

Obgleich das Studium der basischen Halogen-Aether unter dieser doppelten Beziehung nicht bis auf's Aeusserste durchgeführt ist, so sieht man doch, dass es schon zu interessanten und wichtigen Resultaten zur Feststellung der Charaktere und der alkoholischen Natur dieser Produkte geführt hat.

Louvain, Januar 1874.

22. Julius Thomsen: Ueber das specifische Gewicht und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen.

(Eingegangen am 17. Januar.)

1) Das specifische Gewicht der Jodsäurelösungen ist schon früher von Hr. Kämmerer (Pogg. Ann. 138, 402) untersucht worden. In der publicirten Tafel sind jedoch entweder durch Druckfehler oder durch Verwechslung einiger Zahlen grössere Ungenauigkeiten eingedrungen, als dass sie von Beobachtungsfehlern herrühren können. Ich habe gelegentlich meiner Untersuchungen über die Jodsäure auch das specifische Gewicht ihrer wässerigen Lösungen bestimmt, und zwar für solche, welche von 10 bis 320 Moleküle Wasser für jedes Säuremolekül enthalten. In der folgenden Tafel habe ich die Werthe zusammen gestellt. Die erste Spalte enthält die Anzahl Wassermoleküle der Lösung, die zweite das specifische Gewicht, die dritte das Molekulargewicht der Lösung, die vierte das Molekularvolumen und die fünfte die Differenz zwischen diesem und dem Volumen des Wassers der Lösung.

Tafel I. Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermoleküle	Specifisches Gewicht	Molekulargewicht	Molekularvolumen	Ausdehnung des Wassers
JO ₃ H + 10H ₂ O	1.6609	356	214.34	34.34
— 20 —	1.3660	536	392.37	32.37
— 40 —	1.1945	896	750.09	30.09
— 80 —	1.1004	1616	1468.5	28.5
— 160 —	1.0512	3056	2907.2	27.2
— 320 —	1.0258	5936	5786.8	26.8

Die Zahlen der letzten Spalten zeigen demnach die Vergrößerung des Wasservolumens, wenn ein Molekül Jodsäure in demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, findet demnach eine Contraction statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden.

Wenn man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $\text{JO}_3\text{H} + a\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet, dann ist das Volumen dieser Lösungen durch die empirische Formel:

$$V_a = 18 \cdot a + 39 \cdot 1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13.1$$

auf's Genaueste ausgedrückt, wie aus den folgenden Tafeln hervorgeht.

a	Molekularvolumen		Differenz
	gefunden	berechnet	
10	214.34	214.42	-0.08
20	392.37	392.21	+0.16
40	750.09	750.06	+0.03
80	1468.5	1468.41	+0.09
160	2907.2	2907.32	-0.12
320	5786.8	5786.70	+0.10

Wäre die Formel für alle Werthe a anwendbar, dann würde für $a=0$, d. h. für das Jodsäurehydrat selbst im flüssigen Zustande, ein Volumen 39.1 resultiren. Wird diese Zahl in das Molekulargewicht oder 176 dividirt, dann resultirt für das specifische Gewicht des Jodsäurehydrats im flüssigen Zustande 4.50. Für die krySTALLisirte Säure fand Hr. Ditte (Ann. chim. phys. IV., 21, 22) die Zahl 4.869 bei 0° .

Der Werth $\frac{a}{a+18} \cdot 13.1$ drückt die Contraction aus; sie steigt demnach mit der Wassermenge und wird für $a=\infty$, d. h. bei unendlicher Verdünnung, 13.1 oder sehr nahe $\frac{1}{3}$ des Volumens des Jodsäurehydrats.

Die von Hrn. Kämmerer angegebenen specifischen Gewichte der Jodsäurelösungen beziehen sich auf Procente in wasserfreier Säure. Ich vergleiche sie hier mit den nach meinen Versuchen berechneten Werthen.

Procente Jodsäureanhydrid	1	5	10	15	
specifisches Gewicht	Kämmerer	1.005	1.026	1.052	1.122
	Thomsen	1.008	1.044	1.090	1.139.

Für die höheren Procente wird die Differenz geringer. Wie ich schon oben besprochen, hat sich wohl bei den Zahlen Hrn. Kämmerer's ein Rechnungsfehler eingeschlichen.

2) Meine Untersuchungen über die Ueberjodsäure haben folgende Werthe gegeben.

Tafel II. Specificisches Gewicht und Volumen der Ueberjodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermoleküle	Spezifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volumen	Ausdehnung des Wassers.
$\text{JO}_6\text{H}_5 + 20\text{H}_2\text{O}$	1.4008	588	419.77	59.77
— 40 —	1.2165	948	779.30	59.30
— 80 —	1.1121	1668	1499.9	59.99
— 160 —	1.0570	3108	2940.2	60.2
— 320 —	1.0288	5988	5820.0	60.0

Die letzte Spalte zeigt, dass die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volumen desselben um eine constante Grösse für jedes Molekül gelöster Säure vermehrt, etwa 59.6, und dass demnach die Ueberjodsäurelösungen keiner Contraction bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das Volumen der Lösungen von der Zusammensetzung $\text{JO}_6\text{H}_5 + a\text{H}_2\text{O}$ ist demnach:

$$V_a = 18a + 59.6.$$

Da das specificische Gewicht durch Division des Volumens in das Molekulargewicht erhalten wird, resultirt demnach

$$\text{für } \text{JO}_5\text{H} + a\text{H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{Volumen} = 18a + 39.1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13.1 \\ \text{Spec. Gewicht} = \frac{18a + 176}{18a + 39.1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13.1}, \end{array} \right.$$

$$\text{für } \text{JO}_6\text{H}_5 + a\text{H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{Volumen} = 18a + 59.6 \\ \text{Spez. Gewicht} = \frac{18a + 22.8}{18a + 59.6}. \end{array} \right.$$

Die Formeln geben das specificische Gewicht der Lösungen der beiden Säuren bei 17° C. bis auf die 4. Decimalstelle genau an.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

23. Julius Thomsen: Ueber die Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds ist nach den in den Handbüchern beschriebenen Methoden etwas umständlich. Als ich für meine Untersuchungen grössere Quantitäten von diesem Körper benutzen wollte, versuchte ich, die Darstellung zu vereinfachen. Auf folgende Weisse liessen sich leicht grössere Quantitäten schnell und rein herstellen.