

R e f e r a t e

(zu No. 16; ausgegeben am 12. November 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beiträge zur **Moleculargewichtsbestimmung an festen Lösungen**, von F. W. Küster (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 445 bis 458). Als festes Lösungsmittel wurde Kautschuk, als flüssiges Wasser, als zu lösende Substanz Aether und als Mittel, die Vertheilung des Aethers zwischen den beiden Lösungsmitteln zu bestimmen, der Gefrierpunkt der wässrigen Lösung gewählt. Da die Moleculargrösse des Aethers in Wasser bekannt ist — sie ist normal —, so kann sie auch, wenn die beiderseitigen Concentrationen des Aethers bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt sind, im Kautschuk leicht ermittelt werden. Versuche wurden in der Nähe von 0° und bei Zimmertemperatur ausgeführt. Im ersten Fall waren bei den verschiedenen Verdünnungen die Werthe $\frac{\sqrt{C_K}}{C_W}$, wo C_K die Concentration des Aethers im Kautschuk und C_W die in Wasser bedeuten, nahezu constant; hieraus darf geschlossen werden, dass unter diesen Umständen der Aether sich im Kautschuk vorzugsweise mit doppeltem Moleculargewicht löst. Im zweiten Falle waren die Werthe $\frac{\sqrt{C}}{C_W}$ nicht mehr constant, dafür zeigten aber die Werthe $\frac{C_K}{C_W}$ eine verhältnissmässig viel geringere Aenderung mit wechselnder Concentration als im ersten Fall, was darauf hindeutet, dass der Aether sich hier nur zum Theil in Kautschuk mit doppeltem Moleculargewicht löst. Mit Hilfe der Nernst'schen Entwicklungen über den Theilungscoefficienten konnte fernerhin die Concentration der einfachen Molekeln C_K' und der Doppelmolekeln C_K'' von Aether in Kautschuk bei den verschiedenen Verdünnungen ermittelt werden. Nach den Dissoziationsgesetzen muss die Gleichung gelten $\frac{C_K'}{\sqrt{C_K''}} = \text{Const.}$ Die Erfahrung bestätigte sie.

Le Blanc.

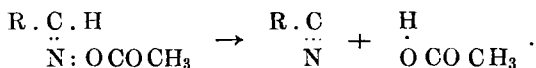
Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid, von R. Löwenherz (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 459—491). Vorliegende Arbeit wurde im Anschluss an die Untersuchungen von Precht (*diese Berichte* 15, 1671) und van der Heide (*diese Berichte* 27, Ref. 385) unternommen. Das Hauptergebniss war die Feststellung dessen, was bei 25° aus Lösungen beliebiger Mengen von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid auskrystallisirt. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Le Blanc.

Ueber die Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speciell krystallwasserhaltiger Salze, von C. E. Linebarger (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 500—508). Bringen wir ein krystallwasserhaltiges Salz im Ueberschuss in einen geschlossenen Raum, so können wir nach genügend langer Zeit nachweisen, dass das theilweise in Wasser und ein wasserärmeres Hydrat zerfallene Salz bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Dampfspannung besitzt. Geben wir nun zu den beiden Hydraten, die in Aether unlöslich sein sollen, diese letztere Flüssigkeit, so nimmt sie Wasser auf und Gleichgewicht tritt erst ein, wenn die Dampfspannung des im Aether gelösten Wassers gleich der ursprünglichen Dampfspannung des krystallwasserhaltigen Salzes ist. Kennen wir den Partialdruck des Wasserdampfes in Lösungen von Wasser in Aether, so giebt uns natürlich eine Bestimmung der gelösten Wassermenge direct die Dampfspannung des Salzes. Nach einer von Nernst gegebenen Formel kann man nur den Partialdruck des Wasserdampfes für ätherische Lösung berechnen, und da der Beckmann'sche Siedeapparat ein bequemes Hilfsmittel bietet, um kleine Mengen von Wasser in Aether zu bestimmen, so war es auf diese Weise möglich, Dampfspannungen krystallwasserhaltiger Salze in der Nähe der Siedetemperatur des Aethers zu ermitteln. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden Salze benutzt, deren Dampfspannungen von Frowlin (*diese Berichte* 20, Ref. 133) auf statischem Wege bestimmt worden waren. Im Allgemeinen ergab sich gute Uebereinstimmung; nur in den Fällen, wo sich das krystallwasserhaltige Salz sehr langsam dissociirt, scheint die Methode, wenigstens in dieser Form, unbrauchbar zu sein.

Le Blanc.

Die Geschwindigkeit des Ueberganges von Aldoximen in Säurenitrile, von A. Hantzsch (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 509 bis 530). Die Anti- und die Synaldoxime unterscheiden sich dadurch von einander, dass nur die letzteren in Form von Acctaten in Säurenitril und Essigsäure zerfallen:



Diese Umsetzung erfolgt durch Einwirkung von Alkalicarbonat. Die Leichtigkeit der Nitrilbildung ist abhängig von der Natur des Aldoxims, d. h. von der Beschaffenheit des mit R bezeichneten Atomcomplexes. Verf. selbst hatte früher auf Grund derartiger, wenn auch nur qualitativ untersuchter Verhältnisse eine sogenannte-Wirksamkeitsscala der Radicale aufgestellt (*diese Berichte* 25, 2168). Es wurde nun der Plan gefasst, hier bei den Aldoximen quantitative Studien zu machen durch Bestimmung der Constanten für die Umwandlungsgeschwindigkeit. Bei der Verwendung von neutralem oder saurem Alkalicarbonat und bei Auffassung des Vorganges als eines zweiter Ordnung konnten keine Constanten gewonnen werden. Dagegen wurde die Entdeckung gemacht, dass das Wasser allein als katalytisch wirkende Substanz die Umwandlung der Acetate befördert. Dies ist ein Vorgang erster Ordnung und nach zweckmässiger Beseitigung einiger Störungen wurden nun beim Arbeiten in alkoholisch-wässrigen Lösungen — wegen der geringen Löslichkeit der Stoffe in reinem Wasser — gute Constanten erhalten. Die Temperatur war 25°, die Umwandlungsgeschwindigkeit sämmtlicher unter diesen Umständen gering. Die bei 12 aromatischen Aldoximacetaten erhaltenen Constanten sind auf fallender Weise von derselben Grössenordnung und eine einfache Beziehung zwischen den Umwandlungsgeschwindigkeiten und der chemischen Constitution scheint nicht vorhanden.

Le Blanc.

Dielektricitätsconstante und chemisches Gleichgewicht, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 530 — 536). Wird ein elektrisches System aus einem Medium mit der Dielektricitätsconstante (= D. E) D_1 in ein solches mit der D. E D_2 übergeführt, so ist damit ein Verlust an Arbeitsfähigkeit (freier Energie) von

$$\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{1}{2} \sum \varepsilon V$$

verknüpft. ε und V bedeuten Elektricitätsmenge und Potential. Es erfährt demnach ein an der Grenze zweier dielektrischer Medien befindlicher, elektrisch geladener Punkt eine Kraftwirkung, die ihn in das Medium mit grösserer D. E hinüberzuziehen bestrebt ist. Diese Betrachtung erscheint anwendbar auf die Vertheilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen Lösungsmittel und Dampfraum; die Ionen sind elektrisch geladen und demnach wird eine Vertheilung der Ionen zu Gunsten des Mediums mit der grösseren D. E stattfinden. Von allen bekannten Medien hat Wasser die grösste D. E und thatsächlich ist vom Verf. bereits früher gezeigt worden, dass der Vertheilungscoefficient der Ionen zwischen Wasser und jedem beliebigen anderen Medium derartig ist, dass die freien Ionen fast vollständig in das Wasser gehen. Ebenso hängt die hervorragende Fähigkeit des Wassers, gelöste Stoffe elektrisch zu spalten, mit seiner grossen D. E zusammen. Folgende Betrachtung macht das

anschaulich. Ausser den gegenseitigen elektrostatischen Anziehungen zwischen positiven und negativen Ionen, die eine Vereinigung zu elektrisch-neutralen Molekeln herbeizuführen bestrebt sind, müssen Kräfte bisher unbekannter Natur vorhanden sein, die auf Trennung hinarbeiten. Durch die Grösse dieser beiden entgegenwirkenden Kräfte wird das Dissociationsgleichgewicht bedingt sein, Vergrösserung der D. E. des Mediums schwächt nur die elektrostatischen Kräfte und bewirkt demgemäss eine Zunahme des Dissociationsgrades. Die vorstehenden interessanten Ueberlegungen werden durch eine Reihe von Erfahrungsthatfachen bestätigt. Schliesslich wird darauf aufmerksam gemacht, dass ausser den Dielektricitätsconstanten noch andere für das chemische Gleichgewicht maassgebende Factoren vorhanden sind, denen schon früher durch Einführung von Theilungscoëfficienten gerecht geworden ist.

Le Blanc.

Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Retgers, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 537—538). Zurückweisung eines Vorwurfes, der gelegentlich der Besprechung von amorphen und krystallinischen Körpern gegen eine Stelle Nernst's theoretischer Chemie erhoben worden war (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 621).

Le Blanc.

Ueber die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässriger Lösung, von A. A. Jakovkin (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 539 bis 542). In einer wässrigen Lösung von Jod in Jodkalium haben wir ein Gleichgewichtssystem $KJ \cdot mJ_2 \rightleftharpoons KJ + mJ_2$. In einem Volum v der Kaliumjodidlösung sei nun 1 Molekel mit unterschwefligsaurem Natrium titrirbaren Jods vorhanden, x Theile seien davon frei, $1 - x$ mit Jodkalium verbunden. Bezeichnen wir die Anzahl der auf eine Jodmolekel kommenden Jodkaliummolekeln mit a , so ist $a - 1 + x$ die Menge des freien Jodkaliums. Hieraus ergibt sich nun für unser Gleichgewichtssystem die Dissociationsgleichung $(a - 1 + x) \cdot x^m = K \cdot v (1 - x)$. Unbekannt in dieser Gleichung sind x und m . x wurde durch folgende Ueberlegung gefunden. Ermittelt man bei einer Lösung von reinem Jod in Wasser, die mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in Berührung ist, nach Herstellung des Gleichgewichtes die beiderseitigen Concentrationen, so findet man, dass auf 1 Molekel Jod in der wässrigen Lösung 410 in der Schwefelkohlenstofflösung kommen (bei etwa 20°). Von diesem Theilungscoëfficienten wird nun angenommen, dass er durch Hinzufügen von Jodkalium zur wässrigen Lösung nicht beeinflusst wird. Hiernach ist es nur nöthig, die Concentration an Jod einer mit der zu untersuchenden jodhaltigen Jodkaliumlösung im Gleichgewicht stehenden (bei 20°) Lösung von Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, und sie durch 410 zu dividiren, um sofort x zu haben. m wurde versuchshalber gleich 1 gesetzt, d. h. es wurde angenommen, dass in der Lösung die Verbindung KJ_3

vorhanden ist. Unter diesen Umständen ergaben sich bei Versuchen mit verschiedenen Concentrationen nahe übereinstimmende Werthe von K.

Le Blanc.

Ueber die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, von G. Tammann und W. Hirschberg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 543—549). Die specifischen Volumina von Lösungen verschiedener anorganischer und organischer Stoffe in obigen Lösungsmitteln wurden bei 0°, 10°, 20°, 30° ermittelt und Vergleiche mit den reinen Lösungsmitteln angestellt. Aus theoretischen Erwägungen wurde gefolgert, dass wässrige Lösungen bei der Erwärmung sich mit steigender Concentration stärker ausdehnen als Wasser, dagegen Lösungen in anderen Lösungsmitteln mit steigender Concentration schwächer als das betreffende Lösungsmittel. Für den ersten Fall sind zahlreiche Beispiele bekannt, für den letzten ist das Beobachtungsmaterial spärlich und sollte eben vermehrt werden. Die Ergebnisse entsprachen der Erwartung.

Le Blanc.

Ueber die Affinitätsgrößen einiger schwefelhaltiger Substitutionsderivate von der Essigsäure und der Propionsäure, von J. M. Lovén (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 550—560). Vermittelst der Methode der Leitfähigkeit wurden die Affinitätsconstanten verschiedener schwefelhaltiger Substitutionsderivate von Essigsäure und Propionsäure untersucht. Ein Schwefelatom bzw. die Gruppe SO₂ ersetzt in zwei Säuremolekeln je ein Wasserstoffatom und kuppelt die beiden zu einer zweibasischen Säure zusammen. Statt eines Schwefelatoms können auch zwei oder drei mit einander verbunden auftreten. Gefunden wurden folgende Constanten K. Die Tabelle wird nach dem Vorstehenden wohl ohne Weiteres verständlich sein.

	S	S ₂	S ₃	SO ₂
Essigsäure	0.049	—	—	1.30
Propionsäure α	} 0.049 0.044	} 0.090	} 0.080	} 1.03
Propionsäure β				
Essigsäure-Propionsäure α .	0.048	—	—	1.24
Essigsäure-Propionsäure β .	0.025	—	—	0.51
Propionsäure αβ	0.021	—	—	—

Le Blanc.

Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester, von A. de Hemptinne (*Zeitschr. physikal. Chem.* 12, 561—569). Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester unter der Einwirkung von Basen hat vor einigen Jahren Reicher Versuche angestellt (*diese Berichte* 18, Ref. 432; 19, Ref. 200). Es werden nun entsprechende Versuche mit Salzsäure gemacht, um nachzusehen, ob ein Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkung des Hydroxyl- und der des

Wasserstoffions vorhanden ist. Bestimmt wurden die Geschwindigkeitsconstanten von essigsäurem, propionsäurem, buttersäurem Methyl, Aethyl und Propyl, sowie von isobuttersäurem und valeriansäurem Aethyl. Zunächst ergab sich, dass, wie schon bekannt, die katalytische Wirkung des Hydroxylions viel stärker ist als die des Wasserstoffions; sodann zeigte sich, dass, während beim Hydroxylion in erster Linie die Natur des beteiligten Alkohols es ist, die einen Einfluss übt, beim Wasserstoffion die Natur der Säure eine grössere Rolle spielt. Im ersten Fall ist der Quotient der Geschwindigkeitsconstanten zwischen zwei Estern von gleicher Säure grösser als der zwischen zwei Estern von gleichem Alkohol, im zweiten Fall findet das Umgekehrte statt. Auch wird beim Hydroxylion die Geschwindigkeit mit steigendem Moleculargewicht geringer, beim Wasserstoffion nicht. Es besteht demnach keine einfache Proportionalität. Weiterhin wurde die Frage aufgeworfen, ob wie in den flüssigen so auch in den gasigen Systemen Säuren eine katalytische Wirkung ausüben. Um darüber Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde in passender Weise Aethylacetat mit Salzsäure auf 210° erhitzt. Eine deutlich beschleunigende Wirkung der Säure auf die Verseifungsgeschwindigkeit war unverkennbar.

Le Blanc.

Studien zur Volta'schen Kette, von H. M. Goodwin (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 575—656). Nernst hatte vor einigen Jahren in seiner grundlegenden Arbeit »Ueber die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen« (*diese Berichte* 22, Ref. 633) eine Theorie gegeben, die die Berechnung der zwischen zwei Flüssigkeiten und zwischen Metall und Flüssigkeit auftretenden Potentialdifferenzen gestattet, vorausgesetzt, dass es sich um umkehrbare Elektroden handelt. Er hatte hierbei zwei Arten von umkehrbaren Elektroden unterschieden: Elektroden, die umkehrbar in Bezug auf das Kation sind, z. B. Zink in Zinksulfat, und Elektroden, die umkehrbar in Bezug auf das Anion sind; zu letzteren wurde Quecksilber, bedeckt mit festem Quecksilberchlorür in einer Chlorkaliumlösung gerechnet. Diese Theorie wurde von Ostwald verallgemeinert durch Aufstellung folgenden Satzes: Der Potentialunterschied zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit bestimmt sich, abgesehen von einer Konstanten, die sich stets berechnen lässt, durch eine für das Metall charakteristische Constante (seinen elektrolytischen Lösungsdruck) und die Kationconcentration der Lösung, in der sich das Metall befindet. Dieser Satz soll nicht nur für mässige, sondern auch für äusserst geringe Concentration der Kationen gelten, und führt somit zu einer neuen Auffassung der sogenannten Elektroden zweiter Art. Nach ihm dürfen sich alle umkehrbaren Elektroden garnicht von einander unterscheiden und die ganze Theorie der Volta'schen Kette muss praktisch in diesem einzigen Satz enthalten sein. Zweck der vorliegenden Arbeit

war nun, die Richtigkeit dieses Satzes in weiterem Umfang, als bisher geschehen, zu prüfen. Er wurde durchweg als richtig befunden. Bei dieser Gelegenheit konnte auch die in letzter Zeit angezweifelte strenge Giltigkeit der beiden Nernst'schen Löslichkeitsprincipien nachgewiesen werden. Diese lauten: 1) In einer gesättigten Lösung einer theilweise dissociirten Substanz bleibt unter allen Umständen, auch wenn ein zweiter Stoff zugesetzt wird, die active Masse des undissociirten Theiles constant, und 2) das Product der activen Massen der Dissociationsproducte des Stoffes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt auch constant. — Schliesslich wurde dargelegt, dass die elektromotorischen Kraftmessungen zu Löslichkeitsbestimmungen anwendbar sind. Durch die gute Uebereinstimmung zwischen den nach ihr und den nach der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werthen fand die Methode eine gute Bestätigung, so lange die Löslichkeit nicht unter etwa 1×10^{-5} normal herabging. Diese Concentration scheint die untere Grenze für die Anwendbarkeit der letzten Methode. Gerade aber, wo diese versagt, tritt die elektromotorische für sie mit grossem Vortheil ein.

Le Blanc.

Thermodynamische Theorie der Capillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung, von J. D. van der Waals (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 657—725).

Le Blanc.

Ueber den wahrscheinlichsten Werth der aus den von Stas durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte, von J. Thomsen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 726 bis 735). Verf. kommt bei einer systematischen Neuberechnung der Stas'schen Untersuchungen zu folgenden, von den üblichen etwas abweichenden Atomgewichten. Sauerstoff ist gleich 16 gesetzt. Ag 107.9299; Cl 35.4494; Br 79.9510; J 126.8556; S 32.0606; Pb 206.9042; K 39.1507; Na 23.0543; Li 7.0307; N 14.0396. Unter Benutzung der hier gegebenen Werthe für Chlor und Stickstoff und des vom Verf. vor Kurzem experimentell bestimmten Verhältnisses der Moleculargewichte für Ammoniak und Chlorwasserstoff: $\frac{\text{NH}_3}{\text{HCl}} = 0.467433$ (*diese Berichte* 27, Ref. 547), erhält man bei der Berechnung des Atomgewichtes von Wasserstoff $\text{H} = 0.9992$, d. h. einen um 0.0003 höheren Werth als durch Benutzung der von Stas angegebenen Atomgewichte für Chlor und Stickstoff.

Le Blanc.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Wasser und deren Minimalwerth, von J. J. van Laar (*Zeitschr. physikal. Chem.* 13, 736—756). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus, IX, von J. W. Retgers. XXIII. Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit. (*Zeitschr.*

physikal. Chem. 14, 1—52). Es wird die Thatsache hervorgehoben, dass sowohl die Elemente als auch die einfachsten chemischen Verbindungen vorzugsweise regulär oder hexagonal krystallisiren, und mit einer Menge von Beispielen belegt. Sobald die chemischen Formeln complicirter werden, treten die niederen Grade von Symmetrie, also das rhombische, monokline und triklone Krystallsystem, viel häufiger auf, und das reguläre und hexagonale System weichen mehr zurück. Darauf wird die Frage aufgeworfen: Wo ist die chemische Grenze für die krystallographische Einfachheit? und die Ansicht ausgesprochen, dass die Grenze des sichtbaren Auftretens dieses Gesetzes der krystallochemischen Einfachheit hinter den dreiatomigen Verbindungen zu suchen ist. »Aber innerhalb dieser Grenze tritt das Gesetz so deutlich und bestimmt auf und gerade bei den wichtigsten einfachen Körpern, dass man es ganz entschieden als bedeutenden Factor betrachten muss, dessen Einfluss ja nicht mit dem der Isomorphie, Morphotropie und Isogonie verwechselt werden soll.« Wenn also etwa zwei zwei- oder dreiatomige Körper regulär krystallisiren, so brauchen sie keineswegs isomorph oder morphotrop zu sein. Ausschliesslich das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit kann herrschen. XXIV. Nachtrag zum Abschnitt XXII. (*diese Berichte*, 27, Ref. 454.) XXV. Ueber morphotrope Mischungen und die Feldspattheorie. Der Hessel-Tschermak'schen Auffassung der Plagioklase als isomorpher Mischungen von Albit und Anorthit wird zugestimmt.

Le Blanc.

Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege und die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung, von Ernst Cohen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 53—92.) Bei der Umwandlungstemperatur condensirter Systeme werden die Lösungen der Systeme, die sich in einander umwandeln können, identisch, die Systeme zeigen jetzt dieselbe Löslichkeit, die Lösungen die gleiche Maximalspannung. Auf diese Thatsache kann man nun eine Methode zur Auffindung eines solchen Umwandlungspunktes gründen, indem man sich des elektrischen Stromes, des sogenannten Concentrationsstromes, bedient. Tauchen zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in zwei verschiedene concentrirte Lösungen eines ihrer Salze, die mit einander in Verbindung stehen, so erhält man nach Verbindung der beiden Elektroden einen elektrischen Strom, der von der verdünnten zur concentrirten Lösung geht. Dieser Strom hört in dem Augenblick auf, in dem die beiden Concentrationen gleich geworden sind. Wollen wir nun z. B. den Umwandlungspunkt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ bestimmen, so hat man in folgender Weise zu verfahren. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist bei niederen, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist bei höheren Temperaturen beständig. Man macht sich zwei gesättigte Lösungen von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, — am Boden befinde sich ein kleiner Ueberschuss

von festem Salz —, erwärmt die eine Lösung so hoch, dass man sicher ist, den Umwandlungspunkt überschritten zu haben und kühlt dann wieder ab bis zur Temperatur der andern Lösung. Für gleiche Temperatur der beiden Lösungen muss durch einen Thermostaten gesorgt werden. In der letzteren Lösung hat man nun am Boden $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das eine von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verschiedene Löslichkeit hat. Taucht man in jede der beiden passend verbundenen Lösungen einen Zinkstab, so kann man einen galvanischen Strom erhalten. Bei gleichmässiger, langsamer Temperatursteigerung, — damit die Lösungen stets gesättigt bleiben — wird der Strom geringer und beim Umwandlungspunkt, wo die Löslichkeiten der beiden Salze gleich sind, wird er Null werden, wodurch also der Umwandlungspunkt ermittelt werden kann. Voraussetzung für diese Art der Versuchsanordnung ist, dass das eine Salz, hier $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, unterhalb seiner Umwandlungstemperatur eine Zeit lang beständig ist. Ferner müssen natürlich die Systeme in einer die Elektrizität leitenden Flüssigkeit löslich sein. Handelt es sich um Metalle, welche nicht selbst als Elektroden gebraucht werden können, wie Natrium bei der Untersuchung von Glaubersalz, so können in manchen Fällen in Bezug auf das Anion umkehrbare Elektroden, hier Quecksilber überschüttet mit Mercurosulfat, in Anwendung kommen. Die Methode lieferte in manchen Fällen gute Werthe. Eine Bestätigung der thermodynamischen Beziehung $\frac{dE}{dt} = \frac{W}{T}$, wo $\frac{dE}{dt}$ der Temperaturcoefficient, W die Wärmetönung der sich im Element abspielenden Reaction und T die absolute Temperatur sind, glückte nicht.

Le Blanc.

Ueber graphochemisches Rechnen. Theil VIII. Zur Graphochemie der stickstoffhaltigen Verbindungen der Formel $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_p$, von E. Nickel (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 93 bis 104).

Le Blanc.

Untersuchung über fractionirte Fällung, von Th. Paul (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 105—123). Haben wir die bekannte wässrige Lösung des Natriumsalzes einer ziemlich schwer löslichen Säure und fügen zu ihr eine bestimmte Menge Salzsäure, so bildet sich nicht-dissociirte Säure in der Lösung und ein Theil fällt aus. Die ausgefallene Menge lässt sich nun berechnen, wenn man die Affinitätsconstante der Säure und ihre Löslichkeit bei der Versuchstemperatur kennt. Die mit *o*-Jodbenzoësäure, Zimmtsäure und *p*-Toluylsäure ausgeführten Versuche zeigten zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Grössen sehr befriedigende Uebereinstimmung. Sind zwei Säuren in Lösung zusammen, so hängt die Möglichkeit ihrer Trennung von der Verschiedenheit ihrer Löslichkeit und ihres Dissociationsgrades ab. Je grösser die Differenz der Producte dieser beiden Factoren ist, desto vollkommener lassen sich die Säuren schon

durch einmaliges fractionirtes Fällen von einander scheiden. Auch hier können die Säuremengen, die beim Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure ausfallen, berechnet werden, und zahlreiche Versuche thaten die Anwendbarkeit der Theorie auf die Praxis dar. Le Blanc.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung, von Ch. M. van Deventer und Ernst Cohen (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 124 bis 128.) Die Neutralisationswärmen von in wässrigem Alkohol gelöstem Natrium mit Essigsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure wurden bestimmt und mit den schon früher (*diese Berichte* 24, Ref. 889) in absolutem Alkohol erhaltenen verglichen. Dabei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass, während bei Essigsäure die Werthe mit steigendem Wassergehalt steigen, das Minimum also bei 100procentigem Alkohol liegt, Chlor- und Bromwasserstoffsäure bei 90procentigem Alkohol ein Minimum haben. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird darin gesucht, dass die Natur der Reaction von der Menge Wasser, die sich im Alkoholgemisch vorfindet, abhängig ist.

Le Blanc.

Ueber einige Fluorescenzerscheinungen, von Ed. Buckingham (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 129—148.) Da den Ionen, ganz wie anderen Stoffen, z. B. eigene Farbe zukommt, so gewährte es ein gewisses Interesse, nachzusehen, ob Ionen auch fluoresciren. Verf. hat diese Frage für ein Paar fluorescirende Elektrolyte näher untersucht. Die Versuche wurden mit Eosin und Chininsalzen angestellt und führten zu dem Schluss, dass gewisse Ionen fluoresciren und dass die Ionen also auch in dieser Hinsicht, abgesehen von ihren elektrischen Eigenschaften, sich ganz wie andere Stoffe verhalten.

Le Blanc.

Reactionsgeschwindigkeit und Siedepunkt, von J. E. Trevor und F. L. Kortright (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 149—150.) Durch die katalytische Wirkung wässriger Säuren wird Rohrzucker bekanntlich in Dextrose und Lävulose gespalten. Gewöhnlich bestimmt man die Reactionsgeschwindigkeit, indem man von Zeit zu Zeit den sich ändernden Werth für die Drehung der Polarisationsebene misst. Da die moleculare Concentration der Zuckerlösung sich ändert, so ändern sich natürlich auch alle diejenigen Eigenschaften der Lösung, die durch die moleculare Concentration geregelt sind. Auch die Siedepunkterhöhung, die die Lösung gegenüber dem Lösungsmittel zeigt, ändert sich mit fortschreitender Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker, und die quantitative Verfolgung dieser Aenderung mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates liefert somit eine directe Methode zur Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit. Der ausgeführte Versuch lieferte eine gute Constante.

Le Blanc.

Thermodynamische Deutung des Maxwell'schen Gesetzes, von L. Natanson (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 151—154.)

Le Blanc.

Zur Dissociation des Wassers, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 155—156.) Von Ostwald und später von Arrhenius ist vor Kurzem auf Grund der Nernst'schen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen die elektrolytische Dissociation des Wassers berechnet worden. Dabei ist ein nicht ganz unbedeutendes Correctionsglied, die an der Grenzfläche von Säure und Basis auftretende elektromotorische Kraft, vernachlässigt worden, dessen Betrag hier berechnet wird. Es ergibt sich nun für die Dissociation des Wassers bei 18° 0.8×10^{-7} normal.

Le Blanc.

Ueber Sedimentation und Farbstoffabsorption, von O. Lehmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 157—160). Nimmt man eine verdünnte Lösung von flüssiger Tusche, die aus äusserst feinen, im Wasser suspendirten Russpartikelchen besteht, und löst verschiedenartige krystallisirbare Körper darin auf, so geschieht dies zuweilen ohne die geringste Aenderung der Lösung. Asparagin, Succinamid, Resorcin, Tetramethylammoniumjodid u. s. w. stören in keiner Weise. Ganz anders verhalten sich Salmiak, Cbininbisulfat, Citronensäure u. s. w. Hier genügt ein kleines Körnchen, um alle Kohle in Form von Flocken und Klumpen zu fällen. Auch manche Farbstoffe: Malachitgrün, Hofmannsviolet u. s. w. wirken so, zugleich wird hier Farbstoff selbst mit niedergeschlagen, sodass unter Umständen die Lösung sich völlig entfärbt. Ebenso können einfache Flüssigkeiten, wie die höheren Alkohole sedimentirend wirken. Sodann werden noch einige weitere Versuche mit Lösungsmitteln beschrieben, denen Gelatine oder Kautschuklösung zur Verdickung beifügt war.

Le Blanc.

Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters, von N. Strindberg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 161—162). Holland hat unlängst (*diese Berichte* 25, 2726, und *Ann. Phys. Chem.* 50, 261) bei seiner Arbeit über diesen Gegenstand die von Arrhenius für diesen Fall gegebene Formel bestätigen können. Doch wichen seine Coefficienten beträchtlich von den Arrhenius'schen ab. In Folge dessen hat Verf. einige Controlversuche angestellt und dabei Werthe erhalten, die mit denen von Arrhenius sehr nahe übereinstimmen.

Le Blanc.

Correspondirende Lösungen, von G. Tammann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 163—173). Zwei Lösungen, deren Leitfähigkeit nach dem Vermischen gleich dem arithmetischen Mittel der beiden Einzelleitfähigkeiten ist, nennt man isohydrisch. Isohydrie findet statt, wenn die Lösungen gleiche Mengen eines gemeinsamen Ions enthalten. Isohydrische Lösungen correspondiren jedoch nicht immer hinsichtlich der Wärmeausdehnung und der Volumina, d. h. die Wärmeausdehnung und das Volumen eines Gemisches isohydrischer Lösungen sind nicht

aus den Werthen der einzelnen Lösungen nach der Mischungsregel berechenbar. Hingegen sind die Concentrationen von Lösungen, die bezüglich des Volumens einerseits und bezüglich der Wärmeausdehnung andererseits correspondiren, identisch. Nach Verf. müssen diese letzteren Concentrationen gleiche Binnendrucke zeigen. Die nach früheren Versuchen angestellten Rechnungen bestätigen diese Forderung einigermaßen.

Le Blanc.

Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse, von O. Wiedeburg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 174—180). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Ueber das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle, von B. Neumann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 193—230). Während Metallsalzlösungen auch bei längerem Stehen mit gasförmigem Wasserstoff nicht angegriffen werden, findet häufig sehr rasch eine Metallausfällung statt, wenn der Wasserstoff mit einer in eine Metallsalzlösung gesenkten Platinplatte, die mit Platinschwarz überzogen ist, in Berührung gebracht wird. Das Platinschwarz absorbiert reichlich Wasserstoff und dieser absorbierte Wasserstoff hat zum Unterschied von dem gewöhnlichen gasförmigen die Eigenschaft, leicht in den Ionenzustand überzugehen, wodurch dann die Reduction zu Stande kommt. Aus Lösungen von Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Arsen, Antimon, Wismuth schied sich unter diesen Umständen Metall aus, während Lösungen der Salze von Zink, Zinn, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Blei, Magnesium, Aluminium unzersetzt blieben. Die Potentialsprünge für den Wasserstoff ergaben sich in Schwefelsäure = -0.238 Volt, in Salzsäure = -0.249 , in Essigsäure = -0.150 , in Phosphorsäure = -0.205 . Das Minuszeichen bedeutet, dass beim Uebergang des gewöhnlichen Wasserstoffs in den Ionenzustand ein Potentialanstieg statthat, dass der Wasserstoff also die Tendenz hat, den Ionenzustand zu verlassen. Es ist gleichgültig, aus welchem Stoff die mit Wasserstoff beladene Elektrode besteht. Thatsächlich ergaben auch Palladium- und Platinelektroden genau gleiche Werthe. Eine solche mit Wasserstoff gesättigte Elektrode ist als eine Wasserstoffelektrode zu bezeichnen. Weiterhin wurden die Potentialsprünge gemessen, die die in ihre Normal-Salzlösungen tauchenden Metalle zeigen, und zwar wurden als Lösungen die Sulfate, Chloride, Nitrate, Acetate verwandt. Die Messungsreihe für die Chloride sei hierher gesetzt, nur bei Kupfer, Quecksilber und Silber sind die Nitrate genommen. Bei Wismuth, Arsen, Antimon, Gold und Platin war der Gehalt der Lösungen an Metallionen unbestimmbar, die Zahlen für diese Metalle sind demnach mit den anderen nicht direct vergleichbar.

Magnesium	+ 1.231 Volt.	Wasserstoff	— 0.249 Volt.
Aluminium	+ 1.015 »	Wismuth	— 0.315 »
Mangan	+ 0.824 »	Arsen	— 0.550 »
Zink	+ 0.503 »	Antimon	— 0.376 »
Cadmium	+ 0.174 »	Zinn	— 0.085 »
Thallium	+ 0.151 »	Kupfer	— 0.615 »
Eisen	+ 0.087 »	Quecksilber	— 1.028 »
Kobalt	— 0.015 »	Silber	— 1.055 »
Nickel	— 0.020 »	Palladium	— 1.066 »
Blei	— 0.095 »	Platin	— 1.140 »
Gold		— 1.356 Volt.	

Nach der Nernst'schen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen soll das Anion des als Elektrolyt dienenden Salzes keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Kette ausüben, wenn nur die Zahl der Metallionen gleichbleibt. Messungen an Thalliumsalzen bestätigten dies. Schliesslich hat Verf. noch aus den Bancroft'schen Messungen über Oxydationsketten (*diese Berichte* 25, Ref. 848) die den einzelnen Oxydationsmitteln bezw. Reductionsmitteln zukommenden Potentiale berechnet. Erst die neuesten Forschungen haben die Möglichkeit dazu gewährt. In elektrischer Beziehung lässt sich eine schärfere Grenze zwischen Oxydations- und Reductionsmitteln ziehen als nach der gewöhnlichen Auffassung.

Le Blanc.

Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 231—246). Es wurde danach gestrebt, die Kohlrausch'sche Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Untersuchung schlecht leitender Lösungen anzupassen. Die Versuche wurden mit absolut-alkoholischen Lösungen einiger organischer Säuren angestellt und führten zu dem Schluss, dass die Methode bei der Untersuchung von Salzen, anorganischen Säuren und Basen in Aethylalkohol und auch ausnahmsweise bei organischen Säuren und Basen in Aethylalkohol mit Erfolg angewendet werden könnte; bei Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln gäbe sie keine hinreichend genauen Resultate.

Le Blanc.

Ueber eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 247—271). Nachdem Verf. mit der Kohlrausch'schen Methode keine genügend genauen Resultate hatte erlangen können (siehe vorstehendes Ref.), versuchte er eine andere, die auf der Anwendung constanter Ströme mit grosser elektromotorischer Kraft beruht, gegen die die Polarisirung verschwindet. Er kam hiermit zu besseren Ergebnissen. Bei der Untersuchung der

Trichloressigsäure ist hervorzuheben, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz in alkoholischer Lösung sich als gültig erwies.

Le Blanc.

Zur Dissociationstheorie der Lösungen, von A. Schlamp (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 272—285). Nennt man das Formelgewicht eines Elektrolyten M , das Moleculargewicht in einer Lösung M_w , so ist $\frac{M}{M_w} = i$, und i demnach das Verhältniss der in der Lösung befindlichen Anzahl von Molekeln zu der dem Formelgewicht entsprechenden. Andererseits ist $i = 1 + \alpha(k-1)$ wo α den Dissociationsgrad und k die Zahl der Theilmolekeln, in die jede Molekel zerfällt, bedeuten. α ist $= \frac{M_v}{M_\infty}$, der sogenannten molecularen Leitfähigkeit bei dem Volum v , dividirt durch den Werth bei unendlicher Verdünnung, also $i = 1 + \frac{M_v}{M_\infty}(k-1)$. Der Werth für i muss nun nach der elektrischen Dissociationstheorie, gleichgültig nach welcher Methode er bestimmt wird, stets derselbe sein. Dies ist für wässrige Lösungen durch zahlreiche Versuche bestätigt. Verf. hat diese Versuche noch vermehrt, indem er für einige organische und anorganische Salze die Siedepunkterhöhungen ermittelte, i daraus berechnete und dies mit dem aus vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen berechneten i verglich. Die Uebereinstimmung war genügend. Sodann wurden ähnliche Versuche mit Propylalkohol angestellt und hier die Leitfähigkeiten selbst bestimmt. Ein Widerspruch gegen die Theorie war auch hier nicht vorhanden.

Le Blanc.

Eine Beziehung zwischen Dielektricitätsconstante und chemischer Constitution des Dielektricum, von C. B. Thwing (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 286—300). Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten wird beschrieben und nach ihr werden die Dielektricitätsconstanten einer grossen Anzahl ganz verschiedener fester und flüssiger Stoffe bestimmt. Die nach der Formel $K = \frac{D}{M}(a_1k_1 + a_2k_2 + \dots)$ berechneten Werthe stimmen mit den gefundenen häufig annähernd überein. D bezeichnet die Dichte, M das Moleculargewicht, $a_1, a_2 \dots$ die Anzahl von Atomen oder Atomgruppen einer und derselben Art in der Molekel, $k_1, k_2 \dots$ ihre Dielektricitätsconstanten. Es handelt sich hier also um ein additives Schema.

Le Blanc.

Ueber elektrische Convection, Sedimentation und Diffusion, von O. Lehmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 301—316). Starke Ströme von vielen Hundert Volt Spannung werden durch Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Glycerin etc.) geleitet, in denen Farbstoffe suspendirt sind, und die dabei auftretenden Erscheinungen beschrieben. Einige Zeichnungen sind zur Veranschaulichung beigelegt.

Le Blanc.

Ueber reines Wasser, von F. Kohlrausch und A. Heydweiller (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 317—330). Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 389.

Le Blanc.

Ueber die Löslichkeit des Aethyloxydes in Wasser und wässeriger Salzsäure, von J. Schuncke (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 331—343). Ein reichhaltiges Zahlenmaterial führte zu dem Befund, dass die Löslichkeit von Chlorwasserstoffgas in Aether, von Aether in Wasser und in wässeriger Salzsäure beinahe umgekehrt proportional der Temperatur ist, letztere Löslichkeit aber nicht direct proportional ist dem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure, sondern viel rascher steigt als dieser. Die Löslichkeit von Wasser in Aether war bei 10° und 20° gleich. Den Schluss bilden Tabellen über das spezifische Gewicht von wässriger Salzsäure von verschiedener Concentration bei wechselnder Temperatur.

Le Blanc.

Ueber die Lösungstension von Metallen, von H. C. Jones (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 346—360). Ketten von der Art Silber-Silbernitratlösung-Silbernitratlösung-Silber wurden gemessen. Als Lösungsmittel dienten Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton, und die in Berührung stehenden verschiedenartigen Lösungen hatten stets gleiche Concentration. Die methyl- und äthylalkoholischen, sowie die Acetonlösungen waren in der angegebenen Reihenfolge steigend positiv gegen die wässrigen. Aus den Messungen wird geschlossen, dass die Lösungstension des Silbers keine Constante für alle Lösungsmittel seiner Salze ist, sondern von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Le Blanc.

Ueber die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 316—373). Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 549.

Le Blanc.

Ueber eine lichtempfindliche Elektrode, von H. Luggin (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 385—393). Die Ergebnisse der Arbeit sind in nachstehenden Sätzen ausgedrückt. Das Potential mit Bromsilber überzogener und geeignet polarisirter Platinelektroden, die in Elektrolyte tauchen, wird selbst durch geringe Lichtmengen beträchtlich erhöht. Wird Bromkalium als Elektrolyt verwendet, so steigt das Potential dieser Elektroden der Dauer der Belichtung proportional; dem regelmässigen Ansteigen folgt scheinbar unvermittelt eine Periode geringer Potentialbewegung. Die Empfindlichkeit der Elektroden bei lange andauernder Belichtung ist für kleine Lichtstärken bedeutender als für grosse.

Le Blanc.

Ueber den Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optisch activer Körper, von H. Goldschmidt und St. Freund (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 394—408). Um über den

Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen Aufschluss zu erhalten, wurden optisch active Körper mit stellungsisomeren Radicalen der aromatischen Reihe verknüpft und das Drehungsvermögen der so gewonnenen isomeren Verbindungen bestimmt. Zur Untersuchung gelangten zunächst der Phenylcarbaminsäureester und die drei Tolylylcarbaminsäureester des optisch activen Amylalkohols, des Menthols und des *r*-Carvoxims. Aus den Versuchsergebnissen ging hervor, dass die isomeren Tolylylcarbaminsäureester in allen drei untersuchten Reihen ein verschiedenes Drehungsvermögen zeigen (siehe auch Binz, *diese Berichte* 27, Ref. 456). In sämtlichen Reihen besitzt die Orthoverbindung das schwächste, die Paraverbindung das stärkste Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen der Metaverbindungen liegt stets näher zur Paraverbindung als zur Orthoverbindung. Der Eintritt von Methyl in den Benzolkern der Phenylcarbaminsäureester bewirkt eine Erniedrigung des spec. wie des Molecularerdrehungsvermögens, wenn er in der Ortho- oder der Metastellung erfolgt, und zwar ist, wie schon aus dem Gesagten hervorgeht, die Erniedrigung bedeutend stärker bei der Orthosubstitution. Die Substitution an der Parastelle bewirkt in der Amyl- und Carvoximreihe eine unbedeutende Vergrößerung, in der Mentholreihe eine kleine Verminderung des molecularen Drehvermögens. — Weiterhin wurden drei Reihen isomerer Substitutionsproducte des Benzoyl-*r*-Carvoxims, $C_{10}H_{14} : NOCO_6H_5$, untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass sich zwar den obigen ersten Angaben entsprechend für die Glieder isomerer Reihen stets eine Verschiedenheit des Drehungsvermögens nachweisen liess; die später besprochenen Eigenthümlichkeiten der Homologen der Phenylcarbaminsäureester waren jedoch bei den Substitutionsproducten des Benzoylcarvoxims nicht zu beobachten.

Le Blanc.

Ueber den osmotischen Druck von Lösungen von Endlicher Concentration, von Th. Ewan (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 409 bis 423). Es werden Gleichungen entwickelt, die den Zusammenhang zwischen dem Gefrierpunkt, dem Dampfdruck, der Verdünnungswärme und dem osmotischen Druck einer Lösung darthun, unter Berücksichtigung von Temperatur- und Konzentrationsänderungen.

Le Blanc.

Ueber Moleculargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen mittels der rothen Blutkörperchen, von W. Löb (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 424 — 432). Hamburger hat eine Methode zur Ermittlung isotonischer Concentrationen angegeben (*diese Berichte* 20, Ref. 587 und 733), die auf der Eigenschaft der rothen Blutkörperchen beruht, ihren Farbstoff an Lösungen von geringerem osmotischem Druck, dagegen nicht an solche von höherem abzugeben. Die Ermittlung der isotonischen Concentration beruht auf einer Grenzbestimmung. Verf. bestimmt auf diese Art die Moleculargewichte einiger Salze.

Le Blanc.

Ueber den Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften von Lösungen, von G. Tammann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 433 bis 445). Verf. führt im Anschluss an seine früheren Arbeiten des Näheren aus, wie man aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf irgend eine beliebige Eigenschaft der Lösungen die ΔK -Werthe d. h. die Unterschiede zwischen den Binnendrucken der Lösungen und des Lösungsmittels ableiten kann. Speciell wird der Einfluss des äusseren Druckes auf das elektrische Leitungsvermögen betrachtet.

Le Blanc.

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase II., von G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 446 — 455). Fortsetzung. Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 456.

Le Blanc.

Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase, von G. Bakker (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 456—466).

Le Blanc.

Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen, von E. Ruppin (*Zeitschr. physikal. Chem.* 14, 467 — 485). Von Ostwald war vor längerer Zeit (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 18, 353) folgender Satz aufgestellt worden: »Die Volumänderungen (bei der Neutralisation) sind von der Natur der Säure und Basis abhängig, aber die Differenz derselben bei der Neutralisation zweier verschiedener Basen durch eine und dieselbe Säure bleibt sich gleich, welche Säure auch zur Verwendung kommt. Ebenso ist die Differenz bei der Neutralisation beliebiger Säuren unabhängig von der Basis«. Die später aufgestellte elektrische Dissociationstheorie lieferte die Deutung wie für vieles Andere, so auch für diesen Satz. Ferner fordert die Theorie, dass die Ausdehnung für vollständig dissociirte Säuren und Basen überhaupt unabhängig von deren Natur sei. Es wurden nun im Anschluss an die Arbeit von Ostwald für eine andere Reihe von Basen und Säuren die Volumänderungen bei der Neutralisation festgestellt. Die Ergebnisse entsprachen der Erwartung.

Le Blanc.

Fluorplumbate und freies Fluor, von B. Brauner (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 1—12). Der hauptsächlichste Inhalt dieser Arbeit ist in *diesen Berichten* 27, Ref. 563, schon mitgetheilt. Nachzutragen ist, dass die gelbe Lösung des Bleitetrafluorids in überschüssiger Schwefelsäure bei wiederholtem Erhitzen auf 100° orangegelbe Krystallkrusten abscheidet, welche zum grössten Theil aus Bleidisulfat, PbS_2O_8 , bestehen; durch Wasser wird dieses Salz gleich den anderen Salzen des vierwerthigen Bleis in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zersetzt.

Foerster.

Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke, von F. A. Gooch und G. A. Kreider (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 17—21). Verf. schlagen vor, zur Darstellung von Chlor im Laboratorium die

Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat zu verwenden. Dieses wird geschmolzen und gelangt in groben Stücken zur Anwendung; die Salzsäure hat zweckmässig die Dichte 1.10, und man arbeitet in einem kleinen Kipp'schen Apparat, dessen beide unteren Kugeln zur Verminderung der Menge des mit dem Chlor sich entbindenden Chlordioxyds durch Einstellen in heisses Wasser auf 80—85° erwärmt werden, ehe man die Gasentwicklung beginnen lässt. Da auch unter diesen Bedingungen noch erhebliche Mengen von Chlordioxyd auftreten, reinigt man das Chlor von diesen, indem man es durch eine heisse, gesättigte Lösung von Manganchlorür in starker Salzsäure und, wenn es auf ganz vollständige Entfernung des Chlordioxyds ankommt, durch ein mit Asbest gefülltes erhitztes Rohr hindurchleitet. Foerster.

Kritische Präparatenstudien II. Darstellung von Ammoniumnitrit, von S. P. L. Sørensen (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 33—40). Das von Erdmann (*Journ. f. prakt. Chem.* [1866], 97, 395) zuerst zur Gewinnung starker Ammoniumnitritlösung benutzte Verfahren wird vom Verf. zur Darstellung grösserer Mengen dieses Salzes in fester Form benutzt; es wird dabei folgendermaassen gearbeitet: Zu 1 bis 2 kg Arsenigsäureanhydrid fügt man 150—200 ccm eines Gemisches gleicher Raumtheile Wasser und 66 procentiger Salpetersäure, erwärmt, lässt, wenn rothe Dämpfe auftreten, weitere Antheile der Säure langsam hinzutropfen und erhält so einen gleichmässigen, auch reichliche Mengen Stickoxyd enthaltenden Gasstrom. Diesen befreit man von mitgerissener Salpetersäure und leitet ihn dann in einen mit grob gepulvertem Ammoniumcarbonat gefüllten Cylinder; 200 g dieses Salzes werden so in 24 bis 36 Stunden in Ammoniumnitrit verwandelt. Man nimmt das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol auf, fällt die durch Eiswasser gekühlte Lösung mit Aether, wäscht das ausgeschiedene Salz mit Aether, trocknet es schliesslich über Schwefelsäure und reinigt es dann durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether. Das so gewonnene Präparat enthält mindestens 99 v. H. an reinem Salz. Bei der Darstellung ist darauf zu achten, dass kein überschüssiges Salpetersäureanhydrid zur Einwirkung gelangt, da dieses einerseits schon gebildetes Nitrit zu Nitrat oxydirt, andererseits aber auch die Bildung freier Säure im Reactionsproduct dessen Explosion bei erheblich niedriger Temperatur veranlassen kann, als es in neutraler oder alkalischer Lösung geschehen würde. Das reine Ammoniumnitrit wurde gelegentlich in schönen Nadeln krystallisirt erhalten; seine Aufbewahrung geschieht am Besten nach Berthelot's Angaben im luftleeren Raum über gebranntem Kalk. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron, von E. F. Smith und J. G. Hibbs (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 41—42). Gut getrocknetes, reines vanadinsaures Natron wird durch reines Salzsäuregas schon in der Kälte angegriffen, und bei mässigem

Erwärmen wird alles Vanadium in Gestalt einer im kälteren Theile des Apparates sich verdichtenden, röthlich-braunen Flüssigkeit verflüchtigt, während reines Chlornatrium im Rückstande bleibt. Eine eingehendere Untersuchung dieses Vorganges ist in Angriff genommen.

Foerster.

Ueber die Reaction zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium, von R. H. Bradbury (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 43—46). Molybdänsäure wirkt auf Kaliumchromat wie andere Säuren, indem sie es zum Theil in Kaliumbichromat verwandelt. Fasst man letzteres als $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$ auf, so erscheint es möglich, dass man auch zu einer Verbindung $K_2CrO_4 \cdot MoO_3$ gelangt; die zur Darstellung dieses Salzes vom Verf. vorgenommenen Versuche blieben aber ohne Ergebniss.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze, von E. F. Smith und O. L. Shinn (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 47—49). Ebenso wie durch freies Molybdän kann aus einer ammoniakalischen Silberlösung auch durch Molybdändioxyd metallisches Silber niedergeschlagen werden; die Menge desselben, welche man so erhält, entspricht angenähert derjenigen, welche durch die Gleichung $MoO_2 + Ag_2O = MoO_3 + Ag_2$ gefordert wird. Das Molybdändioxyd reiht sich also hinsichtlich seiner reducirenden Eigenschaften ganz den anderen Dioxyden der sechsten Gruppe an.

Foerster.

Ueber den Prioritätsanspruch von Prof. Spring, von M. Carey Lea.

Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. Carey Lea, von W. Spring (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 50—51). Vergl. diese Berichte 27, Ref. 373.

Foerster.

Ueber den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen, von G. Krüss und E. Thiele (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 52—81). Als Gründe dafür, dass die Lösungen gefärbter Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln im Allgemeinen verschiedene Farbentöne besitzen, kommen nach Ansicht der Verff. die folgenden drei in Betracht: 1. Bildung von Molecularverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz; 2. Bildung verschieden grosser Molecularcomplexe; 3. Beeinflussung der Lichtabsorption der Lösung durch physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels, die zugleich ihren Ausdruck finden in der Stärke des Dispersions- und Brechungsvermögens des Lösungsmittels. Es ist nun unter diesen Gesichtspunkten versucht worden, die Ursache für die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen aufzufinden, welche ja theils violett, theils braun sind, theils in verschiedenen Abtönungen zwischen diesen Farben liegen. Dabei hat sich in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen Beckmann's u. A.

sowohl nach dem Gefrierpunkts- wie nach dem Siedepunktverfahren zunächst gezeigt, dass das Jod in seinen Lösungen in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig die Moleculargrösse J_2 besitzt. Die von Beckmann ausgesprochene Vermuthung, dass in den braunen Jodlösungen Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel vorliegen, halten Verff. im Hinblick auf die Ergebnisse ihrer Moleculargewichtsbestimmungen für unwahrscheinlich; doch sind die auf solche nach dieser Richtung hin gegründeten Schlussfolgerungen bekanntlich sehr unsicher. Schliesslich zeigte sich, dass auch der dritte der oben angegebenen Gründe zur Erklärung der Färbungen der Jodlösungen nicht herangezogen werden kann. Denn als die Lösungen von Jod in 34 organischen Lösungsmitteln auf ihre Lichtabsorption untersucht wurden, ergab sich, dass diese in keiner einfachen und allgemeinen Beziehung zu dem Brechungs- oder dem Dispersionsvermögen dieser Lösungsmittel steht; ferner ändert sich die Färbung der Jodlösungen oft in viel höherem Maasse mit der Temperatur als das Brechungs- und Dispersionsvermögen der Körper. Verff. sind nach diesen negativen Ergebnissen zu der Ansicht gelangt, dass dennoch das Vorhandensein verschieden grosser Molecularcomplexe die Ursache für die Verschiedenheit der Färbungen der Jodlösungen ist; diese Molecularcomplexe aber sind derartig beschaffen, dass sie auf den Gefrierpunkt oder den Siedepunkt des Lösungsmittels nicht als Ganzes einwirken, sondern dass sie ihr Vorhandensein im Wesentlichen nur auf optischem Wege verrathen. Dass es derartige Molecularverbindungen auch anderweitig giebt, suchen Verff. besonders dadurch nachzuweisen, dass die Verbindungen der Pikrinsäure mit gewissen Kohlenwasserstoffen in Lösung ganz anders gefärbt sind als Pikrinsäure selbst, obgleich diese Lösungen, wie zum Theil schon bekannt, ihren Gefrier- bzw. Siedepunkten nach Pikrinsäure und den betreffenden Kohlenwasserstoff unverbunden enthalten. Somit wird angenommen, dass das Jod in seinen violetten Lösungen die Moleculargrösse J_2 , in seinen braunen aber $(J_2)_n$ besitzt; letztere Art von Molekülen wäre dann in den Lösungen, deren Farbe zwischen Braun und Violet liegt, mehr oder weniger in Moleküle J_2 zerfallen. Zur Stütze dieser Auffassung wird angeführt, dass Stenger (*Ann. Phys. Chem.* 33, 573) zu der Anschauung gelangte, die Farbenunterschiede der Lösungen eines Körpers folgen der eine nahe Beziehung der Färbungen der Lösungen zum Brechungs- und Dispersionsvermögen der Lösungsmittel angehenden Kundt'schen Regel dann nicht, wenn in den Lösungen verschiedene Molecularaggregate beständen.

Foerster.

Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd, von H. Schiff (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 91). Verff. weist in Hinblick auf die Mittheilung von Smith und Sargent (*diese Berichte* 27, Ref. 553) über

die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdäntrioxyd darauf hin, dass nach seinen Versuchen bei gelinderer Wärme Wolframtrioxyd durch Phosphorpentachlorid grösstentheils in WO_2Cl_2 , bei etwa 200° aber, wie Teclu fand, in Wolframhexachlorid übergeht.

Foerster.

Versuche mit den Oxyden von Niob und Tantal, von E. F. Smith und Ph. Maas (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 96—99). Niobsäureanhydrid giebt beim Glühen im Salzsäurestrom ein ziemlich schwer flüchtiges, weisses Sublimat, welchem der (mit einigen Centigrammen Substanz ausgeführten) Analyse nach die Formel $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl}$ zugeschrieben wird; auch im Bromwasserstoffstrom liefert Nioboxyd ein reichliches Sublimat, während Tantaloxyd weder beim Erhitzen in Chlor- noch in Bromwasserstoff sich verflüchtigt. Nioboxyd giebt ebenso wie Tantaloxyd beim Erhitzen mit Magnesium eine heftige Reaction, und es entsteht im ersteren Falle blau-schwarzes Nb_2O_3 , im letzteren braun-schwarzes Ta_2O_4 . Die Versuche werden fortgesetzt, da grössere Mengen von Kolumbit zur Verfügung stehen.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff, von K. Seubert und R. Rohrer (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 137—153). In derselben Weise wie kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 156) von Seubert und Donner der Vorgang zwischen Eisenchlorid und Jodkalium bezw. Jodwasserstoff eingehend untersucht wurde, haben nun die Verfasser denjenigen zwischen Ferrisulfat und Jodkalium bezw. Jodwasserstoff bearbeitet und dabei gefunden, dass er mit jenem im Wesentlichen übereinstimmt, dass die Einwirkung von Jodkalium auf Ferrisulfat ein umkehrbarer Vorgang ist, dass sie aber in der gleichen Zeit und bei den gleichen wirkenden Massen erheblich weniger vollständig verläuft als unter den gleichen Bedingungen diejenige des Jodkaliums auf Ferrichlorid. Nach genügend langer Zeit oder bei Anwendung eines hinreichenden Ueberschusses an dem einen oder anderen der aufeinander wirkenden Körper sind aber in Bezug auf die abgeschiedene Jodmenge die schliesslich erreichten Endzustände dieselben wie bei der Einwirkung des Eisenchlorids.

Foerster.

Zur Kenntniss der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung, von A. Gurcman (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 161—166). Es wurden Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in concentrirter Schwefelsäure und in einer solchen von der Dichte 1.65 elektrolysirt und die an den Polen auftretenden Gase ihrer Menge nach bestimmt und analysirt.

Foerster.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids, von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 167—175). Quecksilberchlorid ist, wie Faraday schon fand, bei gewöhnlicher

Temperatur merklich flüchtig; setzt man es mehrere Monate einem trockenen Luftstrome aus, so kann man durch Wägung die dabei verdampfte Menge des Salzes ermitteln. Bei höheren Temperaturen nahmen die in einer bestimmten Zeit sich verflüchtigenden Sublimatmengen sehr schnell zu, was durch vergleichende Versuche bei verschiedenen, zwischen 56.5° und 125° liegenden Temperaturen verfolgt wurde. Während z. B. in 20 Stunden bei 56.5° 0.0011 g Sublimat verdampften, betragen die bei 79° bzw. 125° unter den gleichen Bedingungen entweichenden Mengen 0.0089 bzw. 0.280 g. Foerster.

Ueber schwefligmolybdänsaure Salze, von A. Rosenheim (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 7, 176—184). Verf. hat die kürzlich von Péchard (*diese Berichte* 26, Ref. 670) beschriebenen schwefligmolybdänsauren Salze des Ammoniums, Kaliums und Natriums aufs Neue dargestellt, indem er schweflige Säure auf die Alkalimolybdate der Formel $5R_2O, 12MoO_3, 7$ bzw. $38H_2O$ einwirken liess. Hinsichtlich der Entstehung und der Eigenschaften dieser Salze stimmen seine Beobachtungen durchaus mit denen Péchard's überein; während dieser aber die Zusammensetzung aller drei Salze der Formel $4R_2O, 3SO_2, 10MoO_3, nH_2O$ entsprechend fand, ergaben die Analysen des Verfassers für die in Rede stehenden schwefligmolybdänsauren Salze folgende Formeln: $3(NH_4)_2O, 2SO_2, 8MoO_3, 5H_2O$; $4K_2O, 4SO_2, 9MoO_3, 5H_2O$; $9Na_2O, 8SO_2, 20MoO_3, 37H_2O$; Salze von der von Péchard angegebenen Zusammensetzung wurden niemals erhalten, und als einzige Reactionsproducte wurden neben den genannten Salzen saure Sulfate beobachtet. Die Wirkung der schwefligen Säure ist also in diesem Falle gleich der anderer Säuren, welche zur Bildung complexer Salze führen: sie entzieht dem Molybdat Alkali, und das so entstandene saure Sulfid condensirt sich mit dem eines Theiles seines Alkalis beraubten Molybdat. Dementsprechend werden das Ammonium- und das Natriumsalz aufgefasst als $(NH_4)_2O, 2SO_2, .2[(NH_4)_2O, 4MoO_3] + 5H_2O$ bzw. $4(Na_2O, 2SO_2) 5(Na_2O, 4MoO_3) + 37H_2O$, während im Kalisalz das so beständige Kaliumtrimolybdat enthalten sein dürfte: $K_2O, 4SO_2, 3(K_2O, 3MoO_3) + 5H_2O$. Beim Lösen in Wasser geben alle Salze schweflige Säure ab, wobei aus dem Kaliumsalz sich das sehr schwer lösliche Kaliumtrimolybdat abscheidet; man kann daher diese Salze, soweit ihre Natur dies überhaupt gestattet, nur aus Lösungen von schwefliger Säure umkrystallisiren. Sie stehen auf gleicher Stufe namentlich mit den vom Verfasser früher (*diese Berichte* 26, Ref. 742) beschriebenen Oxalovanadaten, insofern sich auch hier die sauren Salze von zwei solchen Säuren mit einander zu complexen Salzen condensiren, welche im freien Zustande sich sofort mit einander umsetzen.

Foerster.

Ueber das Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs, von M. Fileti (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 222—223). Verf. weist

darauf hin, dass er im Jahre 1881 (*diese Berichte* 14, 2823 b) bezüglich der Moleculargrösse des Quecksilberchlorürdampfes zu dem entgegengesetzten Ergebniss gelangte, als es jüngst (*diese Berichte* 27, 1482) von Harris und V. Meyer veröffentlicht wurde, nämlich zu der Formel HgCl . Er bestimmte nämlich die Dampfdichte des Quecksilberchlorürs bei der Siedetemperatur des Quecksilbers in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf und fand sie zu 8.01 und 8.30, während die Formel HgCl 8.161 verlangt.

Foerster.

Beobachtungen über die Natur der Phosphorescenz, von H. Jackson (*Journ. Chem. Soc.* 1894, 734—744). In der Arbeit, deren interessante Einzelheiten sich nicht wohl im Auszuge wiedergeben lassen, wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Erscheinungen der Fluorescenz, der Phosphorescenz, in Folge der Bestrahlung und der Phosphorescenz, welche viele Körper unter dem Einflusse elektrischer Entladung in hoch luftverdünnten Räumen zeigen, ihrer Natur nach die gleichen sind und der Einwirkung von Strahlen von kleinen und sehr kleinen Wellenlängen ihre Entstehung verdanken.

Foerster.

Ueber Cementstahl, Chromeisen, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl, von H. Behrens und A. R. van Linge (*Rec. trav. chim.* 13, 155—181). Die Abhandlung enthält eine eingehende Betrachtung über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der genannten Eisen- und Stahlsorten.

Freund.

Ueber die Entwicklung photographischer latenter Bilder mittels Alkalisuperoxyden, von G. A. Le Roy (*Compt. rend.* 119, 557). Die latenten Bilder auf Chlor- oder Bromsilber-Gelatineplatten können mittels wässriger Alkalisuperoxydlösungen oder stark alkalischer Wasserstoffsüberoxydlösungen entwickelt werden, doch ist ihre Wirksamkeit geringer als die der gewöhnlichen Entwickler; man muss die Expositionszeit länger bemessen und erhält ein aus Silber und dessen Oxyden bestehendes Bild, dessen Stärke durch die üblichen Fixirmittel vermindert wird.

Gabriel.

Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf Kalium- und Natriumammonium, von A. Ioannis (*Compt. rend.* 119, 557—559). Wenn man Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak einleitet, so entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff eine stark lichtbrechende Lösung von Kaliumphosphid, KPH_2 , welches nach dem Verdunsten des Ammoniaks in weissen Nadelchen hinterbleibt. Auf analogem Wege erhält man eine bei 0° beständige Lösung von Natriumphosphid, NaPH_2 , in Ammoniak, welche beim Erwärmen allmählich Ammoniak verliert; auch beim Verweilen im Vacuum giebt sie das gesammte Ammoniak ab und hinterlässt farbloses festes Natriumphosphid, welches stets

etwas Na_3P enthält. Durch Hitze werden die Verbindungen nach der Gleichung $3\text{PH}_2\text{K} = 2\text{PH}_3 + \text{PK}_3$ und durch Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerlegt. Beim Einleiten von Stickoxydul in ammoniakalische Lösungen der genannten Phosphide entwickelt sich ein dem angewandten Stickoxydul gleiches Volumen Stickstoff.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Stickoxyds auf einige Metalle bei höherer Temperatur, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 15, 375 — 390). Verf. hat, gleich Sabatier und Senderens (*diese Berichte* 25, Ref. 663) auf fein vertheilte Metalle Stickoxyd in erster Linie bei oder unter beginnender Glühhitze wirken lassen; in den Fällen jedoch, in welchen unter diesen Umständen keine Anzeichen einer Reaction sich bemerkbar machten, wurde bis auf volle Rothgluth erhitzt, ferner musste das Metall zur Vollendung der Einwirkung meist wiederholt zerkleinert und neuerdings in der Wärme mit Stickoxyd behandelt werden. Unter diesen Umständen werden nicht, wie Sabatier und Senderens fanden, gewöhnlich Oxyde erhalten, welche von denen beim Erhitzen des Metalls an der Luft entstehenden verschieden sind, sondern es bilden sich — allerdings langsamer — meist dieselben Oxyde. Die Resultate der Verff. sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die beim Erhitzen in Sauerstoff entstehenden Oxyde (I) und die beim Erhitzen in Stickoxyd nach S. und S. (II) resp. nach dem Verf. (III) entstehenden Oxyde verzeichnet sind; dazu sei ferner bemerkt, dass Mn, W, U, Mo, Ti, Sn und V vom Verf. in Form von Metallen, von S. und S. dagegen in Form niedriger Oxyde angewandt worden ist:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O	W	WO ₃	W ₂ O ₅	WO ₃
Zn	ZnO	—	ZnO	U	U ₃ O ₈	U ₂ O ₅	U ₃ O ₈
Cd	CdO	—	CdO	Mn	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
Hg	HgO	keine Wirkung		Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
Sn	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	Ni	NiO	NiO	NiO
Pb	Pb ₃ O ₄	PbO	PbO	Co	Co ₃ O ₄	protoxyd	Co ₃ O ₄
Cr	Cr ₂ O ₃	—	Cr ₂ O ₃	Ti	TiO ₂	TiO ₂	—
Mn	MoO ₃	MoO ₂	MoO ₂	Vd	VdO ₂	Vd ₂ O ₃	—
			Mo ₅ O ₁₂				
			MoO ₃				

Verf. bemerkt schliesslich, dass für seine Beobachtung, derzufolge Stickoxyd und Sauerstoff selbst nach vollkommener Trocknung mit Phosphorsäureanhydrid auf einander reagiren (*diese Berichte* 25, Ref. 366), während sie nach Baker (*Chem. News* 67, 263) im völlig trockenen Zustand sich nicht umsetzen, Traube's Einwand (*diese Berichte* 26, 1475) gilt, d. h. dass die Säure als Sauerstoffüberträger wirkt.

Gabriel.

Ueber Stickstoffverbindungen des Mangans, von O. Prelinger (*Monatsh. f. Chem.* 15, 391—401). Wird Manganamalgam (*diese Berichte* 26, Ref. 676) rasch im Stickstoffstrom bis zur völligen Entfernung des Quecksilbers erhitzt, so bildet sich unter Erglühen Mangannitrür, Mn_5N_2 ; dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Mangan, welches durch Erhitzen des Amalgams im Wasserstoffstrom bereitet ist, im Stickstoffstrom erhitzt. Durch Glühen von Mangan oder Manganamalgam im Ammoniakstrom erhält man Mangannitrid, Mn_3N_2 . — Mangannitrür ist ein schiefergraues Pulver von $d_4^{18} = 6.58$ (6.68), welches beim Glühen im Wasserstoff- resp. Schwefelwasserstoffstrom Ammoniak resp. Schwefelammonium und mit Chlorammoniumlösung Wasserstoff liefert. Mangannitrid unterscheidet sich vom Nitrür durch seine dunklere Farbe und lebhafteren Metallglanz (der besonders durch Druck hervortritt), hat $d_4^{18} = 6.21$, und geht beim Glühen im Stickstoffstrom in Mn_5N_2 über. Umgekehrt wandelt sich Mn_5N_2 , im Ammoniakstrom erhitzt, in Mn_3N_2 . Das Atomvolumen des Stickstoffs berechnet sich aus den beiden Verbindungen zu 4.56 resp. 4.42.

Gabriel.

Ueber die Zahl der möglichen Isomeren in einem kohlenstoffhaltigen Moleküle, von Delannoy (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 239—248.) Cayley (*diese Berichte*, 8, 1056) hat versucht, auf constructivem Wege die Anzahl der möglichen Isomeren für Kohlenstoffverbindungen zu finden. Verf. hat auf anderem Wege eine allgemeine Formel für diese Aufgabe gefunden.

Schertel.

Ueber einige Ester der Weinsäure mit secundären Ketten, von Freundler (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 366—374.) Die Isopropyl- und Isobutylester der Diacetyl- und Dipropionylweinsäure ändern ihr Rotationsvermögen in demselben Sinne wie die Ester mit normalen Radicalen; doch zeigt sich das Propyl wirksamer als Isopropyl, Butyl aber schwächer als Isobutyl (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 751 u. 923; 27, Ref. 380). Dies steht im Einklange mit den Beobachtungen von Frankland und Mac Gregor an den entsprechenden Estern der Glycerinsäure und Diacetylglycerinsäure. Eine stereochemische Erklärung der Erscheinungen wird zu geben versucht.

Schertel.

Ueber einige Weinsäureäther mit aromatischen Radicalen, von Freundler (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 470—477.) Im Anschlusse an die früheren Untersuchungen über Rotationsvermögen einer Reihe von Weinsäureestern (siehe vorstehendes Referat) wurde eine Reihe von Weinsäurederivaten dargestellt, in welchen die substituierenden Radicale der aromatischen Reihe zugehören (Dibenzoylweinsäure, Diphenylacetylweinsäure, Diphenylpropionylweinsäure, Dicinnamylweinsäure) und dargethan, dass dieselben der Regel von Guye folgen.

Schertel.

Ueber die Zersetzung von Lösungen durch Berührung mit pulverförmiger Kieselsäure, von G. Gore (*Chem. News* 69, 22 ff.). Lösungen verschiedener Salze und von verschiedener Concentration wurden mit geglühter gefällter Kieselsäure geschüttelt und nach dem Absitzen die überstehende Lösung analysirt. In den meisten Fällen war die an der Kieselsäure haftende Lösung stärker geworden. Durch verlängerte Berührung wird der Lösung nicht mehr Salz entzogen, auch die Temperatur hat geringen Einfluss, bedeutend dagegen ist derjenige des Lösungsmittels. Alkalischen Lösungen wird die gelöste Substanz am leichtesten entzogen. So erklärt die beträchtliche Entziehung von Cyankalium aus der Lösung den grossen Verlust, welcher bei der Extraction des Goldes mittels des Cyanidprocesses eintritt. Kieselsäure ist weit wirksamer als Titansäure, Zinnoxid, Eisenoxyd, Thonerde und Carbonate alkalischer Erden.

Schertel.

Die Zusammensetzung von Atmosphären, in welchen Flammen verlöschen, von F. Clowes (*Chem. News* 69, 27). Der Luft wurde Kohlensäure oder Stickstoff zugemischt und Flammen verschiedener Gase, alle von gleicher Höhe, in den mit der Luftmischung gefüllten Cylinder getaucht. Es zeigte sich, dass Kohlensäure die Flammen leichter zum Erlöschen bringt als Stickstoff. Die mit Docht brennenden Flammen von Alkohol, Oelen oder Kerzen erloschen, wenn der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre auf 17.5 pCt. (bei Gegenwart von Kohlensäure) oder auf 16.2 pCt. (bei Abwesenheit derselben) herabging. Wasserstoff erlischt in einer kohlen säurehaltigen Atmosphäre mit 8.8 pCt., in kohlen säurefreier von 6.3 pCt. Sauerstoff, Methan bei 18.9 pCt. bzw. 17.4 pCt. Sauerstoff, Kohlenoxyd bei 16.0 pCt. bzw. 15.1 pCt. Sauerstoff.

Schertel.

Die Siedepunkte von verdünnten Lösungen des Wassers in Alkohol und Aether, von C. E. Linebarger (*Chem. News* 69, 52). Alkohol, welcher in 100 Gewichtstheilen 0.241 Theile Wasser enthält, siedet unter 756 mm Druck bei 78.090°. Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt der Siedepunkt und erreicht mit 4.5 pCt. Wasser bei 77.99° das Minimum. Von da an steigt der Siedepunkt mit steigendem Wassergehalte. Der Siedepunkt des Aethers fällt regelmässig mit steigendem Wassergehalte und erreicht beim Sättigungspunkte (1.326 pCt. Wassergehalt) 34.070° unter 750 mm Druck.

Schertel.

Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Kohlendioxydgas, von R. E. Hughes und F. Soddy (*Chem. News* 69, 138). Liess man Kohlendioxydgas, welches nach sorgfältiger Trocknung zehn Tage über Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte und sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas, welches ebenso lange über frisch gebranntem Kalk aufbewahrt war, zu einander übertreten, so fand keine Vereinigung der beiden Gase statt.

Schertel.

Ueber die Entstehung von Moos-Gold, von A. Liversidge (*Chem. News* 69, 152—155). Erhitzt man gewisse goldhaltige Arsenkiese bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns oder Zinks, so beobachtet man blumenkohlartige Ausblühungen von Gold. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben aus Spiralen und Spiessen von Gold bestehend. Leitet man in einer Glasröhre Arsendämpfe über erhitztes Gold, so bildet sich eine gelbe, dünnflüssige Legirung, welche auch nach Entfernung der Flamme noch längere Zeit geschmolzen bleibt, dann plötzlich erstarrt und dabei öfter Gold ausspritzt. Das erstarrte Arsenid zeigt manchmal eine krystallinische Oberfläche und goldgelbe Farbe, im Innern ist es stets von zelliger Structur. Bisweilen hat es auch eine matte, ockerige Farbe. Der Arsengehalt der Legirung ist sehr verschieden; er schwankte zwischen 2 und 7.5 pCt. Beim Schmelzen vermag sie meistens noch mehr Arsen aufzunehmen. Die oben erwähnten Ausblühungen verdanken ihre Entstehung der Bildung eines leicht schmelzenden Arsenides, welches, während es Arsen verliert, die Masse aufbläht und auch die Bildung der Spiralfäden verursacht. Die Existenz des Arsenides im goldhaltigen Arsenkies ist nicht anzunehmen.

Schertel.

Ueber den Zustand des Goldes in Quarz und Calcitgängen, von A. Liversidge (*Chem. News* 69, 162—163). Behandelt man goldführenden Quarz mit Fluorwasserstoffsäure, so bleibt das Gold als äusserst feiner Staub von matter, brauner Farbe ohne Spur von Krystallisation. War es in grösseren sichtbaren Mengen vorhanden, so bleibt es in Gestalt von Häutchen, Fäden oder als schwammige Masse zurück ohne Zeichen von Krystallbildung. Deutliche Krystallisation zeigt nur Gold, welches nach Verwitterung und Auswaschung von Pyriten in Höhlungen oder in einer ursprünglich weichen Masse, wie Eisenoxyd, Thon, Calcit oder Serpentin zurückblieb.

Schertel.

Ueber eine Anomalie, welche bei der Bestimmung der Dichtigkeit des Stickstoffes beobachtet wurde, von Lord Rayleigh (*Chem. News* 69, 231). Stickstoff, welcher durch Ueberleiten von sorgfältig gereinigter atmosphärischer Luft über glühendes Kupfer dargestellt wurde, zeigte sich stets etwa $\frac{1}{1000}$ schwerer, als ein nach Lupton's Verfahren aus mit Ammoniakgas gesättigter Luft erhaltener. Als statt atmosphärischer Luft mit Ammoniak gesättigtes Sauerstoffgas angewendet wurde, sodass nur Ammoniakstickstoff entstehen konnte, betrug der Gewichtsunterschied 0.5 pCt. Es ist nicht gelungen, eine Beimengung aufzufinden, welche das nach dem ersten Verfahren erhaltene Gas schwerer, noch eine solche, welches das nach Lupton dargestellte leichter machen könnte.

Schertel

Einige Abänderungen an Beckmann's Ebullioskop, von C. E. Linebarger (*Chem. News* 69, 279). Die Abänderungen sollen dazu dienen, eine bequemere Einführung der zu lösenden Substanz in

die Flüssigkeit zu ermöglichen (durch Gebrauch eines verticalen Rückflusskühlers) und das Entweichen des Lösungsmittels auf das geringste Maass zu beschränken. Näheres muss aus den Zeichnungen der Originalabhandlung entnommen werden.

Schertel.

Die physikalischen Eigenschaften von Graphiten, welche aus verschiedenen Metallen durch Auflösung derselben mit verdünnten Säuren erhalten wurden, von H. N. Warren (*Chem. News* 69, 291). Aus Kobalt oder Nickel wird Graphit nur als feines, schwarzes Pulver erhalten. Aus einem manganreichen Ferromangan erhielt man Graphit in dünnen Schuppen von etwas bräunlichem Aussehen. Aus Manganmetall, welches durch Reduction von Oxyd hergestellt war, wurden braune, bisweilen durchsichtige Schuppen von beträchtlicher Grösse erhalten. Dieselben sind schwieriger oxydirbar, als die des Eisens. Graphit aus Chrommetall gleicht mehr dem Silicium, hat halbmetallischen Glanz und die geringste Verbrennlichkeit.

Schertel.

Untersuchungen über die Erscheinungen der Oxydation und die chemischen Eigenschaften der Gase, von F. C. Phillips (*Americ. Chem. Journ.* 16, 255 — 277). Vergl. diese Berichte 27, Ref. 463). II. Qualitative Reactionen der Gase. Das Verhalten verschiedener Gase gegen leicht reducirbare gelöste und feste Metallsalze wurde untersucht. Bemerkenswerth ist u. A., dass festes Palladiumchlorid durch trockenes Wasserstoffgas in der Kälte zu Metall reducirt wird. Leitet man das Gas über Palladiumchlorid in eine Silberlösung, so verräth eine Trübung die Anwesenheit von Wasserstoff im Gase. So liess sich 0.05 pCt. Wasserstoffgas in Stickstoff noch nachweisen. Die Olefine, welche nicht mehr als vier Atome C enthalten, lassen ammoniakalische Silberlösung unverändert, Kohlenoxyd reducirt dieselbe zu Ammoniumnitrit und metallischem Silber. Palladiumchlorid oxydirt Aethylen und Kohlenoxyd, aber nur aus diesem entsteht Kohlensäure.

Schertel.

Ueber eine eigenthümliche Bildung eines metallischen Niederschlages, von J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 424—426). Bringt man ein blankes Stück Blei in eine neutrale Lösung von Bleinitrat, welche sich in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel oder in einem vor der Lampe verschlossenen Robre befindet, so überzieht sich nach einiger Zeit die glänzende Oberfläche mit einer dünnen, schwärzlichen Schicht, auf welcher dann nach Ablauf einiger Stunden zahlreiche glänzende Punkte und nach mehreren Tagen metallglänzende Blättchen sichtbar werden. Dieselben bestehen aus reinem Blei und oxydiren sich schnell an der Luft. Der Vorgang vollzieht sich ebenso, wenn das Blei von allen fremden Metallen frei ist; er tritt nicht ein, wenn man an Stelle des Nitrates das Acetat anwendet. Die Lösung färbt sich allmählich gelb durch

Nitrit; die Lamellen verwandeln sich nach und nach in ein seidenglänzendes, weisses, basisches Salz.

Schertel

Ueber einige Punkte der Stereochemie; Antwort an Hrn. Bouveault, von A. Combes (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 436—439). Kritik einiger von Hrn. Bouveault vorgebrachter Anschauungen, vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 381.

Schertel.

Einwirkung des Aluminiums auf Kohlenstoff und seine Verbindungen, von Leon Franck (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 439 bis 446). Erhitzt man in einer Verbrennungsröhre Aluminiumpulver in einem Strome trockner Kohlensäure, so verbrennt das Aluminium. Die Reaction vollzieht sich nach dem Schema



Kohlenoxyd entsteht bei dieser Reduction nicht. Aluminiumblech oder Draht überziehen sich beim Erhitzen in Kohlensäure mit dichtem, stark adhärirendem Kohlenstoff; sie werden brüchig, verwandeln sich in Oxyd und zu geringem Theile auch in Aluminiumcarbid. Auch aus Kohlenoxyd wird durch Aluminium Kohlenstoff in Freiheit gesetzt. Lithiumcarbonat und Aluminiumpulver reagiren bei Rothgluth auf einander; die Masse entzündet sich. Der grauschwarze Rückstand entbindet aus Wasser Wasserstoff. Mit Natriumcarbonat verläuft die Reaction weniger energisch als mit Lithium. Erhitzt man die Mischung in einem Strome von Wasserstoffgas, so erfolgt die Reaction sehr ruhig und die kälteren Wände der Glasröhre bedecken sich mit einem Natriumspiegel. In ähnlicher Weise, nur etwas leichter, erfolgt die Reduction des Kaliumcarbonates. Der Kohlenstoff wird stets amorph abgeschieden. Da die Rückstände bei allen diesen Reactionen mit Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge Acetylen entwickelten, so musste sich ein Carbid des Aluminiums gebildet haben. Man erhält ein an diesem Körper reiches Product, wenn man eine Mischung von Aluminiumpulver und Lampenruss in einen sehr hoch erhitzten Tiegel einträgt, welcher mit Russ ausgekleidet ist. Die Masse verändert ihr Ansehen nicht, entwickelt aber reichlich Acetylen.

Schertel.

Ueber das Rotationsvermögen gelöster Körper, von Freundler (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 477—480). Die vom Verf. beobachtete Aenderung des Rotationsvermögens der zweifach und vierfach substituirtten Weinsäureäther (*diese Berichte* 27, 380) wurde von Aignan durch eine Dissociation molecularer Verbindungen in Lösung zu erklären versucht. Diese Erklärung wird gestützt durch die Beobachtung des Verf., dass Aenderungen des Rotationsvermögens stets mit einem anormalen Gefrierpunkt der Lösung zusammenfallen. Er fasst das Ergebniss seiner Versuche in den Satz: Wenn die Lösung eines activen Körpers keine anormale Erniedrigung des Gefrierpunktes zeigt, wird das Rotationsvermögen vom Lösungsmittel nicht verändert; eine

Veränderung tritt aber jedesmal ein, wenn man kryoskopische Anomalien feststellen kann. Ostwald's Kritik gegenüber hält er die Richtigkeit seiner Beobachtungen an Benzollösungen aufrecht. Die Lösungen neutraler Weinsäureester in Benzol röthen Lakmus. Eine weitere Stütze seiner Ansichten erblickt Verf. in dem Umstande, dass in den Fällen, in welchen das Lösungsmittel keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen übt, der Werth von $(\alpha)_D$ stets unabhängig von der Concentration der Lösung erscheint und ebenso der Gefrierpunkt. Wenn dagegen durch das Lösungsmittel das Rotationsvermögen geändert wird, so verändert sich der Werth $(\alpha)_D$ auch mit der Concentration.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils, von C. Broche (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 97—118). Zur Darstellung des Tribromacetonitrils wurde Tribromessigsäure in ihren Aethylester umgewandelt und dieser dadurch, dass er, mit überschüssigem wässrigem Ammoniak unterschichtet, längere Zeit bei sehr niederer Temperatur stehen blieb, fast quantitativ in Tribromacetamid (Schmp. 120^0) übergeführt; dieses gab dann in Antheilen zu 20 g mit je 50 g Phosphorsäureanhydrid destillirt, Tribromacetonitril, eine dunkelrothe, sehr leicht das Amid zurückbildende Flüssigkeit vom Schmp. 170^0 . Diese kann leicht durch trocknes Salzsäuregas, schwieriger durch Jodwasserstoff, nicht aber durch Bromwasserstoff in das polymere Tribromacetonitril, $(\text{CN} \cdot \text{CBr}_3)_3$, verwandelt werden, welches aus heissem Alkohol in weissen, büschelförmigen Nadeln vom Schmp. 129^0 krystallisirt. Durch geeignete Einwirkung von Ammoniak, Methylamin oder Anilin können in dem Körper eine oder zwei CBr_3 -Gruppen durch die Amidogruppe bzw. substituirte Amidogruppen ersetzt werden, und es entstehen so gut krystallisirende Körper. Unter dem Einfluss des Phenylhydrazins wurde unter gewissen Bedingungen aus dem polymeren Tribromacetonitril die Verbindung $\text{CN} \cdot \text{CBr}_3 \cdot [(\text{CN})_2 \cdot \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5]$ (Schmp. 210^0) gewonnen. Salpetrige Säure zerstört das Monamid des polymeren Tribromacetonitrils; es gelang jedoch nicht, irgend ein gut gekennzeichnetes Zersetzungsproduct zu fassen. Auch polymeres Trichloracetonitril wird in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure vollkommen zerlegt, und es entsteht Oxalsäure; in Chloroform gelöst, giebt es jedoch bei dieser Reaction zur Entstehung eines Körpers Veranlassung,