

## Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 14. März 1892).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Bestimmung einiger physikalischer Constanten des Fluors,** von H. Moissan (*Ann. chim. phys.* 1892, XXV, 125). Reines Fluor, frei von Fluorwasserstoff, greift bis gegen  $100^{\circ}$  Platin nicht merklich an. Es konnte daher versucht werden, die Dichte des Fluorgases in einem geeigneten Platingefäss zu bestimmen. Der Versuch ergab im Mittel 1.26, was dem theoretischen Werth 1.31 für  $Fl = 19$  hinlänglich nahe kommt. Die gelbliche, dem Chlor ähnliche Farbe des Fluors wird durch eine colorirte Tafel veranschaulicht. Das Funkenspectrum in einer Fluoratmosphäre liess 13 charakteristische Linien im Roth erkennen. Bei  $-95^{\circ}$  unter Atmosphärendruck verflüssigt sich das Gas nicht.

Horstmann.

**Ueber die drei Basicitäten der Phosphorsäure,** von D. Berthelot (*Compt. rend.* 113, 851). Aus seinen Beobachtungen über das Leitvermögen der Phosphorsäure in wässriger Lösung bei stufenweiser Neutralisation mit Kali, Natron und Ammoniak schliesst der Verfasser, dass sich dieselbe gegen das erste Aequivalent der Base wie eine starke, gegen das zweite wie eine schwache Säure, gegen das dritte wie ein Phenol verhalte.

Horstmann.

**Ueber den Zustand der Salze in Lösung: Natriumsulfat und Strontiumchlorid,** von A. Étard (*Compt. rend.* 113, 854). Die Löslichkeit des Natriumsulfats bleibt über  $100^{\circ}$  nahezu constant bis gegen  $230^{\circ}$ . Von dieser Temperatur an beginnt sie aber stark abzunehmen, so dass die gesättigte Lösung bei  $320^{\circ}$  um 12 pCt. weniger Salz enthält als bei  $230^{\circ}$ .

Horstmann.

**Ueber das grüne feste Chromsulfat,** von A. Recoura (*Compt. rend.* 113, 857, 1037). Das Chromsulfat kann ebenfalls, wie das Chlorid und Bromid, in einer grünen, krystallisirten Form erhalten

werden, die von der bekannten violetten Modification gänzlich verschieden ist. Verfasser stellt dieselbe dar, indem er auf Chromsäure, die mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt war, Schwefelsäure und Alkohol einwirken liess, oder durch vorsichtiges theilweises Entwässern der violetten Krystalle. Die Substanz ist äusserst hygroskopisch, so dass der Wassergehalt nicht genau ermittelt werden kann. Von der violetten Modification unterscheidet sie sich besonders noch dadurch, dass ihre Lösung durch Baryumchlorid nicht gefällt wird. Auch zeigt das Thermometer keine Einwirkung an. — Die Lösung des grünen Sulfates ist nicht identisch mit der durch Erhitzen grün gewordenen Lösung der violetten Modification; denn aus der letzteren wird durch Chlorbaryum sogleich  $\frac{1}{3}$  der Schwefelsäure ausgefällt. — Mit der Zeit geht die Lösung der grünen Modification in den gewöhnlich violetten Zustand über.

Horstmann.

**Thermische Untersuchung der organischen zweibasischen Säuren; Einfluss der Alkoholfuction**, von Massol (*Compt. rend.* 113, 1047). Verfasser vergleicht die Bildungswärme der Salze aus Säure und Base im festen Zustand für Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure, und findet, dass dieselbe durch Einführung eines Hydroxyls jedesmal erhöht wird. Doch beschränkt sich die Erhöhung auf das erste Aequivalent der Base, das zweite entwickelt in allen Fällen ungefähr gleichviel Wärme.

Horstmann.

**Ueber die organischen Verbindungen als Lösungsmittel der Salze**, von A. Étard (*Compt. rend.* 114, 112). Die Löslichkeitscurven von Quecksilberchlorid und Kupferchlorid in einigen Alkoholen, Aethern, Essigsäure, Aceton, werden nach den Messungen des Verfassers durch eine kleine graphische Tafel veranschaulicht und kurz besprochen.

Horstmann.

**Ueber die Constitution des flüssigen Wassers**, von W. Röntgen (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 45, 91). Das Dichtemaximum des Wassers ist bekanntlich schon öfters durch die Annahme erklärt worden, dass in dem flüssigen Wasser noch »Eismoleküle« enthalten seien, welche bei Wärmezufuhr nach und nach unter Volumverminderung in gewöhnliche Wassermoleküle übergehen. Verfasser weist darauf hin, dass durch dieselbe Annahme auch andere Anomalien im physikalischen Verhalten des Wassers unter hohen Drucken befriedigend erklärt werden können.

Horstmann.

**Ueber die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird**, von G. Tamman und W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 1). Die Verfasser nehmen an, dass die Entwicklung von Wasserstoff durch Metalle aus Lösungen bei hinlänglich gesteigertem Druck aufgehalten und schliess-

lich rückgängig gemacht werden könne. Das Maximum des Druckes, welcher unter dieser Voraussetzung über den reagirenden Stoffen bestehen könnte, müsste zu der elektromotorischen Wirksamkeit der betr. Metalle in Beziehung stehen. Die experimentellen Versuche der Verfasser, diesen Maximaldruck für verschiedene Metalle und Lösungen zu bestimmen, haben bisher nicht zu befriedigenden Resultaten geführt.

Horstmann.

**Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogen-Verbindungen**, von Mejer Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 12). Verfasser liess die Jodide von Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Blei, Arsen und Antimon auf verschiedene Bromderivate der Fettkohlenwasserstoffe einwirken. Es konnte in allen Fällen ein Austausch von Jod gegen Brom constatirt werden; da nun nach früheren Untersuchungen bereits die Möglichkeit des Austausches im umgekehrten Sinne nachgewiesen ist, so ist die Reaction als reciproke anzusehen. — Bei allen Bromderivaten, welche zwei und mehr Bromatome an zwei und mehr Kohlenstoffatome gebunden enthalten, führt der Austausch zur Jodabscheidung, die durch Titration quantitativ verfolgt werden kann. Fortsetzung der Untersuchung nach verschiedenen Richtungen wird in Aussicht gestellt.

Horstmann.

**Ueber das Gesetz der thermodynamischen Uebereinstimmung und die Anwendung desselben auf die Theorie der Lösungen**, von L. Natanson (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 26). Wenn man mit Orme Masson (vergl. *diese Berichte* XXIV, 518) annimmt, dass die Temperatur, bei welcher zwei Flüssigkeiten (z. B. Anilin und Wasser) sich gegenseitig unbegrenzt lösen, der kritischen Temperatur der Flüssigkeiten entspreche, so kann man das van der Waal'sche Theorem der übereinstimmenden Zustände auf die Erscheinungen der gegenseitigen Löslichkeit übertragen. Die Berechnung der Beobachtungen von Alexejeff von diesem Gesichtspunkte aus gab dem Verfasser befriedigende Resultate.

Horstmann.

**Zur Theorie der Löslichkeitscurve**, von Ch. M. van Deventer und H. J. van de Stadt (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 43). Die Verfasser haben für einige weitere Salze, zum Theil nach eigenen Messungen, die Lösungswärmen berechnet für den Fall, dass die Auflösung in der gesättigten Lösung (bei geringer Temperatursteigerung) stattfindet. Die erhaltenen Zahlen sind sämmtlich in Uebereinstimmung mit dem thermodynamischen Satze, dass die Löslichkeit zunehmen müsse, wenn jene Lösungswärme negativ ist, und umgekehrt. Von besonderem Interesse erscheint das Kochsalz, dessen Löslichkeit nahe constant ist, und dessen Lösungswärme dementsprechend nahe

gleich Null gefunden wurde. Weitere theoretische Aufschlüsse über den Verlauf der Löslichkeitscurven sind nach Ansicht der Verfasser kaum zu erhoffen.

Horstmann.

**Ueber das Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung**, von F. A. H. Schreinemakers (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 57). Vor den bisher auf ihre Löslichkeit untersuchten Doppelsalzen zeichnet sich die Verbindung  $\text{PbJ}_2, 2\text{KJ}, x\text{H}_2\text{O}$  dadurch aus, dass sie sich in einem beiderseits begrenzten Temperaturintervall (von  $144^\circ$  bis  $203^\circ$ ) ohne Zersetzung in Wasser löst. Unterhalb  $144^\circ$  erfolgt die Auflösung unter theilweiser Abscheidung von Jodblei, oberhalb  $203^\circ$  unter Absetzung von KJ. Die Löslichkeitsverhältnisse werden nach der Phasenregel discutirt und durch graphische Darstellung erläutert. Der Krystallwassergehalt der Verbindung beträgt nach den Messungen des Verfassers wahrscheinlich  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Horstmann.

**Bemerkung zu meiner Arbeit in Heft 5, Band VIII dieser Zeitschrift**, von A. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 78). Vgl. diese Berichte XXIV, Ref. 890.

Horstmann.

**Die Berechnung des Molecularvolumens**, von G. Hinrichs (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 81). Die Berechnung beruht auf den molecular-mechanischen Anschauungen des Verfassers.

Horstmann.

**Ueber das moleculare Brechungsvermögen der Carbylamine und Nitrile**, von T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1891, II. Sem. 308—313). Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich vorläufig auf Aethylcarbylamin, Propionitril und Benzonitril, sollen aber noch wesentlich ausgedehnt werden. Aus den beobachteten Grössen nach der  $n$ -Formel berechnet, ergibt sich das moleculare Brechungsvermögen für Aethylcarbylamin zu 26.51, für das isomere Propionitril zu 25.53; ähnlich ist auch das Dispersionsvermögen im ersten Fall etwas grösser als im zweiten. Es zeigt sich also auch hier, dass bei isomeren Verbindungen diejenige das höhere Brechungs- oder Dispersionsvermögen hat, in welcher die Atome mit mehr Bindungen aneinander gekettet sind. Aus den Beobachtungen am Propionitril ergibt sich für die CN-Gruppe die Refraction 9.03 nach der  $n$ -Formel, aus denen am Benzonitril 9.97; man sieht wieder, dass bei den aromatischen Verbindungen etwas höhere Refractionen für dieselbe Gruppe gefunden werden, als bei den aliphatischen, ähnlich wie es bereits für die Rhodanate beobachtet ist. Es sei übrigens bemerkt, dass die vom Verfasser für Propionitril gefundenen Werthe mit den von Gladstone beobachteten gut übereinstimmen.

Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen der gefärbten Salze in Beziehung zur elektrolytischen Dissociationstheorie, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1891, II. Sem. 356—363). Verfasser discutirt die Versuche, welche bisher angestellt wurden, um zu entscheiden, ob die Menge der vorhandenen freien Ionen, also der Grad der Dissociation einen merklichen Einfluss auf die von gefärbten Salzlösungen ausgeübte Lichtabsorption besitzen. Knoblauch hat beobachtet (*Wiedemann's Ann.* 43, 738), dass das Aussehen der Absorptionsspectren von Salzlösungen nicht geändert wird, wenn die Verdünnung und damit der Dissociationsgrad sich vergrößert. Diese Versuche sind nur qualitativer Art; Verfasser vervollständigt sie, indem er für Lösungen desselben gefärbten Salzes von möglichst verschiedenem Dissociationsgrade die Extinctionscoefficienten für bestimmte Theile des Spectrums ermittelt. Es gelangen Kupfersulfat, Kupfernitrat, Nickelsulfat und Kaliumpermanganat in Lösungen von verschiedener Concentration zur Untersuchung; ausserdem wurde die Dissociation jeder Lösung vermindert durch Hinzufügung von Lösungen stark dissociirter Salze, welche eins der bereits vorhandenen Ionen enthielten. Es ergab sich für alle untersuchten Salze, dass die Färbung in wässriger Lösung unabhängig ist von der elektrolytischen Dissociation, da ein Einfluss derselben auf den Extinctionscoefficienten einer Salzlösung nicht nachweisbar war. Diese Versuche beweisen nach Ansicht des Verfassers nichts gegen die elektrolytische Dissociationstheorie, sondern regen nur zu weiteren Arbeiten an, um die besondere Natur dieser Art Dissociation nach allen Seiten aufzuklären.

Foerster.

Ueber zwei neue Selenosalze, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 507—512). Durch Schmelzen von 10 Th. Platinschwamm, 6—8 Th. Einfach- oder Zweifach-Selenzinn, 30—40 Th. kohlen-saurem Kali und 30—40 Th. Selen im bedeckten Porcellantiegel und Auslaugen der Schmelze zunächst mit Wasser, dann mit Kalilauge erhält man als Rückstand das Kaliumplatin-Selenostannat,  $K_2Se(PtSe)_2SnSe_2$ , in Form metallglänzender, hexagonaler Täfelchen, bleigrau und in ganz dünnen Schichten rothbraun durchscheinend. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Salz an der Luft nicht; beim Erhitzen verliert es alles Selen; von warmer Salzsäure wird es nicht angegriffen. Bei Anwendung von Natriumcarbonat an Stelle des Kaliumcarbonats erhält man neben dem analogen Natriumsalz Krystalle einer Verbindung  $4PtSe, SnSe_2$ . Das Natriumsalz bildet sich aber frei von Beimengungen, wenn man ein Gemisch von 1 Th. kohlen-saurem Natron und 6—7 Th. kohlen-saurem Kali anwendet. Das Natriumsalz gleicht dem Kaliumsalz in Aussehen und Eigenschaften. Die Salze sind den vom Verfasser (*Pogg, Ann.* 138,

604) beschriebenen platinhaltigen Schwefelsalzen analog zusammengesetzt und der Verfasser glaubt, dass sich in den meisten der von ihm dargestellten platinhaltigen Schwefelsalze der Schwefel, u. z. isomorph, durch Selen vertreten lassen wird. Den weiteren Ausbau dieses Arbeitsgebietes überlässt der Verfasser gern jüngeren Chemikern.

Schotten.

**Ueber die Acidität der Säuren in wässrig-alkoholischer Lösung**, von J. Kablukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 459—487). Zur Bestimmung der relativen Acidität von Salzsäure und Schwefelsäure in wässrig-alkoholischer Lösung wurde die elektrische Leitfähigkeit folgender Systeme bestimmt: I. 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und 0.1—10 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelöst in Alkohol von verschiedener Stärke; II.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelöst in Wasser; III.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelöst in Alkohol von verschiedener Stärke. Völlig genau liess sich die Verteilung der Basen zwischen die beiden Säuren nicht feststellen. In einer Lösung in 60 procentigem Alkohol ist die Acidität der Salzsäure etwa dreimal so gross als die der Schwefelsäure. In Betreff der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Grosset

**Die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln**, von J. Kablukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 391—422). Die Arbeit ist im Wesentlichen identisch mit der in *diesen Berichten* XXII, Ref. 723 besprochenen, nur ist die Darstellung eine mehr in's Detail gehende. Neu sind die Bestimmungen der Leitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Monochlor- und Trichloressigsäure in Alkohol von verschiedener Stärke: die Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Stärke des Alkohols rasch ab.

Grosset.

**Allotropisches Silber**, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of science* [3] 42, 312—317; *Philos. Mag.* [5] 32, 337. Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 620). Die gold- und kupferfarbige Modification des Silbers steht zu der blauen und blaugrünen in naher Beziehung, denn die Zwischenzustände beider sind einander gleich. Werden Klümpchen oder Häutchen aus blauem Silber auf etwa  $180^\circ$  erhitzt, so nehmen sie Farbe und Glanz des Goldes an. Aus den Lösungen, die blaues Silber gaben, kann man auch goldfarbiges mit activen Eigenschaften erhalten. Giesst man 100 ccm einer Lösung von Silber, welche mittels alkalischer Dextrinlösung erhalten worden ist (*diese Berichte* XXIV, Ref. 620), in 100 ccm Wasser, welche mit 3 ccm Schwefelsäure versetzt sind, so fällt ein dunkelrother Niederschlag, welcher eingetrocknet blau erscheint; enthält das Wasser mehr Säure, so wird die Masse grün und gelbgrün und, wenn 7.5 ccm Säure dem Wasser zugesetzt sind, erscheint sie gelb. Andererseits kann man aus der Lösung,

aus welcher gewöhnlich die gelbe Modification hervorgeht, die blaue erhalten, wenn man entweder zu der Lösung von Ferrosulfat und Seignettesalz oder zu der Mischung von Silbernitrat und Seignettesalz ein wenig Natriumhydroxyd zusetzt. Die blaue Modification wird durch kürzere Belichtung mit vollem Sonnenlicht activer, sie wird alsdann durch eine Lösung von Ferricyankalium weit intensiver gefärbt; durch mehrstündiges Verweilen im Sonnenschein wird sie in die goldfarbige intermediäre Modification verwandelt. Aus Versuchen der Verfassers ist der Schluss zu ziehen, dass bei der Reduction der Silbersalze zu allotropischem Silber die Reaction auf Zwischenstufen (Bildung von  $\text{Ag}_4\text{O}$ ) verweilt. Directe Reduction führt stets zur Entstehung von grauem normalem Silber. Schertel.

**Ueber ein interessantes Verhalten einiger Silberverbindungen zu flüssiger Seife**, von H. Bornträger (*Pharm. Centralh.* 1892, No. 5, 62). Digerirt man im Wasserbad flüssige Olivenölglycerinseife mit durch Ammoniak frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle dunkelhimbeerrothe Farbe an, während ca. 0.3 pCt. Silberoxyd in Lösung gehen. Die Flüssigkeit fluorescirt stark grünbraun. Frisch gefälltes Cyansilber erzeugt unter gleichen Verhältnissen eine dunkelgrüne nicht fluorescirende Lösung. WIII.

**Nitrojute, ein Explosivstoff**, von O. Mühlhauser. Versuche über das Nitriren der Jutefaser. Angaben über die Eigenschaften des Nitroproductes, das der Schiessbaumwolle sehr ähnlich ist. WIII.

---

## Organische Chemie.

**Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe**, von D. S. Hector (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 492—506). Thioharnstoff wird von Wasserstoffsuperoxyd in warmer saurer Lösung unter Bildung von Ammoniak, Schwefel, Schwefelsäure und Kohlensäure oxydirt. Allylthioharnstoff zerfällt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung wahrscheinlich unter Bildung von Allylformamidin, welches beim Kochen mit Baryt in Allylamin, Ammoniak und Ameisensäure zerfällt. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht Allylformamidindisulfid,  $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ , ein dickflüssiges, in der Kälte zu einer glasigen Masse erstarrendes Oel. Es ist eine starke zweisäurige Base, wenig