

Ich werde mit Hrn. C. Buch die oben mitgetheilten resp. angedeuteten Versuche weiterführen, dagegen natürlich die Einwirkung von Zink auf das Imid der gewöhnlichen Brenzweinsäure, deren Studium Ch. A. Bell ankündigt, nicht in den Kreis meiner Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 14. Mai 1880.

269. Alex. Naumann: Ueber den Dissociationsgang des Joddampfes.

(Eingegangen am 18. Mai 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ganz neuerdings haben Fr. Meier und J. M. Crafts¹⁾ eine allmähliche Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur erkannt. Dieselbe begann bei etwa 600⁰ und bei 1470⁰ betrug die Dichte nur noch 0.576 der normalen.

Unter der Voraussetzung, dass diese Dichteabnahme ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J₂ in je zwei einatomige Moleküle J+J, habe ich die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente des zersetzten Jods berechnet nach der früher²⁾ entwickelten Formel:

$$p = \frac{100 (d - D)}{(a - 1) D},$$

worin d die normale Dichte des unzersetzten Gases, D die jeweilig beobachtete Dichte und a die Anzahl der von einem Molekül gelieferten Spaltungsmoleküle bedeutet. Für den vorliegenden Fall ist

$$d = \frac{2 \cdot 126.8}{28.943} = 8.76 \text{ und } a = 2.$$

Demnach ist der Procentheil des in einatomige Moleküle zersetzten Jods

$$p = \frac{100 (8.76 - D)}{D}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ausserdem noch die den aufeinander folgenden Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwächse, welche für die letzte Columne als mittlere Zuwächse der Zersetzung für eine Temperaturerhöhung von je 100⁰ berechnet sind. Freilich könnte die umständlichere Darstellung durch eine Curve den Zersetzungsgang für kleinere Temperaturintervalle ersichtlich machen. Doch lässt die der Berechnung der letzten Columne zu Grunde liegende Annahme, dass die Zersetzung innerhalb zweier auf-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 851—873.

²⁾ Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 345; auch Thermochemie 1869, S. 61, oder allgemeine u. physikalische Chemie, S. 240.

einander folgenden Beobachtungstemperaturen für gleiche Temperaturerhöhungen um gleiche Beträge fortschreite, und nur bei den einzelnen Beobachtungstemperaturen selbst, aber dann sprunghaft, sich ändere, immerhin ein im Ganzen zutreffendes Urtheil gewinnen über den allgemeinen Verlauf der Dissociation.

Die Drucke bei den einzelnen Dichtebestimmungen entsprachen einem nur um wenige Millimeter schwankenden Barometerstand von im Mittel 727.7 mm Quecksilberhöhe. Daher kann von einer Mitbeeinflussung des Dissociationsgangs durch Druckänderungen nicht die Rede sein. Die Verschiedenheit der Zersetzungsgrade erscheint allein bedingt durch die Verschiedenheit der Temperaturen.

Dichten, Zersetzungsgrade und Dissociationsgang des Joddampfs.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Temperaturerhebung	Zersetzungs- zuwachs	Mittlerer Zersetzungs- zuwachs für je 100° be- rechnet
448°	8.74	—	—	—	—
680°	8.23	—	—	—	—
764°	8.28	—	—	—	—
855°	8.07	8.6	85°	5.9	6.9
940°	7.65	14.5	103°	10.5	10.2
1043°	7.01	25.0	232°	25.5	11.0
1275°	5.82	50.5	115°	15.7	13.7
1390°	5.27	66.2	78°	6.9	8.8
1468°	5.06	73.1			

Der aus der vorstehenden Tabelle ersichtliche Zersetzungsgang steht im Einklang mit dem aus der mechanischen Gastheorie bezüglich des Verlaufs der Dissociation bei steigender Temperatur abgeleiteten ¹⁾ allgemeinen Gesetz, wonach „die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwächse der Zersetzung von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und

¹⁾ Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366; auch allgemeine und physikalische Chemie, S. 239

von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen⁴, einem Gesetz, welches ohnehin durch die Untersuchung des Dissociationsgangs der Dämpfe anderer Körper und insbesondere der Untersalpetersäure¹⁾ seine erfahrungsmässige Bestätigung gefunden hat.

Besonders bemerkenswerth ist bei der Zersetzung des Joddampfs der grosse Temperaturumfang der Dissociation. Nach der Tabelle liegt die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten oder 50 pCt. betragenden Zersetzung, bei etwa 1270⁰. Mindestens 600⁰ tiefer beginnt die Zersetzung. Darf man annehmen, dass auch die Temperatur der vollendeten Zersetzung um ebensoviel Grade über die Zersetzungstemperatur hinausragt, so ergibt sich ein Dissociationsumfang von etwa 1200⁰. Für den erwähnten Untersalpetersäuredampf beträgt derselbe nur etwa 170⁰ und auch bei dem Dampf des Bromwasserstoffamylens verläuft die Zersetzung innerhalb eines Temperaturumfangs von höchstens 200⁰ 2).

Uebrigens gestattet die gute Uebereinstimmung des Verhaltens des sich dissociirenden Joddampfs mit dem anderweitig bestätigten obigen Dissociationsgesetz einen Rückschluss auf die Zuverlässigkeit der vorliegenden Dichtebestimmungen und besonders der schwierigen Messungen sehr hoher Temperaturen durch Fr. Meier und J. M. Crafts.

Giessen, 17. Mai 1880.

270. P. Latschinoff: Ueber die Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure.

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich dreht die von mir durch Oxydation von Cholsäure vermittelt Salpetersäure³⁾ erhaltene Cholecamphersäure die Polarisationsebene nach rechts. Die Bestimmung der Drehkraft wurde mit Hülfe eines von Hofmann in Paris gefertigten, vorzüglichen und höchst empfindlichen Polaristrobometers ausgeführt. Eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, in 100 ccm 6.42 g Säure enthaltend, gab für die gelbe Natriumflamme bei einer 300 mm langen Flüssigkeitssäule die Ablenkung $\alpha = +10^{\circ} 50'$; demnach ist die spezifische Ablenkung: $[\alpha]_D = +56^{\circ} 10'$. Die Concentration der Lösung ist auf die Grösse des Drehvermögens ohne Einfluss, da ein und dieselbe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 205; auch Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 240 ff.

²⁾ Siehe Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 242 und 243.

³⁾ Vgl. Journal d. russ. chem. Ges., T. 11, 311 und diese Berichte XII, 1627.