

schwer löslichen Säure — und zeigten auch im Uebrigen die angegebenen Eigenschaften.

Moleculargewichtsbestimmungen in Aether nach der Beckmann'schen Siedemethode, die ich gleichfalls der Güte des Hrn. Prof. E. Beckmann verdanke, lieferten das erwartete Ergebniss, dass nämlich beide Verbindungen einfache Anhydride ihrer Säuren sind.

Aether Gramm	Substanz Gramm	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_8H_8O_3$
1. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 87°.				
29.76	0.1827	0°.102	127	128
29.76	0.3552	0°.192	131	—
29.76	0.5947	0°.312	135	—
Druck 744.7 mm. Bei grösster Verdünnung:			124	—
2. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 88°.				
28.32	0.2512	0°.143	131	128
28.32	0.4382	0°.242	135	—
28.32	0.6700	0°.364	137	—
Druck 740 mm. Bei grösster Verdünnung:			129	—

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 285. J. F. Eykman: Ueber das kryoskopische Verhalten wässeriger Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In Diesen Berichten XXIV, 1321 findet sich ein Aufsatz des Hrn. Traube, worin er sich gegen die Dissociationshypothese von Arrhenius wendet und experimentelle Belege anführt, welche den neueren Theorien der Lösungen ihren grundsätzlichen Boden zu entnehmen scheinen.

Wiewohl vermuthlich auch von anderer Seite eine Controlle der Traube'schen Ergebnisse in Aussicht stehen wird, hielt ich es nicht für unnütz, mit Rücksicht auf die fundamentale Bedeutung der Sache, auch von nicht direct bei dieser Polemik interessirter Seite die genannten Versuche zu wiederholen.

Ich benutzte ein grosses Gefäss, worin ein Gemisch von Eis und Eiswasser unter zeitweiligem Zusatze von etwas Kochsalz auf ca. — 6°

gehalten wurde. Ein darin schwimmendes Becherglas von ca. 250 ccm Inhalt enthielt 150 ccm elektrolytisch reines Wasser, worin das ziemlich grosse Quecksilberreservoir eines in  $\frac{1}{50}^{\circ}$  getheilten Thermometers ganz untergetaucht war. Die Bestimmung der Gefrierpunkte geschah unter Umrühren mit dem Thermometer, und wenn die Flüssigkeit bis auf ca.  $1^{\circ}$  abgekühlt war, wurde ein Fragment von aus demselben reinen Wasser dargestelltem Eise eingebracht. Nach kurzem Umrühren stieg das Thermometer durch das ausfrierende Eis <sup>1)</sup> bald bis auf den wahren Gefrierpunkt, der wiederholt unter Umrühren und mittelst einer Lupe abgelesen wurde (wobei  $\frac{1-2}{1000}$  Grad sich schätzen liessen).

Die Versuche liessen sich, ohne dabei besondere Bedingungen peinlichst innezuhalten, sehr leicht und mit constanten Ergebnissen ausführen. Nur wurden dieselben, weil es sich um kleine Temperaturdifferenzen handelte, in gleichförmiger Weise vorgenommen. — Um weiter ein womöglich unbefangenes Urtheil zu gewinnen, hatte Hr. Kooy die Freundlichkeit, die nach einander zuzusetzenden Mengen Rohrzucker abzuwägen und die Ablesungen zu controlliren. Gefunden wurde:

#### Ablesungen am Thermometer.

		Rohrzucker in Procenten							
		0	0.4473	0.8218	1.115	1.613	3.073	5.64	11.72
1. Versuch .	}	+ 0.084	+ 0.058	+ 0.037	+ 0.018	— 0.016	— 0.109	— 0.284	— 0.714
		+ 0.086	+ 0.059	+ 0.039	+ 0.020	— 0.017	— 0.108	— 0.281	— 0.712
		+ 0.087	+ 0.059	+ 0.038	+ 0.019	— 0.016	— 0.108	— 0.281	— 0.713
		+ 0.086	+ 0.059	+ 0.037	—	— 0.017	—	— 0.282	—
2. Versuch .	}	+ 0.084	+ 0.059	—	—	—	—	—	— 0.71
		+ 0.084	+ 0.058	—	—	—	—	—	— 0.711
									— 0.71
Mittel . . .		+ 0.085	+ 0.059	+ 0.038	+ 0.019	— 0.017	— 0.108	— 0.282	— 0.712

<sup>1)</sup> Die Menge des auskrystallisirenden Eises in Folge der Unterkühlung um  $1^{\circ}$  lässt sich auf  $\frac{1}{80}$  ( $80 = \text{lat. Schmelzwärme des Eises}$ ) berechnen. Dieselbe nimmt während der kurzen Versuchsdauer noch um ein wenig zu und kann im Ganzen auf etwa 1.5 pCt. angenommen werden. Die gefundenen Depressionsconstanten würden hiernach um einen Betrag von ca.  $20 \times 1.5/100 = 0.3$  zu vermindern sein. Diese Correction, wodurch die gefundenen Werthe sich noch mehr dem theoretischen nähern, ist jedoch nicht angebracht, weil sie das Gesamtergebniss in keiner Weise ändert.

woraus sich ergibt:

Procente Rohrzucker	Milligr.-Moleküle per Kilogr.	Depression Grad	Molecular- Depression
0.4473	13.08	0.026	19.9
0.8218	24.03	0.047	19.5
1.115	32.6	0.066	20.2
1.613	47.16	0.102	21.6
3.073	89.9	0.193	21.5
5.64	164.9	0.367	22.3
11.72	347.2	0.797	23.3

Von einem Ansteigen der Depressionsconstante von circa 9 pCt. ab, Concentration bis zum doppelten Werthe, wie bei den Traube'schen Versuchen, war also nichts zu beobachten. Die Zahlen verlaufen völlig normal und nehmen im Gegentheil mit steigender Verdünnung um einen geringen Betrag regelmässig ab.

Amsterdam, den 27. Mai 1891.

### 286. Jul. M. Weeren: Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren.

[Metallurgisches Laboratorium der technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Seitdem im Jahre 1830 De la Rive<sup>1)</sup> die Beobachtung machte, dass chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure fast vollkommen unlöslich sei, ist diese ebenso interessante als räthselhafte Erscheinung mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, jedoch bis jetzt ohne jede befriedigende Erklärung geblieben. Eine vermehrte Wichtigkeit erhielt diese Frage noch dadurch, dass man ein gleiches Verhalten auch bei andern chemisch reinen Metallen, sowie andern Säuren beobachtete. Nur die Salpetersäure greift die Metalle auch im chemisch reinen Zustande meistens ganz beträchtlich an.

Da man gefunden hatte, dass dieselben Metalle, die im chemisch reinen Zustande in den Säuren fast unlöslich waren, sich im unreinen Zustande stets mehr oder minder schnell in denselben Säuren auf-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. XIX, 221.