

Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 27. Juni 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Dichtigkeit der wässrigen Lösungen, von G. Charpy (*Compt. rend.* 114, 542). Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass die Variation der Dichte der Lösungen mit der Concentration eine complicirte Erscheinung ist, die darum nicht zu Schlüssen über den Zustand der gelösten Stoffe verwerthet werden kann.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoverbindungen durch Wasser, von P. Th. Müller und J. Hausser (*Compt. rend.* 114, 549). Verfasser haben durch Messung des entweichenden Stickstoffs constatirt, dass die Zersetzung des *p*-Diazosulfobenzols durch Wasser mit einer Geschwindigkeit verläuft, die streng proportional der Masse der unzersetzten Verbindung ist, unabhängig von der Concentration. Man kann daher Geschwindigkeitsconstanten bestimmen und vergleichen, was geschehen soll.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in gelösten Systemen, von G. Charpy (*Compt. rend.* 114, 665). Die Notiz beschäftigt sich mit der Frage, ob man annehmen darf, dass der Einfluss mehrerer gleichzeitig gelöster Stoffe auf die Dichte der Lösung sich einfach summirt.

Horstmann.

Studien über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen von J. Hausser und P. Th. Müller (*Compt. rend.* 114, 669, 760). Die Zersetzungsgeschwindigkeit des *m*-Diazosulfobenzols gehorcht nicht demselben einfachen Gesetze wie die der Paraverbindung (siehe oben). Der Verlauf der Reaction wird durch die

Menge der Zersetzungsproducte beeinflusst. Die Zersetzungsgeschwindigkeit scheint indessen bei 64° etwa 4 mal so gross als bei den Isomeren. — Weitere Messungen beziehen sich auf Methylsulfodiazobenzol (1 : 2 : 4) und *p*-Diazotoluolsulfat.

Horstmann.

Untersuchung über die Ueberschwefelsäure und die Persulfate von Berthelot (*Compt. rend.* 114, 875). Verfasser giebt folgende thermochemische Daten:

| | | Lösungs- wärme | Neutralisations- wärme |
|-------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| Kaliumpersulfat | $K_2S_2O_8$ | — 14.4 Cal. | 2×13.7 Cal. |
| Ammoniumpersulfat | $(NH_4)_2S_2O_8$ | — 9.7 » | 2×12.4 » |
| Baryumpersulfat | BaS_2O_8 | — 11.8 » | 2×13.8 » |

Die Zersetzung der gelösten Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff erfolgt unter Entwicklung von 34.8 Cal. für ein $S_2O_8H_2$ aq.

Horstmann.

Ueber die relativen Dichtigkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff, von Rayleigh (*Proc. Royal. Soc. Lond.* 50, 448). Nach den neuerlichen Versuchen des Verfassers, die mit seinen früheren Resultaten bestens übereinstimmen, verhalten sich die Dichtigkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff bei 12° C und Atmosphärendruck wie 1 : 15.882. Nach Morley, dessen Untersuchung der Verfasser als meisterhaft anerkennt, verbinden sich die beiden Gase im Verhältniss 2.0002 : 1 zu Wasser und das Verhältniss der Atomgewichte H : O wäre danach 1 : 15.880.

Horstmann.

Dissociation des flüssigen Stickstoffperoxyds, von J. T. Cundall (*Journ. Chem. Soc.* 1891, 1076). Verfasser hat versucht, die Dissociation des flüssigen und in Chloroform gelösten Stickstoffperoxydes durch colorimetrische Beobachtungen quantitativ zu verfolgen.

Horstmann.

Die Elektrolyse von Kaliumacetatlösungen, von T. S. Murray (*Journ. Chem. Soc.* 1892, 10). Die Arbeit beschäftigt sich mit den secundären chemischen Processen bei der Elektrolyse von Acetaten, vornehmlich mit der Entstehung des Aethans.

Horstmann.

Ueber die Absorptionsspectren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung, von Th. Ewan (*Phil. Mag.* 1892, 317). Die Beobachtungen des Verfassers führen ihn zu dem Resultate, dass die Absorptionsspectren der drei untersuchten Kupfersalze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) in wässriger Lösung beim Verdünnen sich ändern und zwar in der Art, dass die Spectren bei grosser Verdünnung identisch

zu werden streben. Die Resultate stimmen im Wesentlichen überein mit der Hypothese der elektrolytischen Dissociation. Horstmann.

Ueber die Natur der Colloid-Lösungen, von C. E. Linebarger (*Sill. Journ.* 1892, 218). Verfasser bestreitet, dass man in den sogenannten colloidalen Lösungen die Substanz in fein vertheilter Form einfach suspendirt annehmen dürfe. Die Versuche mit colloidalem Silber seien nicht beweisend, wegen der eigenthümlichen Wandelbarkeit des Silbers. Eine fein vertheilte feste Substanz könne nicht gegen die Schwere diffundiren und keinen osmotischen Druck hervorbringen. Beides lasse sich aber an Lösungen von Colloiden beobachten; darin liege der entscheidende Unterschied gegen eine Suspension. Einige messende Versuche über den osmotischen Druck wurden mit Lösungen von colloidaler Wolframsäure angestellt, die dazu besonders geeignet scheinen, weil sie ohne Veränderung zum Gefrieren gebracht oder auf 150° erhitzt werden können. Als Scheidewand diente dickes Pergamentpapier. Der Druck in der Zelle stieg bis ca. 25 cm Quecksilber bei einem Gehalt von 24.7 g Wolframsäure im Liter. Wurde der Druck anfänglich grösser gemacht, so sank er bis auf dieselbe Grösse. Nach den Gasgesetzen berechnet deutet dieser Druck auf ein Molekulargewicht von ca. 7 (WO_4H_2). Nahe entsprechende Resultate gab eine stärker verdünnte Lösung. — Die Eigenthümlichkeiten der Colloid-Lösungen erklären sich nach des Verfassers Ansicht hinlänglich aus dem Umstand, dass die colloidalen Moleküle vielmal grösser sind, als die des Wassers. Durch diesen Umstand stellen sie sich gewissermaassen zwischen die wahren Lösungen und die wahren Emulsionen oder Suspensionen. Horstmann.

Thermochemie des Hydrazins nebst einer Bemerkung über die Molecularrefraction einiger Stickstoffverbindungen, von R. Bach (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 241). Verfasser hat einige von Prof. Curtius zur Verfügung gestellte Präparate calorimetrisch und refractometrisch untersucht. Die thermochemischen Resultate stimmen gut mit den von Berthelot und Maignon (*diese Berichte* XXV, Ref. 63) veröffentlichten Daten überein. Die Discussion ergibt u. A., dass Hydrazinhydrat in wässriger Lösung nur als einsäurige Base wirkt, was durch Inversionsmessungen bestätigt wird. Horstmann.

Ueber die Einwirkung wässriger Lösungen auf Wasserdunst von M. W. Beyerinck (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 264). Bringt man Tropfen einer Salzlösung an die Innenwand eines Glasgefässes, die im übrigen mit Wasserdunst gleichmässig behaucht ist, so sieht

man um den Tropfen eine trockene kreisförmige Zone sich ausbilden, deren Durchmesser bald constant wird, und der Grösse nach von der Verminderung des Dampfdruckes der Lösung abzuhängen scheint.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. V. Ueber den Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle, von J. W. Retgers (*Zeitschr. physik. Chem.* IX, 267). Das interessante Problem wird von dem Verfasser in der bekannten originellen und gründlichen Weise nach allen Richtungen erörtert; doch gelingt es nicht, allgemeinere Gesichtspunkte aufzufinden, welche eine systematische Behandlung ermöglichen. Es sei hervorgehoben, dass Verfasser die (mittlere) Grösse der Krystalle einer Substanz, ebenso wie den Habitus der Krystalle, als eine Eigenschaft der festen Substanz ansieht, die durch äussere Umstände nur in gewissen Grenzen und niemals über ein gewisses Maximum hinaus abgeändert werden könne. — Specielle Betrachtungen und Versuche beziehen sich auf die Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Ammoniums. Der Einfluss fremder Substanzen auf die Krystallgestalt scheint meistens mit der Bildung leicht zersetzlicher Doppelverbindungen im Zusammenhang zu stehen.

Horstmann.

Einiges über die labilen Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider, von A. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 323). Verfasser constatirt im Interesse seiner theoretischen Betrachtungen, dass geschmolzene Salzgemenge (z. B. von unterschwefligsaurem Natron und Kalisalpeter) bis zur gewöhnlichen Temperatur unterkühlt und flüssig erhalten werden können. Unterkühltes unterschwefligsaures Natron löst sogar bei Zimmertemperatur festen Kalisalpeter bis zur Sättigung auf, ohne dass Erstarrung eintritt.

Horstmann.

Ueber die Reactionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nicht isohydrischer Lösungen von Säuren, von B. Moore (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 327). Isohydrisch werden nach Arrhenius solche Lösungen zweier Säuren (oder Salze) genannt, welche beim Vermischen ihr elektrisches Leitvermögen nicht ändern. Nach der Dissociationstheorie enthalten solche Lösungen und folglich auch deren Mischung das gemeinsame (Wasserstoff-) Ion in gleicher Concentration. Daher erfolgt die Vermischung, ohne dass sich der Dissociationsgrad der gelösten Stoffe ändert. In nicht isohydrischen Lösungen dagegen, wo jene Bedingung nicht erfüllt ist, wird der Dissociationsgrad durch gegenseitige Beeinflussung der gelösten Stoffe geändert. Diese Verhältnisse müssen sich natürlich auch in anderen Eigenschaften der Lö-

sungen, die von dem Dissociationsgrade abhängen, bemerklich machen, namentlich in den Affinitätswirkungen. Zur Bestätigung hat der Verfasser die Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff, Tri- und Dichloressigsäure und durch Gemische derselben untersucht. Es ergab sich bei Versuchen mit $\frac{2}{5}$ normalen Lösungen, die nicht isohydrisch sind, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Mischungen weder dem Mittel der Konstanten ihrer Componenten, noch der Summe der Konstanten zweier Lösungen, worin eine jede Säure dieselbe Concentration hat, wie in der Mischung, gleich sind. Werden nun aber die Lösungen der einzelnen Säuren soweit verdünnt, dass ihre Geschwindigkeitskonstanten gleich sind, so enthalten sie die katalytisch wirksamen Wasserstoffionen in gleicher Concentration; sie müssen dann also isohydrisch sein, und in der That ergab der Versuch, dass die Geschwindigkeitskonstanten durch die Vermischung sich nicht ändern.

Horstmann.

Ueber die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van 't Hoff'sche Gesetz von S. Arrhenius (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 330). Prioritätsreclamation, die wohl auf Missverständniss zurückzuführen ist.

Horstmann.

Ueber das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck, von H. Le Chatelier (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 335). Verfasser behandelt den Fall, dass Bruchstücke eines festen Körpers durch einen gewissen Druck zusammengedrückt werden, während derselbe von einem Lösungsmittel umgeben ist, das unter anderm Druck steht. Der Einfluss auf Schmelzpunkt und Löslichkeit kann unter diesen Umständen beträchtlich grösser werden, als bei gleichmässigem Druck, und es erklärt sich dadurch leichter das Zusammenbacken von Gesteinsbestandtheilen in der Erdrinde und ähnliche Erscheinungen.

Horstmann.

Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte, von S. Arrhenius (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 339). Bei der Berechnung der Dissociationswärme gelöster Elektrolyte muss das Volumen constant gesetzt werden, nicht der Druck. Die Werthe, welche aus der hiernach berichtigten Formel hervorgehen, sind in Tabellen mitgetheilt; sie unterscheiden sich nicht wesentlich von den früher erhaltenen.

Horstmann.

Bestimmung des Gefrierpunkts wässriger Lösungen von grosser Verdünnung. Anwendung auf den Rohrzucker, von F. M. Raoult (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 343). Vergl. diese Berichte XXV, Ref. 266.

Horstmann.

Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse, von M. Planck (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 347). Polemische Bemerkung gegen Wiedeburg, vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 264.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Molecularrefraction fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben, von F. Schütt (*Zeitschr. physikal. Chem.* IX, 349). Im Anschluss an seine Untersuchung der Chlornatriumlösungen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 374) und nach demselben Verfahren hat der Verfasser Dichte und Brechungsindices einer Reihe von Mischungen aus Aethylenbromid und Propylalkohol gemessen, und hat untersucht, wie sich der Zusammenhang mit dem Brechungsvermögen der Gemengtheile am genauesten darstellen lässt.

Horstmann.

Thermochemische Vorhersagung und Erfahrung von F. Stohmann (*Ber. d. k. sächs. Ges. der Wissensch.* 1891, 635). Die Verbrennungswärme des schwer zugänglichen Hexahydrobenzols ist zwar direct nicht bestimmt, doch lässt sich der Werth derselben nach mehrfachen Analogien übereinstimmend auf annähernd 939.1 Cal. schätzen. Diese Zahl bestätigt die Vorhersage Baeyer's, dass dieselbe beträchtlich weniger betragen müsse, als das Doppelte der Verbrennungswärme des Trimethylens ($2 \times 499.4 = 998.8$ Cal.), wegen der in letzterem vorhandenen grösseren Spannung. Der Unterschied ist in der That sehr beträchtlich (47.7 Cal.). — In Uebereinstimmung mit den vermuthlichen Spannungsverhältnissen ist ferner die Verbrennungswärme des Dimethylens genau $\frac{3}{2}$ mal so gross als die des Aethylens, und die Verbrennungswärme des Pentamethylens $\frac{3}{6}$ von der des Hexahydrobenzols.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen XXVI: Ueber den Wärmerwerth von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen und Phenolen, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. prakt. Chem.* N. F. 45, 305). Die mitgetheilten Resultate, die mittelst der calorimetrischen Bombe und comprimirtem Sauerstoff gewonnen sind, finden sich in beistehender Tabelle zusammengestellt. Die Diskussion ergibt mehrfache Bestätigung früher erkannter, aber keine wesentlich neuen Gesetzmässigkeiten von allgemeinem Interesse. — Die Vergleichung mit älteren nach der Kaliumchloratmethode gefundenen Zahlen beweist von Neuem, dass diese Methode brauchbare Ergebnisse zu liefern vermag.

Verbrennungswärme bei constantem Druck pro Formelgewicht.

| | | | |
|-------------------------------|------------|--|------------|
| Pentosen: | | Polysaccharide: | |
| Arabinose | 558.3 Cal. | Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) . | 678.0 Cal. |
| Xylose | 561.9 » | Stärkemehl » . | 677.5 » |
| Rhamnose | 718.2 » | Dextran » . | 666.2 » |
| » + H ₂ O kryst. | 711.5 » | Inulin, C ₃₆ H ₆₂ O ₃₁ . . | 4092.1 » |
| Fucose | 711.9 » | Alkohole: | |
| Hexosen: | | Aethylenglycol | 281.7 » |
| d-Glucose | 673.7 » | Glycerin | 397.2 » |
| d-Fructose | 675.9 » | Erythrit | 504.4 » |
| Galactose | 669.9 » | Pentaerythrit | 661.4 » |
| Sorbinose | 668.6 » | Arabit | 612.0 » |
| Saccharin | 656.9 » | Mannit | 727.9 » |
| Disaccharide: | | Dulcit | 723.9 » |
| Rohrzucker | 1352.7 » | Persëit | 836.1 » |
| Milchzucker | 1351.4 » | Phenole: | |
| » + H ₂ O kryst. | 1345.2 » | Phenol | 732.5 » |
| Maltose | 1350.7 » | Brenzcatechin | 685.2 » |
| » + H ₂ O kryst. | 1339.8 » | Resorcin | 683.4 » |
| Trehalose | 1349.9 » | Hydrochinon | 683.3 » |
| » + 2 H ₂ O kryst. | 1345.3 » | Pyrrogallol | 639.0 » |
| Trisaccharide: | | Quercit | 704.4 » |
| Melitose | 2026.5 » | Inosit | 662.3 » |
| » + 5 H ₂ O kryst. | 2019.7 » | | |
| Melcitose | 2043.0 » | | |

Horstmann.

Ueber die flammenlose Verbrennung des Leuchtgases, von F. Parmentier (Compt. rend. 114, 744—746). Wenn man einen Platintiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, dann den Gashahn schliesst und ihn erst wieder öffnet, sobald sich der Tiegel unter Rothgluth abgekühlt hat, so beginnt letzterer wieder zu glühen; dabei entzündet sich zuweilen wieder das Gasgemisch (Debray und St. Claire Deville). Verfasser hat die Bedingungen zu ermitteln gesucht, von denen die Wiederentzündung abhängt, und hat dabei Folgendes beobachtet. Platin (als Schwamm, gehämmert oder gegossen) geräth, wenn es genügend hoch erhitzt ist, im Luft-Leuchtgasgemisch ins Glühen; die Temperatur, die es dabei erreicht, ist

nicht in allen Fällen die nämliche, weil es sich je nach den Umständen durch Leitung, Strahlung oder Berührung mit der Luft im verschiedenen Grade abkühlt. Deshalb vermögen feine, event. zu Spiralen gewundene Drähte, weil sie ihre Wärme durch Leitung und Berührung mit Luft langsam verlieren, die Wiederentzündung des Gasgemisches hervorzurufen; das Nämliche ist der Fall bei blanken, tiefen Platintiegeln; während keine Wiederentzündung eintritt, wenn man dicke oder oberflächlich rauhe Drähte anwendet oder Tiegel benutzt, die mit einem Platindeckel geschlossen resp. aussen matt geworden sind oder eine zu grosse Oberfläche haben. — Zuweilen bleibt nach mehrmaliger Wiederholung des Versuches die Wiederentzündung des Gases aus: sie lässt sich alsdann herbeiführen, wenn man leise gegen den Gasstrom bläst oder ihn durch einen Schlag auf den Schlauch momentan unterbricht.

Gabriel.

Wirkung des Fluorkaliums auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickelkaliumfluorids und Kobaltkaliumfluorids, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 114, 746—749). Durch Schmelzen von Fluorwasserstofffluorkalium mit Chlornickel erhält man grüne Blätter von $\text{Ni F}_2 \cdot \text{KF}$ ($d = 3.27$). $\text{Co F}_2 \cdot \text{KF}$ bildet granatrothe Blätter von $d = 3.22$. Beide Salze sind etwas löslich in Wasser.

Gabriel.

Wirkung des Cyankaliums auf ammoniakalische Kupferlösung, von E. Fleurent (*Compt. rend.* 114, 1060—1061). Unter anderen Bedingungen, als er sie früher (*diese Berichte* XXV, Ref. 103) innegehalten, hat der Verfasser folgende Verbindungen erhalten: $2 \text{Cu}_2 \text{Cy}_2 \cdot \text{Cy NH}_4 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ in blauen Nadeln und $2 \text{Cu Cy}_2 \cdot \text{Cu}_2 \text{Cy}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ in grünen, rechtwinkligen Blättern.

Gabriel.

Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 114, 1089—1093). Ein 20—30 cm fassender Tiegel von Retortenkohle wird mit einer Mischung von 1 Th. krystallisiertem, gepulvertem Silicium und 1 oder 2 Th. Kieselsäure beschickt, mit einem Deckel von Retortenkohle geschlossen, in einem zweiten Tiegel von feuerfestem Material eingestellt und dieser in einen dritten, noch grösseren eingesetzt. Die Zwischenräume zwischen dem zweiten und ersten bzw. dritten Tiegel füllt man mit Kienruss. Wird nun das Ganze mehrere Stunden lang auf lebhaft Rothgluth erhitzt, so ist kein freies Silicium mehr vorhanden und das Gewicht des Kohlentiegels unverändert geblieben; sein Inhalt ist zu einer bröcklichen Masse geworden und hat eine Gewichtszunahme erfahren, welche nahezu die Hälfte des angewandten Siliciums beträgt. Das grünliche, gefrittete Product wird

zerrieben, und mit mässig starker Flusssäure behandelt, wobei die Kieselsäure und geringe Mengen eines Siliciumstickstoffs entfernt werden. (Letzterer hat die Zusammensetzung $N_4 Si_3$, da er bei der Behandlung mit Flusssäure keinen Wasserstoff, sondern nur Fluorammonium und Fluorsilicium giebt.) Der von Flusssäure unangegriffene, hellgrüne Rückstand besteht zum grössten Theil aus einem Siliciumkohlenstoff $Si C$; er wird durch Kalilauge nicht verändert und hat sich, da bei seiner Entstehung der Kohletiegel nicht angegriffen worden ist (s. oben), aus dem Silicium und Kohlenoxyd bei heller Rothgluth gebildet. Bei höherer Temperatur (beginnender Weissgluth) ist aus diesem Siliciumkohlenstoff das früher (*diese Berichte* XIV, 2060) beschriebene Siliciumcarboxyd $SiCO$ hervorgegangen, wobei der Sauerstoff von der gleichzeitig vorhandenen Kohlen-säure geliefert wurde.

Gabriel.

Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers in wässrig-alkoholischen Lösungen, von J. Kablukow und A. Zaccani (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1891 [1] 546—559). Die Resultate der von den Verfassern nach der Ostwald'schen Methode (*Journ. f. prakt. Chem.* 29, 385) ausgeführten Untersuchung sind aus den unten folgenden Tabellen ersichtlich.

Inversionskonstante Ca.

| Lösungsmittel | HCl | H ₂ SO ₄ | CH ₂ Cl . CO ₂ H | CCl ₃ . CO ₂ H |
|-------------------------|--------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| Wasser | 21.30 | 11.68 | 15.98 | 1.08 |
| Alkohol von 10 pCt. . . | 20.805 | 10.825 | 12.21 | 0.785 |
| » » 20 » . . . | 20.115 | 9.65 | 11.30 | 0.632 |
| » » 30 » . . . | 18.68 | 8.33 (?) | 7.32 | 0.380 |
| » » 40 » . . . | 17.615 | 8.19 | 6.79 | 0.250 |
| » » 50 » . . . | 16.66 | 7.36 | 5.12 | 0.199 |

Setzt man die invertirende Kraft der Salzsäure = 100, so geht obige Tabelle in folgende über:

| | Wasser | Alkohol v. 10 pCt. | Alkohol v. 20 pCt. | Alkohol v. 30 pCt. | Alkohol v. 40 pCt. | Alkohol v. 50 pCt. |
|--|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| HCl | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| H ₂ SO ₄ | 54.83 | 52.16 | 47.98 | 45.1 | 46.50 | 44.18 |
| CH ₂ Cl . CO ₂ H | 75.02 | 58.70 | 56.19 | 39.18 | 38.56 | 32.00 |
| CCl ₃ . CO ₂ H . | 5.07 | 3.77 | 3.14 | 2.03 | 1.42 | 1.20 |

Grossst.

Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung — die manometrische Methode, von A. Potylitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1892 [1], 1 — 23). Nach Besprechung der gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers liegen, wendet Verfasser sich zu einer eingehenden Betrachtung der calorimetrischen Methode von Carnelley¹⁾ und ihrer Fehlerquellen und legt darauf die von ihm für Temperaturen unterhalb 450—460° ausgearbeitete »manometrische« Methode dar. Zur Ausführung derselben wird ein 5—6 dm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase mit einem lichten Durchmesser von ca. $\frac{1}{2}$ cm, an einem Ende kapillar ausgezogen und das andere Ende erst im rechten Winkel und dann, in einer Entfernung von etwa 15 cm vom Knie U-förmig gebogen. In das ausgezogene Ende wird eine 3—4 mm lange Säule der geschmolzenen Substanz eingeführt, die nach dem Erstarren die Kapillare luftdicht verschliesst und darauf in das U-Rohr soviel Quecksilber gegossen, dass die äussere Luft abgesperrt ist. Mit Hilfe eines Korkstopfens wird nun das Manometerrohr nebst einem Haupt- und einem Hülfs thermometer in ein als Luftbad dienendes Reagensrohr von der Länge hineingesetzt, dass das ganze Hauptthermometer darin Platz findet und seine Kugel etwa noch um 1 cm vom Boden entfernt ist. Als Bad zur Erwärmung des Reagensrohrs dient Wood'sches Metall oder eine Legirung von 80 Theilen Blei und 70 Theilen Zinn. Sobald die zu untersuchende Substanz schmilzt, stellt sich das durch die Ausdehnung der im Manometerrohr befindlichen Luft in die Höhe getriebene Quecksilber in beiden Schenkeln des U-Rohrs wieder in das gleiche Niveau. In diesem Moment liest man die Temperatur ab. Die Correction der am Hauptthermometer abgelesenen Temperatur erfolgte nach der Regnault'schen Formel: $T = 0.000\ 156\ n\ (t - t_1)$. Auf diese Weise wurde der Schmelzpunkt des Bromsilbers als Mittel aus neun gut mit einander übereinstimmenden Beobachtungen bei $428.60^\circ \pm 0.115^\circ$ (wahrscheinlicher Fehler = $\pm 0.077^\circ$) gefunden. Kaliumnitrat schmilzt bei $336.57^\circ \pm 0.11^\circ$ und erstarrt bei $395.97^\circ \pm 0.16^\circ$. Eine Mittheilung über den Schmelzpunkt von Körpern, die oberhalb 450—460° schmelzen, soll später erfolgen.

Grosset.

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. 29, 489; 33, 273.