

## Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 13. Februar 1893).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrirpapier, von Emil Fischer und Ed. Schmidmer (*Lieb. Ann.* 272, 156 — 169). Seit Schönbein (*Pogg. Ann.* 114, 275) weiss man, dass beim Aufsteigen wässriger Lösungen in Filtrirpapier das Wasser dem gelösten Stoffe voraneilt, und dass die relative Steighöhe des letzteren für verschiedene Stoffe verschieden ist. Schönbein erklärte diese und die von Anderen beobachteten, ähnlichen Erscheinungen durch Haarröhrchenanziehung, während Ostwald die Wirkung des Papiers derjenigen der porösen Kohle an die Seite stellt. Bei manchen Farbstoffen, mit denen Schönbein und Goppelsroeder experimentirten, ist eine Verwandtschaft zur Cellulose unleugbar und also Ostwald's Erklärung zutreffend. Bei einfachen anorganischen Stoffen (Säuren, Basen, Salzen), welche von reiner Papiermasse nur in geringem Grade festgehalten werden, dürfte dagegen die Scheidung wesentlich durch verschiedene Diffusion bewirkt werden. In der That lassen die von den Verfassern beschriebenen Versuche erkennen, dass von zwei Salzen dasjenige rascher in Papier aufsteigt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit die grössere ist. Auf diese Weise kann man die Diffusionsvorgänge ebenso gut beobachten wie bei Anwendung von Membranen, und das Verfahren hat den Vorzug, dass es für alle Flüssigkeiten verwendbar ist, welche Papier benetzen. Der von den Verfassern benutzte Apparat bestand in einer 70 cm langen, 2 cm weiten Glasröhre, welche 6 cylindrische, je 10 cm lange Rollen aus reinem Filtrirpapier enthielt; diese waren mit der Glaswand und untereinander in inniger Berührung. Die Röhre blieb senkrecht einige cm tief in der betr. Lösung stehen, bis diese die 5. Rolle vollständig benetzte, was meist nach 3 — 4 Tagen der Fall war. Dann wurde die Röhre bei den Enden der einzelnen Rollen abgesprengt und die in letzteren enthaltene Lösung mit dem betr. Lösungsmittel herausgewaschen. I. Chlornatrium - Chlorbaryum - Gemisch:  $\text{NaCl}$  diffundirt schneller als  $\text{BaCl}_2$ . II. Doppelsulfate,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{aq}$ ,

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{aq}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{aq}$ : in verdünnter Lösung diffundirt K resp.  $\text{NH}_4$  schneller als Fe und Ni; in gesättigter Lösung ist dagegen eine Dissociation nicht wahrnehmbar. III. Doppelchloride: Quecksilber-Natrium- resp. -Lithiumchlorid werden durch Wasser, nicht aber durch Alkohol gespalten, Quecksilber-Ammoniumchlorid ist auch in wässriger Lösung beständig (vgl. Rüdorff, *diese Berichte* 21, 4 und 3044). IV. Nicht spaltbare Doppelsalze sind:  $\text{HNa}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 4\text{aq}$ ,  $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{aq}$ . V. Traubenzucker-Chlornatrium,  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{NaCl}$ , wird dissociirt. VI. Die Pikrate des Naphtalins und des Methylketols werden in Alkohol oder Aceton nicht zerlegt. In Uebereinstimmung hiermit ergab sich, dass auch mit Hülfe einer Membran Ferro-Ammonsulfat, Traubenzucker-Chlornatrium und Quecksilbernatriumchlorid sich spalten.

Gabriel.

**Ueber die Zeichenänderung des Drehungsvermögens**, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* [3] 8, 613—619). Gegenüber einer Bemerkung von Colson wird zuerst dargelegt, wie die Ansicht von Pasteur, dass das Rotationsvermögen eine unsymmetrische Constitution des Moleküls zur Grundlage habe, von van 't Hoff und dem Verfasser durch den Nachweis weiter entwickelt worden sei, dass diese Asymmetrie in der Gegenwart von vier einatomigen verschiedenen Radicalen bestehe, welche mit demselben (asymmetrischen) Kohlenstoffatome verbunden sind. Dadurch war aber weder das Zeichen noch die Grösse der Rotation angedeutet. Dafür sind nun in der Hypothese von Guye (*diese Berichte* 23, 383c) Beziehungen gegeben. Verfasser wendet sich dann zu der Verschiedenheit, welche zwischen seiner und van 't Hoff's Anschauung besteht. Nach letzterem ist das Molekül absolut starr und seine Abkömmlinge durch Substitution bewahren genau dieselbe geometrische Gestalt. Daher folgt aus der Existenz eines einzigen Mono- und Disubstitutionsproductes, dass das Methan ein reguläres Tetraëder bilde. Von den vier Polen des Kohlenstoffatoms gehen die nach den vier Ecken des Tetraëders orientirten Kräfte aus, welche die Wasserstoffatome des Methans in ihrer gegenseitigen Lage erhalten. Der Verfasser dagegen folgert aus dem Rotationsvermögen der gesättigten Körper, dass nur die allgemeine Anordnung der Atome unveränderlich bleibe. Nichts spreche gegen die Annahme, dass das Molekül nach jeder Substitution Winkelverschiebungen erleide, es dürfe sogar den Atomen ein gewisser Spielraum zugestanden werden, nur nicht ein so weiter, dass sie unter sich die Plätze wechseln können. Das Methan braucht sonach kein reguläres Tetraëder zu sein, um nichts destoweniger nur ein einziges Mono- und Bisubstitutionsproduct zu bilden. Die Valenzen stellen nur die wesentlichsten Kräfte dar, welche die Atome verbinden, jedes derselben übt eine Wirkung auf die benachbarten, eine an-

ziehende oder abstossende. Die anziehende (Affinität) verwandelt sich in verminderter Entfernung in eine zurückstossende, und diese Repulsivkraft ist von derselben Ordnung wie diejenige, welche die Gase hindert, sich dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend comprimiren zu lassen. (Covolum nach van der Waals.) Um jedes Atom ist eine geschlossene Fläche anzunehmen, auf welcher die Anziehung Null ist und innerhalb welcher Abstossung herrscht. — Krystallographische Beobachtungen mögen für die eine oder andere Hypothese entscheiden. Zinnbromid und Tetrabromkohlenstoff sind analoge Verbindungen mit Methan. Beide sind optisch zweiachsig, während Zinnjodid und Siliciumjodid regulär krystallisiren. Die Messungen am Kohlenstofftetraiodid haben dem Verfasser gezeigt, dass die Krystalle desselben orthorhombisch oder quadratisch, sicher aber nicht regulär sind. Die Existenz nicht kubischer Verbindungen von der Formel  $A \vdash M_4$  deutet aber im Einklange mit den gegebenen Betrachtungen an, dass ihre Moleküle complicirtere Formen bilden, als das reguläre Tetraëder ist. Auch an ungesättigten Verbindungen ist nach dem Verfasser Rotationsvermögen zu erwarten. Die Erfolg versprechenden Versuche (Culturen mit Citracon- und Mesaconsäure) sind noch nicht geschlossen. Auf das von Berthelot beobachtete Drehungsvermögen des natürlichen Styrolen wird hingewiesen. — Der von Guye gelieferte Nachweis, dass in Körpern, wie die Weinsäure, deren asymmetrisches Kohlenstoffatom gleichzeitig mit den Gruppen OH und COOH verbunden ist, das Vorzeichen der Rotation geändert werden kann, je nachdem man in die eine oder andere Gruppe Radicale von höherem Atomgewichte substituirt, scheint eine sichere und allgemeine Thatsache festzustellen. Der Einfluss der Radicale auf das Drehungsvermögen ist kein periodischer, sondern mit dem Moleculargewicht continuirlich wachsender. Wenn dieser Einfluss nicht immer proportional dem Atomgewichte ist, so mag die Ursache darin liegen, dass den einzelnen Gruppen noch eine spezifische Wirkung zukommt, wie bei der Refraction schon beobachtet ist. So entspricht dem linksdrehenden Amylalkohol ein rechtsdrehender Aldehyd; die Gruppe  $CH_2.OH$  übt sonach geringere Wirkung als  $CO.H$ . Auch die Erklärung solcher Fälle wird mit Hülfe der »begünstigten Position« nach Wislicenus versucht.

Schertel.

**Der kritische Coëfficient und die Bestimmung des Moleculargewichtes beim kritischen Punkte**, von Ph. A. Guye (*Ann. Chim. Phys.* (6) 26, 97—112). Den beiden Methoden der Bestimmung des Moleculargewichtes beim kritischen Punkte, welche der Verfasser früher angegeben hat und welche sich auf die Molecularrefraction stützen, wird eine dritte hinzugefügt.

Schertel.

**Die Farben und Absorptionsspectra dünner metallischer Häutchen und glühender metallischer Dämpfe, nebst einigen**

**Beobachtungen über Verflüchtigung durch Elektrizität**, von W. L. Dudley (*Amer. Chem. Journ.* 14, 185—189). Dünne zusammenhängende Metallhäutchen, deren Darstellung nach verschiedenen Methoden besprochen wird, lassen Licht von nahe der gleichen Farbe durch, als von den glühenden Dämpfen ausgestrahlt wird. Ausnahmen von dieser Regel glaubt Verfasser mit der Schwierigkeit, zusammenhängende Häutchen gleicher Beschaffenheit darzustellen, erklären zu müssen. Eine Tafel, auf welcher die Farben des durch dünne Häutchen gehenden Lichtes, diejenigen der glühenden Dämpfe und die durch das Absorptionsspectrum angezeigten neben einander gestellt sind, wird gegeben. Die Metalle, welche in der von Crookes gefundenen Ordnung vom elektrischen Strome verflüchtigt werden, liegen in oder nahe dem Minimum der von L o t h a r M e y e r gezeichneten Curven der Atomvolume, und zwar auf der ansteigenden Seite der IV., V. und VII. Periode, Magnesium und Aluminium, die wenigst flüchtigen, auf der abfallenden Seite der Periode III.

Schertel.

**Das Atomgewicht des Palladiums**, von H. F. Keller und Edgar F. Smith (*Amer. Chem. Journ.* 14, 423—434). Palladammoniumchlorid wurde in versilberten Platinschalen elektrolytisch niedergeschlagen. Eine Versuchsreihe mit drei Versuchen ergab im Mittel Pd = 106.920 (höchster Werth 106.928, niedrigster 106.915), eine zweite Reihe von sechs Versuchen ergab Pd = 106.911 (höchster Werth 106.955, niedrigster 106.885). Als Mittel aller Versuche stellte sich heraus Pd = 106.914 (wenn H = 1, N = 14.01 und Cl = 35.37). Bei der eingehaltenen Vorsicht enthielt der Metallniederschlag keinen occludirten Wasserstoff. Keiser hat durch Reduction des Palladammoniumchlorides im Wasserstoffstrome Pd = 106.35 gefunden. Nach Versuchen der Verfasser findet bei diesem Verfahren ein Verlust durch Verflüchtigung von Palladium statt.

Schertel.

**Ueber die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid auf die Kieselsäureäther**, von H. N. Stokes (*Amer. Chem. Journ.* 14, 438—454). Wird eine geringe Menge gepulverten wasserfreien Aluminiumchlorides zu mit Eis gekühltem Trichlorokieselsäureäther gegeben, so löst es sich auf. Bald nach Wegnahme des Eises erscheinen Gasblasen von Chloräthyl, die Flüssigkeit wird bei Anwendung gelinder Erwärmung dick und zuletzt fest und unverändertes Aluminiumchlorid destillirt ab. Der Rückstand hat die Zusammensetzung  $\text{SiOCl}_2$ .  $(\text{SiCl}_3(\text{OR}) + x\text{AlCl}_3 = \text{SiOCl}_2 + \text{RCl} + x\text{AlCl}_3)$ . Es wird angenommen, dass sich bei dieser Reaction intermediäre unbeständige Verbindungen bilden, wie  $\frac{\text{SiCl}_3\text{O}}{\text{SiCl}_2\text{O}} > \text{AlCl}$ , welche mit weiterem Chloroäther wieder Aluminiumchlorid regeneriren. Lässt man eine Spur Aluminiumchlorid auf Monochlorokieselsäureäther reagiren, so tritt völlige Zersetzung ein nach der Gleichung  $\text{SiCl}(\text{OR})_3 = \text{SiO}_2 + \text{RCl} +$

$R_2O$ . Giebt man aber mehr Aluminiumchlorid hinzu, so bleibt Aluminium im Rückstande in Verbindung mit Kieselsäure, z. B.  $3 SiCl(OR)_3 + 3 AlCl_3 = Si_3Al_2O_9 + 9 RCl + AlCl_3$  oder  $= 3 (SiO_3AlCl) + 9 RCl$ . Die Zersetzung des Orthokieselsäureäthers durch Chloraluminium erfolgt dagegen genau im Verhältnisse der Mengen des angewandten Aluminiumchlorides. Das Verhältniss  $Si:Al = 3:1$  erlaubt noch vollständige Zersetzung entsprechend der Formel:  $6Si(OR)_4 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_6Al_2O_3 + 6RCl + 9R_2O$ . Sobald die Menge des Chlorides nur um ein geringes vermindert wird, bleibt ein Theil des Aethers unzersetzt, mit sehr kleinen Mengen Chloraluminiums wird nur eine verschwindend geringe Zersetzung erzielt. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die scheinbare Contactwirkung bei den Chlorokieselsäureäthern durch die stetige Regeneration von Aluminiumchlorid durch Chlorkieselsäureäther zu Stande kommt. Der Tetraäthyläther enthält kein Chlor, deshalb kann Chloraluminium nicht wieder erzeugt werden und sonach nur im Verhältniss der angewandten Menge wirken.

Schertel.

**Atomgewicht des Boron**, von A. W. Ramsay und Emily Aston (*Chem. News* 66, 72). Die angewandten Methoden waren 1) Bestimmung des Krystallwassers in dem aus reinen Materialien dargestellten Borax. 2) Umwandlung des wasserfreien Natriumborates in Natriumchlorid durch Destillation mit Salzsäure und Methylalkohol und Wägung des Chlornatriums. Die erste Methode ergab  $B = 10.921$ , die zweite in zwei Versuchsreihen 10.952 und 10.966 ( $O = 16$ ,  $Na = 23.05$ ,  $Cl = 35.45$ ).

Schertel.

**Ueber die Jodide des Schwefels**, von H. Mc. Leod (*Chem. News* 66, 111). Aus dem von Landolt (*Lieb. Ann.* 110, 116) dargestellten Jodid  $SJ_6$  verflüchtigt sich im Vacuum, wie an freier Luft das Jod, fast reinen Schwefel zurücklassend. An Natriumhydroxyd giebt es nur Jod ab, die Lösung zeigt keine Reaction auf Schwefelsäure, auch durch Jodkaliumlösung wird es in Jod und Schwefel getrennt. Dasselbe kann also nicht als chemische Verbindung, sondern nur als mechanische Mischung beider Elemente betrachtet werden. Gleiches gilt von Guthrie's Jodid  $S_2J_2$ , welches gegen Reagentien das nämliche Verhalten zeigt, wie vorher beschrieben.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Zur Kenntniss der zweifach gebromten Bernsteinsäuren**, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 272, 127—139). Während Fumarsäure durch Bromaddition in Dibrombernsteinsäure und durch Oxydation in