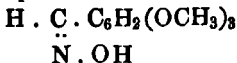


Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 9. Juli 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen, von R. Fabinyi (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 564 — 582). Setzt man zu der absolut alkoholischen, stark gekühlten Lösung des Asarons die genau entsprechende Menge frischen Amylnitrits und hierauf tropfenweise die berechnete Menge alkoholischer Salzsäure, so entsteht eine in ziemlich grossen Prismen krystallisirte Substanz von bräunlich-grüner Farbe, die nach Behandeln mit Aether und Eisessig gelblich-grün wird; es ist dies das salzsaure Salz des Asarylaldoxims, Schmp. 159.4°. Wird die Reihenfolge der einwirkenden Ingredienzien verändert, also zu dem gelösten Asaron zuerst Salzsäure und dann Amylnitrit gegeben, so erhält man ziegelrothe Prismen, die unterm Mikroskop dunkel goldgelb erscheinen, Schmp. 161.6°, und ebenfalls das salzsaure Salz des Asarylaldoxims sind. Durch Behandeln mit Wasser, Natronlauge oder Ammoniak erhält man die freien Aldoxime. Sämmtliche aus dem grünen Salz durch Wasser, Natronlauge oder Ammoniak erhaltenen Aldoxime sind ihrem Farbton und Schmelzpunkte nach von den analogen, aus der rothen Verbindung erhaltenen Aldoximen verschieden, doch stimmen die auf verschiedene Weise aus einem und demselben Salz erhaltenen Aldoxime auch nicht genau überein. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren können die Verschiedenheiten der aus dem gleichen salzsauren Salz gewonnenen Aldoxime allmählich zum Verschwinden gebracht werden, jedoch nicht die zwischen den von dem grünen und dem rothen Salz herstammenden Aldoximen. Der Gedanke, dass man es hier mit zwei stereoisomeren Formen, dem *syn*- und dem *anti*-Asarylaldoxim, zu thun hat, wurde aufgegeben, da alle Aldoxim-Modificationen leicht in die Acetylverbindungen überführbar sind, was dafür spricht, dass man es nun mit dem *anti*-Asarylaldoxim zu thun hat:



. Auch die dargestellten

Acetylverbindungen scheinen nicht identisch zu sein; durch kohlen-saures Natrium gewinnt man jedoch aus ihnen stets ein und dasselbe Aldoxim zurück. Moleculargewichtsbestimmungen der Acetylverbindungen in Urethan ergaben keine Unterschiede. Zu bemerken ist noch, dass sämtliche Aldoxime durch Lösen in wasserfreiem Aether und Einleiten von Salzsäuregas augenblicklich in die goldgelben salzsauren Salze übergeführt werden. — Aehnliche Resultate wie mit Salzsäure wurden auch mit Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure erhalten. Zur Erklärung werden stabile und labile Gleichgewichtslagen angenommen.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus VIII., von J. W. Retgers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 583 — 622). XX. Ueber die Eisensalmiakwürfel — XXI. Tellur mischt sich nicht wie Selen iso-dimorph mit Schwefel. — XXII. Ueber die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe. Die in der Natur vorkommenden Mineralien zeigen oftmals Beispiele von innigen Färbungen. Untersucht man den grauen Rauchquarz, den dunkelvioletten oder smaragdgrünen Flussspath in dünnen Schliffen unter dem Mikroskop, so ist kein farbiges Pigment zu entdecken, im Unterschiede von Chrysoptas, Heliotrop etc.; die Färbung ist also im ersten Fall »dilut«, und nähere Forschungen über die chemische Natur dieser farbigen Beimischungen haben ergeben, dass sie gewöhnlich aus sehr geringen Quantitäten von Kohlenwasserstoffen, besonders sogenannten bituminösen Stoffen bestehen. Auch die Farbe mancher Edelsteine, wie die des Saphirs und Rubins, ist wahrscheinlich solchen und nicht anorganischen Beimischungen zuzuschreiben. Künstlich derartig gefärbte Mischungen von farblosen anorganischen Körpern mit Kohlenwasserstoffen darzustellen, ist noch nicht gelungen. Dagegen hat schon Sénarmont gefunden, dass das monokline krystallwasserhaltige Strontiumnitrat aus einer campecheholzextracthaltigen Lösung in rothen Krytallen anschiesst, welche stark dichroitisch sind. Auch mit anderen Farbstoffen mischt es sich innig. Weitere Beispiele solch diluter Farbstoffaufnahme wurden dann von O. Lehmann gegeben. Bernsteinsäure, Protocatechusäure, Phtalsäure etc. krystallisiren mit Anilinfarbstoffen zusammen. Verf. hat nun zur Entscheidung der Frage, ob diese Fähigkeit zur innigen Farbstoffaufnahme eine unter den krystallisirbaren Körpern weit verbreitete Eigenschaft ist oder nur eine Ausnahme bildet, ca. 33 anorganische Salze je mit 26 Farbstoffen, meistens Anilinfarben, in Lösung zusammengebracht und auskrystallisiren lassen. Nur in vier Fällen fand Mischung statt. Es bleibt demnach die innige Aufnahme organischer Farbstoffe durch anorganische krystallinische Körper eine sehr seltene Ausnahme.

Le Blanc.

Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischer Verbindungen, von H. C. Jones (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 623—656). In Fortsetzung früherer Versuche (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 435) wurden die Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers durch einige weitere anorganische Stoffe untersucht: durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Ammoniak, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat und die Dissociationsgrade der einzelnen gelösten Stoffe berechnet. Ein Vergleich mit den aus den Leitfähigkeitsversuchen abgeleiteten zeigte eine im Allgemeinen befriedigende Uebereinstimmung. Sodann wurde die Untersuchung auf organische Stoffe ausgedehnt; da diese häufig eine kaum merkbare elektrolytische Dissociation bei der Auflösung erleiden, so war zu erwarten, dass die für sie gefundenen molecularen Erniedrigungen den gleichen Wert haben, wie die theoretisch von van't Hoff berechnete Constante für Wasser. Es zeigten sich jedoch hier vielfach Ausnahmen, für die eine genügende Erklärung zur Zeit noch fehlt.

Le Blanc.

Zur Kenntniss der Löslichkeit von Mischkrystallen, von A. Fock (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 657—662). Die beiden isomorphen tetragonalen Doppelsalze $2 \text{KCl}, \text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}, \text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, wurden in wechselnden Verhältnissen in Lösung zusammengebracht, die Lösung der freiwilligen Verdunstung bei annähernd constanter Temperatur überlassen und die ausgeschiedenen Mischkrystalle sowie eine Probe der zugehörigen Lösung analysirt. Es zeigte sich, dass die beiden Salze keine vollständige Mischungsreihe zeigen. Enthält der Mischkrystall von 100 Molekeln insgesamt 27.77 Molekel $2\text{KCl}, \text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, so tritt ein Sprung ein und die Mischungsreihe setzt sich erst fort vom Gehalt an $2 \text{KCl}, \text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ gleich 54.87pCt. Diese beiden Grenzmischkrystalle von der eben erwähnten Zusammensetzung können nebeneinander existiren und so lange sie beide anwesend sind, muss die Lösung eine constante Zusammensetzung beim Gleichgewicht zeigen. Aendere ich die Zusammensetzung der Lösung, so tritt so lange eine Umwandlung des einen Salzes in das andere ein, bis der ursprüngliche Gehalt der Lösung wieder hergestellt ist. Erst wenn das eine Salz ganz in das andere umgewandelt ist, kann sich die Mischungsreihe fortsetzen und auch der Gehalt der Lösung beim Gleichgewicht ändern. — Um auf Grund des Nernst'schen Vertheilungssatzes das Moleculargewicht der einen Componente im Mischkrystall festzustellen, waren die experimentellen Daten nicht genügend.

Le Blanc.

Ueber graphochemisches Rechnen VI., von E. Nickel (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 663—669). Weitere Ausbildung und Verallgemeinerung des graphochemischen Rechnens.

Le Blanc.

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase, von G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 670—678). Mathematische Entwicklungen.

Le Blanc.

Ueber kryoskopische Moleculargewichtsbestimmungen in Benzol, von K. Auwers (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 689—722). Für verschiedene Körperklassen wurden Gefrierpunktsbestimmungen in Benzollösung gemacht und dabei neben den schon bekannten einige neue Gesetzmässigkeiten gefunden. Aliphatische wie aromatische Alkohole liefern bei genügender Verdünnung in der Regel dem einfachen Moleculargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigungen, mit zunehmender Concentration bleiben jedoch die beobachteten Werthe stark zunehmend hinter den theoretischen zurück: das Moleculargewicht nimmt rasch zu. Phenole verhalten sich in der Regel normal und zeigen nur in concentrirteren Lösungen ein etwas höheres Moleculargewicht. Das Verhalten der Oxime ähnelt dem der Alkohole; doch zeigen erstere im Gegensatz zu letzteren ein ungleichförmiges Anwachsen des Moleculargewichts mit steigender Concentration. Die organischen Säuren schliessen sich eng an die Oxime an. Abweichungen von den eben erwähnten Gesetzmässigkeiten dieser verschiedenen Gruppen hydroxylierter Körper sind nicht ganz selten. Dass Sauerstoff und Schwefel einen wesentlich verschiedenen Charakter haben, zeigt wiederum die Thatsache, dass sich die analogen Schwefelverbindungen völlig normal verhalten. — Von stickstoffhaltigen Verbindungen sind die Azokörper sowie solche, die eine NH-Gruppe enthalten (Skatol, Methylketol, Pyridin) normal; ferner auch die aliphatischen und aromatischen Nitrokörper und die echten Nitroamine. Dagegen zeigen die Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Amine ein den Alkoholen ähnliches Verhalten; das gleiche scheinen die Säureamide zu haben. — Es wird darauf hingewiesen und an einigen Beispielen erläutert, dass sich aus solchen Bestimmungen vielleicht Rückschlüsse auf die Constitution ziehen lassen. Le Blanc.

Ueber das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate, von A. Binz (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 723—741). Das Menthon $C_{10}H_{18}O$ und Fenchon $C_{10}H_{16}O$ sind in vieler Beziehung analog, desgleichen die beiderseitigen Derivate; ferner lassen sich aus dem Menthon zwei isomere Menthylamine nebst zahlreichen Abkömmlingen darstellen. Durch Untersuchung dieser optisch untereinander vergleichbaren Reihen wird Aufschluss darüber zu gewinnen gesucht: Giebt es ein dem Refractionsäquivalent analoges Rotationsäquivalent für Atome oder Atomcomplexe? Die Drehung der Polarisationssebene wurde vermitteltst des Laurent'schen Polaristrobometers für Natriumlicht ermittelt, und zwar wurde die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ oder die moleculare Drehung $[M]_D$ berechnet. Verschiedene Lösungsmittel, Essigäther, Chloroform, Alkohol, Wasser

kamen zur Anwendung. Zuerst wurde untersucht: Wie ändert sich das Drehungsvermögen, wenn man am asymmetrischen Kohlenstoffatom einen Substituenten durch andere ersetzt? Für die Reihe des Fenchylamins ergab sich, wenn die Gruppe NH_2 mit dem Atomcomplex NHRCO ($\text{R} = \text{Alkylradical}$) und mit $\text{N} = \text{R}_1$ ($\text{R}_1 = \text{Benzolkern}$) vertauscht wurde, Nachstehendes: Das Fenchylamin selbst ist linksdrehend, durch Eintritt obiger Gruppen wird stets eine starke Rechtsdrehung bewirkt. Besonders bemerkenswerth war weiterhin, dass ortsisomere Körper, wie das *o*- und *p*-Oxybenzylidenfenchylamin, verschieden starkes Drehungsvermögen besitzen. Damit ist die Unhaltbarkeit der Guye'schen Hypothese erwiesen, nach der die Aenderung des Drehungsvermögens als eine Function des Moleculargewichtes der am asymmetrischen Kohlenstoffatom angefügten Gruppen dargestellt wird. Für die Menthylamingruppe ergab sich Aehnliches. Die wässrigen Lösungen der Salze einer und derselben Base mit starken Säuren zeigten, wie nach der Dissociationstheorie vorauszu sehen war, die gleiche Molecularrotation. — Von Concentrationsschwankungen waren die Rotationen im Allgemeinen unabhängig. Mit dem Wechsel des Lösungsmittels änderten sich die Werthe, die Gesetzmässigkeiten blieben jedoch bei Anwendung des einen oder des anderen Lösungsmittels im Wesentlichen gleich. Sieht man in den verschiedenen Reihen zu, ob für die Vermehrung des Moleculargewichtes um CH_2 sich ein constanter Zuwachs des Rotationsäquivalents findet, so scheint das mitunter der Fall zu sein, mitunter ist jedoch keine Andeutung dafür vorhanden.

Le Blanc.

Ueber die Dissociationsconstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 742—750). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylalkohol, von J. Cannell Cain (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 751 bis 761). Die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylalkohol wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Der Einfluss der Temperatur erwies sich als sehr beträchtlich; während bei 15° eine Einwirkung kaum stattfindet, geht sie bei 99° verhältnismässig rasch vor sich: in einer Mischung, die auf 100 Aequivalente Alkohol 31.2 Aequivalente Chlorwasserstoff enthielt, waren nach 27 Stunden bereits 90.64 pCt. Chlorwasserstoff umgewandelt. Vermehrung von Alkohol verlangsamt den Umsatz. Ebenso tritt eine Verlangsamung der Reaction zwischen Alkohol und Chlorwasserstoffsäure ein, wenn etwas Wasser oder Chloräthyl zu ihrem Gemisch gefügt wird. Da auch Chloräthyl und Wasser zusammengebracht sich in Chlorwasserstoff und Alkohol umwandeln, so ist die Reaction umkehrbar. Das Goldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz gilt

für den Gleichgewichtszustand. Scheinbare Ausnahmen, die bei Lösungen mit wenig Alkohol angetroffen wurden, werden durch Inhomogenwerden der Lösung erklärt. Die Menge Alkohol reichte nicht mehr aus, das ausgeschiedene Chloräthyl zu lösen, dieses schied sich aus und entfernte sich damit aus dem Reactionsbereich; in Folge dessen ging die Umsetzung weiter vor sich, als es nach dem Gesetze von Goldberg und Waage sein sollte.

Le Blanc.

Mittheilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors Nasini an der Universität zu Padua. II. (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 762—772). (Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 389.)

IX. Ueber die Molecularrefraction für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge, von R. Nasini. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 441.)

X. Ueber einige isomere Thetine, von G. Carrara. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 409.)

XI. Ueber die Atomrefraction des Bors, von A. Ghira. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 573.)

XII. Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Kohlenstoffbindung, von G. Carrara. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 598.)

XIII. Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen, von A. Ghira. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 573.)

XIV. Ueber das polymere Thiophosgen, von G. Carrara. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 600.)

XV. Ueber einen bemerkenswerthen Fall von anormaler Vermehrung im Brechungsvermögen der phenylirten Basen, von F. Zecchini. (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 863.)

Le Blanc.

Ueber Lösungen von Natrium-Silicaten: insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution, von F. Kohlrausch (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 773—791). (Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 138.)

Le Blanc.

Die Einwirkung von Hitze auf Aethylen, von V. B. Lewes (*Proc. of the Roy. Soc.* 55, 90—107). Gewöhnlich wird die Zersetzung des Aethylens bei niederen Temperaturen durch die Gleichung $C_2H_4 = C + CH_4$, bei hohen Temperaturen durch die Gleichung $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$ veranschaulicht. Diese Gleichungen scheinen jedoch den thatsächlichen Verhältnissen nur ungenau zu entsprechen. Aethylen wurde durch Röhren, die auf verschieden hohe Temperatur erhitzt waren, mit wechselnder Geschwindigkeit geleitet, und die Zersetzungsproducte wurden dann untersucht. Ferner wurde die Beständigkeit bezüglich der Art der Zersetzung dieser letzteren Producte einzeln unter analogen Versuchsbedingungen geprüft. Aus

den erhaltenen experimentellen Ergebnissen wird folgender Schluss gezogen: Die primäre Reaction bei der Erhitzung von Aethylen besteht darin, dass sich dieses in Acetylen und Methan spaltet: $3 \text{ C}_2 \text{ H}_4 = 2 \text{ C}_2 \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_4$, dass sich das Acetylen dann zu höher molecularen Körpern polymerisirt, z. B. $3 \text{ C}_2 \text{ H}_2 = \text{C}_6 \text{ H}_6$, und dass diese Verbindungen durch weitere Polymerisation und gegenseitige Umsetzung zahlreiche andere bilden. Bei weiterer Steigerung der Temperatur zerfällt das zuerst gebildete Methan in Acetylen und Wasserstoff: $2 \text{ CH}_4 = \text{C}_2 \text{ H}_2 + 3 \text{ H}_2$, und schliesslich bei der Zersetzungstemperatur des Acetylens hört die Polymerisirung auf und das Acetylen zerfällt direct in Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Endgleichung für den Zerfall des Aethylens ist: $\text{C}_2 \text{ H}_4 = \text{C}_2 + 2 \text{ H}_2$.

Le Blanc.

Ueber den Einfluss der chemischen Constitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, nach Versuchen von A. Ferratini und F. Garelli, mitgetheilt von G. Ciamician (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 1—13). (Siehe diese Berichte 26, Ref. 51; 26, Ref. 395; 26, Ref. 575; 26, Ref. 925).

Le Blanc.

Studien über Dampfspannungsmessungen, [Erste Abtheilung] von Georg W. A. Kahlbaum, (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 14—55). Es wird der experimentelle Nachweis geliefert, dass die statische und die dynamische Methode, die Dampfdrucke von Flüssigkeiten zu messen, gleiche Resultate ergeben. Sodann wird ein umfangreiches Beobachtungsmaterial mitgetheilt. Bei verschiedenen Temperaturen sind die Dampfdrucke von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Normal-Buttersäure, Normal-Valeriansäure, Normal-Caprinsäure, Normal-Heptylsäure, Normal-Caprylsäure, Normal-Pelargonsäure, Caprinsäure, von Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isocaprinsäure sorgfältig bestimmt worden; ferner die Dampfdrucke verschiedener Gemische von Ameisensäure und Essigsäure mit Wasser, von Essigsäure mit Buttersäure, von Essigsäure, Buttersäure und Normal-Valeriansäure, von Essigsäure, Buttersäure, Normal-Valeriansäure und Isocaprinsäure. Die aus den Versuchen zu ziehenden Schlüsse sollen in einer zweiten Abhandlung gegeben werden. Bemerket wird hier nur, dass das Volta-Dalton'sche Gesetz, nach dem allen Stoffen bei Temperaturen, die eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, gleiche Dampfspannung zukommt, für die Fettsäuren so wenig wie für die fetten Alkohole Geltung besitzt.

Le Blanc.

Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, von M. Bodenstein (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 56—127). Ein Auszug ist mitgetheilt in diesen Berichten 26, 2603.

Le Blanc.

Ueber die Dampfdrucke von Lösungen, von L. Marchis (*Journ. de Phys.* 3, 193—205). Die Arbeit bringt eine Beschreibung der hauptsächlichsten experimentellen Methoden, die zur Messung der Dampfdrucke von Lösungen eines festen Körpers in einer verdampfbaren Flüssigkeit gedient haben, eine Uebersicht der Hauptresultate, zu denen diese Experimente geführt haben, und die Anwendung der experimentellen Gesetze zur Moleculargewichtsbestimmung. Vor liegt der erste Theil.

Le Blanc.

Eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten gewisser Säuren, von Carey Lea (*Phil. Mag.* 37, 557—564). Die Methode ist auf den Satz gegründet, dass die Affinität einer Säure proportional ist der Basenmenge, die sie in Gegenwart einer starken als Vergleichsobject für alle dienenden Säure binden kann. Als Vergleichsobject dient Schwefelsäure, auf deren Vorhandensein in freiem Zustande vermittelt der Herapathit-Reaction (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 860) geprüft wird. Folgendes Beispiel wird zur Erläuterung angeführt. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die gegebene Menge Schwefelsäure stets eine Grammmolekel in feststehender Verdünnung ist. Zwei Grammmolekeln von Natriumhydrat würden sie dann genau neutralisiren. Wir nehmen nun aber das Natriumsalz einer zu untersuchenden Säure und finden, dass nach Zusatz einer Menge, die grade drei Grammmolekeln Natriumhydrat entspricht, die Herapathit-Reaction der Schwefelsäure aufgehoben wird; bei Gebrauch von Natriumsalz einer zweiten Säure tritt die Reaction nicht mehr ein, nachdem eine Menge, die vier Molekeln Natriumhydrat entspricht, zugegeben ist. Die Affinität der zweiten Säure wird dann doppelt so gross sein als die der ersten. Verschiedene Säuren, auch zwei- und dreibasische, sind auf diese Weise untersucht worden. — In welcher Weise der oben vorangeschickte Satz nach den neuen Theorien zu verstehen ist und wie die Berechnungen zur Feststellung der Affinität geführt werden müssen, darüber siehe Nernst, *Theoretische Chemie* S. 409.

Le Blanc.

Thermodynamische Betrachtungen über Moleculardruck, von G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 145—154).

Le Blanc.

Ueber die continuirliche Elektricitätsleitung durch Gase, von Ferdinand Braun (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 155—162). Bemerkungen zu dem über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase betitelten Aufsatz des Hrn. de Heptienne (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 237), die dessen Ergebnisse bestätigen bzw. erweitern.

Le Blanc.

Primäre oder secundäre elektrolytische Wasserzersetzung, von M. Le Blanc (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 163—173). In einer früheren Arbeit (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 615) war die

Ansicht ausgesprochen worden, dass in vielen Fällen eine primäre Zersetzung des Wassers anzunehmen sei. Arrhenius hatte sich gegen diese Annahme gewandt und speciell durch einen Versuch zu zeigen gesucht, dass sie unhaltbar sei (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 67). Demgegenüber fasst Verf. die Gründe, die ihn zur Annahme der primären Zersetzung geführt haben, kurz zusammen und glaubt darthun zu können, dass alle bekannten Thatsachen mit ihr im Einklang stehen, das von Arrhenius angestellte Experiment nichts in der Frage auszusagen vermag und mit Hilfe der primären Zersetzung die Verhältnisse einfacher zu überblicken seien. Der Inhalt der beiden sich gegenüberstehenden Meinungen lässt sich kurz folgendermassen wiedergeben. Die eine lässt das primär ausgeschieden werden, was durch Stromleitung an die Elektrode kommt, und die ausgeschiedenen Bestandtheile dann secundär auf das Wasser oder andere Stoffe einwirken; die andere sagt: Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode stehen nicht in dem engen Zusammenhang, an der Stromleitung betheiligen sich sämmtliche vorhandene Ionen, an der Elektrode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausgeschieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist, und so kann es kommen, dass z. B. Wasser, das an der Stromleitung kaum einen messbaren Antheil hat, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielt. Der Annahme secundärer Reactionen bedarf es im Allgemeinen im zweiten Falle nicht.

Le Blanc.

Ueber die physikalischen Eigenschaften des Stickoxyduls, von P. Villard, (*Compt. rend.* 118, 1096—1099). Um aus dem nach Anwendung der üblichen Absorptionsmittel noch Luft resp. Stickstoff enthaltenden Stickoxydul das reine Gas zu gewinnen, führt man es entweder in sein unter 0° nahezu beständiges Hydrat (*Compt. rend.* 118, 646) über, oder verflüssigt man es in einem eisernen Receptienten. Es beträgt

Die Dichte

der Flüssigkeit	des Dampfes	bei
0.9105	0.087	0°
0.885	0.099	5°
0.856	0.114	10°
0.804	0.146	17.5°
0.720	0.207	26.5°
0.640	0.274	32.9°
0.605	0.305	34.9°
0.572	0.338	36.3°

Die kritische Temperatur liegt bei 38.8°; unter diesen Umständen betragen Volumen, Dichte und Druck bezw. 0.00436, 0.454, 77.5 Atm.

Gabriel.

Ueber die Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 118, 1099—1101). $\frac{1}{1000}$ Sublimatlösung ist haltbar bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit reiner, staub- und ammoniakfreier Luft. Vgl. diesen Band S. 2 und 43.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen, von A. A. Read (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 313 bis 315). Die Oxyde wurden in einem Tiegel über einer Oxydationsflamme auf 1750° erhitzt und der Sauerstoffverlust durch Wägung bestimmt (*diese Berichte* 23, Ref. 485). Antimonpentoxyd geht schon bei mässiger Temperatur in Sb_2O_4 über, dann unter theilweiser Verflüchtigung in Sb_2O_3 . Vanadiumpentoxyd geht leicht in Sesquioxyd über, welches sich beim Erkalten zu Tetroxyd oxydirt. Eisensesquioxyd wird vollständig zu Fe_3O_4 , Kobaltoxyd Co_3O_4 zu Kobalt, Nickeloxyd Ni_2O_3 zu Nickel. Molybdäntrioxyd verflüchtigt sich unter theilweiser Reduction; Urantrioxyd wird in das Oxyd U_2O_3 umgewandelt.

Schotten.

Die Beständigkeit der Oxyde in ihrer Beziehung zum periodischen Gesetz, von G. H. Bailey (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 315—320). Bezüglich der Festigkeit, mit der der Sauerstoff mit dem Metall verbunden ist, scheinen innerhalb der Gruppen und Reihen des periodischen Systems ähnliche Regelmässigkeiten zu bestehen, wie sie für die Beständigkeit der Hydrate von Carnelley und Walker (*diese Berichte* 21, Ref. 131—132) beobachtet worden sind.

Schotten.

Die Atomgewichtsbestimmungen von Stas, von E. Vogel (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 468—489). Nach Meinung des Verf. hat Stas bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Silber und Kaliumchlorid oder Kaliumchlorat sich in Bezug auf die Löslichkeit des Chlorsilbers und der Menge des überschüssigen Chlorkaliums, welche zur Fällung des gelösten Chlorsilbers nothwendig ist, geirrt. Hätte er diesen Irrthum erkannt, so würde er eine Bestätigung der Hypothese von Prout gefunden haben. Verf. giebt die Berechnung der Resultate von Stas Versuchen nach seinen Voraussetzungen.

Schertel.

Untersuchung über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften der Gase, von Fr. C. Phillips (*Americ. Chem. Journ.* 16, 163—187). Die Verbrennung eines Gemisches von reinem Wasserstoff und Luft geht über Platinasbest ebenso vollständig und fast ebenso rasch vor sich, wie über Palladiumasbest. Die Oxydation wird bei $50-60^{\circ}$ eingeleitet. Goldasbest wirkt schwach, Iridiumasbest wirkt bei 100° auch bei mehrfachem Ueberleiten fast gar nicht. — Leitet man ein trocknes Gemenge von überschüssiger Luft und Aethylen über mässig erhitzten Palladiumasbest, so treten Kohlensäure und Wasser gleichzeitig auf. Es findet also keine Ver-

brennung eines Theiles des Wasserstoffes der Verbindung vor Oxydation des Kohlenstoffes statt. Gleiches Verhalten zeigt das Methan. In einem Gemenge von reinem Methan (aus Methyljodid und Kupferzink bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder nach Sabanejeff, *diese Berichte* 9, 1810, aus Chlormethyl und Zink dargestellt) mit überschüssiger Luft tritt über Palladiumasbest die Verbrennung erst zwischen 404 und 451°, den Schmelzpunkten des Cadmiumjodids und Silberchlorids, ein. Nach Hempel findet die Verbrennung bereits bei 204° statt. Bei fast gleicher Temperatur wie das Methan beginnt die Oxydation des Aethans. Im Allgemeinen bieten unter den Kohlenwasserstoffen die Paraffine in Gegenwart von Palladium der Oxydation den stärksten Widerstand, die Olefine den geringsten, Acetylen und Kohlenoxyd stehen in der Mitte. Unter den Kohlenwasserstoffen derselben homologen Reihe sind die niedrigeren Glieder die widerstandsfähigeren. Osmium bewirkt die Oxydation bei noch niedrigerer Temperatur als Palladium. — Wird eine Mischung von Wasserstoff mit Methan und Luft über Palladium geleitet, so beginnt die Oxydation des Kohlenwasserstoffes erst bei etwa 400°, der Temperatur, bei welcher die Vereinigung eines Gemenges von Luft und Methan eingeleitet wird. Die Oxydation des Kohlenoxydes beginnt aber bei Gegenwart von Wasserstoff schon unter 100° statt bei 300°

Schertel.

Ueber die Entstehung des in der Luft und in atmosphärischen Niederschlägen vorkommenden Wasserstoffhyperoxyds, von A. Bach (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894, [1], 101—106). S. *diese Berichte* 26, Ref. 502 u. 689.

Jawein.

Organische Chemie.

Ueber den chemischen Charakter und die Constitution der Acetessigsäureäthylester, von de Forcrand (*Compt. rend.* 118, 1101—1104). Auf Grund thermochemischer Daten:

	Phenol	Acetessigester
Feste Verbindung + Na	39.1 cal.	ca. 39—40 cal.
Neutralisationswärme	. 7.96 »	+ 7.32 »

betrachtet Verf. den Acetessigester als ein Phenol mit offener Kette (d. i. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$).

Gabriel.

Vergleichende Untersuchung der isomeren Nitrobenzoesäuren, von Oechs'ner de Coninck (*Compt. rend.* 118, 1104—1105).