

## Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 15. September 1890).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber die Bedingungen des Gleichgewichts der gesättigten Kohlenstoffverbindungen**, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* 1890, 788). Kohlenstoffverbindungen von der Formel  $CR_4$  sollten nach der Ansicht des Verfassers regulär krystallisiren, wenn die vier gleichartigen Radicale R in den Ecken eines regulären Tetraeders angeordnet sind. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies nicht ohne Ausnahme der Fall ist. Die Krystalle von  $CBr_4$  z. B. sind doppelbrechend. — Andererseits müsste bei unsymmetrischer Anordnung mehr als ein Monosubstitutionsproduct  $CR_3X$  möglich sein, während thatsächlich nur je eines bekannt ist. In diesen Thatsachen sieht Verfasser einen Widerspruch mit der herrschenden Valenzlehre, den er durch eigenartige mechanische Betrachtungen zu beseitigen sucht. Horstmann.

**Verbrennungswärme einiger Schwefelverbindungen**, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 111, 9). Der Schwefel anorganischer Verbindungen wird durch comprimirten Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe bei Gegenwart von Wasser vollständig zu Schwefelsäure verbrannt. Bei sehr wasserstoffarmen Verbindungen muss, um die Bildung von schwefliger Säure zu vermeiden, ein gleiches Gewicht Campher mitverbrannt werden. Die folgenden Verbrennungswärmen sind auf diesem Wege bestimmt:

Thiophen . . . . .	669.5 Cal.	}	für je 1 Mol.-Gew., flüssig bei const. Volum.
Taurin . . . . .	385.0 »		
Schwefelkohlenstoff . .	396.4 »		

Horstmann.

**Untersuchungen über einige Zuckerarten**, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 111, 11). Vermittelst der calorimetrischen Bombe ergaben sich folgende Verbrennungswärmen für je ein Formelgewicht bei const. Volum:

Erythrit . . . . .	$C_4 H_{10} O_4$	502.3 Cal.
Arabinose . . . . .	$C_5 H_{10} O_5$	557.1 »
Xylose . . . . .	$C_5 H_{10} O_5$	560.7 »
Raffinose . . . . .	$C_{18} H_{32} O_{16}$	2026.1 »
Inosit (comp. inactiv) . .	$C_6 H_{12} O_6$	661.8 »

Horstmann.

Ueber die beim Eintauchen desselben Metalles in verschiedene Elektrolyte sich ergebenden elektromotorischen Kräfte, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XX, 308—311). Verfasser hat die elektromotorischen Kräfte, welche bei der Berührung von Zn, Cd, Pb, Sn, Cu und Ag mit den Lösungen einer Reihe von Elektrolyten entstehen, bestimmt und dieselben, bezogen auf die bei der Berührung von Zink mit Normalschwefelsäure entstehende elektromotorische Kraft, in einer Uebersicht zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, dass für dasselbe Metall die elektromotorische Kraft bei Berührung mit oxydirenden Elektrolyten wächst, während reducirende oder alkalische Elektrolyte sie vermindern.

Foerster.

**Eigenschaften einiger Berylliumsalze und der entsprechenden Aluminiumverbindungen**, von F. Sestini (*Gazz. chim.* XX, 313—318). Wird gelatinöses Berylliumphosphat, das durch Fällen von Berylliumsulfatlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat erhalten wurde, in zweiprocentiger Essigsäure suspendirt, so lösen sich 0.55 g des wasserfreien Salzes im Liter. 1 L 10procentige Essigsäure löst 1.725 g des wasserfreien Salzes. Bei gleicher Behandlung von gelatinösem Aluminiumphosphat lösten sich in 2procentiger Essigsäure 0.375 g im Liter; in 1 L 10procentiger Essigsäure ergab sich ein Trockenrückstand von 0.300 g. Während ein solcher beim Berylliumphosphat die Zusammensetzung des ursprünglichen Salzes hatte, zeigte sich beim Aluminium eine erhebliche Anreicherung der Phosphorsäure in der Lösung, so dass in diesem Falle eine gleichzeitige Zersetzung und Lösung des Aluminiumphosphates eintritt. Wird die Lösung des Berylliumphosphates in verdünnter Essigsäure erwärmt, so scheidet sich ein weisser, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag ab, welcher nach der Analyse die Zusammensetzung  $3BeO, P_2O_5, 3H_2O + 1aq$  hat. Das mit »aq« bezeichnete Wasser entweicht bei  $100^\circ$ , während die anderen 3 Moleküle erst bei Rothgluth ausgetrieben werden können. Dieselbe Verbindung erhält man beim Erwärmen der Lösung, aus welcher man durch einen geringen Ueberschuss von Natriumphosphat das Berylliumphosphat abgeschieden hat. Beim Erwärmen von Lösungen von Aluminiumphosphat in verdünnter Essigsäure erhält man höchstens eine geringe Opalescenz. In einer gesättigten wässrigen Lösung von Kohlensäure löst sich Berylliumhydroxyd merklich auf, indem es zunächst in das unlösliche,

neutrale Carbonat übergeführt wird, und dies alsdann als saures Carbonat in Lösung geht. (Diese experimentell nicht erwiesene Ansicht des Verfassers steht im Widerspruch zu anderweitigen Erfahrungen, vergl. Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. Bd. II S. 189). Eine solche Lösung trübt sich beim Kochen. Es wurden in 100 ccm 0.0185 g BeO gelöst gefunden. Aluminiumhydroxyd geht unter den gleichen Bedingungen nur spurenweise in Lösung. Foerster.

**Ueber die Dispersion der organischen Verbindungen**, von R. Nasini (*Gazz. chim.* XX, 356—361). Zu der kürzlich erschienenen Arbeit von Ph. Barbier und L. Roux (*diese Berichte* XXIII, Ref. 272) bemerkt Verfasser, dass er schon vor einigen Jahren (*diese Ber.* XX, Ref. 498) gefunden habe, dass die Moleculardispersion der aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie der Phenoläther in homologen Reihen mit Zunahme des Moleculargewichts regelmässig abnehme, eine Erfahrung, die durch die Untersuchungen von Costa (*diese Berichte* XXII, Ref. 738) bestätigt worden ist. Da auch die Aenderung der Dispersion beim Uebergange von gesättigten Verbindungen zu den entsprechenden ungesättigten von Brühl bereits früher erkannt ist, so dürfte der Fortschritt, der durch die Arbeit von Ph. Barbier und L. Roux gemacht ist, weniger in der Auffindung neuer Thatsachen liegen, als vielmehr in der mathematischen Formulirung der beobachteten Regelmässigkeiten. Foerster.

**Ueber Moleculargewicht und Brechungsvermögen des Schwefeldichlorids**, von T. Costa (*Gazz. chim.* XX, 367—372). Schwefeldichlorid, welches durch einen Kohlensäurestrom bei 0° vom überschüssigen Chlor befreit und so ganz rein erhalten war, sodass seine Zusammensetzung der Formel SCl<sub>2</sub> entsprach, giebt sowohl in Benzol als auch in Eisessig die von der Rechnung für das Molekül SCl<sub>2</sub> geforderten Gefrierpunkterniedrigungen. Man hat also die Existenz einer wirklichen Verbindung SCl<sub>2</sub> anzunehmen, welche in der Nähe von 0° auch nicht theilweise dissociirt ist. Verfasser kommt also zu entgegengesetzten Resultaten als Spring und Lecrenier (*diese Berichte* XIX, Ref. 868), welche aus ihren Versuchen schlossen, dass Schwefeldichlorid zu 9.45 pCt. dissociirt sei. — Das Brechungsvermögen von SCl<sub>2</sub> ergab sich als  $\mu_{H\alpha} = 1.5716$ ,  $\mu_{N\alpha} = 1.57806$ . Daraus lässt sich die Atomrefraction des Schwefels zu 16.12 berechnen, ein Werth, welcher mit dem von Haagen (*Poggend. Ann.* 1867, 117) aus den Brechungsvermögen des Einfach-Chlorschwefels ermittelten Werthe übereinstimmt. Die Haagen'schen Bestimmungen wurden vom Verfasser wiederholt und bestätigt; für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab sich  $\mu_{H\alpha} = 1.64449$ ; daraus folgt für die Atomrefraction des Schwefels 16.01; dieselbe scheint also wirklich in den Schwefelchloriden grösser zu sein als in anderen Schwefelverbindungen. Foerster.

**Ueber die physikalische Constitution der Flüssigkeiten**, von G. Cantoni (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1889, II. Sem., 177—182). Verfasser führt eine Reihe von Thatsachen an, welche im Einklange mit seiner bereits früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 320) mitgetheilten Ansicht über die physikalische Constitution der Flüssigkeiten stehend, sich auf Grund derselben leicht erklären liessen. Nach Ansicht des Verfassers besteht eine Flüssigkeit aus flüssigen Molekeln, zwischen denen dampfförmige Molekeln sich in eben solchem Zustande befinden wie in dem über einem Flüssigkeitstropfen im Torricelli'schen Vacuum bestehenden Dampfe, also im Zustande steter Rückbildung und entsprechender Neubildung.

Foerster.

**Eine Beziehung zwischen dem Compressibilitätscoëfficienten, dem specifischen Gewichte und dem Atomgewichte der Metalle**, von E. Boggio-Lera (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1890, I. Sem., 165—168). Verfasser berechnet, dass der Ausdruck:

$$\frac{\alpha}{\omega} \left( \frac{P}{p} \right)^{\frac{1}{3}}$$

worin  $\alpha$  den Ausdehnungcoëfficienten,  $\omega$  den Compressibilitätscoëfficienten,  $P$  das specifische Gewicht,  $p$  das Atomgewicht bezeichnet, gleich einer Constanten sein muss. Mit Berücksichtigung des Umstandes, dass der Compressibilitätscoëfficient der Metalle, soweit er bestimmt ist, je nach der dabei angewandten Methode verschieden gross gefunden wurde, konnte sich eine Constanz obigen Ausdruckes nur innerhalb jeder einzelnen Bestimmungsreihe ergeben, während dieselben unter einander entsprechende Abweichungen zeigten. Verfasser gelangt auf Grund seiner Rechnung zu dem Schlusse, dass der cubische Compressibilitätscoëfficient einer Substanz proportional ist der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln und der durch die Einheit der Kraft bewirkten Entfernungsänderung zweier benachbarter Molekeln.

Foerster.

**Ueber das Verhalten der Borsäure zum Mannit**, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1890, I. Sem., 260—266). Das schon seit längerer Zeit bekannte eigenthümliche Verhalten von einer Reihe von mehrwerthigen Alkoholen gegen Borsäure wird vom Verfasser am Mannit durch Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens Mannit und Borsäure haltiger Lösungen näher studirt. Der Mannit vermindert den Leitungswiderstand einer Borsäurelösung auf etwa den zwanzigsten Theil. Der zu den Untersuchungen angewandte Mannit war aus Wasser umkrystallisirt und bei 100<sup>0</sup> getrocknet; die Borsäure wurde durch mehrfache Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt, bis ihr Leitungsvermögen constant geworden war, und dann

in vacuo getrocknet. Es wurden Lösungen verschiedener Verdünnung untersucht, welche in den verschiedensten, aber immer in einfachen Zahlen gewählten Verhältnissen Grammmolekeln von Borsäure und von Mannit enthielten. Für diese Lösungen ist in einer Uebersicht das specifische Leitungsvermögen mitgetheilt, sowie die unter der Annahme, dass jenes lediglich von der einen oder von der anderen der gelösten Substanzen abhängt, für diese berechneten molecularen Leitungsvermögen. Die nähere Besprechung der gewonnenen Erfahrungen wird auf eine spätere Mittheilung verschoben.

Foerster.

**Ueber das Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen. I. Kupferoxyd**, von G. H. Bailey und W. B. Hopkins (*Chem. Soc.* 1890, I, 269—272). Beim Erhitzen von Kupferoxyd sowohl im Fletcher'schen Injectorofen, als über einem Knallgasgebläse, also bei Temperaturen von 1500—2000° und bei Abschluss von reducirenden Gasen entsteht ein Oxydul von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{O}$ . Dieses Oxydul bildet eine gelblich-rothe geschmolzene Masse, hart genug um mit Leichtigkeit Glas zu ritzen; spec. Gewicht 3.81. Verdünnte und concentrirte Säuren greifen es weder in der Kälte noch auch in der Wärme an, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffe. In geschmolzenem Kalihydrat löst es sich mit blauer Farbe und wird auf Zusatz von Wasser in Form brauner Flocken gefällt, welche sich in Mineralsäuren lösen. Die Titration der schwefelsauren Lösung ergab, dass jetzt ein Gemisch von  $\text{Cu}_3\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorlag. Am Eingang der Mittheilung giebt der Verfasser eine Uebersicht der vorhandenen Literatur, aus welcher hervorgeht, dass mit Ausnahme von Rose's (*Ann. Chem. Phys.* 120, 1) Oxyd  $\text{Cu}_4\text{O}$  ein niedrigeres Oxyd als  $\text{Cu}_2\text{O}$  bisher nicht beobachtet wurde.

Schotten.

**Ueber den Einfluss verschiedener Oxyde auf die Zersetzung des Kaliumchlorats**, von G. J. Fowler und J. Grant (*Chem. Soc.* 1890, I, 272—282). Gemengt mit Vanadinsäure, Wolframsäure, Uranoxyd ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) giebt das Kaliumchlorat seinen Sauerstoff schon bei niedriger Temperatur, aber nicht vollständig ab; derselbe ist übrigens in diesem Falle stark chlorhaltig. Aehnlich wirken Aluminium- und Chromoxyd. Bei Zumischung von Mangandioxyd, der Sesquioxyde des Eisens, Kobalts und Nickels und ferner des Kupferoxyds wird der Sauerstoff des Kaliumchlorats bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen und ziemlich frei von Chlor entwickelt. Baryum-, Calcium- und Bleioxyd setzen die Temperatur der Sauerstoffentwicklung um ein geringes herab. Zinkoxyd und Magnesia erwiesen sich als inactiv, während gepulvertes Glas, Sand, Kaolin die Reaction förderten.

Schotten

Die Terminologie der Hydrolyse, vorzugsweise der durch »Fermente« herbeigeführten, von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1890, I. 528—531). Verfasser will die durch sog. unorganische Fermente oder Enzyme hervorgerufenen Zersetzungsprozesse, wie die Umwandlung von Stärke und Rohrzucker in Dextrose, von Fett in Glycerin und Fettsäure, also alle die Prozesse, bei welchen die Elemente des Wassers aufgenommen werden, als Hydrolysen bezeichnet haben, die Agentien als Hydrolysten und die der Hydrolyse verfallenden Substanzen als Hydrolyten. Demgemäss wären die Bezeichnungen amylolytisches und proteolytisches Ferment in Amylolyst, bezw. Proteolyt umzuändern. Für die eine Gerinnung hervorrufenden Fermente, z. B. Lab, schlägt der Verfasser die Bezeichnung thrombogene Enzyme oder Thrombogene vor.

Schotten.

### Organische Chemie.

Ueber die specifischen Gewichte der Auflösungen des Rohrzuckers in Wasser bei  $+15^{\circ}$  C., das Gewicht eines gleich grossen Volumen Wassers bei  $+15^{\circ} = 1.00000$  gesetzt, von C. Scheibler (*Neue Ztschr. f. Rübenzucker-Industrie* 25, 37—45). Da von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission in Berlin in ihrer Denkschrift über die »Grundzüge einer geordneten Gestaltung der Araeometrie eine Normaltemperatur von  $+15^{\circ}$  C. (statt der bisher üblichen von  $15^{\circ}$  R. =  $17.5^{\circ}$  C.) in Aussicht genommen worden ist, so hat Verfasser eine Tabelle für  $15^{\circ}$  C. berechnet, welche an Stelle der Brix'schen zu benutzen sein würde. Die aufgeführten specifischen Gewichte sind nach der Formel  $g = 1 + 0.003884496 x + 0.00001393992 x^2 + 0.0000000338056 x^3$  berechnet, welche aus den Gerlach'schen Versuchen (Verhdlg. Ver. Bef. Gewfl. Preussen (1863), 42, 202; *Dingl. Journ.* 172, 31) nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet ist, und in welcher x den procentischen Zucker-gehalt der Lösung bedeutet. Die Tabelle, welche die Concentrationen von 0—100 pCt. in Zehntelprocenten steigend umfasst, wird im Folgenden gekürzt wiedergegeben, nämlich nach vollen Procenten fortschreitend und nur bis 75 pCt., weil darüber hinaus der Zucker nicht mehr bei  $15^{\circ}$  C. löslich ist.