

6.  $\beta$ -cymolsulfosaures Calcium,  $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Ca + 5\frac{1}{2}H_2O$ ,  
aus der freien Säure erhalten mittelst Calciumcarbonat.

0.506 g verloren 0.089 g  $H_2O$ .

0.38 g lieferten 0.0925 g  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für $5\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$H_2O$	17.52	17.58 pCt.
Ca	7.08	7.10 »

Fügt man zu der wässrigen Lösung der  $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure und erwärmt auf etwa  $40^\circ$ , so verschwindet das Brom ziemlich schnell. Es entsteht auch hier Schwefelsäure, indem sich ein Bromcymol abscheidet, doch ist hier die Ausbeute an Bromcymol bei Weitem nicht so gross, als bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der  $\alpha$ -*m*-Isocymolsulfosäure. Im Gegensatz dazu erhält man hier aber sehr leicht ziemlich bedeutende Mengen einer Bromcymolsulfosäure, die aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schönen, grossen, glänzenden Prismen krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_2OH + 3H_2O$ .

0.438 g lieferten 0.100 g AgBr.

1.979 g verloren bei  $120^\circ$  0.297 g  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	15.6	15.0 pCt.
Br	23.12	22.83 »

Karlsruhe, Juli 1884.

#### 414. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In der Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom  $\frac{3}{15}$ . Mai hat Mendelejew eine Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand gemacht, welche in diesen Berichten (S. 302 der Referate) in ausführlichem Auszuge wiedergegeben ist. Hiernach bezweifelt Mendelejew die Richtigkeit der von Naef und mir (diese Berichte XVI, 953) für das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats,  $H_2SO_4$ , aufgestellten Zahl, nämlich 1.8384 bei  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ , erstens weil dieselbe von den zweimaligen Angaben Marignac's, welche von

F. Kohlrusch und Schertel bestätigt worden seien, abweiche, und zweitens, weil in unserer Abhandlung ich allein die Verantwortlichkeit für die Richtigkeit der Volumgewichts-Bestimmungen auf mich genommen hatte. Letzteres Argument ist mir unverständlich; die eben erwähnte Bemerkung besagte natürlich weiter nichts, als dass die Analysen von Naef und mir gemeinschaftlich, die physikalischen Beobachtungen aber, welche sich dafür weniger eigneten, von mir allein ausgeführt worden waren. Mendelejew scheint aber sonderbarerweise anzunehmen, dass mein damaliger Assistent Naef die Verantwortlichkeit für die letzteren habe absichtlich ablehnen wollen! Wie irrig dies ist, will ich hier nicht ausführen, wohl aber, wie irrig auch die Angabe ist, die früheren Beobachter stimmten so genau mit einander und mit den von Mendelejew veranlassten neuen Beobachtungen von Pawlow überein, während die meinigen davon »bedeutend« (so heisst es im Original, und der Berichterstatter der »Chemiker-Zeitung« giebt dies als »sehr erheblich« wieder) abwichen

Marignac hat zweimal über das Volumgewicht des reinen Schwefelsäurehydrats gearbeitet, 1853 und 1870. Mendelejew behauptet, dass diese beiden Bestimmungen bis auf 0.0002 übereinstimmen, gelangt aber hierzu nur dadurch, dass er die Angabe Marignac's von 1853 mit »Correcturen« versieht, welche er bei der von 1870 fortlässt. Die einzige zulässige Correctur der Angabe von 1853 ist aber nur die Umänderung der Beziehung auf Wasser von 0° in diejenige auf Wasser von + 4°; im übrigen enthalten die Originalaufsätze von Marignac keinerlei Andeutung, dass bei den Angaben von 1853 andere Reductionen als bei denjenigen von 1870, für den luftleeren Raum u. dergl., vorzunehmen seien. Wir werden weiter unten sehen, dass die hierüber maassgebende Autorität, nämlich Marignac selbst, weit entfernt davon ist, seinen beiden Angaben einen so hohen Grad von Übereinstimmung zuzumessen, als es Mendelejew thut.

Marignac's Zahlen von 1853 für die Dichte des reinen Schwefelsäurehydrats im Verhältniss zu Wasser von 0° sind:

bei 0°	1.854
» 12°	1.842
» 24°	1.830

Hieraus folgt für  $\frac{15^\circ}{0^\circ} : 1.839$  oder für  $\frac{15^\circ}{4^\circ} : 1.8389$ . Eigentlich kann man sogar diese einzige statthafte Correctur auch unterlassen, da die damaligen Beobachtungen Marignac's nur bis zur dritten Decimale gingen und sicher um weit mehr als 0.0001 unsicher sind. Die Beobachtungen Marignac's von 1870 gingen bis zur vierten Decimale, mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0002$ , und sind von ihm selbst auf Wasser von 4° bezogen worden. Sie ergaben die Zahl 1.8372, also

eine Abweichung von 0.0017, statt der von Mendelejew angegebenen 0.0002!

Schertel giebt an, mit Marignac's erster Bestimmung genau übereinstimmende Zahlen gefunden zu haben. Derselbe hat die Güte gehabt, mir seine Originalbeobachtungen genauer mitzuthellen, und stellt sich dabei heraus, dass seine Beobachtungen nach Vornahme aller Correcturen doch von denen Marignac's etwas abweichen; übrigens geht ihre Genauigkeit nur auf  $\pm 0.0005$ . Er findet danach für  $\frac{15^0}{4^0} : 1.8378$ .

Die Zahlen der beiden Kohlrausch gehen auf die vierte Decimale, ebenso die meinigen, für die ich, wie in der Abhandlung von Naef und mir bemerkt, auf  $\pm 0.0001$  eintreten zu können glaube.

Hieraus ergeben sich nun folgende corrigirte Werthe für das Vologewicht des Schwefelsäurehydrats bei  $\frac{15^0}{4^0}$ :

Marignac (1853) . . . . .	1.8389,
Marignac (1870) . . . . .	1.8372,
F. Kohlrausch (1878) . . . . .	1.8372,
Schertel (1882) . . . . .	1.8378,
W. Kohlrausch (1882) . . . . .	1.8452,
Lunge und Naef (1883) . . . . .	1.8384,
Pawlow (1884) . . . . .	1.8371.

Eine erhebliche und über zulässige Beobachtungsfehler hinausgehende Abweichung findet sich also nur bei W. Kohlrausch, jedenfalls in Folge davon, dass er eine nicht genügend zuverlässige analytische Methode anwendete, wie Naef und ich seiner Zeit nachwiesen. Dagegen stimmt F. Kohlrausch und Pawlow mit der zweiten Zahl Marignac's; Schertel's und meine Zahl steht mitten inne. Die beiden Zahlen Marignac's weichen von einander mehr ab, als die meinige von derjenigen Pawlow's. Wo bleibt da die genaue Uebereinstimmung aller anderen Beobachtungen (abgesehen von derjenigen von W. Kohlrausch) und die »bedeutende« Abweichung der meinigen?

Da nun auf Marignac's unbestrittene grosse Autorität als genauer Beobachter auch von Mendelejew so viel Werth gelegt wird, so sei mir gestattet, aus einem Briefe jenes Forschers an mich vom 4. d. M. Folgendes mit seiner Erlaubniss anzuführen:

»Il est parfaitement vrai que les résultats obtenus dans cette seconde série d'observations ne s'accordent pas très-exactement avec ceux de la première. Je n'y ai pas alors attache une grande importance, mon but étant surtout de comparer les lois de dilatation de diverses solutions.«

»Il me serait impossible de dire maintenant à laquelle de ces deux observations [von 1853 und 1870] il conviendrait d'attribuer le plus de confiance. Je serais plutôt disposé de croire que celle de 1853 faite à la suite de recherches prolongées sur l'acide sulfurique ont porté sur un acide purifié par de très-nombreuses cristallisations et offrant plus de garanties de pureté que celui que j'ai préparé de nouveau en 1870. Mais d'un autre côté ces dernières observations ont été faites avec des appareils installés spécialement dans le but de déterminer les densités à des températures exactes.«

»En tout cas je ne puis pas considérer les résultats de ces observations comme pouvant servir à contrôler celles que vous avez faites en vous entourant des précautions les plus minutieuses et qui me paraissent offrir les plus grandes garanties d'exactitude.«

Hiernach wird wohl der aus Mendelejew's Mittheilung zu folgernde Vorwurf, dass meine Beobachtungen ungenau gewesen seien, überhaupt und im Besonderen, so weit es sich auf Nichtübereinstimmung mit Marignac's Resultaten bezieht, als abgethan angesehen werden können.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 415. B. Tollens: Ueber die Circularpolarisation des Rohrzuckers. III.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Vor circa 8 Jahren haben gleichzeitig Schmitz<sup>1)</sup> und ich<sup>2)</sup> eine Reihe von Bestimmungen der specifischen Drehung des Rohrzuckers in Lösungen verschiedener Concentration ausgeführt, welche Beobachtungen das jetzt allgemein angenommene Resultat ergeben haben, dass der Rohrzucker wie eine Reihe anderer von Landolt untersuchter Stoffe und wie die Dextrose keine unveränderliche specifische Drehung besitzt, dass letztere vielmehr mit zunehmender Concentration abnimmt, so dass sie von  $66\frac{1}{2}^{\circ}$  der 10procentigen Lösungen mit zunehmender Concentration durch  $66^{\circ}$ ,  $65\frac{1}{2}^{\circ}$  bis zu circa  $64^{\circ}$  bei 100procentiger Lösung, d. h. wasserfrei gedachtem Zucker sinkt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1414.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1403; XI, 1800.