

R e f e r a t e

(zu No. 17; ausgegeben am 28. November 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken, von F. von Lepel (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 46, 319). Verfasser suchte die günstigsten Bedingungen für die Oxydation des Stickstoffs der Luft durch den elektrischen Funken zu ermitteln und erlangte bisher eine Ausbeute an Stickoxyden zwischen 5 und 10 pCt. des benutzten Luftquantums. Er hält es für möglich, mit Hilfe hochgespannter Maschinenströme Salpetersäure im Grossen technisch darzustellen.

Horstmann.

Thermochemische Studie über das Guanidin und seine Salze, und das Nitroguanidin, von Matignon (*Compt. rend.* 114, 1432). Die Verbrennungswärme des Guanidinnitrates beträgt 207.8 Cal. für ein Formelgewicht bei const. Druck, die Lösungswärme — 10.1 Cal., die Neutralisationswärme in wässriger Lösung für ein Aequivalent NO_3H 14.1 Cal. Ein zweites Säureäquivalent giebt keinerlei Wärmewirkung mehr, obwohl in der Constitutionsformel des Guanidins zwei symmetrisch gebundene NH_2 angenommen werden. — Die Verbrennungswärme des Nitroguanidins beträgt 210.3 Cal.

Horstmann.

Studie über die Zersetzung der Diazverbindungen, von J. Hausser und P. Th. Müller (*Compt. rend.* 114, 1438). Vergl. diese *Berichte* XXV, Ref. 491.

Horstmann.

Thermische Untersuchung der organischen zweibasischen Säuren. Methylmalonsäure und Methylbernsteinsäure. Einfluss der Isomerie, von Massol (*Compt. rend.* 114, 1373). Verfasser sucht einen gesetzmässigen Einfluss der relativen Stellung zweier Carboxylgruppen auf die Bildungswärme der Salze (aus Säure und Base im festen Zustand) nachzuweisen.

Horstmann.

Zur Kenntniss der Umwandlungsintervalle, von W. Meyerhoffer (*Zeitschr. physikal. Ch.* 9, 641). Verfasser ergänzt seine frühe-

ren Beobachtungen über das Kupferkaliumchlorid durch eine weitere Löslichkeitsbestimmung bei 0° und knüpft daran Betrachtungen über Einzelheiten der Löslichkeitskurven von Doppelsalzen. Horstmann.

Ueber die Molecularrefraction einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge, von H. Landolt u. H. Jahn (*Sitzungsber. Berlin. Akademie der Wissenschaften* 1892, 1). Die Verfasser haben für einige einfache organische Verbindungen (gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ester) die Dielektricitätsconstante k gemessen. Diese Constante ist bekanntlich nach Maxwell's Theorie gleich dem Quadrate des Brechungsindex für Hertz'sche Wellen, wie neuere Versuche bestätigt haben. Die Hertz'schen Wellen aber sind im Sinne der elektromagnetischen Theorie des Lichtes nichts anderes als Lichtwellen von relativ sehr grosser Wellenlänge. Die Grösse \sqrt{k} hat also die Bedeutung, die man der Constanten A der Cauchy'schen Dispositionsformel beigelegt hatte; sie stellt den dispersionsfreien Brechungsexponenten für unendlich grosse Wellenlänge dar. Der Vergleich beider Grössen ergibt nur bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen annähernd $\sqrt{k} = A$; bei ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist stets \sqrt{k} grösser als A , wenn auch noch von gleicher Grössenordnung; bei den Alkoholen aber ist \sqrt{k} etwa 4 mal so gross als A . Es zeigt sich also von Neuem, dass die Cauchy'sche Formel eine zuverlässige Extrapolation bis zu unendlicher Wellenlänge nicht gestattet. — Da \sqrt{k} stets grösser als A (und auch noch grösser als der Brechungsexponent für die rothe Wasserstofflinie) gefunden wurde, so würde die Mehrzahl der untersuchten organischen Substanzen, und namentlich die Alkohole, bei grossen Wellenlängen die Erscheinung der anormalen Dispersion zeigen. — Das moleculare Brechungsvermögen für unendliche Wellenlänge wird nach der Lorentz'schen Formel, wenn $k = n^2$ ist, gleich $M \cdot \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$. An dieser Grösse erkannten die Verfasser ähnliche stöchiometrische Eigenschaften, wie sie für das gewöhnliche Brechungsvermögen angenommen sind, doch scheinen constitutive Einflüsse bei weitem mehr hervorzutreten. So haben z. B. die stellungsisomeren Benzolderivate zweifellos verschiedene Werthe, und zwar ist stets das Brechungsvermögen derjenigen Verbindungen kleiner, deren Molekül mehr symmetrisch gebaut ist. Der letztere Satz scheint nach den vorliegenden Beobachtungen an Estern und α -Aethylen-Aethylidenchlorid in weiterem Umfange gültig zu sein. Im Uebrigen zeigt das aus der Dielektricitätsconstante abgeleitete Brechungsvermögen noch mehrfach Anomalien, für welche eine befriedigende Erklärung noch gefunden werden muss. Horstmann.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers und Gay-Lussac's Volumengesetz, von A. Leduc (*Compt. rend.* 115, 45). Nach Dumas' Methode (Reduction von Kupferoxyd) fand Verfasser das Atomgewichtsverhältniss $O : H = 15.88$, in Uebereinstimmung mit dem Mittel aus den Bestimmungen von Cooke und Richards, Rayleigh, Noyes, Ditmar, Morley.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Dichte der Gase, von H. Moissan und H. Gautier (*Compt. rend.* 115, 82). Die beschriebene Methode soll dazu dienen, die Dichte eines Gases bei geringer Menge und ohne Verlust möglichst rasch und angenähert zu bestimmen, in Fällen, wo die Kenntniss dieser Eigenschaft für die weitere Untersuchung nützlich ist.

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme und die Schmelzwärme des Aluminiums, von J. Pionchon (*Compt. rend.* 115, 162). Die spezifische Wärme des Aluminiums steigt nach den Messungen des Verfassers von 0.201 bei 0° bis auf 0.289 bei 550° . Ueber 580° vor dem Schmelzen wird das Metall unter starker Wärmeaufnahme körnig und zerreiblich. Der Schmelzpunkt liegt bei 625° . Die spezifische Wärme des flüssigen Metalls ist wenig grösser als die des festen (0.308 bei 650°). Die Schmelzwärme fand sich gleich 80 Cal., d. i. so gross wie die des Wassers, viel grösser als bei allen andern bisher untersuchten Metallen (z. B. Silber 21 Cal., Zink 28 Cal.).

Horstmann.

Anwendung der Dichtemessung zur Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffs, von A. Leduc (*Compt. rend.* 115, 311). Die Dichte des Knallgases, aus alkalischer Lösung elektrolytisch entwickelt, fand der Verfasser = 0.41423. Hieraus berechnet er, wenn die Dichte des Wasserstoffs = 0.06947, die des Sauerstoffs = 1.10503 ist, dass das Gemisch 66.708 pCt. Wasserstoff enthält. Das Atomgewicht des Sauerstoffs, bezogen auf $H = 1$, ergibt sich daraus = 15.877, in guter Uebereinstimmung mit dem Resultate der gewichtsanalytischen Untersuchung (s. weiter oben).

Horstmann.

Verbrennungswärme verschiedener Chlorverbindungen. Ueber die Glyoxylsäure, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 115, 347). Die Verbrennungswärme bei const. Volum in der cal. Bombe gemessen, beträgt für ein Formelgewicht (alles Chlor als Chlorwasserstoff gelöst):

Monochloressigsäure, $C_2H_3ClO_2$. . .	174.2 Cal.
Trichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$. . .	106.3 »
Dichlortrimethylen, $C_3H_4Cl_2$. . .	432.8 »
Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3, H_2O$. . .	128.1 »

Horstmann.

Ueber die Dichte schwacher wässriger Lösungen von Nickelsulfat, von J. G. Macgregor (*Trans. roy. soc. Canada* 1891, 15). Lösungen von Nickelsulfat haben kleineres Volum als das darin enthaltene Wasser bis zu einer Concentration von 7.35 pCt. wasserfreiem Salz. Die Contraction ist am grössten bei 3.5 pCt. Horstmann.

Ueber die thermischen Eigenschaften der Dämpfe, von A. Batteli (*Ann. chim. phys.* [6] 26, 394). Der kritische Punkt von Schwefelkohlenstoff und von Wasser ist nach den Messungen des Verfassers durch folgende Angaben bestimmt:

	Schwefelkohlenstoff	Wasser
Kritische Temperatur .	273.05°	364.3°
Druck	72.868 Atm.	194.61 Atm.
Volum	2.651 ccm	4.812 ccm

Horstmann.

Die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten, von U. S. Pickering (*Phil. Mag.* 34, 35). Verfasser hat die Lösungswärme einiger flüchtiger Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und daraus vermittelst der bekannten Dampfwärme die Lösungswärme der betreffenden Substanzen im Gaszustand berechnet. Den Umstand, dass letztere in allen Fällen positiv ist, sucht er missverständlicher Weise gegen die physikalische Theorie der Lösungen zu verwerthen. Horstmann.

Die Wirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Kalkspath, von Hughes und Wilson (*Phil. Mag.* 34, 117). Nach Versuchen, die als vorläufige bezeichnet sind, wird Kalkspath von trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff nicht merklich angegriffen.

Horstmann.

Die Dissociation des flüssigen Stickstoffperoxyds, von W. Ostwald (*Journ. chem. soc.* 1892, 242). Der Dissociationsverlauf des flüssigen Stickstoffperoxyds in Chloroformlösung nach den Versuchen von Cundall (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 492) genügt, wie Verfasser zeigt, den für den Gaszustand bekannten Gesetzen. Die Dissociation der gasförmigen Verbindung (nach Natanson) ist jedoch bei gleicher Concentration weit grösser als in Lösung. Um den gleichen Dissociationsgrad zu erreichen, müsste die Lösung etwa 100 mal mehr verdünnt sein als das Gas im leeren Raum.

Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen der Säuren, von E. Lellmann und J. Schliemann (*Lieb. Ann.* 270, 204 und 208 ff.). Die Verfasser haben das Theilungsgleichgewicht zwischen Oxyanthrachinon und einer Reihe organischer Säuren in ihren Baryum- und Kaliumsalzen auf spectrometrischem Wege nach der Methode von Hüfner untersucht. Das Guldberg-Waage'sche Gesetz wurde in weiten

Grenzen bestätigt gefunden. Die Zahlenresultate, die in einer Tabelle zusammengestellt sind, mögen im Originale nachgesehen werden. Die Verfasser legen besonderes Gewicht darauf, dass die Stärkeverhältnisse der Säuren, die sie aus ihren Versuchen erschliessen, nicht übereinstimmen mit den Verhältnissen der Ostwald'schen Dissociationsconstanten. Sie bemerken indessen selbst, dass die Abweichungen zum Theil darauf zurückzuführen sind, dass sie in alkoholischer Lösung gearbeitet haben. Im Uebrigen könnte der behauptete Widerspruch nur durch eine ausführliche Berechnung der Versuche nachgewiesen werden, wobei die Dissociationsconstanten der vier beteiligten Verbindungen (zwei Säuren und zwei Salze) in Betracht kämen (vergl. Arrhenius, *diese Berichte* XXIII, 136).

Horstmann.

Ueber Schmelzpunkte von Gemengen, von A. Miolati (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 649). Aus Anlass der Veröffentlichungen Vignon's (vergl. *diese Berichte* XXIV, 734 und 886) bespricht Verfasser nochmals das Verhalten von Gemischen variabler Zusammensetzung beim Schmelzen nach heutiger Auffassung und giebt eigene Beobachtungen an Gemischen von Naphtalin (Schmp. 80°) mit Diphenylmethan (25.6°), Phenanthren (96°) und Anthracen (213°), welche mit der theoretischen Auffassung befriedigend übereinstimmen.

Horstmann.

Ueber Dissociation in verdünnten Tartratlösungen, von R. von Sonenthal (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 656). Siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 195.

Horstmann.

Ein Vorlesungsversuch, die Effusion der Gase betreffend, von P. C. Freer (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IX, 669). Beschreibung eines einfachen Apparates, um die verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase durch enge Oeffnung quantitativ zu zeigen.

Horstmann.

Ueber Condensations- und Verdampfungshöfe, von O. Lehmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 671). Die kürzlich von Beyerinck (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 493) beschriebenen Erscheinungen sind in des Verfassers »Molecularphysik«, Bd. II, S. 151 und 188 erwähnt.

Horstmann.

Ueber den Umsatz von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff, von J. A. Harker (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IX, 673). Durch eine sehr eingehende und umsichtige Untersuchung hat Verfasser bewiesen, dass bei der Verpaffung eines Gemisches von Chlor und Sauerstoff mit unzureichenden Mengen Wasserstoff stets eine Theilung des Wasserstoffes zwischen dem Sauerstoff und dem Chlor stattfindet, und dass das resultirende Gleichgewicht zwischen HCl, H₂O, Cl₂ und O₂ durch das Guldberg-Waage'sche Gesetz beherrscht

wird. Die Versuche sind mit Knallgas angestellt, dem Chlor in steigender Menge (von 9 bis 96 Vol. auf 100 Vol. Knallgas) beigemischt wurde.

Horstmann.

Zum Verhalten optisch aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel, von E. Rimbach (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IX, 698). Die Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob der Einfluss zweier Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen eines aktiven Körpers, der in einer Mischung beider gelöst ist, sich einfach summirt, oder ob eine gegenseitige Beeinflussung der Lösungsmittel hinzukommt.

Horstmann.

Zur Graphochemie des Glases, von E. Nickel (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IX, 709). Betrachtungen über die Güte der Gläser in Beziehung zu ihrer Zusammensetzung, wobei eine graphische Darstellung der Zusammensetzungsverhältnisse benutzt wird.

Horstmann.

Ueber die geometrische Darstellung der Isothermenflächen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IX, 722). Die Ueberschrift bezeichnet ausreichend den Gegenstand der Abhandlung.

Horstmann.

Das Verhalten der Molecularverbindungen bei der Auflösung. I. Verbindungen von Chlorsilber und Bromsilber mit Ammoniak, von G. Bodländer (*Zeitschr. f. physik. Chem.* IX, 730). Aus einer Lösung von Chlorsilber in wässrigem Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol die Verbindung 2AgCl , 3NH_3 in Krystallen aus. Durch Beobachtungen über die Löslichkeit, den Gefrierpunkt und das elektrische Leitvermögen sucht Verfasser zu beweisen, dass dieselbe Verbindung, elektrolytisch gespalten, in der ammoniakalischen Lösung enthalten sei.

Horstmann.

Eine Bemerkung über die Arbeit des Hrn. Le Chatelier »über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck«, von W. Spring (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* IX, 744). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass er die von Le Chatelier (vgl. *diese Berichte* XXV, Ref. 495) besprochenen Erscheinungen bereits früher untersucht und ihre Bedeutung klargelegt hat (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 582).

Horstmann.

Ueber die Beziehungen zwischen der Configuration und den Affinitätsgrößen stereoisomerer Stickstoffverbindungen, von A. Hantzsch und A. Miolati (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 1). Die Verfasser bestimmten für eine Reihe oximierter Carbonsäuren die elektrische Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen, und suchten die daraus nach Ostwald berechneten Affinitätsconstanten mit der angenommenen Configuration in Beziehung zu bringen.

Horstmann.

Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung von Wasser mit der Temperatur, von B. Weinberg (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 34). Nach der Abreissmethode bestimmte der Verfasser die Kapillarconstante α^2 des Wassers bei $0^\circ = 16.3$ mit einem Temperatur-Coefficienten von 0.001975 von 0 bis 70° .

Horstmann.

Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 51). Es werden zahlreiche Messungen über die Diffusionsgeschwindigkeit bei Gegenwart dritter Stoffe, die in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt sind, und bei wechselnder Concentration, mitgetheilt und discutirt. Das Wesentliche der beobachteten Erscheinungen lässt sich durch die Theorie des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation befriedigend erklären, wogegen die ältere Anschauung, die von specifischen Anziehungen zwischen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen ausgeht, zu Widersprüchen führt. Die Annahme specifischer Anziehungen wurde nur benutzt, um Abweichungen, die in concentrirteren Lösungen auftraten, zu erklären.

Horstmann.

Ueber die wechselseitige Umwandlung der Lactone und der Oxysäuren. Chemisch-dynamische Studie, von Paul Henry (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 96). Die Versuche erstreckten sich auf die Umwandlung von Butyro- und Valerolacton unter dem Einfluss von KOH, NaOH, CaO_2H_2 , SrO_2H_2 , BaO_2H_2 , NH_3 und einigen Aminen, weiterhin auf die umgekehrte Verwandlung der γ -Oxybutter- und γ -Oxyvaleriansäure unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Essigsäure, und schliesslich auf die freiwillige Umwandlung der Oxysäuren in Lactone, die als Autokatalyse aufgefasst wird. Die Ergebnisse seiner Arbeit werden vom Verfasser folgendermaassen zusammengefasst: die Umwandlung der Lactone in γ -Oxysalze durch die Einwirkung von Basen geht proportional der Intensität des basischen Charakters der letzteren vor sich. — Das Valerolacton, Lacton einer secundären Oxysäure, ist beständiger als das Butyrolacton, das Lacton einer primären Oxysäure. Umgekehrt wandelt sich die Oxyvaleriansäure leichter um wie die Oxybuttersäure. — Die katalytische Einwirkung der Säuren auf die Oxysäuren geschieht proportional ihren Affinitätscoefficienten. — Die freiwillige Umwandlung der γ -Oxysäuren wird katalytisch durch das H-Ion, das sie enthalten, beschleunigt; dabei erleidet der nicht dissociirte Antheil der Säure die Umwandlung.

Horstmann.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Autokatalyse, von Uno Collan (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 130). Verfasser hat Versuche über die Umwandlungsgeschwindigkeit der *o*-Oxymethylbenzoesäure in Phtalid angestellt. Die Berechnung der Resultate gelang befriedigend unter

der Voraussetzung, dass sich die Säure selbst katalysirt, und dass die katalytische Wirkung proportional der Menge von freien H-Ionen ist (vergl. das vorangehende Ref.)

Horstmann.

Die Löslichkeitscurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden können, speciell für Salmiak und Eisenchlorid, von W. B. Roozeboom (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 145). In einem Coordinatennetze, in welchem die Abscissen die Anzahl der Mol. NH_4Cl , die Ordinaten die Anzahl Mol. FeCl_3 in 100 Mol. Wasser darstellen, wird die Löslichkeit des Salzpaares durch drei Curvenstücke ausgedrückt, die paarweise in zwei Schnittpunkten zusammentreffen. Die erste Curve gehört Lösungen an, die mit $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ im Gleichgewicht sind; auf dem zweiten Stück besteht Gleichgewicht mit dem Doppelsalz $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ und auf dem dritten mit Mischkrystallen, deren Gehalt an Eisenchlorid von 7,3 pCt. bis Null (reinen Salmiak) abnimmt. An die experimentellen Resultate in dem speciellen Falle werden allgemeine Betrachtungen über die Löslichkeit von Salzpaaren geknüpft.

Horstmann.

Das Polarisations-Colorimeter, von H. Krüss (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 165). Das Colorimeter, dessen Theorie und Construction ausführlich besprochen wird, besitzt eine grosse Empfindlichkeit, weil die Einstellung gleichzeitig auf gleiche Helligkeit und gleiche Farbe geschieht.

Horstmann.

Ueber die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz, von W. Stortenbecker (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 182). Nach den calorimetrischen Messungen des Verfassers beträgt die specifische Wärme von JCl pro Gew.-Molekül im flüssigen Zustand = 25.58 Cal., fest in der α -Mod. (Schmp. 27.2°) = 13.44 Cal., in der β -Mod. (Schmp. 13.9°) = 13.76 Cal., ferner die Schmelzwärme = - 26.58 cal. für JCl_α und = - 2267 cal. für JCl_β , folglich die Umwandlungswärme 203 cal. — Gefrierpunktsbeobachtungen in Eisessig ergeben für Monochlorjod das Mol.-Gewicht ungefähr gleich 161.9, was zu der Formel JCl (aber auch zu einem Gemisch $\text{Cl}_2 + \text{J}_2$) stimmt. JCl_3 dagegen scheint in JCl und Cl_2 dissociirt. Da der Eisessig von Chlor angegriffen wird, wurde das flüssige Monochlorid selbst als Lösungsmittel versucht. Daran anknüpfend wird aber ausgeführt, dass das Raoult'sche Gesetz nicht mehr gültig bleibt, wenn das Lösungsmittel merklich dissociirt und der gelöste Stoff einer der Bestandtheile des Lösungsmittels ist. Diese Bemerkung erklärt manche Anomalien.

Horstmann.

Ueber die Configurationen der Polymethylenringe, von H. Sachse (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 202). Die wichtigsten Resultate

dieser interessanten mathematischen Untersuchungen sind bereits früher in *diesen Berichten* XXIII, 1303, vom Verfasser mitgetheilt.

Horstmann.

Ueber die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von G. Tammann (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 255). Die Versuche des Verfassers sprechen gegen die Annahme, dass die »Halbdurchlässigkeit« der Niederschlagsmembrane durch ihre poröse Structur bedingt sei, in Folge deren sie wie ein Molekülsieb wirken würden. Wahrscheinlich ist, dass sie sich wie eine Flüssigkeitsschicht verhalten, die nur für gewisse Bestandtheile Lösungsvermögen besitzt.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Doppelverbindungen II, von R. Behrend (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 265). Beobachtungen über die Löslichkeit von Phenanthrenpikrat in Alkohol bei Gegenwart eines der Bestandtheile der Doppelverbindung im Ueberschuss lassen sich nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen, wenn man annimmt, dass das Pikrat zum Theil unzersetzt in Lösung geht und dass das Phenanthren theilweise trimoleculare Aggregate bildet, die an dem Gleichgewicht nicht Antheil nehmen. Siedepunktsbestimmungen der Lösungen bestätigen diese Annahme.

Horstmann.

Ueber die Messung kleiner Dissociationsgrade, von J. E. Trevor (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 321). Die Inversion des Rohrzuckers unter dem katalysirenden Einfluss der Säuren wird bekanntlich durch Temperaturerhöhung sehr bedeutend gesteigert. Mit $\frac{1}{100}$ normaler Bernsteinsäure z. B. verläuft die Reaction bei 100° etwa 4000mal schneller als bei 25° . Es kann daher bei 100° die Geschwindigkeitsconstante noch für sehr schwache Säuren gemessen werden, die in niedriger Temperatur practisch unwirksam sind. Der Verfasser hat nun für eine Anzahl Säuren verschiedener Art constatirt, dass die Geschwindigkeitsconstante durch gleiche Temperaturerhöhung stets in demselben Verhältniss vergrößert wird. Daraus folgt, dass die Temperaturerhöhung im Wesentlichen nur die Stabilität des Rohrzuckers verändert, während die Wirksamkeit der Säuren und folglich auch der Grad der elektrolytischen Dissociation, von welcher die katalytische Wirkung bedingt ist, nicht merklich geändert wird. Die von Ostwald angenommene Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitsconstante der Inversion und der Menge freier Wasserstoffionen wird ferner in weitem Umfange für verschiedene Säuren bestätigt. Der Proportionalitätsfactor ergibt sich aus Versuchen mit Chlorwasserstoff = 17.92. Doch ist zu bemerken, dass bei zunehmender Verdünnung kleine Abweichungen von der Proportionalität sich zeigen, die wahrscheinlich daher rühren, dass durch die relativ grösseren Rohrzuckeremengen die Dissociation zurückgedrängt wird. — Immer-

hin giebt die Beobachtung der Inversionsgeschwindigkeit bei 100° ein werthvolles Mittel an die Hand, den Dissociationsgrad sehr schwacher Säuren angenähert zu bestimmen. Verfasser hat von dieser Methode Gebrauch gemacht zur Untersuchung der sauren Salze zweibasischer Säuren. Die Methode der Leitfähigkeit versagt hier den Dienst, weil es schwierig ist, den Antheil zu sondern, den die verschiedenen Ionen eines solchen ternären Elektrolyten zur Leitung beitragen. Die Inversionsmethode giebt dagegen allein den Betrag der abgespaltenen Wasserstoffionen. Dieser Betrag ergab sich bei den untersuchten sauren Salzen in einer Verdünnung von 256 Litern meist nicht grösser als 1 pCt. Allgemeinere Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution konnten noch nicht aufgefunden werden.

Horstmann.

Ueber die Gasdichte der Halogenwasserstoffsäuren bei niederen Temperaturen, von H. Biltz (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 354). Die Dichtebestimmungen wurden mit Salzsäure bei -70° , mit Bromwasserstoff bei -17 und -28 resp. 25° (Eis und Rhodankalium) ausgeführt und ergaben hinlänglich normale Werthe. Bildung von Doppelmolekülen, wie bei HFl, findet also nicht statt.

Horstmann.

Ueber Oxydationsketten, von W. D. Bancroft (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 387). Verfasser hat nach einer Anregung von Ostwald die elektromotorische Kraft einer grossen Zahl von Combinationen gemessen aus zwei Elektroden von demselben Metall (Platin), von denen eine in die Lösung eines Oxydationsmittels, die andere in ein Reductionsmittel tauchte, während beide Flüssigkeiten durch eine dritte indifferente Lösung (Chlornatrium) verbunden waren. Die gefundenen elektromotorischen Kräfte lassen sich als Summe zweier Constanten auffassen, von denen die eine dem betr. Oxydationsmittel, die andere dem Reductionsmittel eigenthümlich ist.

Horstmann.

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, von F. Stohmann (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 410). Zusammenstellung aller Verbrennungswärmen, die vom Verfasser selbst und Anderen seit 2 Jahren gemessen worden sind, mit Literaturangabe, zur Ergänzung der früheren Zusammenstellung (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 727).

Horstmann.

Ueber einen Fall der festen Lösung, von E. A. Schneider (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 425). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die für den Analytiker so lästige Mitfällung von Lösungsbestandtheilen durch die in der Lösung erzeugten Niederschläge wahrscheinlich auf die Bildung einer festen Lösung zurückzuführen ist. Speciell für die Mitfällung von Eisensulfat mit Baryumsulfat bei der Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen wird diese Erklärung wahrscheinlich gemacht, indem Versuche zeigen, dass bei constanter

Concentration des Eisens die Menge des Eisensulfats im Niederschlag mit der Menge des Baryumsulfats (des Lösungsmittels der festen Lösung) proportional wächst, dass aber durch Steigerung des Eisengehaltes in der Lösung die relative Menge des Eisens im Niederschlag nicht über eine gewisse Grenze hinaus erhöht werden kann (Löslichkeitsgrenze).

Horstmann.

Studien zur Energetik, II, von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* X, 363). An seine frühere Abhandlung (vergl. *diese Berichte* IX. 556) anknüpfend, entwickelt Verfasser jetzt die Grundlinien der Lehre von der Energie, wie sie ihm vorschwebt. Ein Auszug aus den hochinteressanten Betrachtungen lässt sich in Kürze nicht geben.

Horstmann.

Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von E. Petersen (*Journ. f. prakt. Chemie* 46, 328—335). Während Krüss und Schmidt (*diese Berichte* XX, 2644 und *Journ. pr. Chem.* 38, 77) das bei der Einwirkung von Chlor auf Gold entstehende Product als ein Gemisch von Goldtrichlorid und Gold auffassen, kommt der Verfasser in Uebereinstimmung mit Thomsen (*Journ. pr. Chem.* 37, 105) zu dem Resultat, dass hier ein Golddoppelchlorid Au_2Cl_4 , gemischt mit kleinen Mengen von Goldtrichlorid, vorliegt. Das Doppelchlorid giebt an kalten Alkohol Trichlorid ab, während das übrig bleibende Chlorid $AuCl$ erst durch längere Einwirkung des Alkohols in Gold und Trichlorid zersetzt wird. Die Natur des Chlorids als eines Doppelchlorids ergibt sich aber weiter aus der Messung der bei der Auflösung des Salzes in verdünnter Salzsäure auftretenden Wärmetönung. Als ein analog zusammengesetztes Doppelbromid $AuBr \cdot AuBr_3$ erwies sich die bei der Einwirkung von Brom auf Gold entstehende Verbindung durch die Messung der bei der Auflösung in verdünnter Bromwasserstoffsäure auftretenden Wärmetönung, während die Behandlung mit Alkohol, da dieser das Tribromid nur schwierig auflöst und das Monobromid angreift, zu keinem Resultate führte. Schotten.

Spannkraft des Dampfes aus Wasser und wässrigen Kochsalz- und Chlorkaliumlösungen, von Pierre Lesage (*Compt. rend.* 115, 473). Reines Wasser verdunstet schneller als die genannten Salzlösungen, und bei gleicher Concentration verdunstet Chlorkaliumlösung schneller als Kochsalzlösung. Dies Ergebniss harmonirt mit den Beobachtungen von Babo und Wüllner.

Gabriel.

Ueber eine neue Darstellung und über die Leuchtkraft des phosphorescirenden Zinksulfids, von Charles Henry (*Compt. rend.* 115, 505—507). Sidot's phosphorescirendes Schwefelzink (*Jahresber. f. Chem.* 1866, 3) lässt sich bequemer bereiten, indem man aus einer ammoniakalischen Chlorzinklösung Zinksulfid mittelst

Schwefelwasserstoffs ausfällt, völlig auswäscht, trocknet und dann auf Weissgluth in einem Thontiegel erhitzt, welcher in einem mit Kohle ausgeschlagenen Graphittiegel steht. Verfasser hat die Lichtintensität und das Lichtemissionsgesetz des Sulfids gemessen.

Gabriel.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Acetylens, von L. Maquenne (*Compt. rend.* 115, 558—561). 26 g Baryumcarbonat, 10.5 g Magnesiumpulver und 4 g calcinirte Retortenkohle werden in einer 700 ccm fassenden, mit 30 cm langem und 2 cm weitem Rohr versehenen, eisernen Flasche in einen rothglühenden Perrot'schen Ofen gebracht. Nach etwa 4 Minuten vollzieht sich die Reaction: $\text{BaCO}_3 + 3 \text{Mg} + \text{C} = \text{BaC}_2 + 3 \text{MgO}$ unter Funkensprühen. Man schliesst dann das Rohr und kühlt die Flasche durch Aufspritzen von Wasser schnell ab. Das entstandene Product ist grau, porös, amorph, bröcklich, an trockener Luft haltbar und wird durch Auftröpfeln von Wasser (oder anderen hydroxylhaltigen Körpern) unter Entwicklung von Acetylen zerlegt. Aus 100 g des Productes wurden 5200 bis 5400 ccm Acetylen erhalten, welchen 2—3 pCt. Wasserstoff beigemischt waren. — Strontium- und Calciumcarbonat eignen sich zu den nämlichen Reactionen weniger gut. (Vergl. diesen Band S. 268.)

Gabriel.

Eine Photographie des Spectrums in natürlichen Farben auf Chromalbumin und Chromgelatine entsteht nach G. Lippmann (*Compt. rend.* 115, 575), wenn die empfindliche Platte, gegen einen Quecksilberspiegel gelehnt, exponirt wird. Wenn man die Platte alsdann mit Wasser wäscht, so werden die Farben gleichzeitig entwickelt und fixirt. Sie verschwinden beim Trocknen der Platte und erscheinen wieder, wenn man die Platte befeuchtet oder wenn man sie (falls Chromgelatine benutzt war) behaucht. Im durchfallenden Lichte zeigen die Platten die entsprechenden Complementärfarben. (Vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 257).

Gabriel.

Ueber die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser, von C. Duncan und F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 17, 147—164). Bezüglich der Ausführung der Versuche siehe das Original. — Bei 1 qm Wasseroberfläche, bei 0° C. und 760 mm Druck gelangen täglich in eine Tiefe:

von 70.5 cm

311.66 ccm	O ₂ + N ₂	(Mittel aus 4 Tagen)
302.71 ccm	›	(››› 5››)
237.58 ccm	›	(››› 6. und 7. Tag)
170.41 ccm	›	(››› 6.—14. Tag)
194.89 ccm	›	(››› 6.—14.››)

von 45.5—70.5 cm

325.98 ccm	O ₂ + N ₂	(Mittel aus 5 Tagen)
165.58 ccm	»	(» » 6.—14. Tag)
175.62 ccm	»	(» » 6.—14. Tag).

Wie aus der Tabelle sich ergibt, nimmt die Quantität der Gase, welche täglich abwärts wandern, mit der Dauer der Versuche ab. Die Schichten von 45 cm unterhalb der Oberfläche bis etwa 84 cm sind mit den Gasen gleichmässig versehen. Dies spricht dafür, dass die an der Oberfläche mit Gasen beladenen Wasserschichten sich abwärts bewegen, und steht nicht im Einklange damit, dass die Gase entsprechend ihrem Partiardruck in der ruhenden Wassermasse nach unten diffundiren.

Krüger.

Studien über die verschiedenen gefärbten Salpetersäuren, von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* I, 368—381). Der vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* XXIV, 3271) ist Folgendes hinzuzufügen: Da aus einer Lösung von salpetriger Säure durch einen Strom von Kohlensäure Stickoxyd in Freiheit gesetzt wird, wie Versuche beweisen ($3 \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4 \text{NO} + 2 \text{HNO}_3$), so ist die Frage nach der Constitution der gefärbten Säuren auf dem früher eingeschlagenen Wege undurchführbar; die Schlussfolgerungen des Verfassers aber, welche sich in der Kürze nicht wiedergeben lassen, machen es wahrscheinlich, dass die physikalische Theorie der gefärbten Salpetersäuren die richtige ist, d. h. dass die blauen Lösungen neben Salpetersäure salpetrige Säure, die grünen ausserdem noch Untersalpetersäure enthalten. Im Weiteren wird die Frage discutirt, ob in der rauchenden Salpetersäure die Untersalpetersäure im freien oder im gebundenen Zustande enthalten ist. Nach Bestimmung der sehr beträchtlichen Contraction, welche bei dem Zusammenbringen von Salpetersäure mit Untersalpetersäure erfolgt, neigt der Verfasser der Ansicht zu, dass eine chemische Einwirkung beider Stoffe erfolgt, wofür auch die spectroscopischen Beobachtungen von G e r n e z sprechen.

Mylius.

Ueber das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure, von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* II, 18—20). Der Verfasser hält die analytischen Versuche von Montemartini (*diese Berichte* XXV, Ref. 408), über die gefärbten Salpetersäuren nicht für einwandfrei und bestreitet die Richtigkeit der von demselben gezogenen Schlussfolgerungen.

Mylius.

Ueber die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen, von Franz Freyer und Victor Meyer (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* II, 1—6). Leicht flüchtige anorganische Halogenverbindungen lassen sich in sofern mit den organischen vergleichen, als die Chloride bei niedrigerer Temperatur sieden als die entsprechen-

den Bromide; bei schwer flüchtigen anorganischen Halogenverbindungen, z. B. den Alkalisalzen oder den Zinksalzen, ist das Umgekehrte der Fall, die Bromide sind leichter flüchtig als die entsprechenden Chloride. Es war zu vermuthen, dass zwischen den leichter und den schwerer flüchtigen Körpern eine Grenze liegt, bei welcher das Flüchtigkeitsverhältniss der Halogenverbindungen sich umkehrt und die Siedepunkte nahezu zusammenfallen. Die Bestimmung der Siedepunkte von Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers, Wismuths und Zinns hat diese Vermuthung bestätigt; die fragliche Grenze liegt zwischen 450 und 600°. Die Temperaturbestimmung geschah mit Hülfe der früher (*diese Berichte* XXV, 622) beschriebenen luftthermometrischen Methode über deren Genauigkeit einige nähere Angaben gemacht werden. Die gefundenen Siedepunkte ergeben folgende Zusammenstellung:

	Sdp.		Sdp.
Bortrichlorid . . .	17 ⁰	-bromid . . .	90 ⁰
Siliciumtetrachlorid . . .	59 ⁰	-bromid . . .	153 ⁰
Phosphortrichlorid . . .	76 ⁰	-bromid . . .	175 ⁰
Antimontrichlorid . . .	223 ⁰	-bromid . . .	275 ⁰
Quecksilberchlorid . . .	307 ⁰	-bromid . . .	325 ⁰
Wismuthchlorid . . .	447 ⁰	-bromid . . .	453 ⁰
Zinnchlorür . . .	606 ⁰	-bromür . . .	619 ⁰
Zinkchlorid . . .	730 ⁰	-bromid . . .	650 ⁰

Mylins.

Ueber Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären, von R. D. Phookan (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* II, 7—17). Dem'uth, Krause und V. Meyer fanden (*diese Berichte* XXIV, 311), dass ein Körper schneller in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft als in Luft. Diese Beobachtung legte den Wunsch nahe, die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären zu untersuchen; es geschah mit Hilfe des V. Meyer'schen Dampfdichte-Apparates; das austretende Gas wurde aber von oben her in eine mit Wasser gefüllte Gasbürette geleitet, deren Compensationsrohr in demselben Maasse gesenkt wurde, als das Sperrwasser herabsank, sodass während der Verdampfung stets Atmosphärendruck herrschte. Die Erwärmung des Gefäßes geschah durch Naphtalindampf. 0.05 g Naphtalin gebrauchten unter den gegebenen Bedingungen zum Verdampfen in Wasserstoff 18 Secunden, in Luft 31, in Kohlensäure sowie in Stickoxydul 36—37 Secunden; die beiden zuletzt genannten Gase haben das gleiche Moleculargewicht. Jodwasserstoff als Atmosphäre ergab wegen der zersetzlichen Natur dieser Substanz keine regelmässigen Resultate. Bei der Anwendung von Atmosphären, welche aus schweren Dämpfen bestanden, zeigte sich mit zunehmender Dichte keine regelmässige Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit; 0.026 g Propylalkohol gebrauchten

unter den obwaltenden Bedingungen (das Erhitzen geschah hier durch Wasserdämpfe von 100°) in Atmosphären von Aether, Alkohol Methylalkohol, Chloroform, Perchlormethan, Jodäthyl 23—27 Secunden, während eine Luftatmosphäre 28, Wasserstoff 18 und Kohlensäure 33 Secunden ergab. Warum hier Gase und Dämpfe so sichtbar verschieden wirken, ist bis jetzt nicht sicher ermittelt worden; die Untersuchung wird fortgesetzt; für die Versuche mit Propylalkohol hat der gewöhnliche Meyer'sche Apparat eine Aenderung erfahren, hinsichtlich welcher, wie anderer Einzelheiten auf die Originalmittheilung zu verweisen ist.

Mylius.

Ueber eine Beziehung, welche zwischen der Dichtigkeit der Lösungen von Säuren oder Salzen und dem Moleculargewicht der Verbindungen zu bestehen scheint, von Antoine de Saporta (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 184—190). Verfasser giebt eine Formel an, welche den Dichtigkeitszuwachs einer Lösung als Function der gelösten Verbindung darstellt. Die mit dieser Formel berechneten Werthe geben Annäherungen an die beobachteten.

Schertel.

Darstellung des in Nadeln krystallisirenden basischen Zinknitrates, von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 553—554). Wird metallisches Zink einige Stunden mit einer kochenden Lösung von Zinknitrat behandelt und darauf die Flüssigkeit bei gelinder Wärme eingedampft, so entsteht zuerst eine zarte Haut, daun eine Trübung durch weisse Absätze. Sobald die Lösung syrupartig wird, erscheint sie wieder klar und erstarrt nun beim Erkalten. Behandelt man die Masse mit kaltem Wasser, so löst sich das neutrale Nitrat und das basische bleibt zurück in Form feiner Nadeln von der Zusammensetzung $5 \text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welche in der Wärme erst das Krystallwasser, dann die Salpetersäure abgeben.

Schertel.

Darstellung der Sulfiten von Zink, Mangan und Cadmium, von G. Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 569—573). Zinksulfit $2 \text{ZnSO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Man mischt eine kalte Lösung von 100 g Zinksulfat in 400 ccm Wasser, welchem 2 ccm Essigsäure zugesetzt sind, mit einer kalten Lösung von 100 g neutralem Natriumsulfit in 400 ccm Wasser. Nach 12—15 Stunden hat man eine reiche Krystallisation klinorhombischer Prismen des Zinksulfites. — Mangansulfit, $\text{MnSO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, durch Mischen der kalten, mit wenig Essigsäure versetzten Lösungen von 100 g Mangansulfat und 100 g Natriumsulfit in je einem Liter Wasser und Stehenlassen. — Cadmiumsulfit. Wird eine mit Essigsäure angesäuerte 10 procent. Lösung von Cadmiumnitrat mit einer gleichfalls angesäuerten 10 procent. Lösung von Natriumsulfit gemischt und geschüttelt, so wird der zuerst gebildete gelatinöse

Niederschlag sich in die rhombischen Plättchen des Salzes $2 (\text{CdSO}_3) + 3 \text{H}_2\text{O}$ umwandeln. Die von Muspratt angegebene Zusammensetzung des Salzes: $\text{CdSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konnte nicht bestätigt werden.

Schertel.

Einwirkung des Ammoniumsulfates auf das Glas, von M. Lachaud und Ch. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 603—608). Setzt man Glas der Einwirkung von schmelzendem sauren Ammoniumsulfat aus, so erhält es ein porcellanartiges Aussehen. Anfänglich bewahrt es noch seine Glätte, später wird es mürbe und zerreiblich. Durch lange fortgesetztes Erhitzen unter steter Erneuerung des Bisulfates verliert es fast alles Alkali und wird zu einem Skelette der anfänglichen Verbindung; Kalk, Eisen, Blei werden fast nicht entzogen, ebenso wenig geht Kieselsäure fort. Während ein Kalknatronglas im schmelzenden Ammoniumbisulfat 21.5 pCt. seines Gewichtes verlor, wurde demselben durch 40stündige Behandlung in kochender Schwefelsäure nur 0,05 pCt. des Gewichtes entzogen.

Schertel.

Einwirkung des Kaliumpermanganates auf die organischen Säuren. Neue Salze des Manganoxydes, von Aug. Lumière und Alph. Seyewitz (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 538—542). Vermischt man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat mit einem Ueberschuss einer starken Oxalsäurelösung und sorgt man durch Abkühlung, dass die Mischung sich nicht über 40° erwärme, so erhält man eine rothbraune Lösung eines Manganoxydsalzes, welches durch Wärme oder Licht weiter reducirt wird. Taucht man Albuminpapier in die Lösung und trocknet dasselbe im Dunkeln, so erhält man ein lichtempfindliches Papier. Bringt man dasselbe in die Lösung eines Aminsalzes, so nimmt es charakteristische Färbungen an, z. B. grün durch Anilin, roth durch *p*-Toluidin u. s. w. Fügt man umgekehrt die Oxalsäurelösung tropfenweise zum Permanganat, bis dessen Färbung verschwindet, so beobachtet man die Bildung von tiefbraunem Mangan-dioxyd, $2 (\text{MnO}_2)\text{H}_2\text{O}$, welches sich auf weiteren Zusatz von Oxalsäure unter Kohlensäureentbindung zu der erwähnten rothbraunen Flüssigkeit löst. In ähnlicher Weise verhalten sich Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure u. a. gegen Permanganat.

Schertel.