

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 13. Juli 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Terpene (série camphénique), von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 112, 1161). Vermittelt der calorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen bestimmt (bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck):

Pinen (<i>thérébenthène</i>), $C_{10}H_{16}$	1490 Cal.
Citren, $C_{10}H_{16}$	1473 »
Camphen, $C_{10}H_{16}$	1468 »
Camphenchlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$	1470 »
Citren-Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}, 2HCl$	1468 »
Pinenchlorhydrat, $C_{10}H_{16}, HCl$	1469 »

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass Pinen bedeutend geringere Bildungswärme besitzt als die beiden andern Terpene, während bei den Chlorhydraten kein merklicher Unterschied besteht. Die Sättigung mit HCl muss also auch beträchtlich verschiedene Wärmemengen entwickeln, was durch directe Versuche bestätigt wurde. Horstmann.

Untersuchungen über die Spannung des gesättigten Wasserdampfes bis zur kritischen Temperatur und die Bestimmung der letzteren, von Cailletet und Colardeau (*Compt. rend.* 112, 1170). Durch ein sinnreiches Verfahren, welches bereits in einer vorangehenden Mittheilung (*Compt. rend.* 112, 563) beschrieben wurde, gelang es den Verfassern, die kritische Temperatur des Wassers genau zu bestimmen. Dieselbe liegt bei 365°. Horstmann.

Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der Dichtigkeit im flüssigen Zustande, von A. Moulin (*Compt. rend.* 112, 1209). Verfasser behauptet, das Product aus dem Atom-(Molecular)-Gewicht in die Dichtigkeit einer flüssigen Substanz sei gleich der Summe der entsprechenden Producte ihrer Elemente. Horstmann.

Ueber die Lösungswärme und die Löslichkeit einiger Substanzen in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol, von W. Timofejew (*Compt. rend.* 112, 1223). Im Anschluss an eine vorangehende Note (*diese Berichte* XXIV, Ref. 519), theilt Verfasser noch folgende Daten mit:

Substanz	Concentration	Lösungswärmen:		
		Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Jodcadmium	7.5	+ 6.65 Cal.	+ 4.31 Cal.	+ 2.66 Cal.
Quecksilberchlorid	11.0	+ 0.94 »	— 0.00 »	— 1.1 »
Naphtalin	2.5	— 4.50 »	— 4.38 »	— 4.28 »
Harnstoff	1.5	— 2.21 »	— 3.08 »	— 2.76 »

Substanz	Temperatur	Moleküle Alkohol, die ein Molekül Substanz zu lösen vermögen:		
		Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Jodcadmium	20°	5.2	7	9.8
Quecksilberchlorid	8.5°	25	13.1	20.3
»	20°	16.2	12.4	18
»	38.2°	6.8	10.6	14.6
Naphtalin	11°	84	45	33
Harnstoff	20°	8.7	24.5	39.2
»	40°	5.1	14.3	20

Horstmann.

Osmotische Versuche an lebenden Bacterien, von A. Wladimiroff (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 529). Verfasser sucht zu zeigen, dass die Wirkungen verdünnter Lösungen auf die Lebensäußerungen von Bacterien zum Theil wenigstens durch Osmose bedingt sind. Es würden im Allgemeinen gleiche Wirkungen von isotonischen Lösungen ausgeübt.

Horstmann.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik, von W. Meyerhoffer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 544). Den umfangreichen und weitgehenden Spekulationen des Verfassers lässt sich in einem kurzen Referate nicht gerecht werden. Indem wir daher auf das Original verweisen, sei nur bemerkt, dass Verfasser mit »Energieinhalt« etwas anderes bezeichnet als der bisherige allgemeine Sprachgebrauch.

Horstmann.

Ueber den todtten Raum der Chloral-Soda-Reaction, von E. Budde (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 586). Der Verfasser zeigt, dass die bis jetzt bekannten Beobachtungen über den sogenannten todtten

Raum bei der Chloral-Soda-Reaction keinen zwingenden Grund für die von Liebreich aufgestellte Annahme ergeben, dass die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle bis zu messbaren Entfernungen von der Oberfläche vermindert sei. Vielmehr lassen sich alle Erscheinungen durch die Verdunstung von gebildetem Chloroform an der Oberfläche, und, insbesondere die Gestalt des todten Raumes durch die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme erklären, dass die Chloroformemulsion, welche um ein Geringes schwerer ist als die klare Reactionsflüssigkeit, gegen letztere eine eigene mittlere Oberflächenspannung besitzt, welche ihr unter derselben einen stumpfen Randwinkel von circa 150° ertheilt.

Horstmann.

Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten der Flüssigkeiten, von E. Heilborn (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 601). Die mitgetheilten Tabellen enthalten experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Daten ohne Kritik.

Horstmann.

Ueber die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Chlorsilicium, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 788—791). Es entstehen alle drei Chlorobromide: SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 und SiBr_3Cl , wenn man Bromwasserstoff mit Chlorsiliciumdampf gemischt durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet. SiBrCl_3 kocht bei 80° und SiCl_2Br_2 bei 103 — 105° ; beide erstarren noch nicht bei -60° ; während SiBr_3Cl bei -39° schmilzt und bei 126 — 128° siedet. — $2\text{SiBrCl}_3 + 11\text{NH}_3$, ferner $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2 + 5\text{NH}_3$ und $\text{SiBr}_3\text{Cl} + 11\text{NH}_3$ sind sämmtlich amorph und durch Wasser zerlegbar.

Gabriel.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Rhodiums, von A. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 112, 793—796). Das Rhodium kann aus schwach salzsauren oder schwefelsauren Lösungen, welche daneben keine anderen Metalle als Alkalimetalle enthalten, elektrolytisch abgeschieden und bestimmt werden.

Gabriel.

Einfluss der neutralen anorganischen Kaliumsalze auf die Löslichkeit des Kaliumbitartrates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 808—811). Bei Fortführung seiner Versuche (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259¹⁾) hat Verfasser beobachtet, dass äquimoleculare Mengen von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, -chlorat und -nitrat den gleichen Einfluss auf die Löslichkeit des Kaliumbitartrates ausüben.

Gabriel.

Ueber den Einfluss der Kaliumhalogenide auf die Löslichkeit des Kaliumsulfates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 939—942). Die Löslichkeit des Kaliumsulfates wird durch äquimole-

¹⁾ Die dort Zeile 10 von oben aufgeführte Formel muss heissen:

$$0.0489 + 0.000005216 t^3.$$

$$\sqrt{k}$$

culare Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodkalium ebenfalls (s. d. vorangeh. Referat) in gleichem Grade beeinflusst; die Menge des nach Zusatz einer der drei Salze in Lösung verbleibenden Sulfates ist gleich einer von der Temperatur abhängigen Constanten, vermindert um die Menge des im zugesetzten Haloïdsalze enthaltenen Kaliums.

Gabriel.

Ueber Darstellung und Verhalten der Quecksilberammoniumchloride, von G. André (*Compt. rend.* 112, 859—861). Aus einer Lösung von 20 g gelbem Quecksilberoxyd in einer siedenden Lösung von 100 g Salmiak in 350 g Wasser fällt beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag, welcher annähernd der Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wird die filtrirte Lösung nun mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich eine Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{HgClNH}_2$ als käsiger Niederschlag ab, welcher durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser in $\text{NH}_2(\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg})\text{Cl}$ übergeht. Der käsige Niederschlag löst sich theilweise wieder auf, wenn man Ammoniak durch die lauwarme Lösung leitet, worauf beim Erkalten $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisirt. Die Mutterlauge der Krystalle giebt mit Wasser eine weisse Fällung, welche bei 100° getrocknet die Formel $\text{NH}_2(\text{HgO} \cdot \text{Hg})\text{Cl}$ besitzt. Wird eine heisse Lösung von Ammoniak und Salmiak bis zur beginnenden Trübung mit Sublimatlösung versetzt, so entsteht nach Mitscherlich $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; fährt man aber mit dem Zusatz von Sublimat fort, so scheidet sich $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ab; letzteres zerfällt beim Kochen mit kaltem Wasser nach der Gleichung $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$.

Gabriel.

Ueber Salze des Silbersuboxyds, von Güntz (*Compt. rend.* 112, 861—862). Silberfluorür Ag_2F (*diese Berichte* XXIII, Ref. 551) wird durch Chloride, z. B. Phosphor-, Silicium-, Kohlenstoffchlorid in Ag_2Cl , durch Jodwasserstoff in Ag_2J , durch Schwefelwasserstoff in Ag_4S und durch Wasserdampf bei 160° in Silbersuboxyd verwandelt.

Gabriel.

Ueber Borsulfid, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 112, 862—864). Wenn man amorphes Bor in einem Rohre nahezu bis zum Erweichen des Glases im Schwefelwasserstoffstromer erhitzt, so wird vom Gasstrom sehr fein krystallinisches, weisses Borsulfid fortgeführt, während sich nahe der erhitzten Stelle geschmolzenes, beim Erkalten durchsichtiges Borsulfid, weiterhin porzellanartiges und noch weiterhin schönkrystallisirtes Borsulfid (glänzende Nadeln) absetzt. Die Nadeln sind reines Sulfid, während das glasige Sulfid überschüssigen Schwefel enthält. Das Sulfid B_2S_3 zersetzt sich äusserst heftig mit Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff; die dabei entwickelte Wärme beträgt 57.8 cal . Die Bildungswärme des Sulfids ist 82.6 cal .

Gabriel.

Ueber Borselenid, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 112, 1000—1001). Dies Selenid entsteht analog dem Sulfid (vergl. das vorangehende Referat) und bildet eine gelblich graue, völlig ungeschmolzene Masse, während sich gleichzeitig ein Theil als dünner hellgelber Beschlag auf der Rohrwandung ablagert. Das Selenid zersetzt sich stürmisch mit Wasser unter Selenwasserstoffentwicklung.

Gabriel.

Ueber Borwasserstoff, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 112, 865). Aus Bormagnesium und Salzsäure entsteht nach Jones ein Gemisch von Wasserstoff und Borwasserstoff. Die Menge des letzteren ist sehr gering; es besitzt äusserst widerwärtigen Geruch, brennt mit prachtvoll grüner Flamme, wird durch Rothgluth und den elektrischen Funken zerlegt und zersetzt sich augenblicklich in Berührung mit Kali unter Volumenvermehrung, welche bei dem reinen Gase gewiss das Dreifache des angewandten Volumens betragen dürfte, bei obigem Gemenge aber nur etwa $\frac{1}{100}$ ausmacht.

Gabriel.

Ueber zwei neue Modificationen des Schwefels, von Engel (*Compt. rend.* 112, 866—868). Wenn man gleiche Volumina bei 25—30° gesättigter, 10° warmer Salzsäure und bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Natriumhyposulfitlösung vermischt, die Lösung vom ausgefallenen Kochsalz abfiltrirt und, wenn sie sehr deutlich gelb geworden, aber noch keinen Schwefel abgesetzt hat, mit Chloroform ausschüttelt, so krystallisirt aus letzterem rhomboëdrischer Schwefel aus. (Ueber die Krystallform und das optische Verhalten dieser neuen Modification vergl. C. Friedel, ebenda 834—835). Die Krystalle sind orangegelb, nicht citronengelb, haben die Dichte 2.135 sind (frisch bereitet) durchsichtig, beginnen nach 3—4 Stunden sich zu verändern, nehmen dabei an Volumen zu und verwandeln sich allmählich in unlöslichen Schwefel. Sie schmelzen unter 100° und gehen dabei in den weichen, aus Hyposulfiten gewinnbaren Schwefel über, welcher sich theilweise in Schwefelkohlenstoff löst. — Aus der oben beschriebenen, salzsauren Lösung der Unterschweifigsäure scheidet sich beim Stehen Schwefel ab, welcher sich bald zu gelben Flocken zusammenballt und aus einer wasserlöslichen Modification besteht; ihre wässrige Lösung ist gelb und zerfällt bald unter Bildung des weichen Schwefels aus Hyposulfiten.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Quecksilberchlorids, von G. André (*Compt. rend.* 112, 995—998). Durch Sättigen einer Lösung von Zinkoxyd in Salmiaklösung mit Quecksilberchlorid erhält man nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein krystallinisches Salz $4\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nach Auflösen von Quecksilberoxyd und Zinkoxyd in siedender Salmiaklösung krystallisirt beim Erkalten $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus Anilin und Sublimat

erhält man die Verbindungen $C_6H_5NH \cdot HgCl$, $(C_6H_5NH_2)HgCl_2$, $5C_6H_5NH \cdot HgCl + 2HgCl_2$ und $3C_6H_5NH \cdot HgCl + 2HgCl_2$. Mit Benzylamin werden die Salze $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HgCl_2$ und $C_6H_5CH_2NHHgCl$ dargestellt.

Gabriel.

Ueber die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Borbromid, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1001—1003). Wenn man Jodwasserstoff und Borbromiddampf wiederholt durch eine auf $300-400^{\circ}$ erhitzte Röhre leitet, so entstehen neben freiem Jod in schlechter Ausbeute die Verbindungen $BJBr_2$, BJ_2Br und BJ_3 . Sie färben sich schnell am Licht und an der Luft unter Jodabscheidung, und zersetzen sich stürmisch mit Wasser. BBr_2J siedet bei etwa 125° und $BBrJ_2$ bei etwa 180° .

Gabriel.

Ueber basisches Zink- und Magnesiumchromit und über neutrales Cadmiumchromit, von G. Viard (*Compt. rend.* 112, 1003 bis 1006). Die in der Ueberschrift genannten Verbindungen entstehen, wenn man das entsprechende Chromat calcinirt, oder bei Rothgluth Kaliumbichromat auf das betreffende Oxyd, oder Kaliummono- resp. -bichromat auf das entsprechende Chlorid einwirken lässt; die Schmelze wird mit Salzsäure ausgekocht und das zurückbleibende Chromit durch Abschlämmen gereinigt. $2MgO \cdot Cr_2O_3$, ein hellbraunes Pulver, entsteht aus Magnesiumchromat bei beginnender Rothgluth; bei höherer Temperatur (über Silberschmelzhitze) wird $5MgO \cdot 4Cr_2O_3$ (graugrün) gebildet. $3MgO \cdot 2Cr_2O_3$, ein braunes Pulver, bildet sich bei Dunkelrothgluth aus Kaliumbichromat und Magnesia. $3ZnO \cdot 2Cr_2O_3$, ein violett-schwarzes Pulver, entsteht aus Zinkchromat bei 440° ; bei stärkerer Hitze erlangt das Product annähernd die Zusammensetzung $ZnO \cdot Cr_2O_3$. Aus Kaliumbichromat und Zinkoxyd wird bei Dunkelrothgluth $6ZnO \cdot 5Cr_2O_3$ als röthlich-braunes Pulver erhalten. Vom Cadmium wurde lediglich die Verbindung $CdO \cdot Cr_2O_3$ (grünes Pulver) gewonnen.

Gabriel.

Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Wolframs, von E. Péchard (*Compt. rend.* 112, 1060—1062). Aehnlich wie aus Molybdaten (vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 389) erhält man aus parawolframsaurem Natrium eine höhere Sauerstoffverbindung, wenn man die Lösung des letzteren mit Wasserstoffsuroxyd einige Minuten lang kocht und die gelb gewordene Flüssigkeit im Vacuum verdunstet; dabei scheidet sich in radialfaserigen Krystallen überwolframsaures Natrium $Na_2O \cdot 2H_2O \cdot 2W_2O_7$ ab, welches sich sehr leicht in Wasser löst, beim Erhitzen 1 Atom Sauerstoff verliert, aus Jodkalium Jod und aus Salzsäure Chlor freimacht und durch Alkali unter Entwicklung von Sauerstoff zerlegt wird.

Gabriel.

Ueber den Einfluss der Alkalien auf die Löslichkeit der Alkalisalze, von Engel (*Compt. rend.* 112, 1130—1132). Durch 1 Mol. Kali (K_2O) oder Natron (Na_2O) wird aus der gesättigten Lösung des Alkalisalzes einer einbasischen Säure je 1 Mol. dieses Salzes ausgeschieden: so ist beispielsweise, wenn man gesättigte Kochsalzlösung mit Natronlauge versetzt, die Summe der in Lösung verbleibenden Moleküle $NaCl$ und Na_2O (nahezu) constant. Zwischen Ammoniak und Ammoniaksalzlösungen zeigt sich nicht dieselbe Beziehung, weil beide anscheinend Verbindungen mit einander eingehen.

Gabriel.

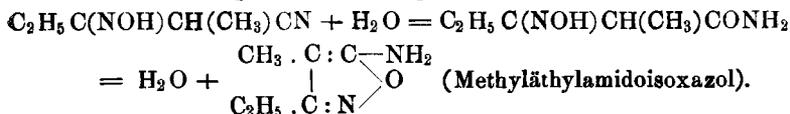
Organische Chemie.

Ueber ein Amidoisoxazol, von Hanriot (*Compt. rend.* 112, 796—799). Wenn man eine Lösung von Propionylpropionitril in starker Kalilauge löst und mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, so scheidet sich unter Erwärmung eine Oelschicht ab. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den Aether fällt ein Chlorhydrat, aus welchem durch Kali ein Körper $C_6H_{10}N_2O$ ausfällt. Der Körper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 44° , kocht bei 180° [200 mm], löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, liefert mit Salzsäure bei 120° Ammoniak, Diäthylketon und Hydroxylamin, giebt mit Acetylchlorid ein Acetylproduct $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$ in Krystallen vom Schmp. $160-162^\circ$, wird durch Salpetrigsäure in gelbe Blätter $C_{12}H_{16}N_4O_3$ (bei 65° schmelzend, über 100° explodirend) verwandelt und giebt (in Aether) mit Brom ein amorphes Additionsproduct $C_6H_{10}Br_2N_2O$, welches durch kaltes Wasser unter Aufnahme von 1 H_2O quantitativ in NH_4Br und $C_6H_5BrNO_2$ zerfällt. Letzteres bildet grosse Octaëder vom Schmp. 41° , löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird als

Brommethyläthylloxazol

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot Br \cdot CO \\ | \\ C_2H_5 \cdot C : N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$$
 aufgefasst. Der

eingangs erwähnte Körper $C_6H_{10}N_2O$ ist seinen Eigenschaften nach nicht ein Oxim $C_2H_5 \cdot C(NOH)CH(CH_3)CN$, sondern anscheinend aus diesem nach folgender Gleichung hervorgegangen:



Gabriel.