

Referate

(zu No. 6; ausgegeben am 9. April 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die allotropische Verwandlung des Eisens durch Wärme hat G. Charpy (*Compt. rend.* 118, 418—421) in ähnlicher Weise, wie bei seinen früheren Versuchen (*diese Berichte* 27, Ref. 3) dadurch bestimmt, dass er das betreffende Material Zugproben unterwarf, die beobachteten Verlängerungen als Function der Zugstärken aufzeichnete, und die so erhaltenen Curven mit einander verglich. Das Mengenverhältniss von α - und β -Eisen lässt sich abschätzen, wenn man den horizontalen Curventheil 1. in der betreffenden Eisenprobe direct und 2. nach ihrer Ueberführung in α -Eisen (welche durch Abschrecken bewirkt wird) bestimmt und nun die Längen mit einander vergleicht. Auf diesem Wege konnte die allotropische Umwandlung des Eisens unter dem Einflusse der Wärme studirt werden: das α -Eisen verwandelt sich bei genügender Wärme in β -Eisen; da aber die Reaction beim Erkalten in umgekehrter Richtung verläuft, muss man das Umwandlungsproduct, um es zu fixiren, sehr schnell abkühlen, d. h. mit einer kalten Flüssigkeit abschrecken. Die Geschwindigkeit der Umwandlung nimmt mit steigender Temperatur zu. Gabriel.

Wirkung der Hitze auf Doppelsalze von Alkalinitriten mit Nitriten der Platinmetalle: Ruthenverbindungen, von A. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 118, 468—471). Rutheniumkaliumnitrite: Verf. stellen statt der früheren (*diese Berichte* 23, Ref. 11) die folgenden Formeln auf: rothes Salz: $\text{Ru}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 4 \text{KNO}_3$; gelbes Salz: $\text{Ru}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_2)_4 \cdot 8 \text{KNO}_3$. Rutheniumnatriumsalz: $\text{Ru}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 4 \text{NaNO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ orangegelbe, klinorhombische Prismen. Das Salz $\text{Ru}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_2)_4 \cdot 8 \text{KNO}_3$ zerfällt im Vacuum bei 360—440° explosionsartig in Stickstoff, Stickoxyd und einen Rückstand, welcher an Wasser Natriumnitrit $\frac{1}{2}$ abgibt, während ein schwarzer Körper $3\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$ hinterbleibt. Bei denselben Temperaturen wird das Natriumsalz in $3\text{Ru}_4\text{O}_9 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ verwandelt. Bei Dunkelrothgluth ver-

bleibt RuO_2 im Rückstand; reicht die Wärme zum Schmelzen des Alkalinitrits hin, so bildet sich Kaliumruthenat RuO_4K_2 . Gabriel.

Ueber den Geruch der Benzoëssäure; Bemerkungen über geruchlose Körper, von J. Passy (*Compt. rend.* 118, 481—482). Reine Benzoëssäure ist nur im krystallisirten Zustand geruchlos; in der Verdünnung riecht sie ähnlich wie die anderen Benzoëverbindungen (Alkohol, Aldehyd, Ester). Gabriel.

Die Einwirkung von Salzen auf Säuren, von R. W. Wood (*Americ. Chem. Journ.* 15, 664—670). Geringe Mengen Säure oder Alkali vermögen die Wirkung der Diastase auf Stärke bedeutend einzuschränken (vergl. Duggan, *diese Berichte* 19, Ref. 104). Setzt man der Säure gewisse Mengen eines ihrer neutralen Alkalisalze zu, so wird der hemmende Einfluss der freien Säure wieder aufgehoben. Dieses Verhältniss zwischen Alkalisalz und freier Säure, durch welches die Wirkung der Diastase nicht gestört wird, bezeichnet Duggan als den Zustand absoluter Neutralität des Salzes. (*Americ. Chem. Journ.* 8, Heft 3.) Verf. wiederholte Duggan's Versuche und constatirt, dass die Diastase gegen Alkalien empfindlicher ist, als Phenolphthaleïn und ferner, dass die neutralen Salze der sogenannten schwachen Säuren die Diastasewirkung verlangsamten, die Salze der starken Säuren z. B. Chlornatrium aber nicht. Die Hemmung der diastatischen Wirkung scheint also durch die Dissociation der Säuren oder Basen zu freien Ionen bedingt zu werden. Schertel.

Erwiderung an Hrn. Luzi in Betreff des aufquellenden Graphites, von Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 948). Gegenüber der Reclamation Luzi's (*diese Berichte* 26, 1412) legt Verf. dar, dass er den Prioritätsansprüchen desselben überall gerecht geworden sei. Schertel.

Kryoskopie des Hydrates $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von R. Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 71—76). Die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen, bei welchen das Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel diente, wurden bestimmt. Schertel.

Die Harnstoffverbindungen mehrbasischer Säuren und die Harnsäure, von C. Matignon (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 289—394). Die Untersuchung erstreckte sich auf die thermischen Constanten der Harnstoffderivate zweibasischer Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff (Alloxan, Barbitursäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure), der an den Malonylharnstoff sich anschliessenden Diureide (Alloxantin u. s. w.) der Harnsäure und ihrer Isomeren, der Xanthinderivate, des Sulfohydantoin und der Guanidinabkömmlinge (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 594, 730, 735, 25, Ref. 839). Schertel.

Einige allgemeine Ergebnisse des Studiums der Thermochemie der Harnstoffderivate, von C. Matignon (*Ann. Chim. Phys.*

[6] 28, 498—528). Der Inhalt dieser Abhandlung ist schwierig in einem Auszuge unterzubringen. Ein Theil der Ergebnisse ist bereits in *diesen Berichten* 24, Ref. 904 und 25, Ref. 556 vorgeführt.

Schertel.

Verbrennungswärme verschiedener Chlorderivate, von Berthelot und Matignon (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 565—574). Siehe *diese Berichte* 21, Ref. 841.

Schertel.

Studien über den Ursprung des in der Luft enthaltenen Natriumsulfates; mechanische Wirkungen des Natriumsulfates, von F. Parmentier (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, 227—239). Gernez hat nachgewiesen, dass die Luft fast überall geringe Spuren Natriumsulfat in staubartigem Zustande enthalte. (*Compt. rend.* 60, 833 und 1027.) Das Natriumsulfat fehlt fast in keiner Quelle und ist in Mineralwässern ziemlich reichlich gelöst. Verf. hat an Badeorten mit Mineralquellen in den Badezimmern, besonders im Erdgeschoss, an den Wänden feine fadenförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gefunden, welche beim leisesten Luftzuge sich lösen. Sie erscheinen besonders zahlreich im Beginne des Frühjahres und nach Regenperioden und sind frei von Nitraten. Nach einigen warmen Tagen zerfallen die langen Fäden zu Staub und werden von der Luft fortgeführt. Enthalten die im Boden kreisenden Wässer Natriumbicarbonat, so geht dasselbe in Berührung mit Kalksulfat in Natriumsulfat über. Kochsalz setzt sich mit Calciumcarbonat im Boden um in Chlorcalcium, welches in tiefere Schichten geführt wird und in Natriumcarbonat, welches gelegentlich zu Sulfat wird und an der Oberfläche poröser Gesteine in fadenförmigen Gebilden ausblüht. Dieselben wachsen von der Basis aus, indem die bereits gebildeten Theilchen durch die nachfolgenden vorgetrieben werden. Durch diese chemischen Umsetzungen und Krystallisationsvorgänge werden Gemäuer und poröse Gesteine sehr rasch zerbröckelt.

Schertel.

Ueber die Elasticität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Pressionen, von E. H. Amagat (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, 505—574). Die untersuchten Flüssigkeiten sind Wasser, Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol, Allylalkohol, Aceton, Chloräthyl, Bromäthyl, Jodäthyl, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür. Die Temperaturen bewegen sich zwischen 0° und 50° , der Druck stieg bis zu 3000 Atmosphären.

Schertel.

Ueber einige neue Doppelchloride, von A. Chassevant (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 5—56). Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 2, 715.

Schertel.

Untersuchungen über die Alkaliphenolate, von R. de Forcrand (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 56—98). Nach früheren Untersuchungen des Verf. (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 273 und 25, Ref. 198) be-

trägt die Wärmeentbindung bei der Bildung alkalischer Alkoholate nach der Gleichung: Alkohol + Na (fest) = H (Gas) + Alkoholat (fest) + 32 Cal. für primäre, + 29.75 Cal. für secundäre und + 27.86 Cal. für tertiäre Alkohole. — Die Verbindung C_6H_5ONa wurde dargestellt, indem man die entsprechenden Mengen Natrium und Phenol, jedes für sich, in absolutem Alkohol löste, die Lösungen mischte und den Alkohol in einem raschen Strome reinen und völlig trockenen Wasserstoffes bei 130^0 verjagte. Die Verbindung ist, wie auch die Kaliumverbindung, weiss, hart, krystallisch und an der Luft zerfliesslich. Die Bildungswärme des Natriumphenolates wurde = 39.10 Cal. gefunden. Das Phenol kommt sonach bezüglich seiner sauren Eigenschaften zwischen die Alkohole und die Essigsäure zu stehen. Die Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen der zweiatomigen Phenole sind:

Pyrocatechin, Mononatrium-	+ 44.29 Cal.,	Dinatrium-	78.05 Cal.
Resorcin,	» + 38.70 »	»	77.19 »
Hydrochinon,	» + 39.15 »	»	74.72 »

Substituiert man im Pyrogallol successive die Wasserstoffatome der drei Hydroxyle durch Natrium, so werden für das erste 42.76 Cal., für das zweite 41.08 Cal., für das dritte 36.57 Cal., zusammen 120.41 Cal. frei.

Schertel.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure, von W. Ssanoschnikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 626—631). Hartwig giebt für die elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure die Zahl $6.473 \cdot 10^{-8}$ bei 18^0 , während es bekannt ist, dass alle flüssigen chemischen Verbindungen keine Leitfähigkeit zeigen, wenn sie nur vollkommen rein sind. Verf. fand in der That für bei 8.39^0 schmelzende Ameisensäure die 16 mal geringere Zahl $0.4 \cdot 10^{-8}$ bei 18.8^0 . Bei der Reinigung der Säure, die durch Ausfrieren geschah, hatte es sich herausgestellt, dass sie die letzten Spuren Wasser sehr energisch zurückhält. Metaphosphorsäure kann nur zum Entwässern von noch Wasser enthaltender Ameisensäure benutzt werden, weil sie zuletzt auch das Constitutionswasser entzieht.

Jawein.

Vergleichung des elektrischen Verhaltens einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle, von C. Haeussermann und E. Fein (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 9—11). Fertigt man aus der von Pukall (*diese Berichte* 26, 1159) zunächst zur Herstellung von Filtern angewandten Porzellanmasse Thonzellen für die Elektrolyse, so leisten diese dem Durchgang des Stromes einen etwas geringeren Widerstand als gewöhnliche Thonzellen, denen sie an Haltbarkeit im Uebrigen weit überlegen sind. Es verdienen daher Zellen aus Pukall'scher Porzellanmasse, zumal für die elektrolytische Gewinnung von Natronhydrat und Chlor, die Beachtung der Technik.

Foerster.

Ueber einige elektrische Versuche, von A. Voigt (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 106—108). Aus den mitgetheilten, auf Umwandlungen organischer Verbindungen hinzielenden elektrolytischen Versuchen sei mitgetheilt, dass aus concentrirter Sulfatlösung der geeigneten Basen durch den elektrischen Strom auch Rosanilin und seine Homologen erzeugt werden können. Die verhältnissmässig besten Ausbeuten erhält man dabei bei Temperaturen, welche nicht über 50° liegen.

Foerster.

Ueber die Entwässerung des Glaubersalzes durch Kochsalz, von B. Kosmann (*Sonderabdruck*). Verf. glaubt, dass die »thermochemischen Bedingungen« allein geeignet seien, die genügende Erklärung für die Erscheinung zu geben, dass Kochsalz aus einer bei 18° gesättigten Glaubersalzlösung wasserfreies Natriumsulfat fällt, während Chlorkalium dies nicht zu thun vermag. Er führt mit bekannten thermochemischen Daten einige Rechnungen, aber vielfach auf Grund so willkürlicher Annahmen und oft ohne Kenntniss der geläufigsten Begriffe aus, dass die Berechtigung obiger Behauptung aus seiner Beweisführung durchaus nicht abgeleitet werden kann. Zudem ist ja aus den Untersuchungen von Nernst u. A. bekannt, dass aus der Lösung eines Salzes dieses durch Zusatz eines anderen Salzes mit einem gleichen Ion theilweise gefällt wird; so erklärt sich ohne Weiteres der erwähnte Unterschied im Verhalten von Chlornatrium und Chlorkalium, während der Umstand, dass das ausgeschiedene Natriumsulfat wasserfrei auftritt (als Thenardit), wohl darauf zurückzuführen ist, dass der Dampfdruck der sehr salzreichen Mutterlauge ein sehr hoher ist.

Foerster.

Ueber die Bildung haloïdischer Erze, von B. Kosmann (*Sonderabdruck*). Verf. stellt Ueberlegungen über die Entstehung der in der Natur vorkommenden Haloïdverbindungen der Schwermetalle und deren basischer Chloride an, wobei er auch darauf hinweist, dass der Umstand, dass Silberjodid unter dem Silberbromid und dieses unter dem Chlorid sich findet, auf die verschiedene Löslichkeit dieser Salze zurückzuführen sei. Die Auffassung, welche Verf. sich über die Einzelheiten der in diesem und in anderen Fällen sich abspielenden chemischen Vorgänge gebildet hat, stützt er ausschliesslich auf thermochemische Rechnungen, doch sind seine Ausführungen voll von willkürlichen Annahmen und Irrthümern. Dabei ist die richtige Erklärung der genannten Vorgänge bereits bekannt (vergl. Nernst, *Theoretische Chemie*, S. 426), und über die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbindungen der Alkalien ist von W. Bensch eine Untersuchung (*diese Berichte* 24, Ref. 885) veröffentlicht worden.

Foerster.

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff, von H. J. van de Stadt. (*Zeitschr. f. physik. Chem.* 12, 322—332.)

Lässt man Phosphorwasserstoff und Sauerstoff in möglichst trockenem Zustande und im Verhältniss 2:3 unter stark vermindertem Druck zusammentreten, so vereinigen sie sich unter blendender Lichterscheinung zu phosphoriger Säure. Wird der Zusammentritt der auf einander wirkenden Gase langsam bewirkt, so vereinigen sich unter Auftreten einer grünblauen Lichterscheinung gleiche Volumina PH_3 und O_2 nach der Gleichung $\text{PH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HPO}_2$ unter Wasserstoffaustritt zu metaphosphoriger Säure. Diffundiren dabei die Gase ganz langsam in einander, so überziehen sich die Wände des Versuchesgefässes mit glänzenden, federförmigen Krystallen, welche sich äusserlich und durch ihren über 80° liegenden Schmp. von denen der phosphorigen Säure unterscheiden. Lässt man allmählich ein wenig Feuchtigkeit hinzutreten, so zerfliessen die Krystalle zunächst, um alsdann zu H_3PO_3 zu erstarren, worauf aufs Neue eine Verflüssigung beginnt. Bei der gewöhnlichen langsamen Oxydation des Phosphorwasserstoffes treten die beiden soeben getrennt behandelten Vorgänge gleichzeitig auf, und der Vorgang kann annähernd durch die Gleichung $4 \text{PH}_3 + 5 \text{O}_2 = 2 \text{HPO}_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}_2$ ausgedrückt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit dabei zeigte sich auch bei gleichen Druck-, Temperatur- und Mengenverhältnissen innerhalb weiter Grenzen schwankend; trat Explosion ein, so konnte eine starke Beschleunigung der Reaction vorher nicht wahrgenommen werden; der Umstand also, dass Verdünnung ein Gemisch von Sauerstoff und Phosphorwasserstoff zur Explosion bringt, hat nicht darin seinen Grund, dass sie eine grosse Reaktionsbeschleunigung herbeiführt. Spuren von Feuchtigkeit beeinträchtigen die Verbrennung des Phosphorwasserstoffes; schliesst man jene sorgfältig aus, so findet man, dass es eine untere Druckgrenze für das Zustandekommen des in Rede stehenden Vorganges nicht giebt, dass er bei vollkommen trockenen Gasen auch bei äusserster Verdünnung verläuft. Während dieser Umstand van 't Hoff bei seinen Untersuchungen entgangen ist, wird die für gewöhnliche Temperatur von ihm für den Eintritt der Reaction festgesetzte obere Druckgrenze von 0.1 Atmosphäre durch die Versuche des Verf. bestätigt, dieselbe wird durch Anwesenheit von Feuchtigkeit nur wenig herabgemindert.

Fuerster.

Untersuchungen über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff.
 Theil II, von W. A. Shenstone und M. Priest (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 938—961). Die Versuche wurden bei 0° und Normaldruck in einem Ozonerzeuger vorgenommen, welcher in bekannter Weise aus zwei in einander gesteckten, dünnwandigen Glasröhren bestand; zwischen diesen befand sich der durch stille Entladung zu ozonisirende Sauerstoff, während innen und aussen verdünnte Schwefelsäure vorhanden war. Dieser Ozonerzeuger stand mit einem Manometer in Verbindung, und aus der an diesem abzulesenden Druckverminderung

konnte der Vorgang der Ozonisierung verfolgt werden. Die zur Ozonerzeugung nöthigen elektrischen Entladungen wurden mit Hilfe einer Wimshurt'schen Maschine oder eines Induktoriums erhalten; die dabei vorhandenen Potentialunterschiede wurden mit einem Funkenentlader gemessen. Es ergab sich, dass, falls der Ozonisierungsraum nicht stellenweise allzu eng war, die grösste zu erhaltende Ozonmenge nahezu unabhängig von dem zur Erzeugung der elektrischen Entladung angewandten Potentialunterschiede (33—69 elektrostatische Einheiten) war. Ist aber die Sauerstoffschicht, durch welche die Entladungen hindurchgehen, sehr schmal, so ist die höchste erzeugte Ozonmenge umso grösser, je geringer der Potentialunterschied ist, da bei einem hohen Betrag desselben in diesem Falle die nicht unbedeutliche Erwärmung sich nicht schnell genug ausgleichen kann. Von wesentlichem Einfluss ist die Grösse der letzteren vor Allem auf die Schnelligkeit der Ozonbildung, deren Vollendung bei geringem Potentialunterschiede sehr lange Zeit in Anspruch nimmt; ferner ist es für die erzeugte Ozonmenge von Wichtigkeit, dass die Anzahl der Entladungen in der Zeiteinheit keine zu grosse ist. Die Anzahl der Unterbrechungen des Primärstromes soll nicht über 1000 in der Minute betragen, da sonst die eintretende Erwärmung zu gross wird. Durch Anwendung einer Wimshurt-Maschine wurde bei gleichem Potentialunterschiede eine etwas geringere Ozonmenge erhalten, als mit Hilfe eines Inductionsapparates. Schliesslich stellte sich auch heraus, dass, wie es auch von Thompson, Threlfall u. A. schon nachgewiesen wurde, die Ozonerzeugung nicht durch wirklich dunkle Entladung, sondern durch Glühentladung bewirkt wird.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Aethylphenole, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 118, 422—425). Verff. haben die drei Aethylphenole, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, rein dargestellt: 1. Die Orthoverbindung vom Sdp. 202—203° (nicht 212°) bei 769 mm und $d_0^{20} = 1.0371$, welche ein Benzoylderivat vom Schmp. 39° und Sdp. 314° liefert, wurde aus dem *o*-Aethylanilin bereitet; in analoger Weise erhielten sie aus dem *p*-Aethylanilin 2. das *p*-Aethylphenol vom Sdp. 215—216° und Schmp. 45°, welches mit dem sogen. α -Aethylphenol (Beilstein und Kuhlberg) identisch ist und ein Benzoat vom Sdp. 328° und Schmp. 59—60° liefert. 3. *m*-Aethylphenol vom Sdp. 214° und