

Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 9. März 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung, von J. W. Brühl (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 1). Ein Auszug vom Verfasser selbst soll in den Berichten erscheinen.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reactionen in Gallerte, von S. Reformatzky (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 34). Verfasser hat durch den Versuch constatirt, dass die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff in einer Gallerte (1.25 pCt. Agar-Agar) mit genau derselben Geschwindigkeit verläuft wie in Wasser. Nach den Beobachtungen über Diffusion in Gallerten war dieses Resultat zu erwarten.

Horstmann.

Zur Moleculartheorie verdünnter Lösungen, von H. A. Lorentz (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 36). Verfasser versucht, ähnlich Boltzmann und Riecke, die einfachen Gesetze des osmotischen Druckes und der daraus entwickelten thermodynamischen Folgerungen unmittelbar aus den hypothetischen Annahmen über die Molecularbewegung herzuleiten. In Boltzmann's Abhandlung wird ein Punkt bemängelt, worauf dieser einen neuen strengeren Beweis giebt: **Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese van 't Hoff's vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie**, von L. Boltzmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 88).

Horstmann.

Ueber die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und der Constitution derselben, [II. Mittheilung], von J. Thomsen (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 55). In seiner ersten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XX, 531) hatte Verfasser gezeigt, dass man die Verbrennungswärme der gasförmigen

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe durch eine gemeinsame Formel in befriedigender Uebereinstimmung mit der Erfahrung darstellen kann, wenn man annimmt, dass alle Wasserstoffatome gleichviel betragen, die Kohlenstoffatome aber ungleichviel, je nach der Art ihrer Bindung. Der Einfluss der verschiedenen Bindungsarten lässt sich in absoluten Zahlen nicht ohne weitere Hypothesen angeben. Man müsste zu diesem Zwecke die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms kennen. Diese hypothetische Konstante ist jedoch in den Verbrennungswärmen nicht mehr enthalten. Daher können auch, wie Verfasser gegen Dieffenbach (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 448) bemerkt, anderweitig ermittelte Werthe derselben durch die beobachteten Verbrennungswärmen nicht kontrollirt werden. Aus den Beobachtungen kann dagegen im Sinne der Structurlehre mit Sicherheit geschlossen werden, dass eine sogenannte Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome geringeren Energieverlust (um ca. 15.5 Cal.) bedingt als zwei einfache Bindungen, und eine dreifache einen geringeren als drei einfache (um ca. 44 Cal.). In der gegenwärtigen Mittheilung dehnt nun Verfasser diese Betrachtungen auf Verbindungen mit ringförmig geschlossener Atomkette aus und sucht zu beweisen, dass den eigenthümlichen Bindungsverhältnissen auch andere Werthe der thermischen Constanten entsprechen. Dies zeigt sich bereits an dem Trimethylen, dessen Verbrennungswärme grösser ist als die des Propylens, aber kleiner, als sie nach der oben erwähnten Formel für einen Atomring mit drei gewöhnlichen einfachen Bindungen sein sollte. Der Wärmewerth einer jeden der drei Bindungen des Trimethylenringes scheint ungefähr halb so gross zu sein als der Wärmewerth einer Doppelbindung der Aethylenreihe. — Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden die Beobachtungen Stohmann's zu Grunde gelegt, die für flüssige oder feste Stoffe gelten. Der Unterschied des Aggregatzustandes muss bereits etwas andere Werthe der Constanten bedingen. Aber abgesehen davon ergiebt die Vergleichung der beobachteten Verbrennungswärmen, dass in den betreffenden Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen) nicht sämtliche Kohlenstoffbindungen unter einander gleich angenommen werden dürfen. Die früher vom Verfasser vertheidigte Ansicht, dass in dem Benzol neun einfache Bindungen enthalten seien, wird also angesichts des erweiterten Beobachtungsmaterials aufgegeben. Den gesammten Beobachtungen kann nach dem Verfasser am besten genügt werden, wenn man im Benzol drei, im Naphtalin vier, in den übrigen Kohlenwasserstoffen sechs Doppelbindungen neben einfachen in entsprechender Anzahl annimmt. Die Berechnung ergiebt aber alsdann den Unterschied zwischen einer Doppelbindung und zwei einfachen Bindungen weit kleiner als in der Fettreihe (7.5 anstatt 15.5 Cal.). Dies entspricht der grösseren Festigkeit der Benzolbindungen. Verfasser vermuthet, dass die an-

genommenen Doppelbindungen in den Benzolkohlenwasserstoffen als Summe zweier einfacher Bindungen anzusehen sind, von welchen die eine (»peripherische«) den normalen, die andere (»centrische«) einen kleineren Wärmewerth besitzt. (Die Ergebnisse der jüngsten Untersuchungen Stohmann's über die Verbrennungswärme hydrirter Benzolderivate sind noch nicht berücksichtigt.)

Horstmann.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur von E. Heilborn (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 85). Die Beobachtungen haben bisher unentschieden gelassen, ob die specifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Verfasser sucht eine Entscheidung auf theoretischem Wege und folgert Abnahme.

Horstmann.

Ueber das Gesetz der Flüssigkeitsdiffusion, von Vernon (*Chem. News* 1890, 275). Oberflächliche Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Dichte und Diffusionsgeschwindigkeit in Salzlösungen nach den Beobachtungen von Graham.

Horstmann.

Die Refraction und Dispersion von Fluorbenzol und verwandten Verbindungen von J. H. Gladstone und G. Gladstone (*Phil. Mag.* 1891, 1). Aus der Refraction des Fluorbenzols, die Verfasser für verschiedene Wellenlängen gemessen haben, ergibt sich die Atomrefraction des Fluors. Dieselbe ist auffallend klein (stets kleiner als 1) und nimmt merkwürdiger Weise mit abnehmender Wellenlänge zu. Die vorliegenden Beobachtungen an anderen Fluorverbindungen scheinen dieses Resultat zu bestätigen.

Horstmann.

Wirkung der Hitze auf Nitrosylchlorid, von Sudborough und Millar (*Chem. Soc. Journ.* 1891, 73). Die Dampfdichte des Nitrosylchlorids, NOCl , verhält sich normal bis gegen 700° . Bei höheren Temperaturen deuten die Beobachtungen der Verfasser Dissociation an (wahrscheinlich in NO und Cl_2), deren Betrag gegen 1000° auf ca. 50 pCt. geschätzt wird.

Horstmann.

Zur Frage der Uebereinstimmung der Atomgewichtsbestimmungen, von F. W. Clarke (*Americ. Chem. Journ.* 13, 34—37). Ausser den constanten Fehlern der Methode kommen in den Atomgewichtsbestimmungen auch die Fehler zur Geltung, mit welchen die Atomgewichte derjenigen Elemente behaftet sind, auf welche die Berechnung gestützt ist. Verfasser zeigt dieses an der Atomgewichtsbestimmung des Cadmiums durch Patridge (*diese Berichte* XXIII, Ref. 764). Drei Versuchsreihen, von verschiedenen Verbindungen ausgehend, zeigen seltene Uebereinstimmung. Patridge hat aber seinen

Berechnungen für C und S die runden Zahlen 12 und 32, (O = 16), zu Grunde gelegt. Nimmt man an deren Stelle die von Stas ermittelten Werthe $C = 12.005$, $S = 32.074$, so ergeben sich zwischen den drei Versuchsreihen Differenzen bis nahezu eine viertel Einheit im Atomgewicht des Cadmiums. Bildet man mit Hülfe der drei Versuchsreihen drei Gleichungen und berechnet man aus denselben Cd, C und S, (O = 16), so erhält man Zahlen, die von anderen Bestimmungen unabhängig sind und in welchen die Fehler der Arbeit auf drei Werthe vertheilt und nicht dem Cadmium allein aufgeladen sind. Dass diese Werthe ($C = 11.9958$, $S = 32.0002$) den bisher ermittelten so nahe kommen, spricht für die Genauigkeit der Untersuchung. Die Differenz zwischen Patridge's Resultat und den unter sich nahe übereinkommenden Bestimmungen von Dumas und Huntington, die von der Analyse eines Haloïdsalzes ausgehen, (Cd = 112.23, wenn O = 16 und für Ag, Cl und Br die Werthe von Stas gelten), lässt sich nur durch neue Untersuchungen ausgleichen, durch welche die Beziehungen $CdO : CdSO_4$, $Cd : O$, $Cd : S$, $Cd : Ag$, $Cd : Cl$ und $Cd : Br$ ermittelt werden. Das System dieser unter einander verknüpften Verhältnisse kann als Ganzes mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate discutirt werden.

Schertel.

Ueber die Zersetzung der Chloride des Magnesiums und Calciums durch Wärme, von H. Grimshaw. (*Soc. chem. Ind.* 9, 472—473). Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium wurden auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft und im Luftbade mehrere Stunden auf 117° , 150° und 165° erhitzt. Das Chlorcalcium hat dabei keine Zersetzung erlitten, während Chlormagnesium 5 pCt. bis 40 pCt. seines Chlorgehaltes verlor.

Schertel.

Die Analyse von Kupferbromid und das Atomgewicht des Kupfers, von Th. W. Richards (*Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences* XXV, 195—214). Bei diesen Versuchen wurde das Kupfer aus gewogenen Lösungen des mit grosser Sorgfalt rein dargestellten Bromides elektrolytisch gefällt, aus einem anderen Theile der Lösung wurde das Brom mittels einer gewogenen, aber zur vollständigen Fällung nicht hinreichenden Menge Silbers niedergeschlagen und mit Silberlösung austitriert. Das Silber war frei von Sauerstoff. Aus den Versuchen ergab sich, wenn $O = 16$ und $Ag = 107.93$, für Kupfer das Atomgewicht 63.60; wenn $Ag = 107.675$ (Clarke), so wird $Cu = 63.45$. Frühere Bestimmungen des Verfassers (*diese Berichte* XXI, Ref. 166 und 568) ergaben fast denselben Werth.

Schertel.

Ueber Kupferoxybromid, von Th. W. Richards (*Proc. Americ. Acad. of Arts and Science* XXV, 215—217). Bei der Auflösung trockenen Kupferbromids in Wasser scheidet sich eine geringe Menge

Oxybromid aus. Dasselbe ist smaragdgrün und krystallisirt trimetrisch in schönen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. In Wasser und in verdünnter Bromidlösung ist es unlöslich, durch fortgesetztes Kochen wird es in normales Bromid und in eine dunkle unlösliche Substanz zerlegt. Die Analyse stimmt mit der Formel $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$. Diese bereits von Et. Brun beobachtete Verbindung scheint sich auch durch langsame Oxydation von Kupferbromür zu bilden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoësäuren, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 261, 208—254). Vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere Arbeiten (vergl. *diese Berichte* XXI—XXIII) an, welche Verfasser gemeinsam mit O. Kegel und Fr. Küster über die Einwirkung von Chlor auf die Naphtole, Brenzcatechin und Phloroglucin angestellt hat: durch das Halogen werden diese Phenole in Ketochloride, d. h. Verbindungen, welche den Complex $\text{CO} \cdot \text{CCl}_2$ ein- oder mehreremal enthalten, übergeführt. Im vorliegenden Falle waren also gechlorte Ketocarbonsäure und interessante Spaltungsproducte derselben zu erwarten, ferner liess sich ein Gewinn für die Chemie des Benzols, namentlich in Bezug auf die viel umstrittene Frage nach den inneren Bindungen erhoffen, nachdem die Ketochloride für die Beurtheilung dieser Frage Bedeutung gewonnen haben (vergl. *diese Berichte* XXII, 486). Verfasser beginnt die Abhandlung mit Bemerkungen über die Constitution des Benzols, auf welche verwiesen wird; für ihn folgt aus der Benzolliteratur nur das Eine, dass wir über die Bindungsverhältnisse innerhalb des sechsgliedrigen Ringes wenig wissen und das Vorhandensein weder von Aethylen- noch von Diagonalbindungen in Benzol oder seinen Derivaten als sicher bewiesen annehmen dürfen.

Die dem experimentellen Theile der Arbeit, welche gemeinsam mit H. Walbaum ausgeführt ist, vorausgeschickten theoretischen Erwägungen knüpfen deshalb nicht blos an die einfache Sechseckformel sondern auch an die Formeln



an. Die in Rede stehenden Reactionen sind Additionen, sie führen