

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 28. Juli 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Reduction der Alkalisulfate durch Wasserstoff und Kohlenstoff, von Berthelot (*Compt. rend.* 110, 1106). Die betreffenden Reactionen werden zergliedert und mit dem »Princip der grössten Arbeit« in Uebereinstimmung gebracht. Horstmann.

Ueber die isomeren Zustände des Chromsesquibromids; blaues Sesquibromid, von Recoura (*Compt. rend.* 110, 1193). Die blaue Modification des Chromsesquibromids, welche Verfasser in sehr unbeständiger Lösung untersucht hatte (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 426), konnte durch Sättigung einer concentrirten Lösung mit Bromwasserstoff in blauen Krystallen erhalten werden, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die grüne Modification: $\text{Cr}_2\text{Br}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Horstmann.

Ueber die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Zinnchlorids; Bedeutung der Resultate für die Probleme der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Wirkung, von W. Coldridge (*Phil. Mag.* 29, 383 und 480). Die elektrische Leitfähigkeit des Zinnchlorids in reinem Zustande und mit verschiedenen Beimengungen wurde untersucht in der Absicht, die Umstände aufzuklären, durch welche ein Nichtleiter zu einem Elektrolyten wird. Horstmann.

Das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsälzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grossen Temperaturunterschieden, von F. J. Wershoven (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 481). Die Untersuchung des Leitvermögens gelöster Kadmiumsälze ist von hervorragendem Interesse wegen der Anomalien, die Grotrian zu der Annahme von Molekülcomplexen in der Lösung geführt haben. Mit dieser Annahme sind die Resultate des Verfassers im Einklang. Die Molekülcomplexe zerfallen mit steigender Verdünnung, wodurch das Verhalten der Lösungen mehr und mehr regelmässig wird. Horstmann.

Ueber den Druck im Inneren der Flüssigkeiten, von A. Fick (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 526). Gegen die Wirkungen des osmotischen Drucks verhält sich die freie Oberfläche einer Lösung wie eine absolut starre Wand, weil dort der Oberflächendruck entgegenwirkt. Der osmotische Druck der gelösten Substanz plus dem Drucke des Lösungsmittels ist gleich dem Oberflächendruck. Darnach lässt sich der Oberflächendruck berechnen, wenn man annimmt, dass die Drucke der einzelnen Flüssigkeitsbestandtheile sich verhalten, wie die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit. Verfasser findet denselben für eine einprocentige Zuckerlösung 1221 Atm. (Vergl. Van der Waals, *die Continuität etc.*, pag. 103.)

Horstmann.

Weitere Untersuchungen über den sog. todtten Raum bei chemischen Reactionen, von O. Liebreich (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 529). Verfasser theilt eine grosse Anzahl neuer, vielfach varirter Versuche über den von ihm entdeckten »todtten Raum« mit. Ueber die Ursache der Erscheinung kommt er zu dem Schluss, dass der physikalische Einfluss der Wand und die verschiedenartige Spannung der Flüssigkeitsoberflächen eine wesentliche Rolle spielen.

Horstmann.

Ueber einige Eigenthümlichkeiten von Kupferchloridlösungen in thermischer Hinsicht, von Reicher u. van Deventer (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 559). Die Löslichkeitscurve des Kupferchlorids ($\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) wird nach den Verfassern durch eine gerade, mit der Temperatur ansteigende Linie dargestellt, deren Gleichung ist

$$y = 41.4 + 0.105 \cdot t.$$

Mit dieser zunehmenden Löslichkeit sollte sich das Salz in der gesättigten Lösung unter Wärmeentwicklung lösen. In viel Wasser ist aber die Lösungswärme nach Thomsen negativ. Es muss also ein Zeichenwechsel der Wärmewirkung eintreten, wenn man das Salz in Lösungen von wachsender Concentration auflöst. Durch Messung der Verdünnungswärmen konnte diese thermodynamische Folgerung bestätigt werden. Es berechnete sich nach diesen Messungen, dass die Auflösung Wärme entwickelt in Lösungen mit weniger als 7—8 Mol. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 Theilen Wasser, dagegen Wärme bindet in concentrirteren Lösungen. Diese eigenthümliche Erscheinung konnte schliesslich auch durch directe Versuche nachgewiesen werden.

Horstmann.

Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Constitution organischer Verbindungen, von O. Dieffenbach (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 566). Die Speculationen des Verfassers führen zu dem Ergebniss, dass der Wärmewerth der einfachen Kohlenstoffbindung zwischen 15 und 48 Cal., der doppelten zwischen 15 und 81 Cal., und der dreifachen zwischen 0 und 99 Cal. liegen müsse, und dass wahrscheinlich die drei Werthe vielfache von 15 Cal. seien.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss der Affinitätscoefficienten der Alkylhaloide und der organischen Amine von Mentschutkin (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 589). Es werden die in Gemeinschaft mit Wassilief ausgeführten Beobachtungen mitgetheilt, welche die Geschwindigkeit der Reaction zwischen aliphatischen Alkylhaloïden und Triäthylamin in Aceton- oder Benzollösung betreffen. Der Verlauf der Reaction konnte durch Silbertitration verfolgt werden, da die Haloïde aus den entstehenden Ammoniumsalzen durch Silbernitrat gefällt werden. Es ergab sich, dass die Jodalkyle regelmässig etwa 6 mal grössere Geschwindigkeitscoefficienten haben, als die entsprechenden Bromalkyle. Mit steigendem Moleculargewicht der Alkyle nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Reihen regelmässig ab, und zwar in demselben Verhältniss, wie nach den Versuchen von Konrad bei der Einwirkung der Alkylhaloïde auf Natriumäthylat. — Die Isomerie der Alkyle übt den zu erwartenden Einfluss aus. Normale Alkyljodide ergaben die grösste, tertiäre eine verschwindend kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Weitere Versuche, namentlich über ungesättigte Alkyle und über den Einfluss des Lösungsmittels, werden in Aussicht gestellt.

Horstmann.

Ueber eine scheinbare Einschränkung des Raoult'schen Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen; Schmelzpunkt isomorpher Mischungen, von Fr. W. Küster (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 601). Verfasser liefert einen werthvollen Beitrag zur Frage der »festen Lösungen«. Er hat die Schmelzpunkte von Gemischen zweier isomorpher Substanzen untersucht, die in jedem Verhältniss zusammenkrystallisiren können. Zwei R-Pentenderivate, die an anderem Orte näher beschrieben sind (vgl. *diese Berichte* XXIII, 861) erwiesen sich für die Untersuchung besonders geeignet. Die Schmelzpunkte der Mischungen sind bei allen Mischungsverhältnissen sehr nahe gleich den nach der Mischungsregel berechneten Mittelwerthen. Graphisch dargestellt bilden dieselben eine gerade Linie, deren Endpunkte die Schmelzpunkte der reinen Substanzen darstellen (C_5Cl_6O : 87.50° ; CCl_5BrO : 97.7°). (Die kleinen Abweichungen liegen freilich alle nach einer Richtung und deuten auf eine geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes.) Dieses Resultat erscheint im Widerspruch mit dem Raoult'schen Gesetze. Es erklärt sich jedoch durch die Thatsache, dass sämmtliche Mischungen ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung erstarren. Dies folgt in aller Strenge aus thermometrischen Beobachtungen; während dem fortschreitenden Erstarren sinkt die Temperatur niemals mehr als ca. 0.2° unter den anfänglichen Schmelzpunkt herunter. Die Zusammensetzung des flüssigen Gemisches ändert sich also durch die Ausscheidung fester Substanz nicht merklich.

Horstmann.

Ueber den Einfluss von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Speranski (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 606). Angesichts der Beobachtungen Liebreich's über den sogenannten todtten Raum hat Ostwald den Verfasser veranlasst, zu constatiren, dass durch ausgedehnte Glasoberflächen (ausgekochte Glasperlen) die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers nicht beeinflusst werde. Glaswolle ist natürlicher Weise nicht ohne Einfluss, weil dieselbe grosse Mengen von Alkali abgeben und einen Theil der wirksamen Säure neutralisiren kann.

Horstmann.

Ueber die isomeren Inosite und deren Umwandlungswärme, von Berthelot (*Compt. rend.* 110, 1244). Nach den Messungen des Verfassers beträgt die Lösungswärme

von rechtsdrehendem Inosit	— 2.05 Cal.
» linksdrehendem »	— 2.04 »
» inactiver Verbindung beider Modificationen	— 7.74 »
» wirklich inactivem Inosit	— 3.38 »

Die Vermischung der Lösungen beider activer Formen giebt keine merkliche Wärmewirkung. Daher beträgt die Bildungswärme der krystallisirten inactiven Verbindung aus den activen Bestandtheilen + 3.36 Cal.

Horstmann.

Bildungswärme der Harnsäure und ihrer Alkalisalze, von C. Matignon (*Compt. rend.* 110, 1267). Es werden Verbrennungs-, Lösungs- und Neutralisationswärmen mitgetheilt.

Horstmann.

Reciproke Wirkung der Haloïdverbindungen der Alkalien und des Quecksilberoxyduls, von A. Ditte (*Compt. rend.* 110, 1330). Endothermische Reactionen werden zwangsweise dem Princip der grössten Arbeit untergeordnet.

Horstmann.

Beitrag zur Kenntniss der Stereochemie von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe, von C. Willgerodt (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 526—528) ist eine Kritik der Publication Behrend's (*diese Berichte* XXIII, 454).

Schotten.

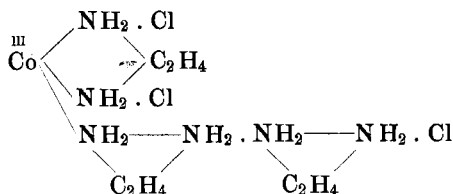
Ueber künstlichen Silberwismuthglanz, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 414—424). Der in Peru in derben grauen Massen aufgefundenene, von Rammelsberg (*Berl. Akad. Berichte* 1876, 700) untersuchte natürliche Silberwismuthglanz lässt sich in der Weise darstellen, dass man Schwefelsilber und Schwefelwismuth in molecularen Mengen in bedecktem Tiegel über einem schwachen Gebläse zusammenschmilzt oder aber indem man zunächst Kaliumwismuthsulfid mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung schüttelt und das auf diese Weise hergestellte Silberwismuthsulfid im Tiegel schmilzt. Der

künstliche Wismuthglanz ist von lichtgrauweisser Farbe und besitzt ausgezeichneten Metallglanz. Auf dem Bruch zeigt er vollkommen gleichmässiges, krystallinisch-feinblättriges bis feinschuppiges Gefüge es ist indess nicht gelungen, lose, gut ausgebildete und messbare Krystalle zu erhalten. Die Verbindung ist ziemlich spröde, doch nicht ganz leicht zerreiblich; das Pulver ist grau. Die Härte schwankt um 3.5. Das spec. Gew. ist bei 15° = 6.96. Kalte Salpeter- und Salzsäure greifen die Verbindung kaum an; in der Wärme aber zersetzen sie sich vollständig. Im Wasserstoffstrom zum schwachen Glühen erhitzt, wird das Sulfid ziemlich leicht zu einem Gemenge von Silber und Wismuth reducirt, das allmählich zu grösseren Metallkugeln zusammenschmilzt.

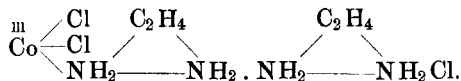
Schotten.

Zur Constitution der Cobaltbasen, von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 429—439).

Ueber Metalldiaminverbindungen, von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 440—459). Die Ergebnisse von nach Raoult'scher Methode ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen, sowie andere Erwägungen führen den Verfasser dazu, in den Cobaltbasen nicht mehr ein hexavalentes Doppelatom, sondern vielmehr ein trivalentes Einzelatom anzunehmen. Das Aethylendiaminlutecobaltchlorid (*diese Berichte* XXII, Ref. 246) wird danach in folgender Weise constituirt gedacht:



und das Aethylendiamin-Dichloropraseocobaltchlorid (loc. cit. 247):



Eine den Aethylendiamin-Dichloropraseocobaltsalzen isomere Reihe von Verbindungen hat der Verfasser in den Aethylendiamin-Dichlorovioleocobaltsalzen entdeckt. Sie entstehen aus den ersteren, wenn man deren wässrige Lösungen eindampft und den Rückstand im Luftbade bei 102—103° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Das Violeosalz ist in Wasser weit schwieriger löslich, als das Praseosalz; die Lösung ist so intensiv und schön gefärbt, wie eine weingeistige Lösung von Methylviolett. Das lufttrockene Violeochlorid enthält ein Molekül Krystallwasser und bildet so flache, schief abgeschnittene,

dichroitische Nadeln; rosenroth und blauviolett bis blau. Beim Stehen der wässrigen Lösung scheint es in Roseosalz überzugehen. — Wie die Cobaltbasen, so enthalten auch nach den Moleculargewichtsbestimmungen die Platinbasen des Aethylendiamins (*diese Berichte* XXII, Ref. 245) nicht zwei, sondern nur ein Metallatom im Molekül. — Bezüglich der in der zweiten Abhandlung beschriebenen zahlreichen Verbindungen sei auf das Original verwiesen.

Schotten.

Ueber das Moleculargewicht des Aluminiumchlorides, von L. F. Nilson und Otto Pettersson (*Ann. Chim. Phys.* [6], 19, 145—171, siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 635).

Schertel.

Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung, von C. Friedel (*Ann. Chim. Phys.* [6], 19, 171—173). Wenn man mit Hilfe der Beobachtungen, welche Nilson und Pettersson nach den Methoden von Dumas und von V. Meyer angestellt haben, Curven construirt, so zeigen dieselben zwischen 200° und 400° schwache, aber regelmäßige Abnahme der Dampfdichten, zwischen 440° und 600° ist die Abnahme eine rasche. Man kann daraus nur schliessen, dass das Chloraluminium zwischen 200° und 400° eine der Formel Al_2Cl_6 entsprechende Dampfdichte, jenseits 800° eine der Formel AlCl_3 entsprechende besitze. (Siehe auch Friedel und Crafts *diese Berichte* XXI, Ref. 563.)

Schertel.

Untersuchungen über die Einwirkung, welche die Metalle auf Schwefelsäure ausüben, von Alfred Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6], 19, 68—92). Der Verfasser verfolgt die verschiedenen Reactionen, welche bei dem Angriffe von Schwefelsäure verschiedener Concentration unter steigender Temperatur auf eine Anzahl Metalle beobachtet werden. Die Arbeit kann nicht im Auszuge vorgetragen werden.

Schertel.

Ueber die Chloride des Selens, von W. Ramsay (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 783). Da die vom Verfasser in Gemeinschaft mit Evans gemachten Beobachtungen über Dampfdichte und Dissociation der Selenchloride (*diese Berichte* XVII, Ref. 101) zu den neueren Angaben Chabrie's (*diese Berichte* XXIII, Ref. 225) im Widerspruche stehen, so führte Verfasser 5 g Selen in Tetrachlorid über und mischte unter das erhaltene weisse Pulver 15 g gepulvertes Selen. Die Mischung vollzog sich unter merklicher Absorption von Wärme. In kurzer Zeit erfolgte Verflüssigung und man erhielt die tief braune Flüssigkeit des Monochlorids. Dieselbe begann bei 130° zu sieden, allmählich stieg die Temperatur auf 170°; ein etwas lichter Destillat, enthaltend

59 pCt. Selen und 39.48 pCt. Chlor, stieg über und eine dichte Masse blieb im Kolben zurück. Aus dem Destillate schieden sich farblose Krystalle des Tetrachlorides ab. Der Rückstand, mit 85 pCt. Selen, bestand aus Selen, dem Monochlorid beigemischt war. Somit ist es nicht möglich, das Selenmonochlorid bei 300° ohne Zersetzung zu destilliren.

Schertel.

Ueber die Dissociation des Selenchlorides, von W. Ramsay (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 784). Chabrié hält die Beständigkeit des Selentetrachlorides bei 300° für erwiesen, weil dasselbe, als es in einer längeren, oben offenen Röhre in ein auf 300° erhitztes Oelbad getaucht wurde, sich verflüchtigte und an den kalten Wänden der Röhre wieder verdichtete. Ramsay bemerkt dagegen, dass kein Grund zur Annahme vorhanden sei, dass das Tetrachlorid bei diesem Versuche die Temperatur von 300° angenommen habe.

Schertel.

Die Condensation der Salzsäure, von F. Hurter (*Soc. Chem. Ind.* VIII, 861—867). Die Abhandlung enthält Tabellen über die bei der Bildung von wässriger Salzsäure verschiedener Concentration frei werdenden Wärmemengen, sowie über die Maximalspannung des Wasserdampfes bei Gegenwart von Chlorwasserstoff. Die für die Praxis bedeutsamen Fälle werden erörtert und eine empirische Formel aufgestellt, welche die Menge des von Wasser aufnehmbaren Chlorwasserstoffes in einer chlorwasserstoffhaltigen Atmosphäre für verschiedene Temperaturen berechnen lässt.

Schertel.

Wasserstoffhyperoxyd, seine Verwahrung und Verwendung, von C. T. Kingzett (*Soc. Chem. Ind.* IX, 3—10). Aus zahlreichen Versuchen ergibt sich, dass Zusätze von anorganischen Salzen zu Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd die Haltbarkeit derselben nicht erhöhen, in manchen Fällen sogar erheblich vermindern. Alkohol, Aether, Campher, Menthol, Thymol, zu möglichst neutralen Lösungen des Hyperoxydes zugegeben, wirken der freiwilligen Zersetzung entgegen.

Schertel.

Einwirkung der Alkalien, der Erdalkalien, der Alkalisilicate und einiger Salzlösungen auf Glimmer: Bildung von Nephelin, Sodalith, Amphigen, Orthose und Anorthit, von Charles und Georges Friedel (*Compt. rend.* 110, 1170—1178). Verfasser beabsichtigen, die verschiedenen Bestandtheile der Gesteine der Einwirkung von Salzlösungen auszusetzen, um die Veränderungen zu studiren, welche in der Natur das die Gesteine durchdringende Mineralwasser hervorruft, und um gleichzeitig gewisse Mineralien zu synthetisiren. Vorliegende Versuche beschäftigen sich mit dem Muscovit von Moos

(Norwegen). Die Reactionen wurden vorgenommen in einem stählernen, innen platinirten Rohre bei 500°; die Versuchsdauer betrug 14—16 (bei schwer angreifbaren Mineralien etwa 60) Stunden. Es entstanden die in der Ueberschrift genannten Mineralien. Gabriel.

Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfocarbonsäuren bestehenden Analogien, von A. Rössing (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 369—396). Die β -Sulfocarbonsäuren erleiden unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien keine Säurespaltung, wie sie bei den β -Ketonsäuren neben der Ketonspaltung auftritt; die Phenylsulfonessigsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, beispielsweise zerfällt immer nur unter Bildung von Methylphenylsulfon und Kohlensäure. Das Metallatom des Natriumphenylsulfonessigesters lässt sich durch Säurereste nicht substituieren. Substituirte Ester mit Acetyl- und Sulfongruppe an demselben Kohlenstoffatom sind auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Mono- und Dichloracetessigester zu erhalten. Durch Einwirkung von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester bei Anwesenheit von Wasser in alkoholischer Lösung entsteht nicht diphenylsulfonirter Bernsteinsäureester, sondern nur Jodmethylphenylsulfon. Mono- und diphenylsulfonirte Bernsteinsäure lässt sich auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf Mono- und Dibrombernsteinsäure herstellen. Chloroxalsäureester wirkt auf benzolsulfinsaures Natrium fast ausschliesslich unter Bildung von Kohlensäure, Benzoldisulfoxyd und Oxalsäurediäthylester ein; daneben entstehen nur geringe Mengen von Phenylsulfonketonsäureester. Salpetrige Säure erzeugt aus Phenylsulfonessigsäure eine Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NHO$, Schmp. 99°, isomer mit der Dibenzsulphydroxamsäure von Königs (*diese Berichte* XI, 615). Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Phenylsulfonessigsäure Phenylnitrososulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NO$, Schmp. 156°. Dasselbe wird durch Natriumamalgam unter Bildung von benzolsulfinsaurem Natrium und Natriumnitrit reducirt, von Zink- und Essigsäure unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Ammoniak. Schotten.

Zur Kenntniss des α -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, von R. Otto und G. Holst (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 460—483). Die Umwandlung der α -Dichlorpropion-