

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Fr. Mohr: Chemische Toxicologie. Braunschw., Vieweg, 1874. (Vom Hrn. Verf.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 12, 13.

Schrauf: Untersuchung eines neuen Minerals, des Veszelyit. (Abdruck aus den
Sitzungsber. der K. Akademie der Wissensch. zu Wien; vom Hrn. Verf.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 172. Heft 3.

Journal für praktische Chemie. Heft 9, 10.

Chemisches Centralblatt. No. 25, 26, 27.

Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 5.

Archiv der Pharmacie. Juni.

Deutsche Industriezeitung. No. 26, 27, 28.

Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 69. Heft 1.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 9.

Revue hebdomadaire de Chimie. No. 23—26.

Revue scientifique. No. 52. 4ième année. 2e série. No. 1.

Moniteur scientifique. Juillet.

Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXII. No. 1.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 5.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 6.

Journal of the Chemical society. June

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.

Comptes rendus. No. 24—26.

Mittheilungen.

275. Ferdinand Braun: Ueber die galvanische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 5. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn sich bis jetzt aus den zahlreichen Bestimmungen, welche über die galvanische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen vorliegen, kein Zusammenhang mit den sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften erschliessen lässt, so kann die Ursache darin gesucht werden, dass die Bedingungen, unter denen man operirte, nicht einfach genug sind. In der That sind kaum complicirtere Verhältnisse denkbar, als sie bei einer Salzlösung geboten werden: der eine Stoff, das Lösungsmittel, ein Körper, von dem noch unentschieden ist, ob er in absolut reinem Zustande überhaupt den Strom leitet, der andere Körper in Bezug auf sein Verhalten gegen den Strom für sich fast gänzlich unbekannt. Dazu kommt unsere Unkenntniß über die Constitution von Lösungen. Theilt sich der Strom nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten unter die Stoffe, oder bilden sich neue complicirtere Moleküle mit ganz anderen Eigenschaften? Unsere Vorstellungen, wie die Leitung des Stromes erfolgt, werden sehr hypothetisch,

wenn man nicht sagen will, dass sie uns gänzlich verlassen. Will man also eine Andeutung bekommen, welche sonstigen Eigenschaften des Elektrolyten mit seiner galvanischen Leitungsfähigkeit parallel laufen können, so ist man in Ermangelung von chemisch einfachen bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch leitenden Stoffen gezwungen, zu geschmolzenen Salzen überzugehen. Hält man dabei die Temperatur möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes, so hat man gleichzeitig einen durch die Natur des Körpers gegebenen festen Temperaturpunkt, welcher unabhängig von thermometrischen Messungen ist und den Vortheil einschliesst, dass sich alle untersuchten Körper wenigstens in einer Beziehung unter analogen physikalischen Verhältnissen befinden.

Obschon sich viele und darunter die besten Experimentatoren in qualitativen Untersuchungen mit diesem Gebiete beschäftigt haben, so liegen doch zuverlässige numerische Bestimmungen nicht vor, und selbst, was die qualitativen Angaben betrifft, so ist bezeichnend, dass sich dieselben gerade in diesem Gebiete mehrfach widersprechen und selbst Beobachtungen von Faraday von späteren Beobachtern nicht bestätigt worden sind. Die Zahlen Matteucci's, die einzigen, welche existiren, sind mit Methoden bestimmt, deren Fehlerquellen so bedeutend und vor Allem auch so veränderlich je nach der Natur des zu untersuchenden Körpers sind, dass selbst das relative Leitungsvermögen sich nur unsicher damit konnte ermitteln lassen. Ausserdem fehlen alle genaueren Angaben über die Art der Ausführung, die Dimensionen der benutzten Salzmasse etc., sodass man sich gar kein Urtheil über die mögliche Genauigkeit bilden kann.

Ich übergehe hier die Besprechung einer Reihe von anomalen Erscheinungen, welche auftreten, wenn ein Strom einen geschmolzenen Elektrolyten durchfließt, dessen Temperatur im Allgemeinen an verschiedenen Stellen verschieden sein wird, und bemerke nur, dass die in Folgendem mitgetheilten Zahlen gewonnen wurden mittelst Methoden, welche sich nach einer ausgedehnten Voruntersuchung als wesentlich frei von den Fehlern erwiesen, die in Folge der angedeuteten anomalen Erscheinungen auftreten und eine diesen Messungen eigenthümliche, sehr erhebliche Schwierigkeit ausmachen. Desgleichen muss ich in Betreff der Versuchsanordnung, der benutzten Methoden, sowie detaillirter numerischer Angaben auf die ausführlichere Abhandlung verweisen, welche in Pogg. Ann. erscheinen wird. Ich theile von den Resultaten mit, was mir von allgemeinerem Interesse, namentlich auch in physikalisch-chemischer Beziehung, zu sein scheint, und bemerke nur noch, dass die Zahlen meistens mittelst mehrerer Methoden bestimmt wurden und das Mittel von durchschnittlich je 20, von einander unabhängigen Messungen sind.

Ich gebe in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der

Leitungsfähigkeiten mit einer Reihe Constanten, welche sich auf andere physikalische Eigenschaften der geschmolzenen Salze beziehen. Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ist (statt wie bei Vergleichung mit Metallen = 1) hier gleich 100 Millionen angenommen. Die Substanzen sind nach abnehmender Leitungsfähigkeit geordnet; bei einigen konnte bloß ihre Stellung in der Reihe bestimmt werden.

	Specifische Leitungsfähigkeit. (Hg = 100 Mill.)	Spec. Gew. beim Schmelzpunkt.	Capillarconstanten		Molekulargewicht.	Molekularvolum beim Schmelzpunkt.
			α mgr.	a^2 mm		
1. Pb Cl ₂ . . .	32200	5.802	—	—	278	47.9
2. Na NO ₃ . .	11475	1.878	8.03	8.55	85	45.3
3. Ag NO ₃ . . eben erstarrt	8688 4120	4.355	—	—	170	33.8
4. K Cl	—	1.612	7.06	8.76	74.5	46.2
5. Na Cl	8660	1.612	6.78	8.41	58.5	36.3
6. K NO ₃ . . .	6500	1.702	7.11	8.35	101	59.3
7. KJ	—	2.497	6.04	4.84	166	66.5
8. Na ₂ SO ₄ . .	3680	2.104	18.55	17.64	119	56.6
9. Sr Cl ₂ . . .	2260	2.770	11.33	8.18	158.5	57.2
10. Na ₂ CO ₃ .	—	2.041	18.25	17.88	106	51.9
11. K ₂ CO ₃ . .	2150	2.00	16.33	16.33	138	69.0
12. Zn Cl ₂ ebengeschmolzen	85.9	—	—	—	136.2	—
eben erstarrt .	8.68	—	—	—	—	—

* bedeutet das spec. Gewicht bei 0° C.

α bedeutet die Capillarconstante, d. h. den in Milligrammen gemessenen Zug in der Richtung der Tangente, welcher in Folge der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle ausgeübt wird auf eine in der Oberfläche gelegene Molekülreihe von 1^{mm} Länge.

a^2 bedeutet die von Quincke als specifische Cohäsion bezeichnete Grösse = $\frac{2\alpha}{\sigma}$, wenn σ das specifische Gewicht ist.

Die drei Constantenreihen α , a^2 und σ sind den Untersuchungen von Quincke entnommen.

Schliesslich habe ich noch angegeben das Molekulargewicht und das Molekularvolum bei der Schmelztemperatur.

Zwischen allen in Betracht gezogenen Eigenschaften zeigt sich keine durchgängige Beziehung.

Besonders überraschend scheint es mir, dass Bleichorid und Zinkchlorid, zwei sich sonst ziemlich nahe stehende Körper, gerade den grössten Unterschied im Leistungsvermögen zeigen. Danach scheint für geschmolzene Salze auch der Einfluss der Zähigkeit nicht mehr so erheblich zu sein, als man bei Salzlösungen aus theoretischen Vorstellungen und experimentellen Untersuchungen anzunehmen Grund

hat. Man wird also wohl nicht wagen dürfen, aus der Zähigkeit der Salze einen auch nur entfernt zutreffenden Schluss auf die Bewegungshindernisse zu machen, welche nach der üblichen Vorstellungsweise den von Molekül zu Molekül wandernden Atomen entgegenstehen.

Vergleicht man schliesslich die Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze mit derjenigen ihrer wässerigen Lösungen, so zeigt sich auch hier kein durchgängiger Parallelismus zwischen beiden. Allerdings leiten in einzelnen Fällen die Lösungen des besser leitenden Salzes gleichfalls besser; aber die abnorme Stellung des Chlorzinks deutet schon darauf hin, dass eine durchgehende Beziehung nicht zu erwarten steht, wie sich auch aus einer näheren Vergleichung in der That ergibt.

Im Allgemeinen übersteigen die Leitungsfähigkeiten geschmolzener Salze diejenigen ihrer Lösungen. Leitungsfähigkeiten, wie 32200 bei Chlorblei sind bei Lösungen nicht bekannt; auch diejenige des salpetersauren Natrons ist so gross, wie diejenige der bestleitenden Schwefelsäure bei 60° C. Dagegen steht wieder Zn Cl_2 sehr unter den Lösungen im Allgemeinen sowohl, als auch insbesondere seiner eigenen wässerigen Lösung.

Fasst man Alles zusammen, so kann man sagen:

Die Zahlen für die Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze sind — ein mir unerwartetes Resultat — von derselben Grössenordnung, wie diejenigen für Salzlösungen. Bezogen auf Quecksilber als 100 Millionen, in welchem Masse die Leitungsfähigkeit der bestleitenden Schwefelsäure (gleichzeitig der beste elektrolytische, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Leiter) = 7700 ist, liegen die Zahlen zwischen 32000 (Pb Cl_2) und 88 (Zn Cl_2); während also die Leitungsfähigkeit des Chlorbleis viermal diejenige der bestleitenden Schwefelsäure übertrifft, ist diejenige des Chlorzinks 88mal geringer. Das Chlorblei leitet nur 3120mal schlechter als Quecksilber bei 0° C, das Zinkchlorid 1136000mal schlechter.

Ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit sonstigen physikalischen Eigenschaften (Cohäsion, Schmelzpunkt, specifischem Gewicht, Zähigkeit) oder mit chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Molekularvolum, Valenz der Metalle des Salzes, Zersetzungswärme) ist nicht erkennbar. Nicht einmal das lässt sich durchgehends sagen, dass die besser leitenden geschmolzenen Salze auch besser leitende Lösungen geben, mögen in gleichen Voluminibus der Lösung gleiche Gewichte oder gleiche Volumina Salz aufgelöst sein. Will man nach der gebräuchlichen Vorstellungsweise annehmen, durch die Anziehung des Lösungsmittels sei dasselbe geleistet, was in den obigen Versuchen durch die Wärme geschehen ist, nämlich eine Verflüssigung des Salzes herbei-

geführt, so kann dann an eine Vertheilung des Stromes unter Lösungsmittel und Salz nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten nicht mehr gedacht werden, mag man voraussetzen, das Salz ginge in die Lösung ein mit der Leitungsfähigkeit, welche ihm im geschmolzenen Zustande zukommt, oder mit einer wegen der niedrigeren Temperatur geringeren Leitungsfähigkeit. Dass die erste Voraussetzung nicht ausreicht, zeigen Vergleichen der Leitungsfähigkeit von verschiedenen Salzen mit denen ihrer Lösungen; dass die zweite ungenügend ist, ergibt sich, wenn man die Leitungsfähigkeit desselben Salzes im geschmolzenen Zustand zusammenstellt mit derjenigen seiner Lösung. Für $ZnCl_2$ z. B. müsste man sogar eine Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit Erniedrigung der Temperatur annehmen. Man wird so zu der Annahme hingedrängt, dass sich in der Lösung neue complicirtere Moleküle bilden, welche mit ganz anderen Eigenschaften begabt sind, und denen die Rolle des Elektrizitätsübertragers zufällt. Allerdings ist diese Vorstellung vorerst nicht weiter controlirbar, nachdem sich selbst unter den theoretisch einfachsten Bedingungen herausgestellt hat, dass die elektrolytische Leistungsfähigkeit, wenn überhaupt durch die bis jetzt der Beobachtung zugänglichen, bezw. untersuchten Eigenschaften des Körpers ausdrückbar, so doch jedenfalls eine äusserst complicirte Function derselben ist.

Würzburg, 2. Juli 1874.

276. J. Tscherniak: Notiz über tertiäres Nitrobutan.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Genöthigt, meine Arbeiten auf einige Zeit einzustellen, erlaube ich mir die bisher erhaltenen Resultate in Kurzem mitzutheilen. Ich habe das tertiäre Nitrobutan dargestellt, um zu sehen, ob es die für die anderen Nitrokörper charakteristischen Derivate, Bromderivate und eine Nitrolsäure, geben kann. Das tertiäre Nitrobutan wurde aus dem entsprechenden Jodür durch Behandlung mit $AgNO_2$ erhalten. Es entweicht dabei sehr viel Isobutylen nebst Oxyden des Stickstoffs, und es bildet sich viel H_2O und Salpetrigäther neben einer kleinen Menge eines Nitrokörpers, den ich noch nicht vollkommen frei von seinen Isomeren erhalten konnte. Die Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung constatirt:

	Berechnet für $C_4H_9NO_2$.	Gefunden.
C	46.60	46.82
H	8.74	8.97.

Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure und Destillation mit KOH entweicht wiederum viel Isobutylen, das mit Brom ein farbloses Oel