

Referate

(zu No. 18; ausgegeben am 14. December 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Moleculare Brechung und Dispersion verschiedener Substanzen in Lösung, von J. H. Gladstone (*Chem. Soc. Journ.* 1891, 589). Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchung über den gleichen Gegenstand giebt Verfasser in mehreren Tabellen für eine grosse Reihe verschiedenartiger Substanzen die in Lösung beobachteten Werthe des molecularen Brechungs- und Dispersionsvermögens mit angeknüpften kurzen Bemerkungen.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -bicarbonat in Kochsalzlösungen, von R. Reich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 464). Nach den Beobachtungen des Verfassers nimmt die Löslichkeit der krystallisirten Soda in Kochsalzlösung bei 15° mit wachsender Concentration der letzteren zuerst ab und dann wieder zu. Die Löslichkeit y als Function des Chlornatriumgehalts x in 100 Theilen Wasser wird durch die Formel dargestellt:

$$y = 61.406 - 2.091077 x + 0.055493 x^2 - 0.000297357 x^3$$

Darnach liegt das Minimum bei $x = 23.15$, wo $y = 39.05$. — Beim Einleiten von Kohlensäure in die gesättigten Lösungen wird um so mehr von der Soda als Bicarbonat ausgefällt, je höher der Kochsalzgehalt ist. Ein Maximum ist nicht nachweisbar.

Horstmann.

Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitrobenzole, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 113, 246). Die numerischen Resultate der Verfasser sind in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der Spalte (V) geben die Verbrennungswärmen bei constantem Druck bezogen auf ein Formelgewicht; die Spalte (S) den Wärmewerth des Substitutionsvorganges $RH_n + nNO_3H = R.(NO_2)_n + nH_2O$. Für Mononitrobenzol beträgt letzterer nach früheren Messungen + 36 Cal.

	(V)	(S)
Dinitrobenzol, Ortho	703.5 Cal.	2×29.1 Cal.
» Meta	697.0 »	2×32.4 »
» Para	696.5 »	2×33.2 »
Trinitrobenzol, (1,3,5)	663.8 »	3×30.3 »
» (1,2,4)	678.5 »	3×25.4 »

Die Isomeren verhalten sich also nicht ganz gleich, und der Wärmewerth der Substitution wird, wie in den meisten ähnlichen Fällen, um so kleiner, je mehr NO_2 -Gruppen eingeführt sind. Die Verfasser bemerken ferner, dass allgemein die Bildungswärme der Nitroderivate nahe mit derjenigen der betr. Muttersubstanz übereinstimmt. Der Sauerstoff des NO_2 entwickelt demnach bei der Verbrennung annähernd dieselbe Wärmemenge wie freier Sauerstoff.

Horstmann.

Ueber die Ausdehnung des Phosphors und die Volumänderung desselben beim Schmelzpunkt, von A. Leduc (*Compt. rend.* 113, 259). Verfasser hat sich durch den Versuch nochmals überzeugt, dass die Volumänderung des Phosphors beim Schmelzen (Ausdehnung im Verhältniss 1:1.0345) plötzlich bei constanter Temperatur stattfindet.

Horstmann.

Studien über die chemische Neutralisation der Säuren und Basen mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 113, 261). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 254.

Horstmann.

Mechanische Bestimmung der Kohlenstoffverkettung in den organischen Verbindungen, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 113, 313). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 614.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXIV. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe, von F. Stohmann und Cl. Kleber (*Journ. für prakt. Chemie N. F.* 43, 538). Im Anschluss an ihre erste Mittheilung über den gleichen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 67) haben die Verfasser noch folgende Verbrennungswärmen in der calorimetrischen Bombe gemessen (bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck):

Δ 2,5-Dihydroterephthalsäure (fumaröide)	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$	845.4 Cal.
Dihydrophthalsäure	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$	843.1 »
Δ 2-Tetrahydrophthalsäure	$\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{O}_4$	881.6 »
Hexahydromellithsäure (fumaröide) . .	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$	923.9 »

Bezüglich der hydrirten Phtalsäuren haben hiernach alle die Folgerungen Gültigkeit, welche früher bezüglich der hydrirten Terephthalsäuren abgeleitet wurden. — Die Hydromellithsäure schliesst sich mit der gefundenen Verbrennungswärme regelmässig an die Hexahydro-

rephthalsäure und das Hexahydrobenzol an, sofern durch den Eintritt der COOH-Gruppen für H die Verbrennungswärme um ein Geringes erniedrigt wird (vergl. Abh. XVIII und XIX, *diese Berichte* XXII, Ref. 631). Die Differenz gegen die Mellithsäure selbst erscheint jedoch bedeutend kleiner, als man nach Analogie erwarten sollte. Die Abweichung hängt mit der früher (a. a. O.) erwähnten Thatsache zusammen, dass die Verbrennungswärme von der Trimesinsäure bis zur Mellithsäure steigt, gegen die oben angeführte Regel. Beide Erscheinungen führen die Verfasser auf eine abnorme Energieanhäufung in der Mellithsäure in Folge ihrer Constitution zurück. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXV. Ueber den Wärmerwerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. für prakt. Chem. N. F.* 44, 336). Stohmann ist in dieser Arbeit wieder zu dem Ausgangspunkt seiner calorimetrischen Studien zurückgekehrt, zur Verbrennungswärme der physiologisch wichtigen Stoffe. Die mit der calorimetrischen Bombe erlangten Resultate sind in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt.

I. Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Gramm in kleinen Calorien.

Elastin	5961.3	Fleisch III.	5662.6
Pflanzenfibrin	5941.6	Fleisch I.	5640.9
Serumalbumin	5917.8	Blutfibrin	5637.1
Syntonin	5907.8	Harnack's Eiweiss	5553.0
Hämoglobin	5885.1	Wollfaser	5510,2
Milchcasein I.	5867.0	Conglutin	5479.0
» II.	5849.6	Hautfibrin	5355.1
Eidotter	5840.9	Pepton	5298.8
Legumin	5793.1	Chondrin	5130.6
Vitellin	5745.1	Ossein	5039.9
Eieralbumin	5735.2	Fibrin	4979.6
Fleischfaser V.	5720.5	Chitin	4650.3
Krystall. Eiweiss	5672.0		

II. Derivate der Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Formelgewicht in grossen Calorien bei constantem Druck.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	234.6 Cal.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	387.7 »
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	855.8 »
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	401.2 »
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	1014.5 »
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	385.2 »

[61*]

Harnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	152.2 Cal.
Asparagin	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$	463.5 »
Kreatin, krystallisirt	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	553.3 »
» wasserfrei	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	560.0 »
Harnsäure	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	460.5 »
Guanin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	586.6 »
Coffein	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	1014.9 »

Die jetzt erhaltenen Zahlen bezüglich der Eiweissstoffe unterscheiden sich von den früher vermittelt der Kaliumchloratmethode erhaltenen um einen nahezu constanten kleinen Betrag, was auf eine zur Zeit der früheren Messungen schwer zu vermeidende Ungenauigkeit einer Fundamentalconstanten zurückzuführen ist. Die Kaliumchloratmethode an sich verdient nicht die scharfe Verurtheilung, die ihr zuweilen, namentlich von Berthelot, zu Theil geworden ist. Mit den neueren Bestimmungen von Berthelot und André (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 316, 375) stimmen die Resultate der Verfasser im Allgemeinen befriedigend überein. Grössere Abweichungen bei den Eiweissstoffen erklären sich durch ungleiche Zusammensetzung der untersuchten Präparate hinlänglich. Aus der weiteren Discussion der Resultate möge hervorgehoben sein der beträchtliche Unterschied in den Wärmewerthen der Isomeren Alanin und Sarkosin. Die Verfasser führen diesen Unterschied darauf zurück, dass der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe bedeutend höher liegt, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Dieser Satz konnte durch andere Beispiele bestätigt werden.

Horstmann.

Ueber den osmotischen Druck von Salzen in Lösung, von R. H. Adie (*Journ. chem. Soc.* 1891, 344). Verfasser hat erneute Versuche über den osmotischen Druck nach Pfeffer's Methode unternommen. Die dialytische Scheidewand bildete ein Gefäss aus unglasirtem Porzellan, in welches eine Niederschlagsmembran von Ferrocyanpfer eingelagert war. Die Herstellung des Apparates wird genau beschrieben und der Verfasser erklärt sich mit dessen Wirksamkeit zufrieden. Leider sind die Versuche auf Lösungen von Salzen beschränkt geblieben, bei welchen nach den bisher bekannten Thatsachen einfache Verhältnisse nicht zu erwarten waren. Die beobachteten Drucke waren im Allgemeinen stets grösser als sie nach van 't Hoff's Gesetz ohne Dissociation sein sollten; Temperaturzunahme bewirkte nach einem Versuche die gesetzmässige Drucksteigerung, und in Gemischen war der beobachtete Gesamtdruck annähernd gleich der Summe der Drucke der Bestandtheile.

Horstmann.

Ueber die scheinbare Veränderlichkeit des elektrochemischen Aequivalentes des Kupfers, von J. Vanni (*Ann. Phys. Ch. N. F.*

44, 214). Die öfter beobachtete Veränderlichkeit der Angaben des Kupfervoltameters je nach der Grösse der Kathoden rührt, wie Verfasser entscheidend nachweist, von einer Auflösung des Kupfers durch die angesäuerte Kupfersulfatlösung her. Berücksichtigt man den Betrag dieser Auflösung, der durch Versuche bei ungeschlossener Kette gemessen werden kann, so findet man übereinstimmende Zahlen. Man kann aber auch die auflösende Wirkung verschwindend klein machen, indem man den Schwefelsäureüberschuss soweit als möglich verringert. Alsdann zeigen sich keine merklichen Unterschiede mehr. Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, bezogen auf Silber, ergibt sich unter diesen Umständen = 0.2938, was mit dem Verhältniss der chemischen Aequivalente (0.2934) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Horstmann.

Ueber den Angriff des Glases durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben, von E. Pfeiffer (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 239). Verfasser schlägt vor, die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers in Berührung mit Glas zur Messung der Löslichkeit des Glases zu verwerthen. (Siehe auch: Mylius und Förster, *diese Berichte* XXIV, Ref. 863).

Horstmann.

Neues Isothermennetz der Kohlensäure, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 113, 446). Verfasser giebt in Tabellen und Curventafeln eine Uebersicht über seine neuen Untersuchungen betr. die Volumänderungen der Kohlensäure mit Druck (bis 1000 Atm.) und Temperatur (bis 258°) ohne weitere Discussion.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über den Zustand des Siliciums und Aluminiums im Gusseisen, von F. Osmond (*Compt. rend.* 113, 474). Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf die Frage, ob sich Silicium und Aluminium exothermisch oder endothermisch in Gusseisen löst.

Horstmann.

Bildungswärme des Platinbromids und seiner hauptsächlichsten Verbindungen, von L. Pigeon (*Compt. rend.* 113, 476). Pt Br₄, durch gemässigtetes Glühen der krystallisirten Bromwasserstoffverbindung erhalten, löst sich in Wasser mit + 9.9 Cal. und die Reduction des gelösten Bromids durch Cobalt entwickelt + 93.6 Cal. Die Bildungswärme der wässrigen Lösung aus Pt, Br₄ und Wasser beträgt demnach 52.3 Cal., und diejenige des wasserfreien Bromids 42.4 Cal. Die Auflösung von Pt Br₄ in wässriger Bromwasserstofflösung ergab 18.3 Cal. und die Auflösung der Verbindung Pt Br₅ H₂ + 9 H₂O: — 2.9 Cal. Die Zahlen sind alle nahe gleich den für die entsprechenden Chlorverbindungen beobachteten (vergl. *diese Berichte* XXIV, 513).

Horstmann.

Zur Lehre von der Verdunstung, von C. Schall und L. Kossakowsky (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 241). Fortsetzung und Schluss der *diese Berichte* XXIV, Ref. 613 erwähnten Abhandlung. Die mitgetheilten Resultate, in ausführlichen Tabellen zusammengefasst, lassen sich in entsprechender Kürze nicht auszüglich wiedergeben.

Horstmann.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik, von F. Wald (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 272). Polemische Bemerkung gegen die gleichbetitelt Abhandlung von Meyerhoffer (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 548).

Horstmann.

Ueber die Natur der colloidalen Lösungen, von C. Barus und C. A. Schneider (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 278). Die Verfasser suchen durch Experimente und theoretische Betrachtungen nachzuweisen, dass die sog. colloidalen Lösungen (des Silbers namentlich) nichts anderes sind als Suspensionen äusserst fein vertheilter Materie in Wasser.

Horstmann.

Ueber ein Theorem von J. Willard Gibbs, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 337). Das Theorem, für welches Verfasser den ausführlichen thermodynamischen Beweis giebt, bezieht sich auf das Gleichgewicht eines Gemisches zweier flüchtiger Flüssigkeiten in Berührung mit ihren Dämpfen.

Horstmann.

Die Berechnung des Siedepunktes einer beliebigen Flüssigkeit unter jeglichem Druck, von G. Hinrichs (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 341). Die Speculationen des Verfassers müssen im Original nachgesehen werden.

Horstmann.

Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet, von A. van Bijlert (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 343). Für die Theorie des Gefrierpunktes von Lösungen ist die Frage von grosser Wichtigkeit, ob unter Umständen ein Theil der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel zugleich auskrystallisiren könne, weil durch dieses Mitkrystallisiren grosse Unregelmässigkeiten (zu geringe Depression oder gar Erhöhung des Gefrierpunktes) erklärt werden können (van 't Hoff, vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 373). Die experimentelle Bestätigung dieser Erklärung stösst jedoch auf Schwierigkeiten, weil es im Allgemeinen nicht möglich ist, die ausgeschiedene Krystallmasse von der anhaftenden Mutterlauge völlig zu befreien. Diese Schwierigkeit überwand Verfasser durch einen Kunstgriff. Er fügte zu der Lösung mit abnormem Gefrierpunkt (z. B. Thiophen in Benzol) eine dritte Substanz, welche in dem betr. Lösungsmittel normale Gefrierpunkterniedrigung bewirkt und welche sich zugleich quantitativ leicht bestimmen lässt. Im angeführten Beispiel eignete sich z. B. das Jod sehr gut für diesen Zweck. Da das Jod in die Krystallmasse

nur durch die anhaftende Mutterlauge gelangen kann, so genügt es, den Jodgehalt der Mutterlauge und der Krystallmasse zu bestimmen, um zu erfahren, wieviel von der Mutterlauge den Krystallen anhaftet. Dadurch erfährt man zugleich, wieviel von der zweiten gelösten Substanz (Thiophen) durch dieselbe Mutterlauge in die Krystallmasse hineingekommen ist. Ergiebt die Analyse der Krystallmasse einen grösseren Gehalt, so muss der Ueberschuss in fester Form mit den Krystallen des Lösungsmittels sich ausgeschieden haben. Natürlich ist es zweckmässig, die Krystalle möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen, wenn man entscheidende Resultate erlangen will. Verfasser beschreibt in mehreren Fällen, wie sich die Versuche durchführen lassen. In dem angeführten Beispiel ergab sich zweifellos, dass Thiophen mit Benzol zusammen in erheblicher Menge auskrystallisiert, wodurch also die zu geringe Gefrierpunktsdepression erklärt wird. In einem ähnlichen Falle (*m*-Kresol in Phenol gelöst) zeigte die Methode kein Mitkrystallisiren an. Dagegen schieden sich aus β -Naphthol-Naphthalin-Lösungen und aus Antimon-Zinn-Lösungen (mit Zusatz von Silber untersucht), die beide erhöhten Schmelzpunkt zeigen, sehr beträchtliche Mengen der gelösten Substanz zugleich mit dem festen Lösungsmittel aus. Auch in diesen Fällen ist also van't Hoff's Erklärung gerechtfertigt.

Horstmann.

Ueber den dreifachen Punkt, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 367). Thermodynamische Betrachtungen, die vorwiegend physikalisches Interesse haben.

Horstmann.

Ueber die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbindungen der Alkalien, von W. Bersch (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 383). Es ist bekannt, dass manche Oxyde bzw. Hydroxyde schwerer Metalle sich mit Halogenalkalien derart umsetzen können, dass Alkali frei wird. Die Umsetzung ist jedoch vollständig nur, wenn die Halogenverbindung des Metalles unlöslich ist. Im anderen Falle stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei welchem freies Alkali neben dem löslichen Halogenmetall in der Lösung sich befindet. Diese Erscheinung hat Verfasser näher quantitativ untersucht an den Oxyden des Quecksilbers, des Kadmiums und des Bleies in Wechselwirkung mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Rhodaniden des Natriums und Kaliums. Die Menge des freien Alkalis zeigte sich, in Uebereinstimmung mit der Theorie, abhängig von dem Grade der elektrolitischen Dissociation des löslichen Halogenmetalls. Je stärker diese Dissociation, desto geringer die Menge des freien Alkalis. Quecksilberoxyd z. B. zersetzt viel mehr Jodkalium als Chlorkalium, während die Nitrate der Alkalien nicht angegriffen werden, weil eben Jodquecksilber mehr dissociirt ist (besser leitet) als Chlorquecksilber und weil sich

Quecksilbernitrat wie ein guter Elektrolyt verhält. — Mit steigender Temperatur steigt die Menge des freien Alkalis, wenn die Umsetzungswärme negativ ist (z. B. HgO und KCl oder KBr); sie nimmt dagegen ab, wenn die Umsetzung exothermisch ist (z. B. HgO mit KCNS). — Der Betrag der Umsetzung scheint nur von dem Halogen, nicht von dem damit verbundenen Metall abhängig; wenigstens erreicht die Umsetzung des HgO mit LiCl, SrCl₂, BaCl₂ nahe denselben Betrag wie mit KCl und NaCl. Die Herstellung des Gleichgewichts erfolgt rascher bei höheren Temperaturen und am schnellsten mit den Jodverbindungen.

Horstmann.

Bemerkung, von W. Muthmann (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 396.) Verfasser berichtigt eine gelegentliche Behauptung von Retgers betreffend die Isomorphie zwischen Schwefel, Selen und Tellur.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeitscoefficienten der Basen, von St. Bugarszky (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 398). Verfasser verglich die Affinitätsgrößen der Hydroxyde von K, Na, Li, Ba, Sr und Ca durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat. Die erhaltenen Zahlen sind alle nahe gleich gross und entsprechen den Leitfähigkeiten.

Horstmann.

Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemann's Aufsatz: Ueber Neutralisationswärmen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 419). Verfasser zeigt die Unrichtigkeit der Behauptungen gegen die Dissociationstheorie, die in dem genannten Aufsätze enthalten sind (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 615.)

Horstmann.

Schmelzpunkt einiger binärer organischer Systeme, von L. Vignon (*Compt. rend.* 113, 471; siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 734). Verfasser vermischt zwei organische Verbindungen, die nach gewöhnlicher Annahme nicht chemisch aufeinander einwirken (zwei Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine etc.) in wechselnden Mengen, und untersucht die Aenderungen des Schmelzpunktes mit der Zusammensetzung des Gemisches. Die beobachteten Schmelzpunkte liegen meistens unter dem für die Mischung berechneten arithmetischen Mittel und die darstellende Curve zeigt an tiefster Stelle einen Umkehrpunkt. Aus dieser Erscheinung schliesst Verfasser, dass die Bestandtheile der betr. Mischung nach festem Verhältniss verbunden seien. In den anderen Fällen dagegen, wo die Curve über den arithmetischen Mittelwerthen verläuft, sollen solche moleculare Verbindungen nicht bestehen. Die neuere Theorie des Schmelzpunktes von Lösungen gelangt bekanntlich zu gerade entgegengesetzten Schlüssen.

Horstmann.

Ueber Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Constitution derselben, von P. Walden (*Zeitschr.*

für *physik. Chemie* VIII, 433). Nach einem historischen Ueberblick über sämtliche Arbeiten, welche sich bisher mit den Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit chemischer Verbindungen und den chemischen Eigenschaften derselben befasst haben, giebt Verfasser zunächst einige Messungen über die Leitfähigkeit saurer Natronsalze mehrbasischer, organischer Säuren. Es geht daraus hervor, dass sich die sauren Salze hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit wie selbstständige Individuen verhalten. Man kann aus der Leitfähigkeit der Neutralsalze oder der freien Säuren im Allgemeinen keinen zuverlässigen Schluss auf die der sauren Salze machen. — Alsdann werden umfangreiche Beobachtungen über Dicarbonsäuren mitgeteilt, deren Leitvermögen Verfasser zum Theil erstmals gemessen, zum Theil neu controllirt und bestätigt hat. Aus der Discussion der an interessanten Details reichen Resultate können hier nur einige Bemerkungen hervorgehoben werden. Eine Zusammenstellung von substituirten Malonsäuren ergibt, dass alle Monoalkylderivate schwächer, alle Dialkylderivate stärker sind, als die Malonsäure selbst. Ausnahmen bilden jedoch die Aethylmethylmalonsäure, welche nahe dieselbe Constante besitzt wie die Malonsäure, und die Dimethylmalonsäure, welche die schwächste von allen untersuchten Derivaten ist. — Die Leitfähigkeit der Bernsteinsäure wird durch Alkylsubstitution immer verstärkt. Die Leitfähigkeit nimmt zu mit steigender Anzahl der Substituenten. Durch den Eintritt von drei Alkylen wird die Constante um das 8fache etwa erhöht. Die mehr positive oder negative Natur der Substituenten hat dabei keinen merklichen Einfluss. Unter den bisubstituirten Säuren haben die mit symmetrischer Anordnung grösseres Leitvermögen. Auf die weiteren Untersuchungen über Glutar- und Pimelinsäuren, und über Aminderivate der Dicarbonsäuren sei nur hingewiesen.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speciell zweier isomorpher Körper. Die Löslichkeit der Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$, von J. W. Bakhuis-Roozeboom (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 504 und 531). Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen isomorpher Substanzen herrscht bisher ziemlich grosse Unklarheit, nach des Verfassers Ansicht hauptsächlich deshalb, weil man wohl viele einzelne Beispiele untersucht hat, aber keines mit ausreichender Genauigkeit und Vollständigkeit, und weil man zweitens keinen theoretischen Leitfaden zur Hand hatte, der die verwickelten Erscheinungen zu sichten gestattet hätte. In letzterer Hinsicht bewährt sich wieder die thermodynamische Theorie der coexistirenden Phasen. Nimmt man dazu mit van't Hoff die Voraussetzung an, dass die Mischkrystalle sich in thermodynamischer Beziehung nicht wie ein rein mechanisches Gemenge verhalten, sondern dass sie eine »feste Lösung« bilden, deren Zusammensetzung (innerhalb gewisser Grenzen) conti-

nurlich veränderlich ist, so gelangt man zunächst zu dem Schluss, dass jedem Mischungsverhältniss in den Krystallen eine bestimmte, continüirlich veränderliche, Zusammensetzung und Concentration der Lösung entsprechen muss. Eine Uebersicht über die möglichen Gleichgewichtsverhältnisse lässt sich alsdann gewinnen durch Betrachtungen, wie sie in dem analogen Falle der Verdampfung eines Gemisches zweier flüchtigen Flüssigkeiten von Konowalow (vergl. *diese Berichte* XIV, 2224, 2678) durchgeführt worden sind. Auf diesem Wege findet der Verfasser, dass die Zusammensetzung der Mischkrystalle während fortschreitender Ausscheidung aus beliebiger Lösung sich im Allgemeinen ändern muss, und zwar in der Art, dass immer leichter lösliche Systeme zur Ausscheidung kommen. Das leichtlöslichste System kann nun aber erstens einer der Bestandtheile sein; alsdann gelangt man schliesslich zur reinen Lösung dieses Bestandtheils. Zweitens kann eine bestimmte Mischung leichter löslich sein, als jeder der beiden Bestandtheile. Alsdann nähert sich die Zusammensetzung der Lösung derjenigen dieser Mischung und wird schliesslich derselben gleich, so dass bei weiterer Ausscheidung die Zusammensetzung beider Phasen ungeändert bleibt. Drittens endlich können beide Bestandtheile leichter löslich sein, als eine bestimmte Mischung, deren Löslichkeit selbst ein Minimum ist. Wenn die Lösung die Bestandtheile in eben diesem Mischungsverhältniss enthält, so geschieht die Ausscheidung wieder bei constant bleibender Zusammensetzung beider Phasen. Bei jedem anderen Verhältniss der gelösten Stoffe entfernt sich die Zusammensetzung der Lösung von der des schwerstlöslichen Systems, und so bleibt schliesslich, je nach dem ursprünglichen Mengenverhältniss, der eine oder der andere Bestandtheil allein in der Lösung zurück. Diese Sätze gelten, wenn die Mischkrystalle beide isomorphe Substanzen in jedem Verhältniss gemischt enthalten können. In Wirklichkeit scheint aber der Fall häufiger, dass die Reihe der möglichen Mischungen eine Lücke aufweist. In diesem Falle kommen in einem gewissen Intervall zwei Arten von Mischkrystallen zugleich zur Ausscheidung, und, so lange dies geschieht, muss die Zusammensetzung der Lösung constant und unabhängig von dem Mengenverhältniss der Bestandtheile in den festen Theilen des Systems sein. Dann sind aber wieder zwei Fälle möglich: Die grösste Löslichkeit kann erstens dem System zukommen, welches die beiden Arten Mischkrystalle zugleich enthält. Jede beliebige Lösung nähert sich dann während der Krystallausscheidung jener Zusammensetzung, die mit diesem System im Gleichgewicht ist und aus der sich weiterhin beide Arten von Mischkrystallen gleichzeitig ausscheiden. — Wenn andernfalls einer der Bestandtheile die grösste Löslichkeit besitzt, so bleibt die Zusammensetzung der Lösung ebenfalls constant, solange beide Arten von Mischkrystallen nebeneinander vorhanden sind; aber mit fortschreitender Krystallausscheidung muss sich die eine Art all-

mählich in die andere umwandeln, und sobald diese Umwandlung beendet ist, ändert sich die Zusammensetzung der Lösung wieder und zwar so, dass sie schliesslich nur noch jenen löslichsten Bestandtheil allein enthält. — Das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial ist in den seltensten Fällen vollständig genug, um zu entscheiden, welche Art des Gleichgewichts man vor sich hat. Die im Weiteren mitgetheilte Untersuchung über die Löslichkeit von Mischkrystallen von KClO_3 und TlClO_3 ist das erste Beispiel, auf welches die theoretischen Betrachtungen mit Sicherheit angewendet werden können. Die beiden Substanzen mischen sich nicht in jedem Verhältniss; Mischkrystalle mit einem Gehalt an KClO_3 zwischen 36.3 und 98 pCt. bestehen nicht. Wenn die Lösung einen Gehalt von 93.3 pCt. KClO_3 erreicht hat, scheiden sich zwei Arten von Mischkrystallen, nach den angegebenen Grenzverhältnissen zusammengesetzt, aus. Dieselben konnten vermittelst Methylenjodür-Benzol-Mischungen von einander getrennt und analysirt werden. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt bei weiterer Ausscheidung ungeändert. Man hat es also mit dem vorletzt erwähnten Falle zu thun. — Die Resultate seiner Beobachtungen hat Verfasser noch weiteren Rechnungen unterworfen, um einer Bestätigung der Annahme van't Hoff's von der Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen zu erhalten. Doch gelangte er noch nicht zu einem befriedigenden Resultate.

Horstmann.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung, von Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 536). Die Verfasser geben folgende Resultate, die sie bei Fortsetzung ihrer Untersuchung erlangten (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 267), nachdem sie gewisse Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Alkohol als calorimetrische Flüssigkeit überwunden hatten. Die angewandten alkoholischen Lösungen mussten stark verdünnt genommen werden (ca. 300 Mol. Alk.), um übereinstimmende Zahlen zu erlangen.

Na-Aethylat	+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	(Alk. Lsg.)	= Na-Acetat	(Alk. Lsg.)	+ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	+ 7.3 Cal.
K-	»	+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	»	= K-	»	+ » + 7.5 »
K-	»	+ 2 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	»	= K-Biacetat	»	+ » + 7.8 »
Na-	»	+ $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}_2\text{H}$	»	= Na. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}_2$	»	+ » + 6.45 »
Na-	»	+ Cl H	»	= NaCl (fest)	»	+ » + 11.2 »
Na-	»	+ Br H	»	= Na Br (Alk. Lsg.)	»	+ » + 12.4 »
Na-	»	+ J H	»	= Na J	»	+ » + 11.2 »

Horstmann.

Ueber künstliche Färbung von Krystallen, von O. Lehmann (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 543). Durch Zufall machte Verfasser die Erfahrung, dass die Bernsteinsäure besonders leicht mit kleinen Mengen fremder Substanzen zusammenkrystallisiren kann, unter erheblicher Aenderung des Krystallhabitus. Um die Erscheinung näher zu

studiren, versuchte er den Krystallen Farbstoffe beizumischen mit überraschendem Erfolg. Eine grosse Zahl von Farbstoffen färben die Krystalle der Bernsteinsäure und machen dieselben meistens zugleich dichroitisch. Der letztere Umstand macht es zweifellos, dass der Farbstoff in die Krystallstructur eingefügt wird, obgleich von Isomorphismus keine Rede sein kann. — Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich, dass viele andere organische Säuren gleicher Weise gefärbte Krystalle bilden können.

Horstmann.

Ueber die Aenderung der empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen zweier Stoffe mit der Temperatur, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 554). Vergl. diese *Berichte* XXIII, Ref. 624, XXIV, Ref. 63.

Horstmann

Ueber mehrbasische Säuren, von W. Ostwald (*Ber. kgl. sächs. Ges. Wissensch. Leipzig* 1891. *Math. phys. Kl.*, 228). Wenn in eine Carbonsäure eine zweite Carboxylgruppe eintritt, so wird dadurch die Säureeigenschaft (d. h. die Ionenspaltung) verstärkt, dem negativen Charakter des CO_2H entsprechend, und zwar ist die Verstärkung um so beträchtlicher, je näher die beiden CO_2H in dem Molekül zu stehen kommen. Diese Wirkung erscheint nun aber nicht als eine gegenseitige. Die beiden Carboxylwasserstoffe werden im Allgemeinen mit sehr ungleicher Leichtigkeit als Ionen abgespalten, auch bei völlig symmetrischer Structur des Moleküls. Es machen sich hier Einflüsse geltend, die Verfasser jetzt durch consequente Weiterführung der Dissociationslehre aufzuklären sucht. Wenn an einem mehrbasischen Säuremolekül ein H als positives Ion abgespalten ist, bleibt als negatives Ion der Rest des Moleküls mit entsprechender Ladung von negativer Electricität, die man sich an der Bindestelle des abgeschiedenen H localisirt denken muss. Soll nun ein zweites H abgespalten werden, so muss dieser Molekülrest eine zweite solche negative Ladung aufnehmen. Dieser zweite Vorgang muss aber durch die abstossende Wirkung der gleichnamigen Electricitäten aufeinander erschwert sein, und zwar um so mehr, je näher die beiden Ladungen an dem zweiwerthigen Ion liegen. Dieser Satz erklärt alle bisher bekannten Beobachtungen über das Verhalten der mehrbasischen Säuren auf verschiedenen Stufen der Ionisation. — Verfasser bespricht ferner, wie man die Constanten der Dissociation für die verschiedenen Stufen numerisch bestimmen könne, und vergleicht endlich noch die neue Auffassung der sauren Salze mit der früher üblichen.

Horstmann.

Chemische Fernwirkung, von W. Ostwald (*Ber. der Königl. sächs. Ges. der Wissensch., Leipzig* 1891, *Math. nat. Kl.*, 239). Verfasser bespricht einige Versuche, die, zum Theil schon lange bekannt, durch ihre Deutung im Sinne der Ionendissociationslehre erhöhtes In-

teresse gewinnen. Man denke sich einen Bügel aus (amalgamirtem) Zink und Platin in eine Lösung von Kaliumsulfat eingesenkt, so, dass die Flüssigkeit zwischen den beiden Metallen durch eine poröse Scheidewand getheilt ist. Das Zink wird alsdann nicht angegriffen, da es amalgamirt ist, auch dann nicht, wenn man die umgebende Flüssigkeit ansäuert; sobald man aber einige Tropfen Schwefelsäure in die Nähe des Platins bringt, beginnt das Zink sich aufzulösen, während Wasserstoff am Platin entweicht. Es findet also gewissermaassen eine chemische Fernwirkung der Säure auf das Zink statt. Mit Hilfe des Galvanometers überzeugt man sich leicht, dass dieselbe durch die Leitfähigkeit des Metallbügels für die Elektrizität vermittelt wird. Nach der Ionentheorie ist nun der Vorgang folgendermaassen aufzufassen: Die Atome des metallischen Zinks haben ein gewisses Bestreben als positive Ionen in die Lösung überzugehen (»Lösungstension« nach Nernst). Das Metall muss sich dabei mit einer Menge negativer Elektrizität beladen, welche der positiven Ladung der ausgetretenen Zinkionen entspricht. Es bildet sich also eine Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall aus, welche die positiven Ionen aus der Flüssigkeit an das Metall herandrängen und schliesslich den weiteren Austritt neuer Zinkionen verhindert. Dieser Gleichgewichtszustand würde sehr bald erreicht sein, da die Ladungen der Ionen ungeheuer gross sind. Die Auflösung des Zinks könnte aber fort dauern, wenn andere positive Ionen aus der Lösung sich ausscheiden und ihre elektrische Ladung an das Metall abgeben könnten. Kupferionen z. B. können auf diese Art durch Zinkionen direct verdrängt werden. Zur Abscheidung der Kaliumionen der Sulfatlösung jedoch genügen die vorhandenen Potentialdifferenzen nicht, da die Kaliumatome ihre elektrische Ladung sehr fest gebunden halten. Auch die Wasserstoffionen einer zugesetzten Säure vermögen an das Zink ihre positiven Ladungen nicht zu übertragen. Es beruht ja eben der betrachtete Vorgang auf der starken Tendenz des metallischen Zinks, positive Elektrizität an austretende Ionen abzugeben. Bei anderen Metallen aber, und speciell bei dem Platin, ist diese Tendenz viel geringer. An dem Platin können sich daher die H-Ionen ihrer elektrischen Ladung entledigen und als H_2 frei werden. In derselben Weise wie Platin wirken die Verunreinigungen des metallischen Zinks durch Kohle etc., welche dasselbe in Säuren löslich machen. Aber auch andere Einflüsse, welche die Auflösung von Metallen ermöglichen, wo diese durch directe Verdrängung anderer Ionen nicht möglich ist, gestatten nach denselben Principien eine Erklärung, welche durch »Fernwirkung« bei geeigneter Versuchsanordnung anschaulich gemacht werden kann. Die Oxydationsmittel wirken nach des Verfassers Anschauung durch Vernichtung freier, positiver Ionen, die sie in Nichtelektrolyte überführen, oder durch den gleichwerthigen Vorgang der Erzeugung negativer Ionen, wodurch die Ab-

gabe positiver Ladungen an das aufzulösende Metall ermöglicht wird. Ein einfaches Beispiel für die erste Art der Wirkung bietet z. B. die langsame Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Die Wasserstoffionen verbinden sich mit diesem Sauerstoff zu dem Nichtelektrolyten Wasser und machen so die Bildung einer entsprechenden Anzahl von Cu-Ionen möglich. — Bei der Auflösung des Goldes in Chlorwasser spalten sich die Chlormoleküle in negativ geladene Chlorionen und ermöglichen dadurch den Uebertritt einer entsprechenden Anzahl positiv geladener Goldionen in die Lösung. Bringt man Gold in Kochsalzlösung und verbindet dasselbe metallisch mit Platin, welches in einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung steht, so findet jetzt die Auflösung des Goldes durch »Fernwirkung« statt, sobald die beiden Flüssigkeiten in leitende Verbindung gesetzt werden. — Mit ausserordentlicher Leichtigkeit und Sicherheit können auf Grundlage der Theorie der freien Ionen alle die Verhältnisse beurtheilt werden, welche mit der Bildung elektrischer Ströme durch chemische Vorgänge zusammenhängen. Und diese Thatsache spricht, wie Verfasser zum Schlusse bemerkt, mehr zu Gunsten der Theorie, als alle polemischen Erörterungen.

Horstmann.

Ueber die Existenz der sauren und basischen Salze einbasischer Säuren in sehr verdünnten Lösungen, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 113, 641). Wenn man die verdünnte Lösung eines Neutralsalzes mit einem Ueberschuss der (löslichen) Base oder Säure versetzt, so ändert sich das elektrische Leitvermögen proportional mit der Menge des Zusatzes, ausgenommen für die ersten Antheile: Bei graphischer Darstellung würde die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der Lösung durch zwei gerade, nicht parallele Linien angedeutet werden, die in der Nähe des Punktes, welcher dem Neutralsalz entspricht, durch ein gekrümmtes Curvenstück verbunden sind. Die mitgetheilten Versuche sind mit Chlorbaryum, Barytwasser und Chlorwasserstoff angestellt. In der beschriebenen Erscheinung sieht Verfasser den Beweis, dass in den verdünnten Lösungen noch saure und basische Salze sich bilden.

Horstmann.

Ueber die Emissionsspektren des Neodym- und Praseodymoxides und über neodymhaltige Leuchtsteine, von Ludwig Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 362—367). Siehe die Zeichnungen im Original.

Gabriel.

Ueber Bromostannate, von Letteur (*Compt. rend.* 113, 540 bis 542). Die folgenden Doppelsalze werden durch Vermischen concentrirter Lösungen der betreffenden beiden Componenten und Verdunsten der Lösung erhalten, bilden gelbe Krystalle und werden durch viel

Wasser unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt. $\text{SnBr}_4(\text{NH}_4\text{Br})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{LiBr} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnBr}_4 \cdot \text{MgBr}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Neue krystallisirte Eisenoxychloride, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 113, 542—544). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428) hat Verfasser eine 85—90-procentige Eisenchloridlösung bis auf 225—280° erhitzt und rothbraune Blättchen von $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ erhalten, während zwischen 300—340° braunschwarze Blätter von $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ auftraten.

Gabriel.

Ueber die Lösung des Chlorwismuths in gesättigten Kochsalzlösungen und über basisch-salicylsaures Wismuth, von H. Causse (*Compt. rend.* 113, 547—549). Aehnlich der Salzsäure und dem Salmiak (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 592) vermag Kochsalz die in wässriger Lösung erfolgende Dissociation der Wismuthsalze hintanzuhalten. — Wenn man eine concentrirte, kochsalzhaltige Wismuthnitratlösung mit einer kochsalzhaltigen, basischen Natriumsalicylatlösung vermischt, so fällt in mikroskopischen Prismen $\text{C}_7\text{H}_5(\text{BiO})\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Ueber directe Vereinigung von Metallen mit Chlor und Brom, von Henri Gautier und Georges Charpy (*Compt. rend.* 113, 597—600). Während Kalium bei gewöhnlicher Temperatur sich unter Explosion und Entzündung mit Brom verbindet, reagirt Natrium nach Merz und Weith selbst bei 150° nicht auf Brom. Verfasser haben analoge Versuche mit einigen Metallen (Dräthen) und trockenem Brom und Chlor im Dunkeln angestellt und folgende Gewichtsverminderungen der Metalle (in Procenten) beobachtet:

	Brom löst		Chlor löst	
	bei 150°(8 Tage)	bei 150°(4 Mon.)	bei 100°(8 Tage)	bei 150°(4 Mon.)
Mg	0	0	0.19	0
Zn	0.289	0.487	0.63	0
Fe	0.210	0.440	23.27	0.740
Cu	0.371	1.740	6.62	3.241
Ag	0.003	0.540	»	0.673.

Aluminium dagegen entzündet sich mit Brom und mit Chlor. Anders liegen die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser: mit Bromwasser geben Magnesium und Aluminium Wasserstoff und Metalloxybromid und werden Zink, Eisen und Kupfer ohne Gasentwicklung gelöst.

Gabriel.

Chemische Theorie des Schiesspulvers [2. Abhandlung], von H. Debus (*Lieb. Ann.* 265, 257). Der Verfasser legt in dieser Arbeit die Betrachtungen vor, welche ihn zu der in seiner früheren Arbeit (*Lieb. Ann.* 213, 15 und *diese Berichte* XV, 1338a, 2234b)

aufgestellten Gleichung zur Berechnung der relativen Energie des Schiesspulvers (Schwarzpulvers) geführt haben. Er zeigt, inwieweit seine Berechnungen sich mit den vorliegenden experimentellen Resultaten decken, erörtert die Beziehungen der Zusammensetzung des Schiesspulvers zu der grössten Gas- resp. Wärmeentwicklung bei der Explosion und erklärt eingehender die Eigenschaften verschiedener Pulversorten auf Grund solcher Betrachtungen. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen theoretischen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden.

Will.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und gesättigter Kohlensäurelösung auf metallisches Magnesium, von G. Giorgis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendic.* 1891. I. Sem. 461—464; *Gazz. chim.* XXI, 1, 510—513). Reines Magnesium wird in sehr geringer Menge von neutralem Wasserstoffsperoxyd oxydirt; das entstehende Oxyd ist in reinem Wasser unlöslich, und die von Weltzien (Gmelin-Kraut II, 430) beobachteten Erscheinungen waren wahrscheinlich Unreinigkeiten zuzuschreiben, welche in den angewandten Substanzen enthalten waren. Wasser sowohl wie Wasserstoffsperoxyd, welche mit Kohlensäure gesättigt sind, verwandeln Magnesium in sein neutrales Carbonat, welches als $MgCO_3, 3aq$ auskrystallisirt. Die wässrige Lösung von Kohlensäureanhydrid wirkte wie eine wahre Säure, indem sich Magnesium in ihr unter Wasserstoffentwicklung auflöst; man hat so ein leichtes und bequemes Mittel, neutrales Magnesiumcarbonat zu erhalten.

Foerster.

Einfluss der Borsäure auf das elektrische Leitvermögen der wässrigen Lösungen organischer Säuren, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 215—228). Ebenso wie durch Borsäurezusatz das elektrische Leitvermögen von wässrigen Weinsäurelösungen stark erhöht wird (*diese Berichte* XXIII, Ref. 543), so ist es auch bei anderen Oxyssäuren der Fall. Die Vermehrung der Leitfähigkeit nimmt bei gesteigertem Borsäurezusatz zu; für dieselbe Menge hinzugefügter Borsäure nimmt aber diese Zunahme bei gesteigerter Verdünnung ab, um schliesslich gleich Null zu werden, indem die durch das Wasser bewirkte hydrolytische Spaltung der ursprünglich entstandenen Borsäure-Oxyssäureverbindung sich bemerkbar macht. Bei den einzelnen Säuren sind die durch Borsäurezusatz bewirkten Veränderungen des Leitungsvermögens sehr beträchtlich, wie bei der Mandelsäure, bei anderen, z. B. der Glykolsäure, sind sie verhältnissmässig gering. Es wurden genauer ausser diesen Säuren noch die Salicylsäure, Glycerinsäure und Milchsäure untersucht und die erhaltenen Resultate durch umfangreiche Zahlentabellen erläutert. Eine Vermehrung der Leitfähigkeit wurde festgestellt für die Oxybuttersäure, Protocatechusäure, Aepfelsäure und Citronensäure. Borsäurezusatz bewirkt ferner eine

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei wässrigen Lösungen von Phenolen. Dieselbe ist meist unerheblich; so bei Resorcin und Hydrochinon; ähnlich verhalten sich Phenol, *o*- und *p*-Kresol, Guajakol und Phloroglucin, während Brenzkatechin und Pyrogallol eine Ausnahme machen, indem bei diesen die Zunahme der Leitfähigkeit sehr beträchtlich ist. Das bezeichnete Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, dass man es für eine charakteristische Eigenschaft dieser Körperklasse ansprechen darf, zumal die Vermehrung der Leitfähigkeit der Oxysäuren eine viel beträchtlichere ist, als sie nach früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 542) bei mehrwerthigen Alkoholen hervorgerufen wird, wenn ihre wässrigen Lösungen mit Borsäure versetzt werden. Besonders unterscheiden sich aber in der genannten Beziehung die Oxysäuren von den Säuren, welche kein Hydroxyl enthalten. Das genauere Studium des Verhaltens von Essigsäure, Benzoësäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Krotonsäure, wie einzelne Versuche mit Brenzweinsäure, Dehydracetsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Monochloressigsäure, Lävulinsäure, Camphersäure haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit dieser Säuren durch Borsäurezusatz nicht geändert wird.

Foerster.

Ueber den zweiten Lehrsatz der Thermodynamik und seine Anwendung auf die chemischen Erscheinungen, von H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 837—840). Es wird nachzuweisen gesucht, dass Carnots Lehrsatz in der Form, welche ihm vom Entdecker gegeben worden ist, für das Studium der Gesetze von Gleichgewicht und Bewegung des Systemes einer chemischen Verbindung sich förderlicher erweise, als die beiden Lehrsätze von Clausius.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 327—337). Aehnlich dem Cinchonin vermag Chinin nach Königs und Comstock (*diese Berichte* XX, 2519) sich mit 3 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff zu vereinigen, indem 2 Moleküle der Säure an den Stickstoff treten, während das dritte sich an 2 doppelt gebundene Kohlenstoffatome anlagert. Verfasser haben analoge Versuche mit Jod-