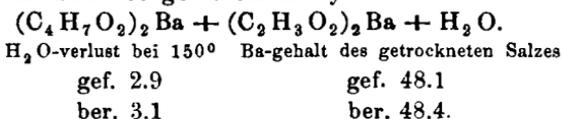


Krystallsystem: monosymmetrisch  $a : b : c = 2.101 : 1 : 0.617$ ,  $\beta = 86^\circ 21'$  (Schwebel). Ausserdem erhielt ich ein Doppelsalz von isobuttersaurem und essigsauerm Baryum:



Die Krystallform ist derjenigen des Doppelsalzes von propionsaurem und essigsauerm Baryum ausserordentlich ähnlich, obwohl die Zusammensetzung nicht analog ist.

Es wurden auch die Componenten krystallographisch und chemisch untersucht:

Isobuttersaures Baryum,  $(C_4H_7O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ .

H <sub>2</sub> O-verlust bei 150°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes <sup>1)</sup>
gef. 2.7 pCt.	gef. 44.23 pCt.
ber. 2.8 -	ber. 44.05 -

Krystallsystem: monosymmetrisch  $a : b : c = 2.2871 : 1 : 3.8542$ ,  $\beta = 52^\circ 51'$  (Sansoni).

Essigsaueres Baryum  $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ .

H <sub>2</sub> O-verlust bei 140°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes
gef. 6.4 pCt.	gef. 53.6 pCt.
ber. 6.6 -	ber. 53.7 -

Krystallsystem: asymmetrisch  $a : b : c = 0.9394 : 1 : 0.6522$ ,  $\alpha = 74^\circ 46'$ ,  $\beta = 107^\circ 31'$ ,  $\gamma = 109^\circ 40'$  (Shadwell).

Die ausführliche Abhandlung mit den krystallographischen Details erscheint in Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

Strassburg, Privatlaboratorium.

### 328. J. M. Crafts: Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Soeben publicirte Hr. V. Meyer<sup>2)</sup> eine neue Serie von Dampfdichtebestimmungen des Jods, in welchen er einer Vergleichung Rechnung trägt, die zwischen seiner Art und Weise des Operirens und derjenigen gemacht worden war, der sich Fr. Meier und ich bedient hatten. Wir haben zwei Reihen von Resultaten erhalten, von denen die

<sup>1)</sup> Markownikoff hielt das Salz für wasserfrei; er erhielt jedoch 0.75 und 0.57 pCt. zu wenig Ba (Ann. Chem. Pharm. 188, 370).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1010 und 1103.

eine unexakt beim Arbeiten mit offenen Gefässen und die andere, die wir als genau betrachten, mit einem Apparat erhalten wurden, der schon von Anfang des Experimentes an geschlossen war. Wir haben die Fehlerquellen in der ersten Reihe unserer eigenen Bestimmungen genau kritisirt und vermuthet, dass Herr Meyer die gleichen Fehler hätte begangen haben können, wodurch der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den schon publicirten Resultaten und unserer letzten Reihe theilweise hätte erklärt werden können. Es war auch die Frage von der Temperaturbestimmung. Ueber diesen letzteren Punkt sind wir jetzt in Uebereinstimmung, so dass die letzten Bestimmungen Hrn. Meyer's genau vergleichbar erscheinen mit den unseren, und stimmen unsere Resultate bei den niedersten und höchsten Temperaturen auch überein; nur bei etwa  $1000^{\circ}$  findet Hr. Meyer die Dampfdichte des Jods gleich 5.76 bis 6.16, wie in seinen früheren Bestimmungen. Wir nehmen die Dampfdichte für diese Temperatur zu 7 an. Jedenfalls muss die Erklärung dieser Differenzen in den Verschiedenheiten des Experimentirens gesucht werden, allein die Thatsachen scheinen mir nichts zu bieten, das genügend wäre, und muss ich warten in der Hoffnung, dass weitere Experimente die Frage aufklären werden; und wenn ich schon heute die Sache in die Hand nehme, so ist dies einzig um zu versuchen, die Bedingungen, die zu deren Studium die günstigsten sein könnten, festzustellen.

Gerne erkläre ich mich einverstanden mit Hrn. Meyer, wenn er in den Experimenten den zwei Fehlern, die von der capillaren Anziehung in einer engen Röhre unter speciellen von ihm definirten Verhältnissen herrühren können, wenig Wichtigkeit zuschreibt; allein es scheint mir, dass sie doch nicht ganz bei Seite gelassen werden können und die algebraische Entwicklung seiner Formel <sup>1)</sup> ist nicht in Theorie eine Antwort auf unsere Kritik, die gegründet ist auf eine Aenderung des Druckes in Folge des capillaren Widerstandes, eine Aenderung, welche während eines Experimentes entsteht und welche in Folge dessen zwei verschiedene Werthe liefert, die aus der Gleichung Hrn. Meyer's nicht eliminirt werden konnten.

Das Experiment des Umfüllens einer Menge Luft in einen nach Hrn. Meyer's Angaben gebauten Apparat <sup>2)</sup> dient gerade dazu diesen Punkt zu verdeutlichen und liefert ein sehr annäherndes Maass des Fehlers, der hätte begangen werden können, wenn wir dieses System in unseren Versuchen angenommen hätten, d. h. ein Fehler von 0.35 bis 0.5 ccm. In dem von Fr. Meier und mir gebrauchten Apparat hatte der Cylinder, der uns die besten Resultate geliefert hatte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1106.

<sup>2)</sup> Man wird später sehen, dass die Grösse des Pfropfens sehr verschieden ist; es handelt sich hier einzig um die Art die Gase aufzufangen, indem man sie durch eine unter Wasser tauchende capillare Röhre gehen lässt.

einen räumlichen Inhalt von 150 ccm und einen Stiel mit 3 bis 4 mm innerem Durchmesser. Der Pfropf verdrängte bloß 0.02 bis 0.03 ccm Luft, was auf ein Volumen von 150 ccm den Druck nur ungeschätzt wenig erhöhte. Der Anfangsdruck überschreitet somit in unserem Apparate denjenigen der Atmosphäre nur wenig; man lässt eine gewogene Menge Substanz verdampfen, die so viel Luft austreiben soll, als dem durch ihre Dämpfe unter der Anfangspression eingenommenen Raume entspricht.

Wenn man einen Wasserwiderstand, der, wie gezeigt wurde, einer Säule von 8 bis 10 cm Höhe entspricht, einschleibt, so wird ein unbekannter Theil Wirkung gebraucht, um diesen Widerstand zu überwinden, indem dabei der Druck auf die Luft und die Dämpfe erhöht wird und die Menge der austretenden Luft erlaubt nicht die Dampfdichte zu berechnen. Es ist klar, dass der Verlust abhängig ist von den relativen Volumina des Cylinders und des austretenden Gases — und ebenso vermindert die Ausdehnung des Gases in einem zu hoher Temperatur erhitzten Cylinder den Fehler — allein in unsern Experimenten könnte er nie unbemerklich werden. Hr. Meyer bedient sich eines Apparates mit an dessen oberstem Theile erweitertem Stiele und eines grössern Pfropfens, so dass er beim Aufsetzen des letztern genug Luft vertreibt, um den capillaren Widerstand zu überwinden und einen Anfangsdruck herzustellen, der ungefähr dem Enddruck gleichkommt; allein man braucht nur die Bewegungen der Wassersäule in der capillaren Röhre zu betrachten, um einzusehen, dass der Druck nicht absolut constant bleibt und dass das Wasser nicht leicht genug verdrängt ist, um empfindliche Angaben über Temperaturschwankungen geben zu können. Hr. Meyer hat bewiesen, dass er den Fehler in seiner Art und Weise des Experimentirens auf eine sehr kleine Quantität eingeschränkt hat und man hat an seiner bewunderungswürdigen Methode den Vortheil grosser Einfachheit und sehr leichter Handhabung schon anerkannt; allein in den Kontrollversuchen, die uns beschäftigen, können die kleinsten Fehler von Bedeutung werden und auch scheint es mir, dass man im Apparat von Hrn. Meyer den wichtigen Vortheil verliert, das Volumen des Theiles des Apparates, der ausserhalb des Ofens ist, vermindern zu können, indem man sich eines T-förmigen Gasentbindungsrohres in Glas so klein wie möglich mit einem kleinen Pfropfen bedient.<sup>1)</sup> Es führt mich dies dazu die Mittel zu betrachten, die von verschiedenen Ge-

<sup>1)</sup> Der Gebrauch einer U-förmigen Röhre zum Auffangen des Gases hat auch den Vortheil, jede Correction für das durch den Pfropfen verdrängte Volumen Luft zu unterdrücken; man beschränkt sich darauf, das Niveau der Flüssigkeit beim Anfang und am Ende des Experimentes abzulesen.

lehrten vorgeschlagen wurden, um den Apparat vor dem Fallen der Substanz zu schliessen. Sie haben alle das Unangenehme, das nachtheilige Volumen des Apparates zu erhöhen und nachdem ich sie alle gebraucht habe, gebe ich den Vorzug — ausgenommen in speciellen Fällen wie z. B. beim Brom — der einfachen Vorrichtung, wie sie durch die Zeichnung in der frühern Mittheilung dargestellt ist. Wenn man andere anwendet, so ist man gezwungen länger zu warten, bis der Apparat wieder eine constante Temperatur angenommen hat. Man muss sich immer mit Kupferdraht befestigter Verbindungen aus schwarzem Kautschuk bedienen und sich überzeugen, dass ein gut eingerichteter Apparat die Leere während langer Zeit hält. Man wird später zeigen, dass die Form der von mir zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase und von Fr. Meier und mir für die Dichte des Jods vorgeschlagener Apparat sehr geeignet ist, die Dichten unter von dem Atmosphärendruck verschiedenen Pressionen zu studiren und ebenso den Gang der Verminderung des Volumens zu verfolgen, Erscheinungen, die mit dem Apparat von Hrn. Meyer nicht beobachtet werden können.

Die Besprechung des Werthes desjenigen Fehlers, der von der Luft herkommt, die im Moment, wo man die Substanz in den offenen Cylinder fallen lässt, eintritt, ist jetzt, wo Jedermann mit geschlossenem Apparat arbeitet, nur noch von wenig Wichtigkeit. Ich beschränke mich darauf zu sagen, dass meine Experimente gemacht wurden mit der Substanz, gewogen in Gefässen aus Glas, Platin, Thon oder emallirtem Porzellan<sup>1)</sup>, von verschiedener Länge und einem Durchmesser, der zwischen 1 und 6 mm schwankte, meist aber nur zur Hälfte oder zu zwei Drittel von der Substanz angefüllt, die einen geschlossen, andere offen; und doch habe ich immer einen Unterschied in den Resultaten bemerkt, je nachdem der Porzellancyylinder vor dem Fallen der Substanz offen oder geschlossen war. Bei Anwendung eines geschlossenen Cylinders, der mit einer U-förmigen Röhre zum Auffangen des Gases in Verbindung steht, beobachtet man mit vollkommener Regelmässigkeit eine Aspiration, welche die Wassersäule im Moment, wo man das die Substanz haltende Gefässchen fallen lässt, zurücksteigen macht und unmittelbar nachher ist diese Bewegung von der entgegengesetzten gefolgt, welche dann die Vermehrung des Volumens in Folge der Verflüchtigung der Substanz angiebt.

Wie Hr. Meyer diese Versuche wiederholte, beobachtete er, je nachdem das Gefäss theilweise leer oder ganz mit Substanz gefüllt

---

<sup>1)</sup> Ich fand es sehr bequem, mich Gefässen aus glasirtem Porzellan von 3 mm äusserem und 1 mm innerem Durchmesser zu bedienen.

war, einen Unterschied, dessen Grund mir unbekannt, und was noch wichtiger ist, es ist ihm gelungen beim Arbeiten in geschlossenem, wie in offenem Cylinder, identische Resultate zu erhalten, was in unseren Experimenten nie möglich gewesen war. Aendert vielleicht die erweiterte Form am obern Theile des Apparates von Hrn. Meyer die Bedingungen, welche das Mitreissen von Luft bedingen? Erlaubt die grössere Länge dieses Theiles den Pfropfen aufzusetzen, bevor die Substanz in den heissen Theil des Apparates anlangt? [Wir haben vermuthet, dass der Eintritt von Luft hauptsächlich der Einführung einer kalten Masse in den erhitzten Cylinder zugeschrieben werden müsse.] Hat vielleicht eine geschicktere Hand den Pfropfen schneller aufgesetzt, als es uns möglich war? Es sind dies Fragen, die nicht verdienen discutirt zu werden, nachdem eine neue Art des Operirens ihnen alle praktische Bedeutung wegnimmt.

Da Hr. Mayer die Identität von Bedingungen, welche wir als möglich vermuthet hatten, zwischen seinen Experimenten und denjenigen, welche Fr. Meier und mir unexakte Resultate gegeben hatten, nicht annimmt, so habe ich keine Erklärung für diesen Mangel an Uebereinstimmung zu bieten und ich kann nur sagen, dass die Einzelheiten, welche mir auffällig sind in der letzten Serie von Hrn. Meyer, welche sie von der unserigen unterscheiden, in der Reinigung des Jods und der Art und Weise des Erhitzens bestehen. In der früheren Mittheilung haben wir gesagt, dass Unreinigkeiten im Jod in diesen Experimenten nur eine sehr kleine Rolle spielen könnten und es bleiben also nur die Unterschiede in der Art des Erhitzens, um die Unterschiede der Resultate zu erklären. Ich hoffe, dass neue Experimente mir erlauben werden diese Frage besser zu discutiren, als es jetzt möglich wäre. Die Zeichnung in unserer früheren Mittheilung erklärt genügend unseren Apparat zum Erhitzen auf Temperaturen über 800 und 900<sup>o</sup>, in welchem der Porzellancyylinder mit einer aus 2 Tiegeln gebildeten Muffel umhüllt ist. Ich glaube, dass diese Anordnung am meisten Garantie bietet für die gleichmässige Vertheilung der Hitze im Porzellancyylinder und sie bietet auch den Vortheil die Oberfläche der Glasur in unversehrtem Zustande zu bewahren und die langweilige Operation des Anwärmens in einem besonderen Ofen zu umgehen. Der Gebrauch eines Bleibades hat ganz beträchtliche Vorthteile; allein sobald die Temperatur 700<sup>o</sup> überschreitet, löst das an der Oberfläche vorhandene Bleioxyd das Eisenoxyd, sobald es sich bildet, auf und die Apparate sind sehr schnell zerfressen. Die grosse Dimension des von uns gebrauchten Ofens trägt ebenfalls zur guten Vertheilung der Wärme bei. Die Dimensionen, welche Hr. Meyer Muffel nennt, welche das Innere der 2 Wände des Ofens ist, hat 275 mm Höhe und 145 mm Breite und die gemessene Distanz der inneren Partie dieses Raumes bis zum Deckel ist 310 mm.

Um seine Resultate zu controliren, hat Hr. Meyer eine Reihe von Bestimmungen der Dampfdichte des Quecksilbers<sup>1)</sup> gemacht und er schliesst daraus auf die Genauigkeit seiner Methode, weil ihm das Quecksilber Zahlen giebt, welche mit einer sehr wahrscheinlichen Hypothese übereinstimmen, welche zum Voraus eine theoretische Dichte feststellt. Ein Gelehrter von grösster Autorität in solchen Sachen<sup>2)</sup> hat die Bestimmungen von Fr. Meier und mir einer ähnlichen Betrachtung unterzogen und findet sie übereinstimmend mit anderen bekannten Thatsachen, was gewiss zu ihrem Werthe beiträgt; allein die beste Controle scheint mir das Studium der Thatsachen und ich will so viel wie möglich alle Phänomene, welche die Hervorbringung dieser normalen Dichten begleiten, isoliren und sie getrennt studiren und ich hoffe gemeinsam mit Hrn. Meyer zu definitiven Schlüssen zu gelangen.

Genf, den 27. Juni.

### 329. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlenstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Kein Gebiet der Chemie bietet ein so reichhaltiges und geeignetes Material für theoretische Forschungen, als dasjenige der Kohlenstoffverbindungen. Die geringe Anzahl von Elementen, welche in der Mehrzahl dieser Verbindungen reagiren, die grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die durch zahlreiche Uebergangsglieder mit einander verbunden sind, sowie auch der physikalische Zustand dieser Körper, indem die Mehrzahl derselben flüchtige oder gasförmige Körper bilden, sind Umstände, die in hohem Grade eine theoretische Untersuchung erleichtern. Geistreiche Hypothesen bilden die Grundlage der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und sind die Resultate all-

<sup>1)</sup> Mit Ausnahme von einer Bestimmung von Bineau (6.7) habe ich keine Dampfdichtebestimmung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen durch eine unabhängige Methode gefunden und selbst wenn dieser Faktor hätte eingesetzt werden können, so würde er doch nicht nothwendigerweise dazu dienen die Dampfdichte eines Körpers, der fähig ist mit der Hitze sich zu dissociiren, zu controliren. Z. B. ein Fehler in der Temperaturbestimmung wäre bei unveränderlicher Dampfdichte ohne Wichtigkeit, während die Resultate falsch wären, wenn die Dichte mit der Temperatur variiren würde und wir wissen noch zu wenig über diesen Gegenstand, um ganz sicher zu sein, ob nicht andere ähnliche Ursachen mitwirken könnten, um die Vergleichung zu verfälschen.

<sup>2)</sup> Wir hatten im Sinne, wenn einmal die Curven der Dichten für Brom und Jod genau festgestellt wären, nach der wohlbekanntesten Formel von Hrn. Naumann den Gang der Erscheinung nach der von uns vorgeschlagenen Hypothese einer Zerlegung in  $J + J$  zu berechnen; allein es freut uns sehr zu vernehmen, dass dieser ausgezeichnete Gelehrte sich selbst am Gegenstand interessirt hat.