

## Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 25. Juni 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Neubestimmung des Atomgewichts vom Baryum. Zweite Abhandlung. Analyse von Baryumchlorid, von Th. W. Richards** (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 89—127). Nachdem Verf. (*diese Berichte* 26, Ref. 475) zur Neubestimmung des Atomgewichts des Baryums die Analyse des Brombaryums benutzt hat, hat er nun zu dem gleichen Zweck das Chlorbaryum angewendet. Das zu den Analysen benutzte Material wurde auf verschiedene Weise, theils durch sorgfältige, weitgehende Reinigung des im Handel vorkommenden, reinsten Chlorbaryums, theils aus dem schon zur Gewinnung des Brombaryums benutzten Baryumcarbonat dargestellt. Da bei der vielfach zu Atomgewichtsbestimmungen vorgenommenen Ueberführung des Chlorbaryums in Baryumsulfat sich mancherlei unvermeidliche und erheblich ins Gewicht fallende Fehler erkennen liessen, wurde von diesem Verfahren abgesehen und statt dessen zu dem gedachten Zweck das Verhältniss von Chlorbaryum einerseits zu Chlorsilber und andererseits zu reinstem metallischem Silber ermittelt. Hierbei wurden die von Stas bei ähnlichen Bestimmungen gemachten Erfahrungen vielfach geprüft und bestätigt und auch gelegentlich neue Wege zur Ueberwindung der durch die Löslichkeit des Chlorsilbers verursachten Schwierigkeiten eingeschlagen. Hinsichtlich der Einzelheiten dieser mit grösster Sorgfalt ausgeführten Analysen muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Das zur Bestimmung seines Aequivalentverhältnisses zu Chlorsilber angewandte Chlorbaryum wurde entweder an der Luft geglüht und dann, wie es beim Brombaryum geschah, mit Normalsalzsäure neutralisirt, oder es wurde in Chlorwasserstoffgas geglüht oder schliesslich, nach genauer Feststellung seines Wassergehaltes, in krystallisirter Form eingewogen. Aus zehn gut übereinstimmenden derartigen Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Baryums im Mittel = 137,439 (O = 16.00). Die Bestimmung des Verhältnisses von Chlorbaryum zu Silber wurde nach vier verschiedenen Arten ausgeführt; aus 14

Versuchen wurde dabei das mittlere Atomgewicht des Baryums zu 137.440 gefunden; nimmt man nun die mit Brombaryum ausgeführten Bestimmungen hinzu, so ergibt sich als Gesamtmittel 137.434 und als Mittel der am meisten vertrauenswerthen Bestimmungen 137.441, sodass als Atomgewicht des Baryums der Werth 137.44 ( $O = 16.00$ ) als der wahrscheinlichste gelten muss.

Foerster.

Ueber Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäuren, von C. Bansa (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 128—160). Um Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure zu gewinnen, ist Verf. von Di- und Tetrakaliumsubphosphat ausgegangen; diese wurden dargestellt, indem zunächst nach dem in Bezug auf die Einzelheiten der Ausführung etwas veränderten Verfahren von Drawe (*diese Berichte* 21, 3401) Dinatriumsubphosphat und aus diesem saures Baryumsubphosphat bereitet wurde, welches alsdann nach den Angaben Salzers mit Kaliumsulfat umgesetzt wurde. So entstand das krystallisirte Dikaliumsubphosphat; die Reindarstellung grösserer Mengen des Tetrakaliumsubphosphats gelang nicht, so dass statt seiner eine mit der pöthigen Menge Kali versetzte Lösung von Dikaliumsubphosphat zur Anwendung gelangte. Werden zu einer Lösung von überschüssigem Dikaliumsubphosphat Lösungen von Schwermetallen gesetzt, so scheiden sich schwerlösliche, krystallisirte Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat und den noch nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle ab. Dieselben werden durch Wasser zum Theil sehr leicht zersetzt, wobei die neutralen Subphosphate der Schwermetalle entstehen. Daher darf die zu ihrer Darstellung benutzte Lösung von Dikaliumsubphosphat auch nicht zu verdünnt sein, und andererseits erklärt sich daher die Thatsache, dass man mit dem nur in ziemlich grosser Verdünnung anzuwendenden, schwer löslichen Dinatriumsubphosphat zu keinen Doppelsalzen, sondern alsbald zu den neutralen Subphosphaten der Schwermetalle gelangt. Die in der angegebenen Weise gelegentlich nicht ohne alle Schwierigkeiten dargestellten Doppelsalze von saurem Nickel-, Kobalt-, Zink- und Kupfer-subphosphat entsprechen der Formel  $Me^{II} H_2 P_2 O_6 + 3 K_2 H_2 P_2 O_6 + 15 H_2 O$ ; das Cadmiumsalz besitzt die Zusammensetzung  $Cd H_2 P_2 O_6 + K_2 H_2 P_2 O_6 + 2\frac{1}{2} H_2 O$ , das Mangansalz  $Mn H_2 P_2 O_6 + K_2 H_2 P_2 O_6 + 3 H_2 O$ ; sämmtliche Salze krystallisiren rhombisch, die vier zuerst genannten erscheinen isomorph. Bei gelindem Erhitzen verlieren sie ihr Krystallwasser zum grossen Theil; dabei findet aber schon immer Oxydation zu Pyrophosphat statt, welche zumal bei gesteigerter Temperatur in grösserem Umfange eintritt, sodass eine direkte Bestimmung des Krystallwassers nicht leicht ausführbar erschien. Beim Glühen schmelzen die Salze zu Gläsern zusammen, in welchen Metaphosphat enthalten ist. Diese Vorgänge sind keine glatten, sondern von mancherlei Nebenreactionen begleitet; so tritt unter Umständen

der Geruch nach Phosphorwasserstoff beim Erhitzen der Salze auf. Durch einen Ueberschuss der Schwermetallsalze werden die beschriebenen Doppelsalze begreiflicherweise in neutrale Subphosphate der Schwermetalle verwandelt. Diese entstehen auch, wenn Tetrakaliumsubphosphatlösung mit überschüssigem Schwermetallsalz gefällt wird. Wendet man dagegen die ersteren in grösserer Menge an, so entstehen gemischte Salze der Formel  $\text{Me}^{\text{II}} \text{K}_2 \text{P}_2 \text{O}_6$ , von denen  $\text{Ni K}_2 \text{P}_2 \text{O}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O}$  und  $\text{Co K}_2 \text{P}_2 \text{O}_6 + 5 \text{H}_2 \text{O}$  als krystallische Niederschläge erhalten wurden, welche wieder beim Erhitzen sich zersetzen, ehe alles Krystallwasser entwichen ist. Schliesslich wurde Dinatriumdikaliumsubphosphat,  $\text{Na}_2 \text{K}_2 \text{P}_2 \text{O}_6 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ , dargestellt; dieses Salz, welches in grossen rhombischen Krystallen erhalten wurde ( $a : b : c = 1.0728 : 1 : 1.0845$ ), entsteht sowohl auf Zusatz von Kaliumcarbonat zu Dinatriumsubphosphatlösung als auch mit Hilfe von Natriumcarbonat aus Dikaliumsubphosphat.

Foerster.

**Ueber die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und mit Vanadinsäure**, von C. Volck (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 161—167). Wird Thoriumchloridlösung mit den verschiedenen Natriumphosphaten gefällt, so entstehen weisse, sehr voluminöse Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung, welche das Gemeinsame haben, dass sie stets durch Waschen mit heissem Wasser nicht entfernbare Mengen der Natriumphosphate zurückhalten. Das Gleiche dürfte auch bei den von Cleve mit Hilfe von Natriumphosphat aus Thoriumnitrat erhaltenen Niederschlägen der Fall gewesen sein. Eine reinere Verbindung konnte jedoch erzielt werden, als Thoriumchlorid mit einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure gefällt wurde; bei  $100^\circ$  getrocknet, hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ . Fällt man eine verdünnte Lösung von Thoriumchlorid mit einer 8-procentigen Lösung von Ammoniummetavanadat, so entsteht eine grünlichgelbe Fällung, welche nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  die Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{HVO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$  besitzt. Sowohl dieses secundäre Vanadat wie das entsprechende Phosphat sind in kaltem Wasser unlöslich, und es kann daher Thorerde in dieser Gestalt quantitativ gefällt werden.

Foerster.

**Berichtigung**, von P. Jannasch (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 175). Nach der von Böttlinger (*diese Berichte* 27, Ref. 248) zur Herstellung reiner Thorerde gegebenen Vorschrift hat vorher schon Jannasch mit J. Locke und J. Lesinsky (*diese Berichte* 27, Ref. 9) das zu ihren Versuchen nöthige Thoriumoxyd dargestellt. Foerster.

**Eine Prioritätserklärung gegen M. Carey Lea** macht W. Spring (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 176), indem er darauf hinweist, dass er schon vor 15 Jahren gezeigt hat, dass man durch Druck chemische Reactionen herbeiführen kann. Bei dem Versuche

von Carey Lea (*diese Berichte* 27, Ref. 61 und 155) handelt es sich aber nicht wie bei denen von Spring darum, dass durch den Druck zwei feste Körper dazu gebracht werden, in einander zu diffundiren und in Folge davon auf einander einzuwirken.

Foerster.

Ueber ein krystallisirtes, neutrales Magnesiumcarbonat, von K. Kippenberger (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 6, 177—194). Behandelt man frisch gefälltes Magnesiumcarbonat mit einer Auflösung von Kalium- und Natriumbicarbonat, so löst sich jenes auf; nach einiger Zeit aber scheiden sich aus der erhaltenen Lösung Krystalle der Verbindung  $4 \text{ Mg CO}_3 + 15 \text{ H}_2 \text{ O}$  ab, welche also von den bisher erhaltenen, krystallisirten, wasserhaltigen Magnesiumcarbonaten verschieden sind. Da weder Calciumcarbonat noch Eisenhydroxyd von überschüssigen Alkalibicarbonatlösungen aufgenommen werden, so hat man in letzteren ein sehr einfaches Mittel, aus Mineralien, wie Magnesit, Dolomit und ähnlichen, reines Magnesiumcarbonat herzustellen. Das erwähnte, dabei entstehende Hydrat desselben verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Wassers; fast ganz entweicht dasselbe bei  $170^\circ$ , ohne dass gleichzeitig merkliche Mengen von Kohlensäure fortgehen.

Foerster.

Ueber die Analyse eines Molybdänminerals und über die Existenz eines Ferrotetramolybdates, von M. Spica (*Gazz. Chim.* 24, [1], 97—111). Bei Gelegenheit der Analyse eines Gesteins, welches im Wesentlichen eine Mischung war von Molybdänglanz, Schwefelkies und einem Urantrimolyhdat mit Quarz und einem Eisenoxydul, Magnesia und Thonerde enthaltenden Silicat, wurden grössere Mengen der mit rothem Ueberzug bedeckten, quarzreichen Gangart mehrere Monate mit mässig starker Salzsäure stehen gelassen. Dabei schied sich ein weisses krystallinisches Salz von der Zusammensetzung  $\text{Fe O} \cdot 4 \text{ Mo O}_3 \cdot 8 \text{ H}_2 \text{ O}$  ab, welches in Wasser leicht löslich ist. Wird diese Lösung der Luft ausgesetzt, so trübt sie sich, indem Eisenoxyd entsteht; erwärmt man sie, so scheidet sich Molybdän-säure aus.

Foerster.

Ueber das Merkursulfid,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , von U. Antony und Q. Sestini (*Gazz. Chim.* 24 [1], 193—198). Vertheilt man Quecksilberchlorür oder Merкуроacetat in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Kaliumsulfatlösung und leitet Schwefelwasserstoff ein, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher, gleich dem bei höherer Temperatur erhaltenen, unter dem Mikroskop sich als ein Gemenge von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber darstellt. Behandelt man hingegen etwas der genannten Quecksilberoxydulsalze in ganz trockenem Zustande mit ebenfalls trockenem, durch Kohlensäure verdünntem Schwefelwasserstoff bei  $-10^\circ$ , so entsteht eine einheitliche schwarze Schwefelverbindung; wenn diese sich aber allmählich auf gewöhnliche Temperatur erwärmt, so zersetzt sie sich unter Ab-

scheidung von Quecksilber. Wird die frisch bereitete, noch kalte Verbindung mit Salzsäuregas, dem man zweckmässig etwas Kohlen-säure beimischt, behandelt, so wird sie bei  $-18^{\circ}$  kaum und auch bei  $-12^{\circ}$  nur langsam verändert; etwas unter  $0^{\circ}$  erfolgt aber schnelle Umwandlung in Quecksilberchlorür. Bei noch höherer Temperatur nimmt die Reactionsfähigkeit gegen Salzsäuregas wieder ab und hört bei  $15^{\circ}$  auf. Diese Thatsachen deuten darauf hin, dass in der bei niederer Temperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit erhaltenen Schwefelverbindung Merkurosulfid,  $Hg_2S$ , vorliegt; nur dieses geht wieder in Quecksilberchlorür über, während das bei Temperatursteigerung daraus entstehende Gemenge  $HgS + Hg$  von Salzsäuregas nicht angegriffen wird. Das Merkurosulfid löst sich in der Kälte leicht in Schwefelkalium oder -natrium, die Lösung trübt sich aber bei Temperaturerhöhung unter Quecksilberausscheidung. Demnach dürfte, bei niederer Temperatur wenigstens, Quecksilbersulfür bestehen können.

Foerster.

**Ueber colloïdales Schwefelzink**, von P. Donnini (*Gazz. Chim.* 24 [1], 219—222). Schwefelwasserstoff fällt aus ammoniakalischer Zinklösung kein Sulfhydrat, sondern einfaches Schwefelzink. Dieses besitzt die Neigung, mit reinem Wasser colloïdale opalisirende Lösungen zu geben, aus welchen durch Zusatz von Salzen oder durch Kochen Schwefelzink gefällt wird, Thatsachen, welche man ja stets bei der Bestimmung von Zink mit Schwefelammonium zu berücksichtigen hat.

Foerster.

**Ueber das Brechungsvermögen des Furanalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Aether**, von G. Gennari (*Gazz. Chim.* 24 [1], 246—255). Die Untersuchung wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* in diesen Berichten 27, Ref. 246 mitgetheilt.

Foerster.

**Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs in den heterocyklischen Ringen**, von R. Nasini und G. Carrara (*Gazz. Chim.* 24 [1], 256—290.) In Gemeinschaft mit Scala hatte Nasini vor einiger Zeit gefunden (*diese Berichte* 20, Ref. 193), dass die Molecularbrechung des Thiophens niedriger sei, als die auf Grund seiner gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung nach der Brühl'schen Regel berechnete; es wurde daraus geschlossen, dass im Thiophen nur eine doppelte Bindung vorkommt. Es sind nun entsprechende Versuche auf eine ganze Reihe heterocyklischer Verbindungen ausgedehnt worden, und zwar auf Furan, Pyrrol, ihre 1.4-Dimethylabkömmlinge und 1.4-Dimethylthiophen, ferner auf Pyridin, Picolin, Chinolin, Isochinolin, Piperidin, Coniïn und mehrere methylirte, sowie gleichzeitig alkyilirte und phenylirte Abkömmlinge des Pyrazols. Dabei ergab sich, dass fast ganz allgemein, sowohl nach der n- wie nach der n<sup>2</sup>-Formel, die mit

Hülfe der Brühl'schen Regel berechnete Molecularbrechung erheblich grösser war als die beobachtete; der Unterschied verschwand bei vollständiger Hydrirung der Kerne, er war grösser bei den einfachen heterocyclischen Verbindungen als bei ihren höheren Homologen. Nur die phenylirten Pyrazole machten eine Ausnahme, indem ihr Brechungsvermögen erheblich höher gefunden wurde, als es nach der Rechnung sein sollte. Diese Thatsachen konnten durch eine andere als die gewöhnlich übliche Formulirung der untersuchten Verbindungen keine einheitliche und befriedigende Deutung finden; zu ihrer Erklärung nehmen Verff. an, dass die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff auch in den heterocyclischen Verbindungen ihre sonst beobachteten Atombrechungen beibehalten, dass sie aber, ähnlich wie es die Bamberger'schen Formeln ausdrücken, ihre maximale Werthigkeit geltend machen; ihre Valenzen bleiben aber zum Theil ungesättigt, und deren Einwirkung bringt es zu Wege, dass die Energie der doppelten Bindung, soweit sie sich optisch kundthut, geschwächt wird. Treten Seitenketten (von Phenylgruppen abgesehen) in die Ringe ein, so wird ein Theil dieser Anziehungskräfte abgelenkt und die Schwächung der doppelten Bindung erscheint geringer. Auch das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Stickstoffatome in einem Ringe bringt eine geringere Verminderung der Molecularbrechung hervor, als das eines einzigen, indem deren beiderseitige freie Valenzen auf einander und nicht voll auf die Kohlenstoffbindungen einwirken. In ähnlicher Weise erklärt sich, wie Verff. annehmen, die Aenderung des optischen Werthes der doppelten Bindung, welchen dieser nach den Versuchen von Carrara (*diese Berichte* 26, Ref. 598 und 888) in ungesättigten Verbindungen mit offener Kette durch anwesende Halogene erleidet.

Foerster.

**Reactionsgeschwindigkeit in nichthomogenen Systemen.**  
**Zersetzung des Sulfurylchlorids**, von G. Carrara und J. Zoppellari (*Gazz. chim.* 24, [1], 364—370 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* 1894, I. Sem., 190—195). Verff. haben die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher der Vorgang  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  verläuft; zu diesem Zweck wurde 1 ccm Sulfurylchlorid auf den ganz ebenen Boden eines kleinen Bechergläschens gebracht, darauf Wasser geschichtet und das Ganze in 250 ccm Wasser gehängt. Dieses Wasser wurde sowohl selbst, als auch mit dem in dem Bechergläschen enthaltenen mittels eines durchgeläiteten Luftstromes stets gut durchgemischt; zu bestimmten Zeiten wurden Proben herausgenommen und titirt. Es ergab sich, dass, zumal bei der gewählten Versuchsanordnung, die Oberfläche des Sulfurylchlorids constant war, das bekannte für die Geschwindigkeit von Vorgängen erster Ordnung bei homogenen Systemen geltende Gesetz auch für das vorliegende inhomogene System seine volle Gültigkeit bewahrt. Ferner zeigte sich,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Sulfurylchlorids sich nicht ändert, wenn man das Wasser durch Zehntelnormalalkali ersetzt; daraus folgt, dass nicht das Alkali, sondern nur das Wasser in diesem Falle auf das Sulfurylchlorid einwirkt.

Foerster.

**Atombrechung einzelner Elemente. Brechungsvermögen der metallorganischen Verbindungen,** von A. Ghira (*Gazz. Chim.* 24 [1], 309—324 und 324—327 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, I. Sem. 297—300, 332—338 und 391—393). Die für die Atombrechung von Hg, Sb, Pb und Sn aus den verschiedenen vom Verf. untersuchten Verbindungen dieser Metalle erhaltenen Werthe sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

Atombrechung			
des Metalles	ermittelt aus der Verbindung	nach der n-Formel	nach der n <sup>2</sup> -Formel
Quecksilber	Quecksilberdimethyl . . . . .	23.29	12.76
	Quecksilberdiäthyl . . . . .	23.97	12.81
	Quecksilberdiphenyl in Benzol gelöst . . . . .	26.80	13.55
	Quecksilberoxydulnitrat in sal- petersaurer 13.86 und 21.22pro- centiger Lösung . . . . .	20.72	11.66
Antimon	Antimontrichlorid in 13.56 und 22.05 procentiger, benzolischer Lösung . . . . .	23.69 u. 25.27	14.18 u. 13.01
	Triphenylstibin in 19.74procen- tiger benzolischer Lösung . . .	31.51	17.70
	Triphenylstibinchlorid in 18.45- bis 22.49 procentiger, benzo- lischer Lösung . . . . .	33.24 — 29.25	16.18 — 13.74
Blei	Bleiacetat in 38.47 procentiger, wässriger Lösung . . . . .	23.04	12.89
	Bleitetraäthyl . . . . .	33.75	17.87
Zinn	Zinnchlorür in 63.34 procentiger, wässriger Lösung . . . . .	29.98	15.70
	Zinntetramethyl . . . . .	35.72	19.33
	Zinntetraäthyl . . . . .	26.36	14.12

Besonders bemerkbar macht sich bei diesen, zum Theil früheren Bestimmungen, besonders von Gladstone, nahekommenden, zum Theil ihnen widersprechenden Ergebnissen der grosse Unterschied zwischen den aus dem Brechungsvermögen der metallorganischen und den aus anderen Verbindungen abgeleiteten Werthen; hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Atombrechung des vierwerthigen Zinns aus dem Chlorid nach der n-Formel etwa 18 ist. Diese Unterschiede dürften wohl nicht allein darauf zurückzuführen sein, dass die Metallsalze gewöhnlich in Lösung, die metallorganischen Verbindungen aber in freiem Zustande zur Untersuchung gelangen, da sie auch hervortreten, wenn man z. B. reine flüssige Chloride untersucht. Schliesslich ist

anzuführen, dass Antimon in seinen beiden Chloriden etwa die gleiche Atombrechung (im Pentachlorid = 24.5—25.6 nach der n-Formel) zeigt, sich also ähnlich wie Phosphor verhält, während der grosse Unterschied der Atombrechung des Zinns in seinen beiden Chloriden ganz an das optische Verhalten des Kohlenstoffs in  $C_2Cl_4$  und  $CCl_4$  erinnert. Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 244.

Foerster.

**Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten**, von St. Pagliano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, I. Sem., 249—257). Verf. hat durch Versuche bestätigt, dass die Menge von Flüssigkeit, welche sich in metallenen, von den Dämpfen dieser Flüssigkeit durchstrichenen Röhren in der Zeiteinheit verdichtet, gegeben ist durch die Formel  $p = \frac{CS}{r}(T - t)$ ; hiernach ist C der nach den Formeln von Dulong und Petit zu berechnende Coëfficient der Wärmeleitung nach aussen, S die verdichtende Oberfläche, r die Verdampfungswärme und  $T - t$  der Unterschied zwischen der Dampftemperatur und der äusseren Lufttemperatur. Man kann auf Grund dieser Formel auch aus der Menge von verdichteter Flüssigkeit leicht die Verdampfungswärme bestimmen. Die Vorrichtung dazu ist einfach; aus einem gläsernen oder kupfernen Destillationskolben gehen die Dämpfe durch ein kupfernes, von der Luft umspültes Verdichtungsrohr, welches mit einer zur Aufsammlung der dabei verdichteten Flüssigkeitstheile geeigneten Vorrichtung verbunden ist; die nicht verdichteten Dämpfe werden in einem von kaltem Wasser umgebenen Schlangenrohr niedergeschlagen. Hinsichtlich einiger Einzelheiten des Verfahrens muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Die für Aethyl-, Methyl-, Isobutyl- und Amylalkohol sowie für Aceton, Benzol, Toluol, Metaxylol, Anilin und Amylacetat gemachten Bestimmungen ergaben Werthe, welche mit den auf andere Weise ermittelten befriedigend übereinstimmten, häufig einige Einheiten höher lagen als diese.

Foerster.

**Dimorphismus des Kaliumfluorborates**, von C. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, I. Sem., 339—342). Wird Kaliumfluorborat aus einer an Fluorwasserstoffsäure reichen Lösung als Gallerte gefällt, diese abfiltrirt und getrocknet, so erhält man ein krystallinisches Pulver, welches nach dem Eintragen in kochendes Wasser sich als aus kleinen, unregelmässig entwickelten, regulären Octaëdern bestehend darstellt. Lässt man aber eine Lösung von Kaliumfluorborat langsam verdunsten oder seine warme gesättigte Lösung sich abkühlen, so entstehen durchsichtige, diamantglänzende, trimetrische Kryställchen,  $a : b : c = 0.7898 : 1 : 1.2830$ .

Foerster.

**Ueber die Spectren des Sauerstoffs bei hohen Temperaturen**, von J. Janssen (*Compt. rend.* 118, 1007—1009). Bei der spectro-



skopischen Untersuchung von Sauerstoff, welcher in einer 10 m langen, beiderseitig durch Glasscheiben hermetisch verschlossenen Röhre eingeschlossen war, traten keine merklichen Aenderungen der Banden und Streifen des Spectrums ein, als das Rohr von gewöhnlicher Temperatur bis auf etwa 300° erhitzt wurde; dagegen nahm mit der Temperaturerhöhung die Durchsichtigkeit des Gases erheblich zu und zwar zeigte sie sich darin, dass das Spectrum viel heller und nach Roth zu verlängert erschien. — Auch in dem früher (*diese Berichte* 27, Ref. 359) beschriebenen Apparate zeigte Sauerstoff unter Pressungen bis zu 100 Atm. und bei Temperaturen von 800—900° keine merklichen Veränderungen seines Spectrums.

Gabriel.

**Veränderungen der Zähflüssigkeit des geschmolzenen Schwefels**, von J. Brunhes und J. Dussy (*Compt. rend.* 118, 1045—1046). Dass der geschmolzene Schwefel bis gegen 150° immer dünnflüssiger wird, oberhalb dieser Temperatur sich verdickt und gegen 180° völlig zähe wird, haben bereits Dumas (1827) und Sainte-Claire Deville (1856) angegeben, ohne das Verfahren zu nennen, welches zur Bestimmung der Viscosität benutzt wurde. Verf. haben nun die Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass sie die Durchflussgeschwindigkeit des Schwefels durch dünne Röhren maassen. Dabei hat sich bis jetzt ergeben, dass die Flüssigkeit des Schwefels vom Schmelzpunkt an (115.5°) mit steigender Wärme allmählich zunimmt, ihr Maximum bei 156—157° erreicht und dann sehr schnell abnimmt, so dass er bereits bei 162° selbst unter einem Druck von 700 mm Quecksilber nicht mehr durch ein 1 mm weites Rohr fließt. Verglichen mit Wasser von 25.5° zeigt der Schwefel bei 115.5 resp. 156° die Durchflussgeschwindigkeit 0.0518 resp. 0.093.

Gabriel.

**Ueber die Abscheidung von Chlor beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd**, von H. McLeod (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 202—205). Verf. hat entgegen der Angabe von Brunck (*diese Berichte* 26, 1790) die Bildung von Ozon bei dem in Rede stehenden Process nicht nachweisen können, aber in Uebereinstimmung mit seiner eigenen Angabe (*diese Berichte* 22, Ref. 433) die Bildung von Chlor und zwar durch Einleiten des entweichenden Gases in Silberlösung und durch Feststellung der alkalischen Reaction des Rückstandes.

Schotten.

**Eine isotherme Löslichkeitscurve von Quecksilberchlorid und Chlornatrium in Essigester**, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 16, 214—216). Chlornatrium wird von Essigester nicht gelöst, dagegen lösten 100 Th. Essigester etwa 16 Th. Quecksilberchlorid. Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* 26, Ref. 757) bestimmte Verf. die Löslichkeit des Chlornatriums in einer Lösung von Quecksilberchlorid in Essigäther.

Schertel.

**Ueber Phosphorblausäure**, von W. B. Shober und F. W. Spatnütius (*Americ. Chem. Journ.* 16, 229—232). Cyannatrium entsteht, wenn man Kohlenoxyd auf Natriumamid einwirken lässt. Zur Darstellung von Cyanverbindungen, in welchen Stickstoff durch Phosphor ersetzt ist, versuchten Verff., Kohlenoxyd auf ein Natriumphosphid ( $\text{Na PH}_2$  oder  $\text{Na}_2 \text{PH}$ ) reagiren zu lassen. Leitet man unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln Phosphin über Natrium, welches in einer Verbrennungsröhre erhitzt wird, so verwandelt sich das Metall in eine schwarze Substanz. Zu derselben liess man, ohne vorher abzukühlen, eine Stunde lang reines, von Luft und Kohlensäure freies Kohlenoxydgas treten. Das Product entzündet sich an der Luft. Man füllte deshalb die Röhre mit absolutem Alkohol, welcher monatelang über wasserfreiem Kupfervitriol gestanden hatte. Er färbte sich tiefroth und ein Absatz schied sich aus. Eine Analyse dieses, sowie des gelösten Körpers konnte wegen der Unbeständigkeit derselben nicht ausgeführt werden. In Berührung mit Wasser liefert das Reactionsproduct aber Phosphin und Ameisensäure,  $\text{Na CP} + 2 \text{H}_2 \text{O} = \text{CH Na O}_2 + \text{PH}_3$ , sodass durch diese Reaction die Bildung eines dem Cyannatrium entsprechenden Phosphorkohlenstoffnatriums erwiesen ist.

Schertel.

**Einfluss der organischen Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Weinsäureester**, von P. Freundler (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 680—687). Die früher mitgetheilten Beobachtungen (*diese Berichte* 26, Ref. 751) werden erweitert, sodass allgemein ausgesprochen werden kann, dass alle Chlor und Brom haltenden Lösungsmittel das Rotationsvermögen ebenso wie Benzol und Toluol vermindern. Je mehr Chloratome mit einem Kohlenstoffatome im Lösungsmittel verbunden sind, desto stärker wird das Rotationsvermögen abnehmen. Das Chloroform übt jedoch die stärkste Wirkung. Die Versuche sind angestellt mit den Propyläthern der Dipropionylweinsäure, der Dibutyl-, Divaleryl- und Dicaproylweinsäuren. Die Ergebnisse deuten an, dass die Lösungsmittel eine Dissociation der Ester bewirken in dem Sinne, dass die Säureradiale sich abspalten und sich zu einem Anhydridmolekül vereinigen, sodass in Lösung die Moleküle  $\text{RO}_2 \text{C} \cdot \text{HC} - \text{HC} \cdot \text{CO}_2 \text{R}$  und  $\text{R}'\text{O} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \text{R}'$  vor-



handen sind.

Schertel.

**Polarimetrische Beobachtungen**, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 674—680). Eine Anzahl optisch wirksamer secundärer Alkohole (Methylpropylcarbinol, Aethylpropylcarbinol, Methylamylcarbinol) und ihre Derivate wurden auf ihr Rotationsvermögen untersucht.

Schertel.

Ueber die optische Isomerie der Verbindungen mit geschlossener Kette, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* 11, 144 bis 147). Eine Verbindung mit geschlossener Kette vermag dann in einer optischen Isomerie aufzutreten, wenn sie keine Symmetrieebene besitzt. Dieser Satz wird an den stereochemischen Formeln des Inosits und des Camphers erläutert.

Schertel.

Das chemische Potential der Metalle, von Wilder D. Bancroft (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 289—297). Untersucht wurden die elektromotorischen Kräfte von Elementen, die aus zwei der folgenden Metalle: Mg, Zn, Sn, Pb, Bi, Hg, Pt und der Lösung eines Alkalisalzes zusammengesetzt waren. Es ergab sich, dass die elektromotorische Kraft bei Anwendung von Mg, Zn, Sn, Pb, Bi unabhängig von der Natur des negativen Ions der Lösung ist und auch unabhängig bei Verdünnungen von 10—100 Liter pro Grammmolekel von der Concentration. Bildet Hg oder Pt den einen Pol, dann ist die Wirkung des negativen Ions ausgeprägt; der Einfluss der Concentration tritt aber nur bei Gebrauch von Pt als Elektrode in den Lösungen der Alkalihalogene auf. Zum Schluss wird zusammenfassend geäußert, dass in den untersuchten Fällen dann die elektromotorische Kraft von der Concentration unabhängig ist, wenn die Ionen der Elektroden als solche in der Lösung existenzfähig sind (und nicht mit anderen Ionen zu complexen Bestandtheilen zusammentreten, wie Pt).

Le Blanc.

Ueber die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und complexer Salze, von K. Zengelis (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 298 bis 313). Die elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kette, die aus zwei Metallen besteht, welche in zwei verschiedene Salzlösungen tauchen, ist gleich der Summe der Potentialdifferenzen der Metalle gegen die Lösungen und der Metalle und der Flüssigkeiten gegeneinander. Die beiden letzten Werthe kann man häufig vernachlässigen, und dann setzt sich die elektromotorische Kraft der Kette nur aus den Potentialsprüngen zusammen, die zwischen den Elektroden und den sie umspülenden Flüssigkeiten bestehen. Für einen solchen Potentialsprung gilt nach Nernst die Formel  $\pi = a \log \frac{P}{p}$ , wo  $a$  eine Constante,  $P$  die elektrolytische Lösungstension des betreffenden Metalls und  $p$  den osmotischen Druck der Ionen ebendesselben Metalls in der Lösung bedeuten. Die elektromotorische Kraft der soeben besprochenen Kette wird demnach  $\pi' = a_1 \log \frac{P_1}{p_1} + a_2 \log \frac{P_2}{p_2}$  sein; und für gleichwerthige Metalle, wo  $a_1 = a_2$  ist,  $= a_1 \left( \log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right)$ . Ist der osmotische Druck  $p_1 = p_2$ , so erhält

die Formel den einfachen als normal bezeichneten Werth  $= a \log \frac{P_1}{P_2}$ ; sind die osmotischen Drucke verschieden, so ändert sich die elektromotorische Kraft, wie man leicht mit Hülfe der bekannten Constanten a berechnen kann, bei einem Concentrationsunterschiede 1:100 z. B. um 0,06 Volt bei zweiwerthigen, und 0,12 Volt bei einwerthigen Metallen. Die Aenderung wird natürlich um so grösser werden, je geringer die Ionenconcentration der einen Elektrode in der Lösung wird, während die der anderen constant bleibt. Eine sehr geringe Ionenconcentration ist einmal vorhanden, wenn ein Metall (siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 432 u. 433) mit einem seiner sogenannten unlöslichen Salze umgeben ist, und zweitens, wenn das umgebende Salz mit dem Metall eine complexe Verbindung bildet; die Metallionen werden dann sozusagen weggefangen. Auf diese Beziehung hat zuerst Ostwald hingewiesen und sie an den Silbersalzen experimentell bestätigt. Sie lässt sich folgendermaassen allgemein aussprechen: Die unlöslichen und complexen Salze zeigen wegen der geringeren Concentration ihrer Metallionen beträchtliche Abweichungen von den berechneten Normalwerthen ihrer elektromotorischen Kraft und zwar um so grössere, je unlöslicher das Salz ist. Die in einem Lösungsmittel zu einer complexen Verbindung sich auflösenden (z. B. Ag Cl in K CN) Salze zeigen kleinere, die in ihr unlöslichen Salze (z. B. Ag<sub>2</sub>S in K CN) grössere Abweichung als die complexe Verbindung (K Ag (CN)<sub>2</sub>) selbst. Der Satz wurde für verschiedene Verbindungen des Kupfers, Bleies, Nickels und Cobalts geprüft und richtig gefunden.

Le Blanc.

**Ueber die Farbe von Ionen**, von J. Wagner (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 314 — 321). Magnanini kam bei seinen Versuchen mit Violursäure (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 573) zu Ergebnissen, die nach seiner Meinung zwar nicht mit der Dissociationstheorie, wohl aber mit den Schlüssen, die Ostwald in seiner Arbeit »Ueber die Farbe der Ionen« (*diese Berichte* 25, Ref. 556) gezogen hatte, in Widerspruch standen. Verf. weist zuerst darauf hin, dass die Ergebnisse thatsächlich im Widerspruch mit der Dissociationstheorie selbst stehen. Nach Magnanini soll die freie Violursäure, trotzdem sie eine mässig starke Säure ist, farblos, die violursäuren Salze sollen jedoch gefärbt sein. Die Theorie verlangt nun, dass wie alle Eigenschaften einer Lösung so auch die Farbe sich darstellt als die Summe der Eigenschaften der Ionen und der nicht dissociirten Bestandtheile. Bei den stark dissociirten violursäuren Salzen sind praktisch nur Metallionen und Violursäureionen vorhanden; da die Metallionen farblos sind, so muss die beobachtete Färbung der Lösungen den Violursäureionen zugeschrieben werden. Man muss demnach auch verlangen, dass die Lösung der freien Violursäure, da sie eine ge-

nügende Anzahl von Violursäureionen enthält, ebenfalls gefärbt ist. — Im Gegensatz zu Magnanini konnte auch Verf. farblose Lösungen von Violursäure überhaupt nicht erhalten; dass die Färbung durch einen Alkaligehalt des destillirten Wassers hervorgerufen sein könnte, erschien bei den angewendeten Vorsichtsmaassregeln fast ausgeschlossen. Doch wurde noch auf folgende Arten nachgewiesen, dass die Violursäure ein farbiges Ion enthält: Die Absorption einer Violursäurelösung wurde colorimetrisch mit der eines Violurate verglichen und aus der Leitfähigkeit der Gehalt der beiden Lösungen an Violursäureionen berechnet. Gefunden wurde, dass die Länge gleich stark absorbirender Schichten das umgekehrte Verhältniss hatte, wie die Zahl der Violursäureionen in den beiden Lösungen. Ferner wurde das Verhalten der Violursäurelösungen beim Verdünnen, sowie bei Säurezusatz untersucht. Die in beiden Fällen eintretende allmähliche Entfärbung konnte nur durch die Annahme gefärbter Violursäureionen erklärt werden. — Eine Tafel, die die Farben der festen Violurate zeigt, ist beigegeben. In verdünnter Lösung sind alle Violurate, deren positive Ionen ungefärbt sind, von gleicher violetter Farbe, in festem Zustand zeigen sie auffällig verschiedene Färbung. So ist z. B. das Kaliumsalz blau, das Natriumsalz roth. Ausserdem macht sich eine bestimmte Aenderung der Farbe mit dem Atomgewicht innerhalb der Gruppen des natürlichen Systems bemerkbar.

Le Blanc.

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation II, von M. Le Blanc (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 333 — 358). Wie in einer früheren Arbeit zu zeigen versucht wurde (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 615), ist zur dauernden Zersetzung eines Elektrolyten, wenn man von Störungen durch Diffusion etc. absieht, die Anwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft nothwendig; erst oberhalb dieser elektromotorischen Kraft findet eine dauernde Zersetzung durch den Strom statt. Dieser Zersetzungswerth stellt sich als die Summe der Zersetzungswerthe der beiden Ionen dar; er ist abhängig in einer nach der Nernst'schen Theorie absehbaren Weise von den Concentrationen der Ionen (wie auch experimentell nachgewiesen wird) und ferner von der Concentration der ausgeschiedenen Bestandtheile. Bei Anwendung indifferenten Elektroden, d. h. solcher, an denen sich der Uebergang aus dem Ionenzustand in einen anderen oder umgekehrt in umkehrbarer Weise vollziehen kann, sollte man nun unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die gleichen Zersetzungswerthe unabhängig von der Natur der Elektroden erwarten. Die bisherigen Beobachtungen stimmen mit dieser Erwartung jedoch wenig überein. Bei Anwendung von Platin, Gold, Kohle, also chemisch unangreifbaren Elektroden, wurden verschiedene Zersetzungspunkte gefunden. Ebenso wenig stimmte damit der Befund von Peirce, dass mit H und O beladene Platinplatten in Schwefelsäure gestellt, in maxima, wenn sie

platinirt waren, etwa 1.03 Volt gaben, blanke Platinplatten gaben kaum den halben Werth, während zur Zersetzung des Wassers zwischen Platinelektroden, die gar nicht einmal von H und O umgeben waren, eine elektromotorische Kraft von 1.70 Volt erforderlich war. Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden nun die Elektroden einzeln untersucht und ermittelt, dass für Metall ausscheidende Lösungen der Polarisationswerth der Kathode beim Zersetzungspunkt gleich dem Potential ist, das das betreffende Metall gegenüber der Flüssigkeit zeigt; er ist unabhängig von der Natur der Elektrode. Die Unregelmässigkeiten konnten demnach nur ihren Sitz an den Elektroden haben, wo Gase ausgeschieden wurden. In Bezug auf die Metallionen sind, wie eben gezeigt, die verschiedenen Elektroden umkehrbar, nicht aber in Bezug auf die Ionen, die in den gasförmigen Zustand übergehen, daher die Abhängigkeit von dem Material der Elektrode. Es gelang jedoch, auch für H und O umkehrbare Elektroden aus platinirtem Platin herzustellen, und nun konnte nachgewiesen werden, dass auch die Bildung und Zersetzung des Wassers ein umkehrbarer Vorgang ist. Der Werth der angewandten elektromotorischen Kraft, oberhalb deren Zersetzung und unterhalb deren Bildung von Wasser eintritt, lag bei Verwendung von platinirten Platinplatten, die mit H und O von Atmosphärendruck umgeben waren, bei etwa 1.05 Volt. Betreffs weiterer Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Le Blanc.

**Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen: Componenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt**, von H. W. Bakhuis Roozeboom (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 359—389). Theoretische Betrachtungen, die sich nicht gut im Auszug wiedergeben lassen.

Le Blanc.

**Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln**, von Otto Humburg (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 401—415). Die Versuche sind im Anschluss an die von Schönrock (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 66) angestellt worden und sollen weiteres Material geben zur Beantwortung der Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der elektromagnetischen Drehung der Polarisations-ebene in Lösungen von Elektrolyten und dem Dissociationszustande der letzteren besteht. Zuerst wurden auch in Wasser schwach dissociirte Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure in verschiedenen Lösungsmitteln Wasser, Benzol, Toluol untersucht und für diesen Fall die Richtigkeit des Verdet'schen Satzes und die Unabhängigkeit der molecularen Drehung von der Natur des Lösungsmittels nachgewiesen. Ein Gleiches ergab sich für die in Wasser mässig stark dissociirte Mono- und Dichloressigsäure, sowie für die wässrigen und methylalkoholischen

Lösungen von Jodkalium, Bromnatrium, Ammoniumnitrat und Baryumbromid. Aus der geringeren Leitfähigkeit der alkoholischen Lösungen dieser Salze gegenüber der wässrigen Lösungen schliesst Verf. auf geringere Dissociation der Stoffe in Alkohol (die jedenfalls verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Wasser und Alkohol kommt jedoch auch in Betracht!) und kommt zu der Ansicht, dass der Einfluss der Dissociation auf die elektromagnetische Drehung, falls er besteht, ein zu geringer ist, um mit Hilfe der üblichen Messmethoden nachgewiesen werden zu können. — Sodann wird noch die Atomdrehung von Chlor in einigen organischen Stoffen berechnet, sie scheint in den Alkohol- und Säuresubstitutionsproducten gleich zu sein; das eben Gesagte gilt auch für Brom.

Le Blanc.

**Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat; Schönit und Kaliumastrakanit**, von J. K. van der Heide (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 416 — 430). Nähere Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Doppelsalze entstehen (siehe auch *diese Berichte* 26, 414 und 873).

Le Blanc.

**Ueber das Moleculargewicht des Wasserstoffsperoxydes**, von G. Tammann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 431 — 432). Das von Carrara und Orndorff und White gefundene (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 757) der Formel  $H_2O_2$  entsprechende Moleculargewicht des Wasserstoffsperoxydes wird durch neue Gefrierpunktsbestimmungen bestätigt. Aus früheren Versuchen war auf die Formel  $H_4O_4$  geschlossen worden.

Le Blanc.

**Ueber die Moleculargewichte der Flüssigkeiten**, von W. Ramsay und J. Shields (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 433—475). Wir besaßen bisher keine genaue Kenntniss der Moleculargewichte der Flüssigkeiten, da auch keine colligative Eigenschaft der Flüssigkeiten (wie etwa das Volum bei den Gasen) untersucht worden ist, aus der ein Aufschluss über die Constitution gewonnen werden konnte. Hier liegt die erste ausgedehnte Arbeit darüber vor; sie bezieht sich auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und ihre Aenderung mit der Temperatur. Man gewinnt so eine ziemlich genaue Kenntniss des Molecularzustandes einer Flüssigkeit und kann, wenn Molecularcomplexe vorliegen, den Gang der Spaltung genau genug verfolgen. Durch sorgfältige experimentelle Bestimmungen wird nämlich gezeigt, dass die moleculare Oberflächenenergie  $\gamma(Mv)^{2/3}$ , wo  $\gamma$  die Oberflächenspannung, M das Moleculargewicht und v das spezifische Volum bedeuten, für eine Reihe von Flüssigkeiten, z. B. Aethyläther, ameisensaures Methyl, essigsäures Aethyl, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol für weite Temperaturstrecken eine lineare Function der Temperatur ist. Für andere Stoffe, wie verschiedene Alkohole und Säuren besteht diese einfache Beziehung nicht mehr, wenn man für M das einfache Moleculargewicht setzt, sie kann

jedoch wieder durch passende Wahl von  $M$  zurückgerufen werden, und man erhält auf diese Weise den wahrscheinlichen Werth des Moleculargewichtes der untersuchten Flüssigkeit. Bemerkenswerth ist, dass in keinem Fall die Association der Molekeln besonders stark ist, die grösste zeigte Wasser mit einem Moleculargewicht von 60 [= nahezu  $(H_2O)_4$ ]. Aus den Zahlen für Fettalkohole und Fettsäuren ersieht man weiter, dass mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die Association sich verringert; ein höheres Moleculargewicht scheint der Association im Allgemeinen nicht günstig zu sein. Eine Temperaturänderung übt nur bei den Anfangsgliedern der Reihe bedeutenden Einfluss aus, und zwar bewirkt eine Temperatursteigerung meistens eine Verminderung, mitunter aber auch eine Vermehrung der Association. Le Blanc.

**Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation,** von Hugo Hädrich (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 476 — 497). Das von Oudemans aufgestellte, von Landolt und anderen später bestätigte Gesetz sagt aus, dass in wässriger Lösung das moleculare Drehvermögen von Salzen activer (d. i. das polarisirte Licht drehender) Säuren mit inactiven Basen und activer Basen mit inactiven Säuren nahezu gleich gross ist. Im Widerspruch mit diesem Gesetz stellte Ph. A. Guye den Satz auf, dass das Drehvermögen optisch activer Körper von der Grösse oder dem Moleculargewicht der an eine active Substanz gebundenen Gruppen abhängig ist. Auf Grund der elektrischen Dissociationstheorie lassen sich nun die einschlägigen Verhältnisse leicht übersehen. In wässrigen Lösungen sind die Elektrolyte mehr oder weniger in ihre Ionen zerfallen. Es setzen sich demnach die Eigenschaften einer Lösung aus den Eigenschaften der nicht dissociirten Molekeln, der positiven und der negativen Ionen zusammen. Bei weitergehender Verdünnung sind fast nur Ionen vorhanden; bei den meisten Salzen praktisch schon in mässiger Verdünnung. Die Eigenschaft solcher Lösungen sind nur noch abhängig von der Beschaffenheit beider Ionen und setzt sich additiv aus den Eigenschaften der letzteren zusammen. Daraus folgt ohne weiteres, dass Salzlösungen, welche eine äquivalente Menge verschiedener Salze, die jedoch alle das gleiche active und ein beliebiges inactives Ion besitzen, gelöst enthalten, das gleiche Drehvermögen zeigen müssen. Diese Folgerungen der Dissociationstheorie sind eine Erklärung für das Oudemans'sche Gesetz und dehnen letzteres in folgender Weise aus: Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten ist in annähernd vollständig dissociirten Lösungen unabhängig von dem inactiven Ion. — Die bisher bekannten Messungen sowie die an einer Reihe von drehenden Alkaloidsalzen und einigen freien Basen vorgenommenen bestätigten die Richtigkeit des Satzes vollkommen. Scheinbare Ausnahmen konnten mit Hülfe der Theorie leicht erklärt werden. Le Blanc.



Ueber das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn, von F. W. Küster (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 508—513). Vor einigen Jahren theilten Heycock und Neville die bemerkenswerthe Thatsache mit, dass die Erstarrungspunkte verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn höher liegen als die des reinen Zinns. Nachdem dann van 't Hoff seine Theorie der festen Lösungen entwickelt hatte, erklärten sie jene Beobachtung im Sinne dieser Theorie und eine von van Bijlert ausgeführte Experimentaluntersuchung schien diese Annahme zu bestätigen. (Siehe *diese Berichte* 24, Ref. 884.) Verf. weist jedoch darauf hin, dass jene Versuche nicht einwandfrei sind und macht es sehr wahrscheinlich, dass hier feste Lösungen im Sinne van 't Hoff's gar nicht vorliegen. Er selbst erklärt die beobachteten Erscheinungen durch die Annahme, dass sich beide Elemente aus gemischtem Schmelzfluss als isomorphe Mischung abscheiden, deren Zusammensetzung bestimmt ist durch die Mengenverhältnisse der beiden Metalle. Danach wären die beobachteten »Erstarrungstemperaturen der Lösung« nur die Schmelzpunkte der zur Abscheidung gelangenden, isomorph gemischten Antimon-Zinn-Krystalle, die sich wie alle Eigenschaften isomorpher Gemische aus den Schmelzpunkten der Componenten mit Hilfe der Gesellschaftsrechnung berechnen lassen. Und in der That, berechnet man die Erstarrungspunkte der von Heycock und Neville untersuchten Legirungen unter dieser Voraussetzung aus den Schmelztemperaturen der Componenten, so bekommt man Zahlen, die mit den beobachteten befriedigend übereinstimmen.

Le Blanc.

Die Dissociation des Wassers [zweite Mittheilung], von J. J. A. Wijs (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 514—523). Aus der Geschwindigkeit, mit der Methylacetat durch die im reinen Wasser vorhandenen  $\overset{+}{\text{H}}$ - und  $\overline{\text{OH}}$ -Ionen verseift wird, lässt sich der Dissoziationsgrad des Wassers bestimmen. (Siehe *diese Berichte* 26, 433.) Diese Anfangsgeschwindigkeit ist jedoch experimentell kaum messbar. Denn sowie nur die geringste Menge Methylacetat verseift und ein wenig in dieser Verdünnung grösstentheils dissociirte Essigsäure (und damit  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen) entstanden ist, so muss, da das Product der  $\overset{+}{\text{H}}$ - und  $\overline{\text{OH}}$ -Ionen stets constant bleibt, die Anzahl der  $\overline{\text{OH}}$ -Ionen sich verringern. Da nun, wie der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten durch Alkalien und Säuren zeigt, ein  $\overline{\text{OH}}$ -Ion ca. 1400 Mal stärker verseifend wirkt als ein  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ion, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst schnell abnehmen. Ist später eine verhältnissmässig grosse Menge Essigsäure entstanden, sodass die Anzahl der  $\overline{\text{OH}}$ -Ionen und

ihre verseifende Wirkung gegenüber den  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen vernachlässigt werden kann, so wird die Verseifungsgeschwindigkeit wieder wachsen, weil immer mehr  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen entstehen. Wir haben also zuerst Abnahme, dann Zunahme der Verseifungsgeschwindigkeit; irgendwo muss ein Minimum bestehen. Es ist ersichtlich, dass dieses vorhanden ist, wenn 1400  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen in derselben Zeit entstehen, in der ein  $\overset{-}{\text{OH}}$ -Ion verschwindet. Es liess sich nur das Verhältniss zwischen Minimalgeschwindigkeit und Anfangsgeschwindigkeit berechnen: für letztere ergab sich ein 18.6 Mal so grosser Werth als für erstere. Da ferner die Minimalgeschwindigkeit leicht experimentell messbar war, kann so auch die Anfangsgeschwindigkeit und somit der Dissociationsgrad des Wassers ermittelt werden; es wurde die Concentration der  $\overset{+}{\text{H}}$ - bzw.  $\overset{-}{\text{OH}}$ -Ionen in reinem Wasser gleich  $0.14 \cdot 10^{-6}$  normal gefunden.

Le Blanc.

**Ueber eine Ableitung des Mendelejeff'schen Ausdehnungsgesetzes**, von R. Luther (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 524—525). Theoretische Betrachtung.

Le Blanc.

**Bemerkung über die Aenderung des Gefrierdrucks bei Lösungen**, von R. Luther (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 526—528). Zu den Beziehungen zwischen Molecularconcentration einerseits und Dampfdruckverminderung und Gefrierpunkterniedrigung andererseits gehören noch zwei andere: die zwischen Molecularconcentration und Siedepunktserhöhung und die zwischen Molecularconcentration und Gefrierdruckänderung. Auf letztere, die bisher noch kaum beachtet war, wird näher eingegangen.

Le Blanc.

**Ueber die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten**, von B. Moore (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 545—554). Von Gernez sind schon Versuche über diesen Gegenstand mit Phosphor und Schwefel gemacht worden. Er bediente sich eines mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten U-Rohres, verursachte die Krystallisation durch Hineinbringen eines Krystalles und maass die Länge der festen Substanz, die in einer gegebenen Zeit bei gegebener Temperatur auskrystallisirt war. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit bei jedem einzelnen Versuch von Centimeter zu Centimeter in demselben Rohr gleich blieb und mit dem Grade der Ueberkaltung wuchs. Für Schwefel zeigte sich, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit von der Zeit abhing, während welcher er in flüssiger Gestalt über seinen Schmelzpunkt gehalten worden war, und auch von der Zahl der Schmelzungen und Krystallisationen. Ausser letzterem Resultat, das jedenfalls auf die eigenthümliche Natur des Schwefels zurückzuführen ist, ergaben nun die

neuen mit Eisessig und Phenol auf ähnliche Art angestellten Versuche im Wesentlichen dasselbe. Neu wurde gefunden, dass die Weite des Rohres ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit ist und letztere durch Auflösen einer zweiten Substanz in beträchtlich höherem Maasse verringert wird als etwa aus der Erniedrigung des Schmelzpunktes zu erwarten war.

Le Blanc.

**Ueber das Moleculargewicht der Persulfate und Permolybdate**, von Guido Möller (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 555 bis 563). Aus Untersuchungen über die Leitfähigkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen der wässrigen Lösungen werden dem Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpermolybdat die Formeln  $K_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2Mo_2O_8$  zuertheilt. (Siehe auch Bredig, *diese Berichte* 27, Ref. 237).

Le Blanc.

**Mittheilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors Nasini an der Universität zu Padua.** (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 12, 498—507.)

**I. Ueber das Moleculargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds**, von G. Carrara. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 901.

**II. Ueber eine Bildungsmethode der Sulfine und des Methyläthylsulfids**, von G. Carrara. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 641.

**III. Ueber das Moleculargewicht des Metaldehyds**, von F. Zecchini. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 181.

**IV. Atomrefractionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht**, von F. Zecchini. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 185.

**V. Die Verdrängung des Nicotins aus seinen Salzen und die Wirkung des Alkohols auf dieselben**, von R. Nasini und A. Pezzolato. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 193.

**VI. Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors, Brechungsvermögen des freien Phosphors und seiner Verbindungen mit den monovalenten Elementen oder Gruppen**, von F. Zecchini. Siehe *diese Berichte* 25, 187.

**VII. Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors, Brechungsvermögen der Phosphorsäuren und ihrer Natriumsalze**, von F. Zecchini. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 187.

**VIII. Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen**, von A. Ghira. Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 395.

Le Blanc.

**Ueber reines Wasser**, von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller (*Sitzungsber. d. königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, physik.-mathem. Kl.*, 1894, 295—308). Schon vor vielen Jahren hatte

sich F. Kohlrausch bemüht, möglichst reines Wasser darzustellen, und war zu einem Wasser gelangt von der Leitfähigkeit  $0.25 \cdot 10^{-10}$  in Quecksilbereinheiten bei  $18^{\circ}$ . Jetzt wurde ein wesentlich günstigeres Resultat erreicht, die Leitfähigkeit betrug nur noch  $0.0404 \cdot 10^{-10}$ ; berechnet wird für absolut reines Wasser  $0.0361 \cdot 10^{-10}$ . Sodann wurden die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und diese Zahlen mit den auf Grundlage der Dissociationstheorie berechneten verglichen: »so stellt die obige Tabelle vielleicht die schlagendste Bestätigung der von Arrhenius ausgebildeten Anschauungen über elektrolytisches Leitvermögen in Verbindung mit der van 't Hoff'schen Theorie der Lösungen dar, welche bis jetzt vorliegt«.

Le Blanc.

Die Methode der fractionirten Destillation, erläutert durch die Untersuchung von Petroleum, von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Phil. Mag.* V, 37, 495—499). Russisches Petroleum wird wiederholt fractionirt destillirt. Von den einzelnen Destillaten werden die Dampfdichten genommen und daraus wird geschlossen, dass sie sich nur um  $\frac{2}{3}$  CH in der Zusammensetzung unterscheiden, woraus Verff. herleiten wollen, dass das wirkliche Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 12, sondern 6 ist.

Le Blanc.

---

## Organische Chemie.

Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols, von J. W. Brühl (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 201—294). Die wesentlichen Punkte der vorliegenden ausführlichen Mittheilung sind vom Verf. vor Kurzem in diesen Berichten (27, 1065) mitgetheilt worden.

Foerster.

Ueber die Alkylatderivate des Isochinolins, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 295—307). Wenn die Monomethylate des Isochinolins oder der Chinaalkaloide, deren das erste Molekül Halogenalkyl bindendes Stickstoffatom ja nach den früheren Untersuchungen des Verf. dem Isochinolinstickstoff sich ganz gleich verhält, mit Kali behandelt werden, so wird ihnen Jodwasserstoff entzogen und es hinterbleibt eine Methylengruppe, welche sich, wenn man die Formel des Verf. etwa für das Isochinolin zu Grunde legt,