

R e f e r a t e

(zu No. 15; ausgegeben am 10. November 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Messung des Dampfdrucks der Lösungen, von G. Charpy (*Compt. rend.* 111, 102). Verfasser schlägt vor, in einer abgeschlossenen Atmosphäre über der Lösung den Thaupunkt zu bestimmen, woraus sich der Dampfdruck leicht ergibt, wenn die Spannungscurve des reinen Lösungsmittels bekannt ist. Die Methode verspricht namentlich für kleine Dampfdrucke brauchbare Resultate.

Horstmann.

Ueber die Gesetze von Berthollet, von A. Colson (*Compt. rend.* 111, 103). Oberflächliche Betrachtungen über die gegenseitige Verdrängung der Basen mit Rücksicht auf Löslichkeit und Wärmerwirkung.

Horstmann.

Neue Untersuchungen über die relative Beständigkeit der Salze im isolirten Zustande und in Gegenwart von Wasser. Anilinsalze, von Berthelot (*Compt. rend.* 111, 135). Die thermische Untersuchung der Anilinsalze einiger starker und schwacher Säuren liefert neue Beispiele zu den oft vorgetragenen thermochemischen Ansichten des Verfassers.

Horstmann.

Bildungswärme einiger Amide, von Berthelot und Fogh (*Compt. rend.* 111, 144). Beobachtete Verbrennungswärmen für je ein Moleculargewicht folgender Substanzen bei constantem Druck:

Acetamid	288.1 Cal.
Propionamid	436.0 »
Benzamid	852.3 »
Succinamid	439.2 »
Acetanilid	1016.8 »
Benzanilid	1583.7 »

Horstmann.

Ueber die Vertheilung des Schwefelwasserstoffs an die Metalle zweier gelöster Salze, von G. Chesneau (*Compt. rend.* 111, 269). Aus einer Lösung von gleichen Aequivalenten Kupfer- und

Bleinitrat wird durch unzureichende Mengen Schwefelwasserstoff verhältnissmässig mehr Kupfer gefällt. Der Zustand des Systems erschien jedoch mit der Zeit veränderlich, so dass keine endgültigen Resultate erlangt wurden.

Horstmann.

Gleichgewicht und gegenseitige Verdrängung der flüchtigen Alkalien, von Berthelot (*Compt. rend.* 111, 289). Calorimetrische Versuche über die Neutralisation von Piperidin und Pyridin, und über deren Verdrängung durch andere Basen werden in bekannter Weise ausgeführt und interpretirt. Vergl. auch A. Colson: **Reaktionen der Alkaloidsalze** (*Compt. rend.* 111, 266).

Horstmann.

Zur Kenntniss der Stereochemie isomerer Stickstoffverbindungen von C. Willgerodt (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 63—64). Verfasser wiederholt, dass er bereits im Jahre 1888 Betrachtungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen angestellt habe, und bespricht einige Punkte der denselben Gegenstand behandelnden Arbeit von Hantzsch und Werner (*diese Berichte* XXIII, 1243).

Schotten.

Calorimetrische Untersuchungen [XXI. Abhandlung]: Ueber die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe, von F. Stohmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 248). Bei früherer Gelegenheit (Abhandlung XVIII, *diese Berichte* XXII, Ref. 632) wurde gefunden, dass der Eintritt von COOH an Stelle von Wasserstoff in verschiedene, namentlich aromatische, Verbindungen die Verbrennungswärme um einen nahe konstanten Betrag von ca. 4.6 Cal. erniedrigt. Die inzwischen festgestellten Verbrennungswärmen der Oxalsäurereihe [Abhandlung XIX, siehe a. a. O.] geben neues Material zur Prüfung dieser Beziehung. Die Verbrennungswärme der entsprechenden Kohlenwasserstoffe ist freilich nur für den Gaszustand bekannt. Will man den Vergleich derselben mit den festen Säuren bei gleichem Aggregatzustande durchführen, so muss eine Correction angebracht werden. Aus der Rechnung des Verfassers ergibt sich indessen, dass dadurch das Resultat der Vergleichung im Wesentlichen nicht verändert würde. Die fraglichen Differenzen (COOH—H) sind natürlich für Isomere mit ungleicher Verbrennungswärme verschieden (z. B. Dimethyl gegen Bernsteinsäure 5.6 Cal., gegen Methylmalonsäure 13.6 Cal.; oder Aethylen gegen Maleinsäure 7.0 Cal., gegen Fumarsäure 13.2 Cal.). Die Differenzen erscheinen überhaupt in weiteren Grenzen schwankend als bei den früher verglichenen Beobachtungen (zwischen 4.6 und 18.7 Cal. für den Austausch von 2COOH gegen 2H). In allen Fällen betragen dieselben jedoch nur 1.5 bis 3.7 pCt. der verglichenen Verbrennungswärmen. Das Verhältniss der letzteren kann daher annähernd als constant angesehen werden, was

Verfasser mit Nachdruck betonen zu müssen glaubt. Die beobachteten Unterschiede haben jedoch zweifellos reale Bedeutung, denn sie wiederholen sich in allen entsprechenden Fällen mit deutlicher Regelmässigkeit und sie correspondiren überdies stets mit den Variationen des elektrischen Leitvermögens. Die folgenden Beispiele zeigen, dass das Leitvermögen (= k , nach den Angaben von Ostwald und von Bethmann) stets kleiner wird, wenn die fragliche Wärmedifferenz (D = Wärmewerth der Bildung der Säure aus dem gasförmigen Kohlenwasserstoff durch Austausch von $2H$ gegen $2COOH$) zunimmt. (Vergl. Abhandlung XX, *diese Berichte* XXIII, Ref. 54.) Bei den höheren Homologen muss auf die gerade und ungerade Anzahl der Kohlenstoffatome Rücksicht genommen werden, um die Regelmässigkeit hervortreten zu lassen. Die Methylmalonsäure nimmt ebenfalls eine Ausnahmestellung ein.

	D	k
Malonsäure	4.6	0.17100
Bernsteinsäure	13.6	0.00665
Methylmalonsäure	5.6	0.08700
Methylbernsteinsäure	14.0	0.00860
Aethylmalonsäure	11.3	0.12700
Aethylbernsteinsäure	15.0	0.00860
Dimethylmalonsäure	13.9	0.07700
Sym. β -Dimethylbernsteinsäure	16.2	0.02040
Malonsäure	4.6	0.17100
Aethylmalonsäure	11.3	0.12700
Dimethylmalonsäure	13.9	0.07700
Bernsteinsäure	13.6	0.00665
Methylbernsteinsäure	14.0	0.00860
Aethylbernsteinsäure	15.0	0.00860
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	4.6	0.17100
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$	12.0	0.00475
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$	17.5	0.00357
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	13.6	0.00665
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$	18.3	0.00371
Fumarsäure	13.2	0.09300
Maleinsäure	7.0	1.17000

Horstmann.

[44*]

Calorimetrische Untersuchungen [XXII. Abhdlg.]: Ueber die Fette und einige Fettsäuren, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 361). Die in der beistehenden Tabelle

	Verbrennungswärme bei constantem Volumen	
Diverse Gewebsfette im Durchschnitt	9.4845 Cal.	} für 1 g
Butter	9.2313 »	
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$	3 297.2 Cal.	} für 1 Molekül Gewicht
Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$	3 290.0 »	
Di-Erucin, $C_{47}H_{88}O_5$	6 979.5 »	
Di-Brassidin, $C_{47}H_{88}O_5$	6 953.7 »	
Tri-Erucin, $C_{69}H_{128}O_6$	10 265.5 »	
Tri-Brassidin, $C_{69}H_{128}O_6$	10 236.0 »	
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	1 771.8 »	
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	2 085.9 »	
Tri-Laurin, $C_{39}H_{74}O_6$	5 707.0 »	
Tri-Myristin, $C_{45}H_{86}O_6$	6 650.5 »	
Glycerin, $C_3H_8O_3$	397.1 »	
Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$	3 338.3 »	
Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$	3 255.1 »	
Dioxybehensäure, $C_{22}H_{44}O_4$	3 235.5 »	

zusammengestellten Verbrennungswärmen haben die Verfasser vermittelt der calorimetrischen Bombe neu bestimmt. Die Mehrzahl dieser Substanzen war schon früher nach der Kaliumchloratmethode untersucht worden. Die jetzt erhaltenen Zahlen sind zwar im Allgemeinen etwas höher, doch weichen sie in keinem Falle so weit von den älteren Bestimmungen ab, dass letztere für angenäherte Rechnungen, namentlich für physiologische Zwecke, unbrauchbar würden. — Bezüglich der Fette wurde constatirt, dass durch das Ranzigwerden die Verbrennungswärme beträchtlich herabgedrückt werden kann (bei Schweinefett z. B. bis nahe 10 pCt.). Die Erscheinung ist bedingt durch das Auftreten freier Oxysäuren. — Die Isomeren Erucasäure und Brassidinsäure, auch ihre Glyceride, unterscheiden sich in ähnlicher Weise, wie Fumar- und Maleinsäure. Die stabilere, höher schmelzende Brassidinsäure besitzt kleinere Verbrennungswärme. — Die Bildung der untersuchten Glyceride erfolgt in allen Fällen exothermisch, im Gegensatze zu der Mehrzahl anderer bisher untersuchter Aether (vergl. Abhandlung XX, diese Berichte XXIII, Ref. 54.). — Die Differenz der Homologen ist die

gewöhnliche. — Bei dem Uebergang von der gesättigten Behensäure zu der Eruucasäure mit einer Doppelbindung, und weiter zu der Behenolsäure mit einer dreifachen Bindung vermindert sich die Verbrennungswärme um nahe gleichgrossen Betrag (41.4, resp. 42.1 Cal.). — Der Eintritt von 2 OH in die Behensäure bewirkt eine Verminderung um 2×51.2 Cal., d. i. etwas weniger, als im Durchschnitt für aromatische Oxysäuren gefunden wurde.

Horstmann.

Ueber die Betheiligung fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht, von A. Horstmann (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 1). Wenn homogene Mischungen fester Körper sich, nach van't Hoff, wie »Lösungen« verhalten, so kann das chemische Gleichgewicht im Allgemeinen nicht unabhängig sein von der relativen Menge der betheiligten festen Körper. Wo dennoch thatsächlich die »aktive Masse« der letzteren constant erscheint, kann man aber zur Erklärung annehmen, dass die gegenseitige Löslichkeit begrenzt sei, so dass sich zwei Lösungen oder »Phasen« nebeneinander bilden können. Das Gleichgewicht erscheint alsdann unabhängig von dem Mengenverhältniss der Lösungsbestandtheile, solange die beiden Phasen gleichzeitig vorhanden sind.

Horstmann.

Einige Versuche über Dampfdichtebestimmungen, von A. Krause und V. Meyer (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 5). Im Anschluss an eine frühere Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, 311) berichten die Verfasser, dass man nicht nur in Wasserstoff, sondern auch in Luft und sogar in Kohlensäure, gute Dampfdichtebestimmungen unter dem Siedepunkt erhalten kann, wenn man nur in der angegebenen Weise für möglichst rasche Ausbreitung und Verdampfung der Substanz sorgt (Stäbchen, Eimerchen aus Wood'schem Metall). Für Essigsäure erhält man unter diesen Umständen, wie zu erwarten, beträchtlich kleinere Dichten als nach der Dumas'schen Methode. Jod im Schwefeldampf zeigt dagegen noch keine Anzeichen von Dissociation. Schwefel, in seinem eigenen Dampfe erhitzt, gab Zahlen, welche ungefähr der Formel S_7 entsprechen.

Horstmann.

Die vermeintlichen Alkoholhydrate, von U. S. Pickering (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 10). Polemik gegen Mendeleef.

Horstmann.

Ueber ein neues Princip der Moleculargewichtsbestimmung, von W. Nernst (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 16). Die Analogie zwischen Lösung und Verdampfung verfolgend, gelangt Verfasser durch thermodynamische Betrachtungen zu folgenden Sätzen: Die Löslichkeit eines Lösungsmittels in einer zweiten Flüssigkeit wird durch Zusatz eines fremden Körpers vermindert. Die relative Löslichkeiterniedrigung ist gleich der Anzahl der gelösten Moleküle des fremden Körpers

zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels. Diese Sätze entsprechen vollständig dem bekannten Dampfdruckgesetze van't Hoff's und können, wie dieses, zur Moleculargewichtsbestimmung dienen. Versuche mit Wasser und Valeriansäure oder Aether bestätigten die theoretische Folgerung befriedigend. Die Aenderung der Löslichkeit kann, wie ferner gezeigt wird, auch vermittelst des Gefrierapparates beobachtet und gemessen werden. Auf diesem Wege bewährten sich die entwickelten Sätze gleichfalls durch das Experiment. Schliesslich werden noch allgemeine Betrachtungen über die Principien der indirecten Messung des osmotischen Druckes mitgetheilt. Horstmann.

Ein osmotischer Versuch, von W. Nernst (*Zeitschr. für physik. Chem.* VI, 37). Denkt man sich zwei Lösungen von Benzol in Aether durch eine Wasserschicht getrennt, so muss die letztere wirken wie eine »halbdurchlässige« Wand. Denn nur der Aether wird von Wasser merklich gelöst und kann durch dasselbe hindurch diffundiren, das Benzol dagegen nicht. Ein Diffusionsstrom muss aber nothwendig eintreten, sobald die Concentration der beiden Benzollösungen verschieden ist. Denn in diesem Falle ist auch die Löslichkeit des Aethers, die von dem osmotischen Druck des gelösten Benzols abhängt (siehe die vorhergehende Mittheilung) an beiden Seiten der Wasserschicht verschieden. Dadurch kommt ein Concentrationsgefälle zu Stande, welches den Aether im Wasser von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung strömen lässt. Es gelang dem Verfasser den Versuch mit dem gewünschten Erfolge zu realisiren, indem er die trennende Wasserschicht in eine thierische Membran eingelagert anwandte. Der Diffusionsvorgang wurde unter diesen Umständen durch Ansteigen der Aetherlösung auf Seite der grösseren Concentration sichtbar. Verfasser glaubt, dass die osmotischen Erscheinungen in den Pflanzen auf ähnlichen Wegen zu Stande kommen, durch die auswählende Löslichkeit flüssiger Zwischenschichten. Horstmann.

Ueber die Affinitätscoëfficienten der Alkylhaloide und der Amide, II. Theil: Ueber den Einfluss des chemischen indifferenten flüssigen Mediums auf die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden, von N. Menschutkin (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 41). Bei früherer Gelegenheit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 449) hat Verfasser bereits bemerkt, dass ein anscheinend indifferentes Lösungsmittel grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction zwischen gelösten Stoffen ausüben könne. Diese interessante Erscheinung wird jetzt eingehender studirt an dem Beispiel der Bildung des Jodids einer Ammoniumbase aus Triäthylamin und Alkyljodid, welche Reaction die Anwendung einer grösseren Zahl von Lösungsmitteln gestattet. Ohne Lösungsmittel verläuft die Reaction sehr rasch; die Gegenwart eines Lösungsmittels

vermindert stets die Geschwindigkeit, aber in sehr verschiedenem Maasse, je nach der Natur des Lösungsmittels. Die grösste in Lösung beobachtete Geschwindigkeit (in Benzylalkohol) ist gegen 800 mal grösser als die kleinste (in Hexan). Die Gesamtheit der Beobachtungen lässt keinen Zweifel darüber, dass die chemischen Eigenschaften des Mittels für die Reaktionsgeschwindigkeit maassgebend sind. Grösseres Moleculargewicht bedingt kleinere Geschwindigkeit, in ungesättigten Verbindungen ist dieselbe grösser als in gesättigten, vor Allem aber kommt die Zusammensetzung und chemische Funktion des Lösungsmittels in Betracht. Die Reaction verläuft am langsamsten in Kohlenwasserstoffen, sie wird stets beschleunigt durch den Eintritt von Halogen oder noch mehr von Sauerstoff. Die einfachen Aether stehen den Kohlenwasserstoffen am nächsten, grössere Geschwindigkeit bedingen der Reihe nach die Ester, die Alkohole und endlich die Ketone. Folgende Beispiele mögen dies zeigen. Es reagirte Triäthylamin mit Aethyljodid; andere Alkyljodide gaben ähnliche Verhältnisse, soweit sie untersucht sind. Die Geschwindigkeit in Hexan ist gleich 1 gesetzt.

Lösungsmittel	Geschwindigkeit	Lösungsmittel	Geschwindigkeit
Hexan	1	Benzol	38.2
Aethyläther . .	4.2	Phenetol	117.7
Aethylacetat . .	123.9	Aethylbenzoat . .	143.9
Aethylalkohol .	203.3	Benzylalkohol . .	742.2
Aceton	337.3	Acetophenon . .	718.7

Verfasser vermuthet, dass auch bei Ausschluss eines Lösungsmittels derartige Wirkungen zu Stande kommen, indem die reagirenden Stoffe selbst sich gegenseitig als Lösungsmittel dienen und beeinflussen. Es erklären sich auf diese Weise gewisse Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Massenwirkung. Bei der Bildung des Acetanilids z. B. sollte nach der Theorie eine Vermehrung des Anilins ebenso wirken, wie eine Vermehrung der Essigsäure, weil gleiche Moleküle in die Verbindung eingehen. Thatsächlich wird aber die Reaction durch einen Ueberschuss von Essigsäure beschleunigt, durch Ueberschuss von Anilin dagegen verzögert, vermuthlich, weil das Anilin als Lösungsmittel eine geringere Geschwindigkeit gestattet.

Was die Erklärung der Erscheinung anbetrifft, so weist Verfasser darauf hin, dass in analoger Weise auch das elektrische Leitvermögen gelöster Stoffe von der Natur des Lösungsmittels abhängig erscheint. In der That beruht die beobachtete Wirkung offenbar auf jener geheimnissvollen »dissociirenden Kraft« der Flüssigkeiten, von der wir schon nach anderen Erfahrungen wissen, dass sie bald normale Mole-

küle der gelösten Stoffe bestehen lässt, bald Doppelmoleküle nicht zu spalten vermag, bald aber auch weitergehende elektrolytische Dissoziation zu Stande bringen kann. Die Untersuchungen des Verfassers berühren gerade den dunkelsten Punkt der neueren Lösungstheorie, der bisher stets noch scheu umgangen wurde. Hoffentlich beschleunigt sie die Lösung des Räthsels.

Horstmann.

Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände, von W. Ostwald (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 71). Durch einzelne Angaben Traube's ist Verfasser zu der Ansicht geführt worden, dass die Niederschlagsmembrane nicht sowohl bestimmten Salzen, als vielmehr bestimmten Ionen den Durchgang verwehren. Es entstand nun die Frage, wie sich eine solche Membran verhalten werde, wenn man sie in den Weg eines elektrischen Stromes stellt in einem Elektrolyten, dessen Ionen sie nicht passiren lässt. Ein geeigneter Versuch lehrte, dass die Membran wirkt wie eine eingeschaltete Metallplatte. Die zurückgehaltenen Ionen geben ihre elektrischen Ladungen durch die Wand hindurch ab und scheiden sich in unelektrischem Zustande aus. Zwischen Kupfersulfatlösungen wurde, durch Pergamentpapier abgegrenzt, eine Ferrocyankaliumlösung eingeschaltet. In dem Papier bildete sich die Niederschlagsmembran. Als nun ein Strom durch das System geschickt wurde, fiel die Intensität desselben anfänglich rasch ab, blieb aber dann auf einem constanten Werthe stehen. Nach Ausschaltung des stromgebenden Elementes zeigte sich ein beträchtlicher, dem Hauptstrom entgegengerichteter Polarisationsstrom, und an der dem Kohlepol zugekehrten Scheidewand fand sich eine reichliche Ausscheidung von metallischem Kupfer. Der Mechanismus des Vorgangs erscheint hiernach so, dass die positiv geladenen Kupferionen an der ersten Scheidewand, welche sie nicht passiren konnten, ihre Elektricität abgaben, um sich als Metall auszuscheiden. Aehnliches geschah mit den negativen Ionen $\text{Fe}(\text{CN})_6$, welche denselben entgegen kamen. Diese gingen unter Verlust eines Aequivalentes negativer Elektricität in die dreiwertigen gleich zusammengesetzten Ionen des Ferricyankaliums über. Auf der andern Seite konnten die Kaliumionen des Ferrocyankaliums unbehindert die Membran durchwandern, um sich mit den Ionen SO_3 des an der zweiten Elektrode zersetzten Kupfersulfats in elektrisches Gleichgewicht zu setzen.

Durch den angeführten Versuch erscheint die Ansicht bestätigt, dass die Niederschlagsmembran nur für gewisse Ionen durchlässig, für andere aber, nämlich für diejenigen, aus welchen sie entstanden, undurchlässig seien. Verfasser zieht daraus die weiteren Consequenzen und zeigt, dass eine Reihe früherer auffallender Beobachtungen hierdurch ihre Erklärung finden. So zunächst die vom älteren Becquerel beschriebenen sog. »elektrokapillaren« Erscheinungen. Wenn man ein

Glasgefäß, dessen Wand von feinen Sprüngen durchzogen ist, mit Kupfernitratlösung füllt und dasselbe in eine Lösung von Schwefelkalium einsenkt, so scheidet sich in der Kupferlösung an den Sprüngen metallisches Kupfer aus. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung war bisher nicht gegeben; aus dem besprochenen Verhalten der Niederschlagsmembrane ergibt sich aber leicht das Verständniss. In den Sprüngen, wo sich die beiden Lösungen berühren, bildet sich eine Scheidewand von Kupfersulfid, welches die Kupferionen zurückhält, für die NO_3 -Ionen dagegen durchlässig ist. Die letzteren werden daher durch ihren osmotischen Druck vorwärts getrieben, bis sich dieser Druck mit den alsbald auftretenden elektrostatischen Kräften in's Gleichgewicht gesetzt hat; es bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Nun wird aber das Gleichgewicht gestört durch die Einwirkung des Schwefelkaliums auf die NO_3 -Ionen, wodurch elektrisch neutrale Verbindungen, nämlich Kaliumnitrat und Kaliumdisulfid, entstehen. Die negativen elektrischen Ladungen der NO_3 -Ionen werden freigegeben, und sie neutralisiren nun die positiv geladenen Kupferionen, so dass dieselben sich als unelektrisches metallisches Kupfer abscheiden können. — Die Eigenschaften der halbdurchlässigen Scheidewände dürften ferner für viele elektrophysiologische Erscheinungen eine befriedigende Erklärung gewähren, wie Verfasser an einigen Beispielen zeigt, das eingehendere Studium den Physiologen überlassend.

Horstmann.

Die wässrigen Lösungen von Doppelsalzen von W. Kistia-kowsky (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 97). Aus verschiedenen Beobachtungen geht bekanntlich hervor, dass man die sog. Doppelsalze in zwei Klassen scheiden kann: 1) Die wahren Doppelsalze, die in wässriger Lösung stets in zwei einfache Salze gespalten sind. Diese Componenten vermögen sich nur im krystallisirten Zustande nach stöchiometrischen Verhältnissen zu vereinigen. 2) Die komplexen Salze, die, obwohl sie gleichfalls durch Vereinigung zweier einfachen Salze entstehen können, doch als einheitliche Verbindung aufgefasst werden müssen, da sie in Wasser keine andere als die allen Salzen gemeinsame elektrolytische Dissociation erfahren. Verfasser hat das Verhalten beider Klassen in Bezug auf elektrisches Leitvermögen und Gefrierpunktserniedrigung, wie es diese Unterscheidung vorhersehen lässt, an einigen Beispielen eingehender untersucht, und namentlich gezeigt, dass komplexe Salze, wie z. B. Blutlaugensalz oder Kaliumchromoxalat, selbst bei äusserster Verdünnung keine merkliche Spaltung in die betreffenden einfachen Salze erfahren. Um einige unerklärte Abweichungen von der Theorie zu beseitigen, werden spezifische Anziehungen zwischen den gelösten Salzen und dem Wasser angenommen, welche die Gesetze des osmotischen Druckes stören.

Horstmann.

Ueber die Isomerie der Metaphosphate, von G. Tammann (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 122). Verfasser stellte nach näher beschriebenen Verfahren Lösungen dar, in welchen er nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften folgende Salze annimmt:

$\text{Na}_2(\text{P O}_3)_2$, Fleitmann und Henneberg's Trimetaphosphat,

$\text{Na}_3(\text{P O}_3)_3$ Fleitmann's Dimetaphosphat,

$\text{Na}_6(\text{P O})_6$,

$\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{P O}_3)_6]$; $\text{K}_2[\text{Na}_4(\text{P O}_3)_6]$, $\text{K}_2[\text{Ag}_4(\text{P O}_3)_6]$,

$\text{Na}_4[\text{Na}_2(\text{P O}_3)_6]$; $\text{Ag}_4[\text{Na}_2(\text{P O}_3)_6]$,

$\text{Na}_5[\text{Na}(\text{P O}_3)_6]$; $\text{Ag}_5[\text{Na}(\text{P O}_3)_6]$, $(\text{NH}_4)_5[\text{Na}(\text{P O}_3)_6]$.

Ausserdem erhielt er noch drei unlösliche Natriummetaphosphate. Die Formulirung, welche die Art der elektrolytischen Dissociation angeben und die Ursache der Isomerie verdeutlichen soll, gründet sich auf Messungen über das elektrische Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung. Ob hier den neuen Methoden nicht vorläufig zuviel zugemuthet ist, muss man sich angesichts des so sehr entwickelten Verhaltens der Phosphorsäuresalze wohl fragen. Horstmann.

Ueber die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol, von W. Timofejew (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VI, 141). Verfasser hat einige Absorptionscoefficienten neu gemessen. Für Wasserstoff in Wasser findet er:

$$\beta = 0.0215286 - 0.00019216 t + 0.0000017228 t^2.$$

Nach Bunsen wäre $\beta = 0.0193$ konstant zwischen 0 und 20° ; als Mittelwerth genommen stimmt diese Zahl mit den Resultaten des Verfassers überein. — Für Sauerstoff in Wasser bestätigte sich Winkler's Angabe. Verfasser fand $\beta = 0.041408$ bei 6.4° und 0.036011 bei 12.6° . — In Alkohol ist Sauerstoff weniger löslich, als Carius angegeben; die Löslichkeit ist überdies deutlich mit der Temperatur veränderlich. Die Messungen des Verfassers werden durch die Formel wiedergegeben:

$$\beta = 0.23370 - 0.00074688 t + 0.000003288 t^2.$$

Die auffallende Angabe, dass der Absorptionscoefficient in manchen Fällen von der Temperatur unabhängig sei, scheint sich hiernach nicht zu bestätigen. Horstmann.

Ueber den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VI, 153). Theoretische Betrachtungen, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen.

Horstmann.

Ueber die beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretende Volumänderung und deren Einfluss auf das Brechungsvermögen, von L. Buchkremer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VI, 161). Verfasser

hat die von Pulfrich aufgestellte Beziehung zwischen der Aenderung der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens in Flüssigkeitsgemischen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 3) an zahlreichen eigenen und fremden Beobachtungen geprüft und im Wesentlichen bestätigt gefunden. Die beigegebene Kurventafel zeigt in übersichtlicher Weise die behauptete Proportionalität der beiden genannten Eigenschaften.

Horstmann.

Ueber den osmotischen Druck, von M. Planck (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VI, 187). Wenn man die allgemeine Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts in der vom Verfasser entwickelten Form (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 767) auf den Fall anwendet, dass eine verdünnte Lösung von dem reinen Lösungsmittel durch eine Membran getrennt ist, welche nur das Lösungsmittel, nicht aber die gelöste Substanz durchlässt, so findet man, dass auf Seite der Lösung ein grösserer hydrostatischer Druck herrschen muss, wenn Gleichgewicht bestehen soll. Die erforderliche Druckdifferenz wächst proportional mit der Anzahl der gelösten Moleküle in der Volumeinheit und mit der absoluten Temperatur. Der Proportionalitätsfactor ist derselbe wie bei Gasen. Dies ist das van't Hoff'sche Gesetz des osmotischen Drucks, welches hier als unmittelbare Folgerung aus den allgemeinen Grundsätzen der Thermodynamik erscheint. Das Gesetz und alle weiteren daraus gezogenen Schlüsse besitzen demnach dieselbe hervorragende Sicherheit, wie diese Grundsätze. Der wiederholte theoretische Beweis, der keinerlei Bezug auf irgend welche Vorstellungen über das Zustandekommen des osmotischen Druckes nimmt, ist von Wichtigkeit, weil einerseits der Ausbildung solcher mechanischer Vorstellungen erhebliche Schwierigkeiten im Wege zu stehen scheinen, und weil andererseits die direkte Beobachtung bis jetzt nur sehr beschränktes und unsicheres Material geliefert hat.

Horstmann.

Lavoisier's Versuche zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers, von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6], 20, 286—288). Es wird über noch unveröffentlichte Versuche berichtet, welche historischen Werth beanspruchen können.

Schertel.

Ueber die Dampfspannung der Lösungen, von G. M. Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [6], 20, 297—371). Die Abhandlung enthält die Methoden und Ergebnisse der Untersuchungen, über welche in *diesen Berichten* XX, Ref. 36, 412; XXI, 465, 690; XXII, 183; XXIII, 270 Mittheilungen gemacht worden sind, und entwickelt die Verwerthung derselben behufs Bestimmung des Moleculargewichtes.

Schertel.

Studien über die Verbrennungswärmen isomerer Säuren, von Iwan Ossipoff (*Ann. Chim. Phys.* [6], 20, 371—404). An die Zusammenstellung der in *diesen Berichten* XXI, Ref. 585; XXII, 319,

382, 627, 628; XXIII, 271, mitgetheilten Thatsachen wird eine Besprechung der aus den Versuchen sich herausstellenden allgemeinen Beziehungen geknüpft.

Schertel.

Kohlenstoff, als Verunreinigung des Wasserstoffes, beeinflusst die Bestimmung des Atomgewichtes desselben, von Edward W. Morley (*Americ. Chem. Journ.* 12, 460—463). Die Metalle, welche aus den üblichen metallurgischen Processen hervorgehen, enthalten stets Gase eingeschlossen. Wasserstoff, welcher mittels des reinsten Zinks des Handels dargestellt wird, enthält Kohlensäure. Wird solches Zink in der Luftleere zum Schmelzen erhitzt, so giebt es Kohlensäure und Stickstoff frei. Wasserstoff, welcher durch Elektrolyse eines kohlenstofffreien alkalischen Hydroxydes erhalten, und über glühendes reines Kupferoxyd geleitet wurde, trübte Barytwasser sofort. Diese Verunreinigung darf bei der Bestimmung des Atomgewichtes nicht ausser Acht gelassen werden. Durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wurde Wasserstoff frei von Kohlenstoff, Schwefel und wahrscheinlich auch frei von Sauerstoff erhalten; auch war bisweilen in demselben Stickstoff nicht mehr aufzufinden.

Schertel.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 12, 441—460, II. Abhandlung). Die Methode dieser Atomgewichtsbestimmung und das Ergebniss der ersten Versuchsreihe ist in *diesen Berichten* XXII, Ref. 475, mitgetheilt. Der dort gefundene Mittelwerth 15.886 erhöht sich nach Berichtigung eines Fehlers im Principe der Rechnung auf 15,8958. Die Mittelwerthe aus weiteren drei Versuchsreihen sind 15,8967, 15,899, 15,8925; das Mittel aus allen Versuchen beträgt 15,8955. Der Wasserstoff wurde bei den letzten drei Versuchsreihen durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass das Gewicht des Apparates vor und nach dem Erhitzen auf die zur Reduction des Kupferoxydes erforderliche Temperatur (ungefähr 450°) das gleiche war.

Schertel.

Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten, von Julius Stocklasa (*Landwirthsch. Versuchsstationen* 28, 197—225). Reines Monocalciumphosphat, durch Sättigung einer Lösung von reiner Phosphorsäure mit reinem Dicalciumphosphat und mehrmaligem Umkrystallisiren dargestellt, muss zur Entfernung freier Phosphorsäure mit wasserfreiem Alkohol und dann mit Aether gewaschen werden. Das von ungebundener Phosphorsäure freie Salz ist, entgegen den Behauptungen einiger früherer Forscher, nicht hygroskopisch. Wie schon Erlenmeyer (*diese Berichte* IX, 1839) gefunden hat, wird Monocalciumphosphat durch

Wassermengen, welche zur völligen Lösung des Salzes unzureichend sind, theilweise in freie Phosphorsäure und Dicalciumphosphat zersetzt. Nach den Versuchen des Verf. wird 1 Theil Monocalciumphosphat durch 200 Theile Wasser vollkommen gelöst; in dieser Lösung lässt sich freie Phosphorsäure nicht mehr nachweisen. Enthält das Monocalciumphosphat freie Phosphorsäure, so genügt weniger Wasser zur Lösung; es gilt dann die Regel, dass die Lösung des Monocalciumphosphates dann eintritt, wenn dasselbe soviel freie Phosphorsäure enthält, als bei der Zersetzung des reinen Monocalciumphosphates durch die gleiche Menge Wasser frei wird. Verf. bespricht die Bedeutung dieser That-sachen für die Wirkung der Superphosphate.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von metallischem Cadmium auf die Halogensalze des Cadmiums und über das Suboxydhydrat und das Suboxyd des Cadmiums, von H. N. Morse und H. C. Jones (*Americ. Chem. Journ.* 12, 488—493). Wird wasserfreies Cadmiumchlorid, welches durch Destillation in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes von Oxychlorid befreit ist, im Vacuum oder in einer Atmosphäre von Stickstoff mit metallischem Cadmium bis zum Schmelzen erhitzt, so nimmt das flüssige Chlorid in wenigen Minuten eine schön granatrothe Farbe an. Nach dem Erkalten hat die Masse eine grauweiße Farbe und gleicht im Aussehen dem Talk; unter dem Mikroskop erscheint sie homogen und frei von Metall. Die Analyse gab die Zusammensetzung Cd_4Cl_7 an. Diese Zusammensetzung änderte sich nicht, als die Masse noch einmal mit Ueberschuss von Metall zwanzig Stunden lang erhitzt wurde. Die neue Verbindung schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit und spaltet sich darauf in Cadmiumchlorid und Metall; sie ist eine stark reducirende Substanz, welche aus verdünnten Säuren Wasserstoff entwickelt und die Quecksilberoxydsalze zu Oxydulsalzen und metallischem Quecksilber reducirt. Die Verfasser betrachten die geschmolzene Substanz als eine Lösung von Cadmiumsubchlorid in Cadmiumchlorid, in welcher das Subchlorid sich nicht über eine bestimmte Grenze hinaus anreichern kann, weil es zu leicht in Metall und das gewöhnliche Chlorid zerfällt. In gleicher Weise wird das Bromid Cd_4Br_7 gewonnen; die Jodverbindung dagegen zeigt die Zusammensetzung $Cd_{12}J_{23}$ ($= CdJ + 11 CdJ_2$). — Werden die beschriebenen Verbindungen mit Wasser behandelt, so entsteht das normale Halogensalz des Cadmiums, eine kleine Menge Oxydhydrat und eine schwere, durchsichtige, stark glänzende, krystallinische Substanz. Dieselbe ist höchst unbeständig, so dass sie nicht untersucht werden konnte; sie verliert das krystallische Ansehen und geht in ein grauweißes amorphes Pulver, das Hydrat des Cadmiumsuboxydes $CdOH$ über. Dasselbe ist nur durch längeres Waschen von

den letzten Antheilen des Halogens zu befreien; ist das dazu verwendete Wasser wärmer als 50° , so tritt eine langsame Zersetzung unter Abscheidung von Metall ein. Das neue Hydroxyd ist eine stark reducirende Substanz, welche von Salpetersäure unter Entbindung von salpetriger Säure, von anderen Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst wird. Ungefähr bei der Temperatur der kochenden Schwefelsäure verliert es alles Wasser und geht in ein schweres gelbes Pulver von Suboxyd, Cd_2O , über.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel, von L. Mond, C. Langer und F. Quincke (*Chem. Soc.* 1890, I, 749—753). Wenn man fein vertheiltes Nickel, wie man es durch Reduction von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei etwa 400° erhält, in einem langsamen Strom von Kohlenoxyd abkühlen lässt, so wird letzteres Gas absorbiert, sobald die Temperatur auf etwa 100° gefallen ist, und wenn man mit dem Durchleiten von Kohlenoxyd fortfährt oder selbst wenn man ein anderes indifferentes Gas durch den Apparat leitet, so verflüchtigt sich eine Verbindung des Nickels mit Kohlenoxyd von der Zusammensetzung $Ni(CO)_4$. Diese Verbindung verdichtet sich in einer Kältemischung und bildet dann eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 751 mm Druck bei 43° siedet, bei 17° das spec. Gewicht 1.3185 hat und bei -25° zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Die Dampfdichte wurde = 6.01 gefunden, während für obige Formel 5.9 berechnet wird, ($Ni = 58.74$). Bei 60° zersetzt sich die Verbindung unter Explosion. Mit anderen Gasen gemischt, wird sie von Säuren und Alkalien bei niedriger Temperatur nicht angegriffen; von Chlor und Brom aber durch den elektrischen Funken zersetzt; sie reducirt ammoniakalische Kupfer- und Silberlösung. Selbst in ganz geringer Menge mit anderen Gasen gemischt, in eine Bunsenflamme geleitet, macht sich die Verbindung durch rothe leuchtende Streifen bemerkbar. Verbindungen von anderen Metallen mit Kohlenoxyd haben die Verfasser bisher nicht erhalten können. — Vergl. auch die Patentschrift No. 51572, Kl. 26.

Schotten.

Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process, von F. Kehrman (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 134—142). Die von dem Einfluss der Moleculargrösse auf das Zustandekommen stereometrischer Isomerie handelnde Arbeit möge im Original eingesehen werden.

Schotten.

Ueber die gegenseitige Einwirkung von Jod, Wasser und Kaliumchlorat, von H. Bassett (*Chem. Soc.* 1890, I, 760—767). Die Beobachtungen lassen sich in ein kurzes Referat nicht zusammenfassen.

Schotten.

Die Moleculargewichte der Metalle in Lösung (II. Mittheilung), von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Chem. Soc.* 1890, I, 656—661). In der vorliegenden Abhandlung beschreiben die Autoren die Thermometer, welche sie bei ihren Versuchen benutzten. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 376). Schotten.

Ueber die Eigenschaften des flüssigen Chlors, von R. Knietsch (*Lieb. Ann.* 259, 100—124). Aus seinen Beobachtungen und Berechnungen stellt Verfasser eine Tabelle für den Druck, das Volumengewicht und den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Chlors für verschiedene Temperaturen zusammen, welche nachstehend etwas gekürzt zum Abdruck gelangt:

Temperatur Grad	Druck	Spec. Gewicht	Mittlerer Ausdehnungs- Coefficient
— 102	fest (Olszewski)	—	—
— 88	37.5 mm Hg	1.6602	—
— 80	62.5 » »	1.6382	0.001409
— 70	118.0 » »	1.6167	
— 60	210.0 » »	1.5945	
— 50	350.0 » »	1.5720	
— 40	560.0 » »	1.5575	
— 33.6	760.0 » »	1.5485	0.001793
— 30	1.2 Atm.	1.5230	
— 20	1.84 »	1.4965	
— 10	2.63 »	1.4690	
0	3.66 »	1.4405	
10	4.95 »	1.4118	0.002030
20	6.62 »	1.3815	0.002190
30	8.75 »	1.3510	0.002260
40	11.50 »	1.2830	0.002690
60	18.60 »	1.2000	0.003460
80	28.40 »	—	—
100	41.70 »	—	—
120	60.40 »	—	—
130	71.60 »	—	—
146	93.5°	kritischer Punkt	—

Der Abhandlung sind die Zeichnungen der benutzten Apparate, sowie die Curven des Druckes und des spec. Gewichtes beigegeben.

Gabriel.

Untersuchungen über die salpetrigsauren Doppelsalze des Rhodiums, von E. Leidié (*Compt. rend.* 111, 106—109). Zur Aufklärung der widersprechenden Angaben über die Einwirkung von Alkalinitriten auf die Chloride der Platinmetalle (Claus, Lang, Gibbs) hat Verfasser die Versuche mit Rhodium wiederholt und dabei Folgendes beobachtet. Das Rhodiumkaliumnitrit $\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6 \text{KNO}_2$ fällt in mikroskopischen, farblosen Krystallen aus, wenn man eine höchstens 5 pCt. Metall enthaltende siedende, schwach angesäuerte Rhodiumchloridlösung allmählich mit Kaliumnitrit bis zur Entfärbung und beginnenden Trübung versetzt und erkalten lässt. Das Salz wird durch starke Salzsäure in die Verbindung $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{KCl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ übergeführt, welche mit Wasser das beständige $\text{RhCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ liefert. — Das Natriumsalz $\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6 \text{NaNO}_2$ wird analog der Kaliumverbindung bereitet, mit 90 procentigem Alkohol gefällt und aus Wasser in ziemlich grossen Krystallen erhalten; es löst sich in $2\frac{1}{2}$ [1] Th. Wasser von 17° [100°] und wird durch Salzsäure in das Salz $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ verwandelt. — Das Ammoniumsalz $\text{Rh}_2(6\text{NO}_2) \cdot 6 \text{NH}_4\text{NO}_2$ ist ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver und giebt mit Salzsäure $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. — Barytsalz: $\text{Rh}_2 6 \text{NO}_2 \cdot 3 \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, tritt in grossen Krystallen auf und löst sich in 50 [$6\frac{1}{2}$] Th. Wasser von 16° [100°].

Gabriel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen, von R. Schwarze (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 1—18). Die Bildung von Kyanalkinen aus Nitrilen und Natriumalkoholaten ist auf die primären Alkylecyanide beschränkt. Sie erfolgt, wenn man Natriumalkoholat (1 Mol.) mit dem Nitril (3 Mol.) im Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt, und verläuft am günstigsten, wenn Alkoholat und Nitril dasselbe Alkyl enthalten. So entsteht aus Natriumäthylat und Propionitril das Amidomethyldiäthylmiazin (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 325—328) in 66procentiger Ausbeute. Die analogen Verbindungen wurden mit Hilfe von Acetonitril und Butyronitril dargestellt, weitere aus Natriummethylat und Acetonitril, bzw. Propionitril, und aus Natriumisobutylat und Propionitril. Phenolate sind unfähig, die Umwandlung von Cyaniden in Kyanalkine zu bewirken. Natriummethylat und -äthylat zeigen sich auch fähig zur Polymerisation von Gemischen eines primären und eines tertiären Nitrils; die hierbei ent-