

Referate

(zu No. 11: ausgegeben am 26. Juni 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen, von A. C. van Ryn van Alkemade (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 289). Als Abscissen benutzt der Verf. die Anzahl der Wassermoleküle, die im Ganzen 1 Mol. Salz gelöst enthält, und, im Falle zwei Salze vorhanden sind, das Molecularverhältniss derselben; als Ordinate die Gibbs'sche Function, über deren Verlauf aus experimentellen Daten einige Andeutungen gewonnen werden können. Die Darstellung giebt einen verhältnissmässig klaren Ueberblick über die verwickelten Lösungserscheinungen von Doppelsalzen etc.

Horstmann.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. III. Die Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten, von J. W. Retgers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 328). Die schwerste Flüssigkeit, die Verf. bis jetzt erprobt hat, ist eine Lösung von Zinnjodid in Bromarsen. Dieselbe ist dünnflüssig, aber dunkel, weinroth bis schwarz, und besitzt bei 15⁰ das spec. Gew. 3.73. Es ist nicht wahrscheinlich, dass man mit den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffen viel höher kommen wird.

Horstmann.

Ueber die Bethheiligung des Lösungsmittels an chemischen Reactionen, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 345). Die Anhänger der van't Hoff'schen Lösungstheorie haben bisher die Frage nach der Bildung von Hydraten und nach ähnlichen Reactionen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Stoffen vorsichtigerweise in suspenso gelassen. Verf. bespricht nun, was man über diesen Gegenstand vom Standpunkte der Thermodynamik und des Massenwirkungsgesetzes aussagen kann. Die Theorie gestattet bis heute bestimmte Schlüsse nur für verdünnte Lösungen, und für diesen Fall lässt sich leicht zeigen, dass die active Masse des Lösungsmittels

(im Sinne von Guldberg und Waage) bei constanter Temperatur als nahe constant (genauer seinem Dampfdruck proportional) zu setzen ist. Das Gleichgewicht zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmittel, welcher Art es auch sei, ist daher nahezu unabhängig von der Concentration (bei hinlänglicher Verdünnung), und gewisse Aenderungen in den physikalischen Eigenschaften verdünnter Lösungen können deshalb nicht direct auf die Aenderung jenes Gleichgewichts (Bildung oder Zersetzung von Hydraten etc.) zurückgeführt werden. Doch ist zu beachten, dass mit wechselnder Verdünnung der Zustand der Moleküle durch Polymerisation oder Dissociation sich ändern und dass mit diesem Vorgang Addition oder Abspaltung von Wassermolekülen allerdings verbunden sein kann. Ueber solche Vorgänge vermögen jedoch Gefrierpunktsbeobachtungen und dergl. Auskunft zu geben. — Die Gleichgewichtskonstante einer Reaction enthält gewisse, auf die einzelnen beteiligten Stoffe bezügliche Factoren, die von der Natur des Lösungsmittels abhängen, im Uebrigen jedoch für verdünnte Lösungen bei constanter Temperatur als constant angesehen werden können. Für grössere Concentrationen dagegen werden dieselben für jeden Stoff von der Concentration der übrigen Stoffe abhängig. Daraus entstehen die Complicationen, die zunächst durch das Experiment anzugreifen sind. — Ein specieller Fall der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoffen bildet die sogen. hydrolytische Zersetzung der Salze in freie Base und Säure. Die theoretische Betrachtung ergibt, dass die Constante dieser Hydrolyse K_5 durch die Gleichung bestimmt wird:

$$K_5 = \frac{K_1 \cdot K_4}{K_2 \cdot K_3},$$

wenn K_1 , K_2 , K_3 , K_4 die Constanten der elektrolytischen Dissociation des Salzes, der Base, der Säure und des Wassers bedeuten. Die hydrolytische Zersetzung geht darnach um so weiter, je mehr das Salz elektrolytisch dissociirt ist und je geringer die elektrolytische Dissociation (d. h. die Affinität) der Säure und der Base ist. Horstmann.

Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen, von W. Nernst und C. Hohmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 352). Die Reaction zwischen Säuren und Amylen ist für die schwebenden Fragen von Interesse, weil das Amylen im Ueberschuss zugleich als Lösungsmittel dient. Das Gleichgewicht, welchem die Reaction zustrebt, gehorcht nach den Versuchen der Verf., wie nach den älteren von Konovalow, dem Gesetze der Massenwirkung. Es bestätigt sich insbesondere die Forderung der Theorie (siehe die vorstehend referirte Mittheilung), dass die gebildete Menge des Esters in weiten Grenzen fast unabhängig von der Menge des Amylens ist. Störungen zeigen sich nur bei sehr grossem Amylenüberschuss in Folge von Verunreinigungen des Amylens. — Die Reaction geht im Allgemeinen um

so weiter, je grösser die elektrolytische Dissociation der betr. Säure in Wasser ist, obwohl eine directe Abhängigkeit nicht zu erwarten war. — In Benzol, wo der Molecularzustand der reagirenden Säuren zum Theil ein anderer ist, zeigte sich auch das Gleichgewicht entsprechend verändert.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuche, von S. Arrhenius (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 391). Das Verhalten stark dissociirter Elektrolyte (Salze und starke Säuren) zeigt gewisse Anomalien, die zu dem Schlusse nöthigen, dass entweder das elektrische Leitvermögen kein genaues Maass für den Dissociationsgrad sei, oder dass das einfache Massenwirkungsgesetz für den vorliegenden Fall nicht gelte. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit hatte N o y e s (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 557) an letzterem Gesetze festgehalten und versucht, auf Grund desselben, durch Versuche über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, über den Dissociationsgrad derselben besseren Aufschluss zu gewinnen. Verf. hat nun diese Versuche weiter ausgedehnt, und zeigt an den Ergebnissen, dass die Methode von N o y e s zu schweren Widersprüchen führt. Es bleibt keine andere Erklärung übrig als die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Löslichkeitsversuche weisen auf Abweichungen in demselben Sinne wie die Gefrierpunktversuche und die Aenderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung: der Dissociationsgrad nimmt weniger zu als das Massenwirkungsgesetz verlangt. Ueber die Ursache der Abweichung spricht sich Verf. noch nicht aus.

Horstmann.

Notiz über das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molecularbewegung der Gase, von H. Cornelius (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 403). Verf. macht darauf aufmerksam, dass der C l a u s i u s 'sche Satz über die innere Bewegung der Gasmoleküle nicht streng bewiesen ist, und dass in Folge dessen aus dem Verhältniss der spec. Wärme und des Quecksilberdampfes nicht nothwendig die Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls sich ergibt.

Horstmann.

Ueber cyclische Gleichgewichte, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 406). Verf. untersuchte das Gleichgewicht in heterogenen flüssigen Systemen, die sich aus Brom und Wasser, resp. wässerigen Lösungen herstellen. Es entstehen zwei übereinander geschichtete Lösungen, die beide mit dem darüber befindlichen Bromdampf im Gleichgewicht sind und folglich nach der Theorie auch untereinander im Gleichgewicht sein müssen. Das flüssige Brom nimmt nur sehr wenig von den anderen beteiligten Stoffen (Wasser, Salze etc.) auf. Der Dampfdruck desselben bleibt

daher nahe constant. Der Bromgehalt der anderen Lösung wechselt aber trotzdem in weiten Grenzen, vermuthlich weil das Brom sich theilweise mit den in Wasser gelösten Stoffen chemisch verbindet.

Horstmann

Nachtrag zu der Abhandlung von A. Weigle, von Lothar Meyer (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 426). Bemerkung über die Deutung der Versuche Weigle's (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 176) für den Fall, dass die Rosenstiehl'sche Fuchsformel zu Grunde gelegt wird.

Horstmann.

Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 432). Auszügliche Mittheilung aus dem kürzlich erschienenen Buche des Verf.: *Die Thermodynamik in der Chemie* (Leipzig bei Engelmann 1893).

Horstmann.

Neuberechnung einiger vielfach gebrauchter Constanten, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 439). Verf. hat diejenigen Werthe einiger in der Thermodynamik öfter gebrauchten physikalischen Constanten, die er heute für die zuverlässigsten hält, und die er in dem oben genannten Buche angenommen, zusammengestellt. Er hofft, durch die Veröffentlichung mehr Uebereinstimmung auf diesem Gebiete als bisher herbeizuführen.

Horstmann.

Zur Abhandlung G. Tammann's über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von J. H. Meerburg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 446). Einige Versuche über die Durchlässigkeit von Niederschlagsmembranen für Farbstoffe, die insofern gegen diejenigen von Tammann (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 847) verbessert sind, als der Farbstoff erst nach der Bildung der Membrane zugesetzt wurde. Die Resultate widersprechen nicht der Porentheorie, aber dennoch hält Verf. die Ansicht für richtiger, dass der Farbstoff von der Membransubstanz gelöst werde. Nach wochenlangem Stehen hatten sich die Membrane verdickt und die Farbstoffe waren ganz in derselben aufgenommen, so dass die Flüssigkeit auf beiden Seiten farblos erschien.

Horstmann.

Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelzpunkttemperatur, von Iw. Schröder (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 449). Verf. leitet für den Fall, dass sich bei dem Lösungsvorgang die Wärmecapacität nicht ändert, einfache Beziehungen zwischen der Löslichkeit und der Schmelztemperatur ab, die er an Versuchen mit *p*-Dibrombenzol, Naphtalin und *m*-Dinitrobenzol, gelöst in Kohlenwasserstoffen und einfachen Derivaten derselben, annähernd bestätigt findet.

Horstmann.

Elektrometrische Analyse, von Rob. Behrend (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 466). Nach der Nernst'schen Theorie giebt die Potential-

differenz zwischen zwei Elektroden aus demselben Metall, welches beiderseits in mit einander communicirenden Lösungen steht, ein directes Maass für die Concentration der Ionen des Metalls in den betreffenden Lösungen. Man kann auf diese Weise die Anwesenheit von Metallionen in Lösungen, in denen das Metall durch chemische Reactionen überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, nicht nur nachweisen, sondern auch die Concentration der Ionen quantitativ bestimmen. Verf. untersuchte von diesem Gesichtspunkt aus die Potentialdifferenzen von Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze gegeneinander nach näher beschriebener Methode. Aus seinen Resultaten berechnet er z. B., dass in Lösungen von HgCl_2 in $\frac{1}{10}$ n KCl in etwa 74 L 1 mg Quecksilberionen enthalten sind; Lösungen von HgBr_2 in $\frac{1}{10}$ n KBr in 1300 L und Lösungen von HgS in Na_2S in 200 000 Billionen L. — Verdrängt man an einer Elektrode das negative Ion durch ein anderes (z. B. NO_3 durch Cl oder Br), indem man in der Combination: Quecksilber — Merkuronitrat — Merkuronitrat — Quecksilber das Kaliumsalz eines Halogens zusetzt, oder umgekehrt Cl durch NO_3 , indem man in der Combination Quecksilber — Merkuronitrat — Chlorkalium — Quecksilber Merkuronitrat zusetzt), so beobachtet man eine Aenderung der Potentialdifferenz, die in Uebereinstimmung mit der Theorie am schnellsten vor sich geht in dem Moment, in welchem das eine Ion eben vollständig verschwindet. Man kann daher, wie Verf. zeigt, die Erscheinung zu einer Titirmethode verwenden, die unter Umständen Vortheile bieten kann. Horstmann.

Die Dissociation des Wassers, von J. J. A. Wijs (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 492). Eine sterilisirte Lösung von Methylacetat, mit einer Spur Alkali und Lacmus versetzt, färbt sich in gut verschlossenem Gefässe nach einiger Zeit roth. Es findet also auch in vollkommen neutraler Lösung Katalyse statt, die auf Rechnung des in minimalem Betrage elektrolytisch dissociirten Wassers zu setzen ist. Geschwindigkeitsmessungen ergaben, dass bei 11° in einer Stunde 0.0000024 der Totalmenge des Esters zersetzt werden. Vergleicht man dieses Resultat mit der Verseifungsgeschwindigkeit durch Natron, so ergibt sich, dass die Concentration der wirksamen OH-Ionen in dem reinen Wasser ungefähr gleich 0.1×10^{-7} normal ist (vergl. über denselben Gegenstand weiter unten nach Ostwald). Horstmann.

Ueber die Wasserstoffionenspaltung bei den sauren Salzen, von A. A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 495). Bemerkungen zu der Abhandlung von Trevor (vergl. diese Berichte 25, Ref. 847) über denselben Gegenstand. Darin ist gefunden, dass die Dissociation der sauren Salze mit der Verdünnung so zunimmt, dass die Concentration der Wasserstoffionen constant bleibt. Dieses anscheinend abnorme Verhalten erklärt der Verf. aus dem Massenwirkungsgesetz,

indem er berücksichtigt, dass an dem Gleichgewicht in der Lösung eines sauren Salzes MHA sieben verschiedene Molekülgestaltungen, nämlich $\overset{+}{M}$, $\overset{-}{HA}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{A}$, H_2A und M_2A , theilnehmen. Die Concentration der Wasserstoffionen, die Trevor gemessen, steht daher nicht in so einfacher Beziehung zu dem Dissociationsgrad, wie bei den Säuren. — Derselbe Umstand muss auch beobachtet werden, wenn man die sauren Salze mit den betreffenden freien Säuren in Bezug auf ihre Affinität vergleichen will. Die Berechnung der Affinitätsconstanten ergibt, in Uebereinstimmung mit Ostwald's Ansichten, dass bei grösserer Nähe der beiden Carboxyle die Constante der zweibasischen Carbonsäuren selbst grösser, die Constante der sauren Salze aber kleiner wird. Die Einführung neuer Gruppen in die zweibasische Säure beeinflusst die Constante der Säure und ihres sauren Salzes im gleichen Sinne.

Horstmann.

Die Thermochemie der Ionen, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 501). Verf. zeigt, wie man aus Potentialdifferenzen und thermochemischen Daten den Wärmewerth der Ionenbildung berechnen kann. Als Beispiele sind positive und negative Ionen angeführt. Der Uebergang in den Ionenzustand erfolgt z. B. bei Kupfer unter Wärmeaufnahme (175 K), beim Zink dagegen unter Wärmeabgabe (326 K), dem Unterschied in dem Verhalten der beiden Metalle entsprechend. Die energische Wirkung des Chlors, die in wässriger Lösung stets auf die Bildung von Chlorionen hinausläuft, hängt damit zusammen, dass die Ionisierungswärme des Chlors sehr bedeutend exothermisch ist (401 K). Die Bildung von Wasserstoffionen aus gasförmigem Wasserstoff erfordert Zufuhr von nur 8 K für jedes H. Daraus geht hervor, dass die Lösungswärme der Metalle in verdünnter Säure nahe mit deren Ionisierungswärme zusammenfällt. Die Bildung von Hydroxylionen aus Sauerstoff und Wasser entwickelt 215 K.

Horstmann.

Die Dissociation des Wassers, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 521). Das möglichst reine Wasser besitzt nach Kohlrausch bei 18° die Leitfähigkeit 0.25×10^{-10} . Nimmt man an, dass diese Leitung durch elektrolytische Dissociation des Wassers selbst bedingt sei, so ergibt sich daraus die Concentration der Ionen desselben zu 0.6×10^{-6} normal — ein oberer Grenzwert für Dissociation des reinen Wassers. Zu einem ähnlichen Werth (0.9×10^{-6}) gelangt der Verf. nun auch durch Betrachtung einer Gaskette aus zwei mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden, die in verdünnten Lösungen von Säure einerseits und von Alkali andererseits stehen, und deren elektromotorische Kraft nach vorläufigen Messungen 0.7 Volt beträgt. (Vergl. auch den von Wijs abgeleiteten Werth gleicher Grössenordnung weiter oben.)

Horstmann.

Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von H. C. Jones (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 529). Nachdem Verf. über die Einzelheiten seiner Methode noch einige nähere Angaben gemacht (vergl. *diese Berichte* 26, 547), theilt er einige weitere Versuchsreihen mit. Zunächst über Lösungen von Kaliumsulfat und Chlorbaryum, die in drei Ionen gespalten werden, und über Magnesiumsulfat mit zwei zweiwerthigen Ionen, in Concentrationen von etwa 0.1 bis 0.001 normal. Die resultirenden Kurven verlaufen vollkommen stetig; kleine Unregelmässigkeiten liegen vollkommen in den Grenzen der Beobachtungsfehler. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Beträge der elektrolytischen Dissociation stimmen befriedigend mit Kohlrausch's Messungen über das Leitvermögen überein. Es bleibt kein Zweifel, dass die Leitfähigkeit den Dissociationsgrad richtig angiebt, wenn nicht, wie bei Magnesiumsulfat in concentrirteren Lösungen, Doppelmoleküle bestehen. — Weitere Versuchsreihen beziehen sich auf Chlor-, Brom- und Jodcadmium, Cadmiumnitrat und Chlorzink. Weitere Fälle von speciellem Interesse sollen untersucht werden.

Horstmann.

Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, von H. Brandenburg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 11, 552). Die Arbeit behandelt gleichfalls die Aenderung der Potentialdifferenz an Quecksilberelektroden, die durch Substanzen hervorgerufen wird, welche freie Quecksilberionen in dem Elektrolyten zerstören. (Vergl. S. 432 R. Behrend.)

Horstmann.

Bestimmung der Atomgewichte nach der Grenzmethode, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 116, 753). »Die ideale Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes würde in einer directen Wägung bestehen, auf einer Miniaturwage mit Wasserstoffatomen als Gewichten.« Die Fehler aller Art wachsen mit dem Gewicht der angewandten Materie. Seit Stas hat man diesem Grundsatz entgegengehandelt und ist dadurch zu einer Reihe von Irrthümern gekommen. Besonders stützen sich darauf die Beweise gegen das Prout'sche Gesetz. Berechnet man aus den Dumas'schen Versuchsreihen den Grenzwert der Atomgewichte für unendlich kleine Stoffmengen, so findet man ganz genau $H = 1$ und $O = 16$ (!?).

Horstmann.

Studien über die Lösungen von Ferrichlorid und Oxalat; Theilung des Eisenoxyds zwischen Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 116, 880). Einige calorimetrische Versuche über die Verdünnung der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrioxalat und über die Einwirkung der einen Säure auf das Salz der andern. Die Oxalsäure verdrängt danach die Chlorwasserstoffsäure aus dem Ferrichlorid zum grössten Theil.

Horstmann.

Bestimmung der specifischen Wärme des Bors, von W. Moissan und H. Gautier (*Compt. rend.* 116, 924). Nach den Messungen der Verf. beträgt die mittlere specif. Wärme des reinen amorphen Bors

zwischen 0 und 100°:	0.3066
› 0 › 192°:	0.3407
› 0 › 234°:	0.3573.

Die Zahlen sind etwas grösser als diejenigen von Fr. Weber, sie steigen aber gleichfalls verhältnissmässig rasch an. Bei ca. 400° würde danach die Atomwärme 6.4 erreicht werden. Horstmann.

Ueber die Dichte und das Molecularvolum von Chlor und Chlorwasserstoff, von A. Leduc (*Compt. rend.* 116, 968). Verf. fand die Dichte des Chlors gleich 2.4865 und die des Chlorwasserstoffs gleich 1.2696. Horstmann.

Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einfluss der Wärme, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 116, 981). Die Oxydation der Oxalsäure zu CO₂ durch Ferrisalze erfolgt, wie im Lichte, so auch in der Wärme, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber deutlich bei 100°, rasch bei 120°. Am schnellsten verläuft die Zersetzung in reinem Ferrioxalat. Chlorwasserstoff oder überschüssige Oxalsäure verlangsamen die Reaction; Verdünnung wirkt beschleunigend, namentlich bei sauren Lösungen. Horstmann.

Notiz über die Dampfwärme des flüssigen Chlorwasserstoffs, von K. Tsuruta (*Phil. Mag.* 1893, 435). Die Berechnung der Versuche von Ansdell über die Condensationsdrucke des Chlorwasserstoffs ergaben, dass die Dampfwärme gegen die kritische Temperatur (51°) hin sehr rasch abnimmt. Doch bedarf es zur Sicherstellung noch genauerer Messungen über die Volumverhältnisse. Horstmann.

Notiz über den Einfluss der Vertauschung von Schwefel gegen Sauerstoff auf Siedepunkt und Schmelzpunkt, von Miss A. G. Earp (*Phil. Mag.* 1893, 458). Während durch die Vertauschung von Sauerstoff gegen Schwefel im Allgemeinen stets eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, findet man fast ausnahmslos Erniedrigung, wenn der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt wird. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, dass die Hydroxylgruppe stets einen im Verhältniss zum Moleculargewicht abnorm hohen Siedepunkt bedingt. Horstmann.

Ueber das Gesetz von Dulong und Petit, von F. Richarz (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 48, 708). Verf. sucht das Gesetz von Dulong und Petit über die specif. Wärme mit Hilfe des Clausius'schen Virialsatzes mechanisch zu begründen. Horstmann.

Untersuchungen über die Salzlösungen, von C. Charpy (*Ann. chim. phys.* [Ser. 6] 29, 5). Die Dichte von 23 Lösungen (Chloride, Sulfate, Fettsäuren und deren Halogenderivate) in verschiedenen Concentrationen bei 0° und z. Th. auch bei höheren Temperaturen ist gemessen worden. Seine Resultate verwerthet der Verf. vorwiegend zur Kritik früherer Speculationen auf diesem Gebiete (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 491).

Horstmann.

Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen, von W. Lapraik (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 47, 305). Chromverbindungen verschiedener Art im festen Zustand und in Lösung wurden auf die Aehnlichkeit der Absorptionsspectren untersucht.

Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen der Basen, von E. Lellmann und A. Görtz (*Lieb. Ann.* 274, 121). **Ueber die Affinitätsgrössen der Säuren**, von E. Lellmann und J. Schliemann (ebenda 274, 141). Die früher erwähnte Untersuchung (*diese Berichte* 25, 842) ist nach der gleichen Methode (Spectrometrische Beobachtung des Theilungsgleichgewichtes, bei welchem ein gefärbtes Salz theilhaftig ist) auf eine weitere Anzahl von Basen und Säuren ausgedehnt worden. Als Indikatoren dienten für die Basen Buttergelb (Dimethylamidoazobenzol) und bei den Säuren, wie früher, Oxyanthrachinon. Die Resultate genügen im Allgemeinen befriedigend dem Guldberg-Waage'schen Gesetze. Doch ergeben sich in manchen Fällen (bei Anilin, Phenyllessigsäure) auffallende Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten mit der Zeit, welche die Verf. auf eine labile Structur der betreffenden Moleküle zurückzuführen geneigt sind. Bei Besprechung der Resultate wird wiederum das Hauptgewicht darauf gelegt, dass die gefundenen Gleichgewichtskonstanten mit den Ostwald'schen Dissociationskonstanten der betreffenden Basen und Säuren nicht übereinstimmen. Die Dissociationskonstanten könnten daher nicht als ein directes, allgemein gültiges Maass für die Affinitätswirkungen angesehen werden. Es ist indessen nicht versucht worden, die Beobachtungen im Sinne der Dissociationstheorie zu discutiren. Auch war das Lösungsmittel ein anderes als bei Ostwald's Messungen. — Um letzterem Einwände zu begegnen, wurden einige Versuche an wässriger Lösung angestellt, wobei die Sulfonsäuren des Oxyanthrachinons oder des Buttergelbs als Indikatoren dienen. Es zeigte sich indessen das Guldberg-Waage'sche Gesetz in diesem Falle nicht gültig. Die untersuchten Säuren schienen mit zunehmender Verdünnung stärker zu werden, zugleich aber, im Widerspruch mit der Dissociationstheorie, sich von einander zu entfernen. Die Verf. ziehen aus diesen Thatsachen den Schluss, dass das Wasser als Lösungsmittel bei Affinitätsbestimmungen nicht geeignet sei. Ihre eigenen Versuche sind in 50 procentigem, wässrigem Alkohol angestellt.

Horstmann.

Die **Explosionsgeschwindigkeit in Gasen**, von H. B. Dixon (*Transact. roy. soc. London* 1893, 97, siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 366). Die Untersuchungen von Berthelot und Vieille, und von Mallard und Le Chatelier haben bekanntlich gezeigt, dass bei der Entzündung explosiver Gasgemische in geschlossenen Röhren sich eine »explosive Welle« ausbildet, die mit weit grösserer Geschwindigkeit fortschreitet, als die Entzündung in offener Flamme nach Bunsen. Verf. hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und die früheren Resultate bestätigt gefunden. Die Messungen geschahen nach ähnlicher Methode: Zerreißen zweier elektrischer Leitungen durch die explosive Welle, die gewöhnlich in einer Bleiröhre von 9 mm Weite und 100 m Länge erzeugt wurde. Die gemessenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten stimmen mit Berthelot's Angaben im Allgemeinen vortrefflich überein; dieselben betragen z. B. bei Wasserstoffknallgas 2821 m pro Sekunde (2810 nach B.), oder bei Sumpfgas und Sauerstoff 2322 m (2287 nach B.), Cyangas und Sauerstoff 2321 m (2195 nach B.) etc. Einzelne Abweichungen erklärten sich daraus, dass bei den früheren Versuchen die erste Unterbrechungsstelle von der Explosion getroffen wurde, ehe sich die stationäre Welle ausgebildet hatte. — Erweitert hat Verf. die Untersuchung namentlich in Bezug auf den Einfluss der Temperatur und des Drucks, sowie besonders der Beimischung überschüssiger oder unbetheiligter Gase. Von dem Druck und der Temperatur des Gasgemisches vor der Entzündung ist die Geschwindigkeit der Explosionswelle nur in geringem Maasse und nur in gewissen Grenzen abhängig. — Die Beimischung unbetheiligter Gase vermindert im Allgemeinen die Geschwindigkeit, ebenso ein Ueberschuss eines der brennbaren Bestandtheile. — Die Geschwindigkeit in Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen wird durch die Gegenwart von Wasserdampf erheblich beschleunigt, sodass man schliessen muss, die Oxydation des Kohlenoxyds geschehe auch bei der hohen Temperatur der Explosion wesentlich durch Vermittlung von Wasserdampf. Die Vergleichung des Einflusses von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der Explosionswelle in Kohlenwasserstoffen führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt und nachträglich erst zu Kohlendioxyd. — Die Berthelot'sche Theorie der Erscheinungen, wonach die Geschwindigkeit der Explosionswelle gleich derjenigen Geschwindigkeit sein sollte, welche die Moleküle der Verbrennungsproducte bei der hohen Temperatur der Verbrennung annehmen, bestätigt sich nicht überall. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen nach dem Verf. eher mit der Geschwindigkeit einer Schallwelle unter den speciellen Bedingungen der Versuche überein. Doch genügt auch diese Ansicht noch nicht, um alle Einzelheiten der Erscheinung zu verstehen.

Ueber das Rotationsvermögen der cyklischen Körper, von A. Colson (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 805—812). Verf. giebt weitere Belege für seine in *diesen Berichten* 25, Ref. 194 und Ref. 310 vorgetragene Anschauungen. Nach ihm genügt die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keineswegs, um eine optische Activität hervorzu bringen. Als Beweise werden die Natriumglycerolate, gewisse saure Citrate und das saure isobornsteinsäure Kalium angeführt. Dieselben sind trotz des Besitzes eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms inactiv, weil die Verbindung, deren Abkömmling sie sind, und welche aus ihnen leicht wieder gewonnen werden kann, eine inactive ist. Ein activer Körper erzeugt mit inactiven Substanzen active Abkömmlinge, wenn er in diese ohne Aenderung seiner chemischen Functionen übergegangen ist und aus denselben wieder dargestellt werden kann. — Es ist nicht das Wasser allein, welches das Rotationsvermögen der gelösten Substanzen beeinflusst, wie bereits Pasteur an der Lösung des rechtsdrehenden Calciumtartrates in concentrirter Salzsäure und Landolt an der Lösung der Weinsäure in Aceton, welcher man Aether oder Chloroform zugefügt hat, bewiesen haben. Auch die Lösung des Anhydrids der Diacetylweinsäure in Aceton, welche, frisch bereitet, das Drehungsvermögen $+12^{\circ}$ besitzt, zeigt nach einer halben Stunde nur noch $+10.18^{\circ}$. Die Lösung des Anhydrides in Methylalkohol ist linksdrehend.

Schertel.

Die Natur der Lösungen, von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 812—819). Verf. versucht die durch den osmotischen Druck geforderte Dissociation der Elektrolyte in Lösungen mit den Thatsachen der Thermochemie zu vereinigen, ohne die von Arrhenius aufgestellte Hypothese der freien Ionen anzunehmen. Die Erörterungen lassen sich nicht in einen Auszug drängen.

Schertel.

Ueber neue Explosivkörper, von A. Berg und L. Cari-Matrand (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 94). Die Mischung gleicher Theile von unterphosphorigsaurem Baryum und Kaliumchlorat verpufft, an der freien Luft entzündet, sehr rasch. Wird der Entwicklung der Gase ein leichtes Hinderniss entgegengestellt, so erfolgt eine heftige Explosion von ähnlich zerstörender Wirkung als die des Knallquecksilbers. Die Explosion wird durch mässigen Stoss wie durch den elektrischen Funken eingeleitet. Mischungen anderer Hypophosphite mit Chloraten äussern ähnliche Wirkungen.

Schertel.

Ueber die Peroxyde und die sogenannten Doppelhaloide, von Douglas Carnegie (*Americ. Chem. Journ.* 15, 1—12). Die Zusammensetzung der Hyperoxyde und die Zahl der möglichen Doppelhaloide (vom Verf. auch Perhalide genannt) wird für die Elemente der 8 Gruppen des natürlichen Systemes auf Grund des von Mendelejeff (*Grundlagen der Chemie* S. 286) aufgestellten Substitutionsgesetzes abgeleitet.

Schertel.

Aenderung der elektromotorischen Kraft, des Volumens und der Temperatur bei der Mischung von Elektrolyten, von G. Gore (*Chem. News* 65, 145). Lösungen von Salzen in Wasser wurden mit äquivalenten Mengen einer Säure oder eines Salzes vermischt — gleiche Moleküle der Reagentien waren stets in gleichen Mengen Wassers gelöst — und die Temperatur der Mischung, die Volumänderung und die mittlere Stärke der elektromotorischen Kraft beobachtet. Dabei ergab sich, dass in einer grossen Anzahl von Fällen der grösste Gewinn an elektromotorischer Kraft begleitet war von der stärksten Ausdehnung und von der grössten Temperaturverminderung, während in einer Reihe anderer Fälle die grösste Ausdehnung mit der beträchtlichen Temperaturerniedrigung verbunden war. Chemische Vereinigung vermindert, Verdünnung erhöht gewöhnlich die mittlere elektromotorische Kraft. Als hauptsächlichstes Ergebniss dieser Untersuchung wird die Enthüllung des bestimmten Zusammenhanges zwischen Aenderungen des Gesamtvolumens, des Wärmeverrathes, der molecularen Bewegung und der elektromotorischen Kraft betont.

Schertel.

Die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur molecularen Geschwindigkeit, von G. Gore (*Chem. News* 65, 169). Aus einer grossen Anzahl von Versuchen wird gezeigt, dass die Verdünnung der Flüssigkeit in einem galvanischen Elemente mittels Wasser oder Alkohol, die Verflüssigung des positiven oder negativen Metalles mittels Quecksilber, die Verdünnung der Amalgame durch Quecksilber oder die Verdünnung eines festen Metalles durch ein anderes in einer Legirung immer von einer Erhöhung der mittleren elektromotorischen Kraft der verdünnten und verdünnenden Substanzen begleitet ist, vorausgesetzt, dass in der Mischung keine chemische Verbindung oder Aenderung eintrete. Die Erklärung hierfür wird darin gesucht, dass durch Lösung oder Verdünnung die Moleküle der activen Substanz von einander entfernt werden und deshalb eine grössere Bewegungsgeschwindigkeit erlangen. Dieses Verhalten wird erlauben, chemische Verbindungen in Legirungen und Amalgamen von blossen Mischungen zu unterscheiden.

Schertel

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen organischer Säuren, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* 23, 1, 197—251). Die früher vom Verf. gewonnenen Ergebnisse (*diese Berichte* 24, Ref. 894 und 25, Ref. 901) über den Einfluss eines Borsäurezusatzes auf das elektrische Leitungsvermögen wässriger oder alkoholischer Lösungen von organischen Säuren haben sich bei den weiteren auf zahlreiche Säuren ausgedehnten Versuchsreihen vollkommen bestätigt. Da ganz allgemein durch Borsäurezusatz das Leitvermögen von α -Oxysäuren und von Phenolorthocarbonsäuren erhöht wird, und dies mit

wenigen und zwar genau gekennzeichneten Ausnahmen bei anderen Oxy-säuren ebensowenig wie bei sonstigen Carbonsäuren der Fall ist, so dürfte in der Borsäuremethode ein ebenso einfaches, wie allgemein anwendbares Verfahren zur Constitutionsbestimmung von Oxy-säuren gegeben sein.

Foerster.

Ueber die Beckmann'sche Siedepunktmethode zur Bestimmung des Moleculargewichtes, von G. Baroni (*Gazz. chim.* 23, 1, 263—277). Es wurden die wässrigen Lösungen von Borsäure, von Chlor- und Bromkalium, von Chlornatrium und Chlorbaryum bei verschiedenen Concentrationen hinsichtlich der an ihnen zu beobachtenden Siedepunktserhöhungen untersucht. Dabei mussten, wenn die gefundenen Zahlen nicht einen unregelmässigen Verlauf zeigen sollten, stets die Barometerstände berücksichtigt und danach die Temperaturerhöhungen corrigirt werden. Dann zeigte sich, wie Aehnliches schon von Beckmann beobachtet wurde, dass bei Nichtelektrolyten wie bei Elektrolyten stets mit zunehmender Concentration das aus der Siedepunktserhöhung berechnete Moleculargewicht in gewisser regelmässiger Weise langsam abnahm. Zur Erkennung des Gesetzes dieser Erscheinungen reichte das vorliegende Beobachtungsmaterial noch nicht aus.

Foerster

Ueber das Brechungsvermögen für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge, von R. Nasini (*Gazz. Chim.* 23, 1, 347—353). Es werden die neueren Arbeiten über die Bestimmung der dispersionsfreien Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen und ihre stoechiometrischen Beziehungen besprochen und dabei die darauf bezüglichen Untersuchungen von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) in ihrer Bedeutung besonders gewürdigt.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Pyrazine und Piperazine, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 439—522). Das Pyrazin, $C_4H_4N_2$ (vergl. L. Wolff, *diese Berichte* 26, 721), wurde vom Verf. durch Destillation von Piperazin oder salzsaurem Piperazin über Zinkstaub hergestellt. Die Angaben über die Eigenschaften der Base und ihrer Salze stimmen nicht vollkommen mit denen Wolff's überein. Ueber das Dimethylpyrazin oder Dimethyldiazin, $C_6H_8N_2$, ist das Wesentlichste bereits in *diesen Berichte* 24, 4105 mitgetheilt worden; im Vorliegenden werden insbesondere noch ausführlichere Angaben über die Salze und Doppelsalze der Base ge-