, stark in Aether und besonders in absolutem Alkohol, wird von Schwefelsäurehydrat, Kali- und Barytlauge nicht absorbiert, zerfällt in der Wärme in Berührung mit Glas nach der Gleichung $\text{CF}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CO}_2 + \text{SiF}_4$ und wird durch Natrium in Kohlenstoff und Fluornatrium und durch alkoholisches Kali in Kaliumcarbonat und -fluorid verwandelt.

Gabriel

Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Sauerstoffverbindungen des Mangans; II. Wirkung auf Uebermangansäure und ihre Salze, von A. Gorgeu (Compt. rend. 110, 958—961). (I. Theil: siehe diese Berichte XXIII, Ref. 379.) Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Uebermangansäure oder ein Permanganat mit Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure zusammenbringt, so entsteht unter Sauerstoffentwicklung schwefelsaures Manganoxydul; da nun kalte verdünnte Schwefelsäure selber auf die höheren Manganoxye nicht einwirkt, so darf man annehmen, dass durch das angesäuerte Wasserstoffsperoxyd die Reduction der Uebermangansäure bis zum Manganoxydul verursacht ist. Statt der freien Säure kann man bei dieser Reaction jede andere Substanz (z. B. Salmiak) benutzen, welche, ohne auf Wasserstoffsperoxyd zu wirken, Manganoxydul zu lösen vermag. — Bei Abwesenheit freier Säure wirkt das Wasserstoffsperoxyd folgendermaassen: 1) Auf Uebermangansäure: es entstehen Fällungen von wechselnder Zusammensetzung; bei langsamem Zusatz genügend verdünnter Peroxydlösung verläuft die Reaction: $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_6$; durch weiteren Zusatz von Wasserstoffsperoxyd wird die Fällung sauerstoffärmer. 2) Auf Kalium- oder Natriumpermanganat: es fällt unter vorangehender Braunfärbung der Lösung ein stark alkalihaltiges Peroxyd aus; hat man zuvor Alkali zugesetzt, so tritt vorübergehend die grüne Färbung des Manganates auf. 3) Auf Baryumpermanganat: es fällt ein brauner Niederschlag von Baryumpermanganat und -manganat. 4) Auf Silberpermanganat: es verläuft folgende Reaction: $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ag}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_6$; das Silbermanganit wird durch mehr Wasserstoffsperoxyd reducirt. Bei all den vorgenannten Reactionen wurde das Wasserstoffsperoxyd in die Lösung der Uebermangansäure, resp. ihrer Salze, eingegossen, wobei auf 1 Mol. Säure zwischen 3—11 Mol. H_2O_2 zerlegt wurden. Verfährt man aber umgekehrt, so werden durch die genannte Säure, resp. ihre Salze, unbegrenzte Mengen Wasserstoffsperoxyd (z. B. 150—300 Mol. in 10 Minuten) zersetzt, weil die sofort entstehenden Manganite ungehindert auf die ganze Menge des Wasserstoffsperoxydes einzuwirken vermögen.

Gabriel.

Ueber die Existenz eines krystallisirten Eisenoxychloridhydrates und seine Umwandlung in eine dimorphe Varietät des Goethits, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 110, 1032—1035). 11 bis 12 g wasserfreies Eisenchlorid werden mit 2 g Wasser im offenen Einschlussrohr zunächst einige Stunden lang im Wasserbade und dann zur völligen Auflösung des Chlorids allmählich auf 150° erhitzt; nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer schwärzlichen, grünlänzenden Masse; man versetzt sie mit einem Stück Marmor, schmilzt das Rohr zu und erhitzt es ca. 20 Stunden lang auf 200°. Die in der Reactionsmasse entstandenen Krystalle zeigen nach dem Auswaschen die Formel $2\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und bilden orthorhombische, rothbraune, lebhaft glänzende Krystalle. Sie verlieren beim Behandeln mit siedendem Wasser allmählich (in ca. 120 Stunden) alles Chlor und verwandeln sich, ohne ihre optischen und krystallographischen Eigenschaften zu verändern, in ein mit dem Goethit gleich zusammengesetztes, bernsteingelbes Oxydhydrat: $2\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} = 3(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 6\text{HCl} + (n-3)\text{H}_2\text{O}$. Gabriel.

Ueber einige neue Doppelsalze der Chromsäure, von M. Lachand und C. Lepierre (*Compt. rend.* 110, 1035—1038). Aehnlich wie von Liebig und Wöhler aus Bleichromat und schmelzendem Salpeter zinnberrothes $2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_4$ bereitet worden ist, haben die Verfasser folgende Salze dargestellt. 1. Wenn man in schmelzenden Kalisalpeter Bleichromat einträgt und 6—7 Stunden lang erhitzt, so erhält man 3 Verbindungen, welche sich bald zu Boden senken, nämlich 1) $2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_4$ (s. oben), 2) $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ in hexagonalen, gelben Blättchen und 3) $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ in orangefarbenen, rechtwinkligen, geraden Prismen. 2. Aus Natronsalpeter entstehen in analoger Weise ausser dem rothen, basischen Bleichromat ebenfalls $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$ in gelben, hexagonalen Blättchen und $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ in orangefarbenen, schiefrhombischen Krystallen. 3. Beim Schmelzen von Blei- und Lithiumchromat mit Lithiumnitrat oder beim Erhitzen von frisch gefälltem Bleichromat mit concentrirter Lithiumchromatlösung auf 140° erhält man neben basischem Bleichromat das Salz $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$. Gabriel.

Ueber Krystallisation der Thonerde und einiger anderer Oxyde im Salzsäuregas, von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 110, 1038). Bei einem Druck von 3 Atmosphären und einer unter beginnender Rothgluth liegenden Temperatur wird Thonerde (aus dem Oxalat bereitet) in Corund, amorphe Titansäure in Anatas und Zirkonerde in rhombische Tafeln verwandelt. Auch unter gewöhnlichem Druck und bei derselben Temperatur übt Salzsäure die nämliche Wirkung aus, wenn man sie nicht mit den mehr oder weniger

geglühten Oxyden, sondern mit zersetzlichen Salzen derselben (wie Aluminiumhydrocarbonat, -oxalat und -sulfat, Titansäuresulfat) zusammenbringt. Gabriel.

Wirkung des Lichtes auf allotropisches Silber, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3], 38, 129). Wird die auf Papier fixirte goldgelbe Modification des Silbers (*diese Berichte* XXII, Ref. 645) auf einem feuchten Polster dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in einigen Tagen in weisses normales Silber über. Die blaugrüne Modification wurde im vollen Sonnenlichte goldgelb. Schertel.

Die Eigenschaften des allotropischen Silbers, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3], 38, 237—240). Verfasser berichtet von den Farbenänderungen, welche allotropisches Silber erleidet. Die beständigste Modification scheint die blaugrüne (Modification A, *diese Berichte* XXII, Ref. 645) zu sein. Diese, sowie die goldgelbe, machen aus Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff frei. Schertel.

Ueber Ring- und andere Curvensysteme, welche durch Jod auf allotropischem Silber hervorgerufen werden, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3], 38, 241). Wird auf Papier, welches mit allotropischem Silber überkleidet ist, ein kleiner Jodkrystall gelegt, so entsteht ein System farbiger Ringe von besonderer Schönheit, welche gegen Licht und Luft geschützt, mehrere Monate beständig bleiben. Schertel.

Geschwärztes Chlorsilber ist kein Oxychlorid, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3], 38, 356—361). Die Behauptung Hodgkinson's, dass durch Belichtung von Chlorsilber ein Oxychlorid entstehe, ist widerlegt durch die Thatsache, dass bei Ausschluss von Licht bereitetes und geschmolzenes Chlorsilber unter Steinöl im Sonnenlichte sofort sich schwärzt und dass Silber unter Steinöl mit Jod im Sonnenlichte eine schwarze Verbindung eingeht. Die Thatsache, dass durch Belichtung geschwärztes Chlorid, obwohl zum weitaus überwiegenden Theile aus normalem Chloride bestehend, sehr bald keine weitere chemische Veränderung erleidet, erklärt Verfasser damit, dass zwischen normalem Chlorid und Subchlorid ein Gleichgewichtszustand sich herausbildet, in welchem in dem Maasse, als normales Chlorid durch Licht zu Subchlorid reducirt wird, eine entsprechende Menge Subchlorid in normales umgewandelt wird. Wird fein vertheiltes metallisches Silber mit Natriumhypochlorit behandelt, so bildet sich schwarzes Chlorsilber, welches nach zwei- oder dreimaliger Behandlung mit Hypochloritlösung an kalte Salpetersäure Nichts abgiebt. Diese Verbindung ist völlig unempfindlich gegen Licht. Schertel.

Revision des Atomgewichtes des Goldes, von J. W. Mallet (*Chem. News* 61, 70 ff. — *Americ. Chem. Journ.* 12, 73—99, 182—212). Siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 476.

Das Atomgewicht des Magnesiums, bestimmt aus der Zusammensetzung seines Oxydes, von W. M. Burton und L. D. Vorce (*Americ. Chem. Journ.* 12, 219—226). Bei dieser Arbeit wurde dasselbe Verfahren beobachtet, welches bei der Atomgewichtsbestimmung des Zinks durch Morse und Burton angewandt worden war (*diese Berichte* XXI, Ref. 884). Das Magnesium wurde durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt. Da beim Erhitzen des Metalles in einer Röhre von hartem Glase Siliciummagnesium sich bildet, welches mit den Magnesiumdämpfen fortgerissen wird, so wurde das Metall in einer blanken eisernen Röhre in die Glasröhre eingeführt. Das daraus destillirende Metall greift bei der Condensation Kaliglas nicht mehr an. Nach vier Destillationen, bei welchen jedesmal der zunächst der Eisenröhre und der am weitesten davon condensirte Antheil entfernt wurde, zeigte das Magnesium bei spektroskopischer Untersuchung keine der fremden Linien mehr. Das reine Metall wurde mit reiner Salpetersäure in Nitrat und dieses in Oxyd verwandelt. Aus zehn Versuchen ergaben sich folgende Werthe:

	O = 16	O = 15.95
Höchster Werth . . .	24.304	24.228
Niedrigster Werth . . .	24.271	24.195
Mittelwerth	24.287	24.211

Bei der Destillation des Magnesiums wurden sehr vollkommene Krystalle von etwa 1 mm Durchmesser erhalten. Die Messungen daran ergaben fast vollkommene Uebereinstimmung mit älteren von Des Cloizeaux. Die Krystallform steht derjenigen des Berylliums näher als derjenigen des Zinks.

Schertel.

Die elektromotorische Kraft von Metallsalzen, von Cl. L. Speyers (*Americ. Chem. Journ.* 12, 253—261). Gemessen wurden die elektromotorischen Kräfte von Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure und ihrer Zinksalze bei der Einwirkung auf Zinkamalgam und die Veränderungen derselben bei Verdünnung. Die schwächste elektromotorische Kraft besitzt Salzsäure, die übrigen drei besitzen nahezu gleiche Kräfte. Die elektromotorischen Kräfte wachsen mit der Verdünnung. Diejenigen der Salze sind etwas schwächer, als die der Säuren; auch hier nimmt das Chlorid die unterste Stelle ein. Die elektromotorische Kraft eines Gemisches zweier Säuren oder zweier Zinksalze ist nicht das Mittel aus den Werthen der beiden Bestandtheile, sondern nur wenig höher, als diejenige des schwächeren. Die elektromotorische Kraft von $\frac{1}{2}\text{ZnR} + \text{HR}'$ ist gleich derjenigen von $\frac{1}{2}\text{ZnR}' + \text{HR}$.

Schertel.