

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure von W. Kohlrausch (*Ann. Ch. Phys.* N. F. 17, 69). Das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten hat für den Chemiker insofern hohes Interesse, als es auf die Constitution der Lösungen Licht zu werfen verspricht, in jenes Dunkel, welches uns zweifellos wichtige Erkenntniss über den Mechanismus chemischer Vorgänge noch verhüllt. F. Kohlrausch (*Ann. Ch. Phys.* 159, 233) war zu dem Schluss gekommen, dass flüssige, chemische Verbindungen als solche bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch nur sehr schlecht elektrolytisch leiten, und dass bessere Leitung erst durch Mischung verschiedener Verbindungen hergestellt wird. Reines Wasser ist ein ausserordentlich schlechter Leiter der Elektrizität, es wird aber gut leitend unter Andern durch Zusatz von Schwefelsäure. Nun sind aber gewisse Mischungen von Wasser und Schwefeltrioxyd als eigentliche chemische Verbindungen, als Hydrate, zu betrachten und sehr bemerkenswerther Weise zeigen sich bei der Zusammensetzung mehrerer dieser Hydrate Minima des Leitungsvermögen, wenn man den Gehalt der Lösungen continuirlich verändert. Kohlrausch hatte bereits nachgewiesen, dass ein solches Minimum der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, und dass das Monohydrat, H_2SO_4 , ebenfalls sehr viel schlechter leitet als Säuren von wenig grösserem Wassergehalt. Der Verfasser hat nun diese Versuche fortgesetzt mit Lösungen, die reicher an SO_3 waren. Es ergab sich, dass das Minimum der Leitungsfähigkeit für eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung H_2SO_4 äusserst scharf ausgeprägt ist. Die Leitungsfähigkeit beträgt $\frac{1}{2}$ nur 1.4 pCt. von der Leitungsfähigkeit der bestleitenden Lösung mit grösserem Wassergehalte, und nur 27.5 pCt. der Leitungsfähigkeit der bestleitenden Lösung mit grösserem Gehalte an SO_3 . Das Leitungsvermögen wird aber verdoppelt durch einen Zusatz von nur ca. 0.17 pCt.

Wasser oder von ca. 0.27 pCt. SO_3 zu der Lösung, welche das Minimum zeigt. Das fragliche Minimum der Leitungsfähigkeit fällt nicht ganz genau mit der Zusammensetzung des Hydrates H_2SO_4 zusammen. Es findet sich bei etwas grösserem Wassergehalt (bei ca. 99.75 pCt. H_2SO_4). Verfasser glaubt, dass es bei derjenigen Concentration beobachtet wird, bei welcher die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu rauchen, d. h. sich zu dissociiren beginnt. Die Dissociation dürfte die Abweichung erklären. — Versetzt man das Hydrat H_2SO_4 mit steigenden Mengen SO_3 , so steigt anfänglich, wie bemerkt, das Leitungsvermögen rasch, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, um sich stetig, soweit des Verfassers Versuche reichen, der Null zu nähern. Die stärkste untersuchte Säure (90.8 pCt. SO_3 , 9.2 pCt. H_2O) leitete ca. 1000 mal schlechter als die bestleitende, wässrige Schwefelsäure. Ein Minimum, welches einem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ entsprochen hätte, liess sich nicht bemerken. — Der Verfasser bespricht ferner die Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur und die Dichtigkeit der untersuchten Schwefelsäuremischungen. Es sei hervorgehoben, dass in der Nähe des Hydrates H_2SO_4 sich auch ein ausgeprägtes Minimum der Dichte findet, welches aber nicht genau mit dem Minimum der Leitungsfähigkeit zusammentrifft, sondern bei noch etwas grösserem Wassergehalte erreicht wird (bei ca. 99.5 pCt. H_2SO_4).

Horstmann

Ueber die specifischen Wärmen der gasförmigen, zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff von Karl Strecker (*Ann. Ch. Phys.* N. F. 17, 85). Verfasser hat seine früheren Versuche (vgl. *diese Berichte* XIV, 1555 b.) ergänzt durch Bestimmung der specifischen Wärme im Gaszustand von HCl , HBr , HJ , ClJ und BrJ . Die Wasserstoffverbindungen schliessen sich darnach den zweiatomigen Gasen mit normaler specifischer Wärme (H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO) an, während an ClJ und BrJ das abnorme Verhalten der Halogene (grössere specifische Wärme) sich wiederfindet.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Essigsäuredampfes von Berthelot und Ogier (*Bull. soc. chim.* 38, 60). Die specifische Wärme des Essigsäuredampfes hat, wie diejenige der Untersalpetersäure (vgl. *diese Berichte* XV, 1075) grosses Interesse, weil dieselbe voraussichtlich mit der stark veränderlichen Dampfdichte in Beziehung steht. Die Verfasser fanden bei dem Essigsäuredampf ganz ähnliches abnormes Verhalten, wie bei der Untersalpetersäure. Es ergab sich die mittlere specifische Wärme, bezogen auf das Molekulargewicht (Molekularwärme):

bei ca. 129	160	200	240	280 ⁰
gleich 90.1	76.2	57.0	38.2	28.5

Die spezifische Wärme des Essigsäuredampfes nimmt also mit zunehmender Temperatur sehr stark ab (während dieselbe bekanntlich bei Gasen und Dämpfen mit normaler Dichte constant bleibt oder zunimmt), und kommt erst gegen 280° demjenigen Werthe nahe, den man nach Analogien erwarten darf (27.2 nach den Verfassern). Bei derselben Temperatur wird auch die Dampfdichte constant und normal. Beide Eigenschaften deuten also übereinstimmend darauf hin, dass sich in dem Essigsäuredampf mit steigender Temperatur eine Veränderung vollzieht, die gegen 280° vollendet ist. Die beobachtete spezifische Wärme, die bei ca. 128° mehr wie dreimal so gross ist als die in höherer Temperatur gefundene, vermuthlich normale Wärmecapazität, enthält die bei jener Veränderung verbrauchte Wärmemenge. Nimmt man an, dass während der Veränderung die Molekularwärme selbst constant = 28.5 bleibt, so lässt sich jene Wärmemenge berechnen. Die Verfasser finden, dass im Ganzen zwischen 118— 300° 4.8 Cal. zu der stattfindenden Veränderung verbraucht werden, eine sehr grosse Zahl, die der Verdampfungswärme der Essigsäure (5.095 Cal. nach neuerer Bestimmung der Verfasser) nahe kommt. Von dieser Wärmemenge sind um so grössere Bruchtheile in der beobachteten spezifischen Wärme enthalten, je näher man dem Siedepunkte kommt, ganz entsprechend der Thatsache, dass auch die Dampfdichte am meisten von der normalen abweicht und sich am raschesten ändert in der Nähe des Siedepunktes. Die Verfasser weisen den Parallelismus beider Erscheinungen im Einzelnen zahlenmässig nach. Die offene Frage, welcher Art die Veränderung sei, die sich in dem Essigsäuredampf vollzieht, wird von den Verfassern auch berührt, aber nicht bündig entschieden.

Horstmann.

Neue Untersuchungen über die Fortpflanzung der Explosionserscheinungen in Gasen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 95, 152). Die Verfasser haben nach der früher (*diese Berichte* XV, 719, 720, 1075) beschriebenen Methode die Geschwindigkeit der »Explosionswelle« in verschiedenartigen, explosiven Gasgemischen untersucht: in Wasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Methyl, Methan, Cyan (auch Gemische zweier dieser Gase) mit Sauerstoff, atmosphärischer Luft, oder Stickoxyd. Die früheren Resultate werden im wesentlichen bestätigt. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle findet sich überall sehr gross, gegenüber den bisherigen Vorstellungen. Sie kommt nahe überein mit derjenigen Geschwindigkeit, welche die Moleküle der Verbrennungsprodukte annehmen müssten, wenn sie sämtliche durch die Verbrennung entwickelte Wärme als lebendige Kraft geradliniger Bewegung bei sich behielten. Eine beträchtliche Abweichung (1089 m statt 1941 m) zeigt sich nur bei Kohlenoxyd-Sauerstoff und bei Mischungen, die grössere Mengen unverbrennlicher Gase (Stickstoff) enthalten. In diesen Fällen scheint die entwickelte

Wärmemenge nicht auszureichen, um eine deutliche Explosionswelle hervorzurufen. Bei noch geringerer Wärmeentwicklung pflanzt sich diese Welle gar nicht mehr fort.

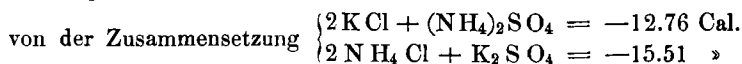
Horstmann.

Ueber die Periode des veränderlichen Zustandes, welcher dem »régime de détonation« vorangeht und über die Bedingungen der Entstehung einer Explosionswelle von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 95, 199; vergl. das vorangehende Referat). Die Verfasser haben den Verlauf der Explosionswelle in Wasserstoffknallgas in einer Kautschukröhre näher untersucht, vermittelt eines nicht deutlich beschriebenen Verfahrens. Sie geben an, dass die Geschwindigkeit der Welle anfangs rasch zunehme, dass sie aber unter normalen Umständen bereits 5 cm von der Erregungsstelle ein constantes Maximum erreiche. Dazu gehört aber, dass der Entzündungsfunke nicht zu schwach ist und dass die entwickelte Wärme nicht durch unverbrennliche Gase absorbiert und zerstreut wird. Man kann sonst beobachten, dass der variable Zustand sich bis 10 m in die Röhre hinein erstreckt und in Folge dessen die mittlere Geschwindigkeit beträchtlich kleiner erscheint. Auch über den Druck in der detonirenden Gassäule werden ähnliche Angaben gemacht. Ferner werden für verschiedene Gasgemenge die Grenzen bestimmt, bis zu welchen man unverbrennliche Gase (Stickstoff) beimischen kann, ohne die Entstehung und Fortpflanzung der Explosionswelle zu verhindern. Es findet sich, dass die Detonation in dem Rohre durch eine Beimischung bereits verhindert wird, welche die Verbrennlichkeit unter gewöhnlichen Umständen noch lange nicht beeinträchtigt. Um die Entstehung einer Explosionswelle zu ermöglichen, muss eine Gasmischung z. B. mindestens 40 pCt. Kohlenoxyd enthalten, während eine Mischung mit gegen 20 pCt. Kohlenoxyd noch verbrennlich ist. Man beobachtet auch, dass die Verbrennung innerhalb der Röhre andauert in Gemischen, welche nicht mehr explosionsfähig sind (vergl. *diese Berichte* XV, 720). Die Beobachtungen in ihrer Gesamtheit bestätigen nach der Verfasser Ansicht, dass die Detonation einer explosiven Gasmischung eine von der gewöhnlichen Verbrennung durchaus verschiedene Erscheinung sei. Das régime de détonation, unter welchem allein die Explosionswelle sich ausbilden kann, stellt sich her, wenn anfangs durch einen starken elektrischen Funken eine nicht zu kleine Gasmasse auf einmal entzündet wird, und wenn die entwickelte Wärme durch beigemischte Gase, durch Leitung und Strahlung nicht rascher verbraucht und zerstreut wird, als sie der chemische Process neu erzeugt. In diesem Falle behalten die Moleküle der Verbrennungsprodukte die gesammte freigewordene Energie als Bewegung und dadurch kommt die enorme Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu Stande, welche die Verfasser beobachteten. Die früheren Versuche von Bunsen bezogen sich auf das »régime de combustion ordinaire«. Die entwickelte Wärme wurde

rasch zerstreut, der Druck in der eben entzündeten Schicht blieb nicht erheblich grösser, als in der nächsten zu entzündenden Schicht. Es wird in Folge dessen nur diejenige Wärmemenge von einer Schicht auf die andere übertragen, welche hinreicht, um die Entzündungstemperatur herzustellen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erscheinung bleibt klein im Verhältniss zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle.

Horstmann.

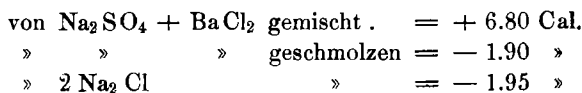
Ueber die Auflösungswärme einiger Gemische von P. Chroustchhoff (*Compt. rend.* 95, 221). Verfasser fand die Auflösungswärme (für 10 g Substanz in 500 ccm Wasser bei 12°) eines Gemisches der trockenen, pulverisirten Salze



Die Summe der Lösungswärme der Bestandtheile würde ergeben für das erste System -11.50 Cal., für das zweite System -14.58 Cal. Der Rückstand der Lösung ergab:

	von dem ersten	zweiten System
getrocknet bei 100°	13.70	13.94 Cal.
» bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure . .	13.65	13.92 »

Verfasser schliesst daraus nach bekannten Principien, dass bei der Auflösung eine theilweise Umsetzung der Salze stattfindet. (Vergl. Rüdorff, *diese Berichte* VI, 643.) Auch auf geschmolzene Salzgemische hat Verfasser seine Versuche ausgedehnt. (Vergl. W. Ostwald, *diese Berichte* XV, 349.) Er fand z. B. die Lösungswärme



Darnach fände vollständige Umsetzung in BaSO_4 und 2NaCl statt. Gleiches ergab sich für das System $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$. Horstmann.

Numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten von D. Tomasi (*Compt. rend.* 95, 287).

Bemerkungen über den Gegenstand der Mittheilung des Hrn. D. Tomasi über numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten von F. Le Blanc (*Compt. rend.* 95, 388). Le Blanc bemerkt, dass die in der ersteren Mittheilung von Tomasi besprochene Gesetzmässigkeit bereits Andrews sowie Favre und Silbermann bekannt war (Constanz der Wärmeleitung, wenn zwei Metalle in beliebigen, löslichen Salzen gegeneinander ausgetauscht werden), und dass dieselbe nach neueren Beobachtungen nur angenähert und nicht ohne Ausnahme gültig ist.

Horstmann.

Bildungswärme der wichtigsten Palladiumverbindungen von Joannis (*Compt. rend.* 95, 285). Verfasser stellt nach seinen Versuchen folgende Daten zusammen:

(Pd, Br ₂)	+ 24.88 Cal.
(Pd Br ₂ , 2 K Br aq)	+ 2.84 »
(Pd Br ₂ + 2 K Br, aq)	+ 12.48 »
(Pd, O)	+ 20.00 »
(Pd, Cy ₂)	+ 23.6 »
(Pd, J ₂)	+ 13.4 »
(Pd, Cl ₂)	+ 40.48 »
(Pd Cl ₂ , 2 K Cl aq)	+ 4.72 »
(Pd Cl ₂ + 2 K Cl, aq)	+ 4.60 »

Die Cyanwasserstoffsäure entwickelt demnach unter den in Betracht kommenden Säuren mit PdO die grösste Neutralisationswärme. Dieselbe zersetzt auch die anderen Halogenverbindungen des Palladiums, selbst PdJ₂. Die Doppelsalze PdCl₂, 2KCl₂ und PdBr₂, 2KBr₂ hat Verfasser auch krystallographisch untersucht.

Horstmann.

Ueber die Verflüchtigung der Metalle im leeren Raum von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 95, 183). Verfasser hat gefunden, dass im Vacuum die Metalle sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verflüchtigen lassen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das betreffende Metall in einer mit Hilfe der Sprengel'schen Pumpe zu evacuierenden Röhre durch den Dampf von Wasser oder Methyloxalat oder Anilin oder Methylanilin u. s. w. erhitzt wurde. Durch die Röhre ging bis ca. 2 cm oberhalb des Metalls ein U-förmig gebogenes, dünnes Glasröhrchen, durch welches kaltes Wasser circulierte. Das sich verflüchtigende Metall setzte sich als spiegelnder Ueberzug auf dem Röhrchen ab. Cadmium beginnt bei 160°, Zink bei 184°, Antimon und Wismuth bei 292°, Blei und Zinn bei 360° zu verdampfen. Wahrscheinlich jedoch ist die untere Grenze der Verdampfungsfähigkeit dieser Metalle weit niedriger, aber sobald man zu erhitzen beginnt, bedeckt sich das Metall mit einem dünnen, dunkelfarbigem Ueberzug eines weit schwerer flüchtigen Suboxyds und erst nach längerem Erhitzen bemerkt man den metallischen Anflug auf dem kalten Röhrchen plötzlich sich bilden, jedenfalls durch Bersten des Oxydüberzugs veranlasst. Verfasser hofft die Schwierigkeit in der Bestimmung der Verflüchtigungstemperatur der Metalle überwinden zu können.

Pinner.

Ueber den Gefrierpunkt von Benzollösungen neutraler Substanzen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 95, 187). Wie früher bei der Untersuchung über den Gefrierpunkt wässriger Lösungen hat Verfasser jetzt auch bei Benzollösungen die Thatsache beobachtet, dass

gleiche Moleküle neutraler Körper (Ketone, Aldehyde, Aether, Kohlenwasserstoffe und deren Derivate) den Erstarrungspunkt des Benzols um dieselbe Anzahl von Graden herabdrückt. Er stellt daher das Gesetz auf, dass meist der Gefrierpunkt einer Lösung lediglich abhängig ist von dem Verhältniss der Molekülzahl des Lösungsmittels zum gelösten Körper, nicht aber von der Natur, der Zahl und der Anordnung der Atome im Molekül des gelösten Stoffes.

Pinner.

Anorganische Chemie.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle von Bohuslav Brauner (*Monatsh. für Chem.* **3**, 486—503) ist eine ausführliche, im Auszuge nicht wiederzugebende Darlegung der Gründe zu seiner Vermuthung, dass in dem rohen Didym zwei neue Metalle (Di- β und Di- γ) enthalten seien. (Bekanntlich ist die Vermuthung der Existenz eines Metalles Di- β auch von Cleve früher ausgesprochen, seitdem aber widerrufen worden (vergl. *diese Berichte* XV, 2231.).

Pinner.

Ueber die Molekulargrösse der Phosphorjodüre von L. Troost (*Compt. rend.* **95**, 293). Verfasser hat bei möglichst niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck die Dampfdichte des Phosphordijodids und Phosphortrijodids bestimmt. Um Zersetzungen zu vermeiden muss man möglichst schnell auf die einzuhaltende Temperatur, ca. 265°, erhitzen. Das Phosphordijodid besitzt die Dampfdichte 19.7 (gefunden 18.0 und 20.2), so dass es P_2J_4 geschrieben werden muss, das Phosphortrijodid dagegen 14.29 (gefunden 14.32 und 14.61), so dass seine Formel PJ_3 bleibt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Kupferoxyd von E. J. Maumené (*Compt. rend.* **95**, 223). Verfasser giebt an, dass weder Kupferoxydhydrat, noch Kupferoxyd in reinem Ammoniak sich lösen, und dass die Gegenwart von Ammoniumsulfat zur Lösung beider nothwendig ist. Er fällt Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natronlauge und setzt dann Ammoniak, bezw. Ammoniak und Ammoniumsulfat hinzu. Im ersten Fall sind selbst 3 Aequivalente NH_3 kaum im Stande eine Spur Kupferhydrat zu lösen, im zweiten Fall tritt die Lösung nach Zusatz je eines Aequivalentes NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$ ein. Von Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ braucht man 2 Aequivalente zur Lösung von 1 Aequivalent $Cu(OH)_2$. In Betreff der theoretischen Betrachtungen, die der Verfasser anstellt, sei auf das Original verwiesen.

Pinner.