

Referate

(zu No. 3; ausgegeben am 25. Februar 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschluss der chemischen Umsetzung, von H. W. Bakhuis Roozeboom (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 145 bis 158.) Folgende bisher nicht genügend beachtete Punkte werden hauptsächlich besprochen: Die Ausdehnung der graphischen Methode der Darstellung heterogener Gleichgewichte auf Systeme von vier Stoffen; der Nachweis ihres Zusammenhanges mit Systemen von drei und weniger Stoffen; die Angabe der richtigen Stellung solcher Systeme, bei welchen Substitution oder doppelte Umsetzung eintreten kann; die Betrachtung der Regel, nach welcher die Wahl der Componente eines Systems geschehen muss.

Le Blanc.

Ueber die Beeinflussung der Molecular-Leitfähigkeit der Essigsäure durch kleine Mengen anderer elektrolytischer Substanzen. Anwendung der Theorie der isohydrischen Lösungen, von A. J. Wakeman (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 159 bis 182.) Der Einfluss einiger organischer Säuren, Cyanessigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Bernsteinsäure sowie von Salzsäure auf die Leitfähigkeit wässriger Essigsäurelösungen wurde untersucht. Die Säuren mit grösserer Dissociationsconstante waren naturgemäss von stärkerem Einfluss als die mit kleinerer. So war der Einfluss der Cyanessigsäure ($100\text{ K} = 0.370$), wenn von ihr nur $\frac{1}{325}$ g-Mol. auf 1 g-Mol. Essigsäure kamen, besonders bei höheren Concentrationen noch deutlich bemerkbar — der Werth 100 K für das Gemisch war beträchtlich höher als der entsprechende Werth für reine Essigsäure, und ferner schwankend —, während der Einfluss der Propionsäure ($100\text{ K} = 0.00132$) erst beim Verhältniss 1:1 in Bezug auf Essigsäure ($100\text{ K} = 0.00180$) deutlich hervortrat. Die stark dissociirte Salzsäure veränderte die Leitfähigkeit der Essigsäure noch sichtbar, als das Mengenverhältniss 1:1000 war. Vermittelst der Arrhenius'schen Theorie der isohydrischen Lösungen konnten die Verhältnisse

überblickt werden. Schliesslich wurde die moleculare Leitfähigkeit von reinem Chlorwasserstoffgas in 100procentiger Eisessigsäure zu bestimmen gesucht. Sie war sehr gering und nur ungenau zu ermitteln. Um einen Anhaltspunkt für die Grösse zu geben, sei erwähnt, dass sie bei $v = 49.28$ (in Litern) 1.560 war. Ihre Aenderung mit der Verdünnung betrug wenig.

Le Blanc.

Ueber die Löslichkeit von Doppelverbindungen III, von R. Behrend (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 183—195.) Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für einen Körper, der sich in zwei Bestandtheile spaltet, dass das Product der activen Massen der dissociirten Antheile dividirt durch die active Masse des nicht dissociirten Antheils bei gegebener Temperatur einen von der Verdünnung unabhängigen constanten Werth hat. Unter activer Masse versteht man die Anzahl Grammmolekeln in der Volumeinheit. Verf. hat in seinen früheren Arbeiten das Massenwirkungsgesetz bestätigt gefunden (*diese Berichte*, 25, Ref. 540, 847.) Es handelte sich dort um Verbindungen, die nur in Lösung dissociirt sind und sich beim Verdunsten oder Abkühlen des Lösungsmittels in nicht dissociirtem Zustand ausscheiden. Jetzt wurde eine solche genommen, die durch das Lösungsmittel derart dissociirt wird, dass eine der Componenten theilweise ungelöst am Boden bleibt, wo also das Vorhandensein der Dissociation auch durch den Augenschein erwiesen wird. Es war dies Anthracenpikrat, dem durch Alkohol — die Bestimmungen wurden mit 99.5 pCt. Alkohol ausgeführt — alle Pikrinsäure entzogen wird, während Anthracen z. T. zurückbleibt. Das Massenwirkungsgesetz erwies sich auch in diesem Fall als gültig. Zum Schluss wird darauf hingewiesen, dass Lösungen, die neben Pikrinsäure nur sehr wenig Anthracenpikrat in Lösung enthalten, sich durch eine ins Orange spielende Färbung noch deutlich von reinen Pikrinsäurelösungen unterscheiden. Eine Schätzung ergab, dass sogar eine Lösung, deren Concentration in Bezug auf die nicht dissociirte Verbindung, das Anthracenpikrat, $c \frac{1}{120000}$ normal war, noch einen deutlichen Farbenunterschied gegen reine Pikrinsäurelösung erkennen liess.

Le Blanc.

Ueber die optische Drehung der Ionen, von F. Walden (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 196—208.) (S. a. *diese Berichte* 27, Ref. 386). Nach der Dissociationstheorie muss bei einem binären, ganz dissociirten Elektrolyten die optische Drehung nur vom activen Ion abhängen, während das inactive keine Rolle weiter spielt. Für verschiedene Salzlösungen mit dem gleichen activen Ion ist die Drehung schon früher gleich gefunden worden. Es wird nun auch nachgewiesen, dass die freien Säuren, wenn sie stark genug dissociirt sind, annähernd dieselbe Drehung wie ihre Salze zeigen. Aequivalente Lösungen von α -Bromcamphersulfosäure, von α -bromcampher-

sulfosaurem Lithium, Natrium, Kalium, Thallium, Beryllium, Magnesium, Zink, Baryum drehten nahe gleich stark. Aequivalente Lösungen von α -Bromcampfersulfosäure und α -bromcampfersulfosaurem Baryum in einem Gemisch von Wasser und Aceton ergaben veränderte und unter einander verschiedene Drehungen. Sodann wurde die Drehung von α -bromcampfersulfosaurem Conchiin und Morphin untersucht; sie setzt sich additiv aus den Drehungen des α -Bromcampfersulfosäureions und des Cinchonin- bzw. Morphinions zusammen.

Le Blanc.

Studien über Gefrierpunkte concentrirter Lösungen, von R. Abegg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 209—261). Die Ergebnisse können folgendermaassen zusammengefasst werden. Die osmotische Energie der Lösungen — Lösungen von nicht oder schwach dissociirten Stoffen in Wasser, Benzol und Eisessig — weicht von der nach der Theorie der verdünnten Lösungen zu erwartenden, wie zu vermuthen war, mehr oder weniger ab. Aus den Abweichungen werden in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Ramsay und Shields (*diese Berichte* 27, Ref. 385) Schlüsse auf Bildung von Molecularaggregaten gezogen. Der Einfluss der Verdünnungswärme auf den Betrag der osmotischen Arbeit wird nach Möglichkeit in Rechnung gesetzt. Die Gefrierpunktdpressionen zweier gleichzeitig gelöster Stoffe erwiesen sich beträchtlich grösser als die Summe der jedem einzelnen zukommenden Erniedrigungen, wofür eine Erklärung gegeben wird.

Le Blanc.

Ueber den kritischen Zustand, von K. Wesendonck (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 262—266). Erwiderung auf eine Aeusserung Ramsay's (*diese Berichte* 27, Ref. 841) über denselben Gegenstand. »Einwurfsfreie Wiederholung meiner oder ähnlicher Versuche erscheint mir auch nach Hrn. Ramsay's Bemerkungen noch dringend wünschenswerth«.

Le Blanc.

Studien über die kathodische Polarisirung I. Verlauf und Grösse der galvanischen Polarisirung bei festen Kathoden. Studien über die kathodische Polarisirung II. Verlauf und Grösse der galvanischen Polarisirung bei flüssigen Kathoden. von J. Roszkowski (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 267—304 und 305—322.) Verf. zieht folgende Schlüsse aus seinen Versuchen: Die Wasserstoffpolarisation ist nahezu eine lineare Function der polarisirenden Kräfte; sie steigt regelmässig mit steigender elektromotorischer Kraft des primären Stroms. Ein Polarisationsmaximum, ein konstant bleibender Werth der Wasserstoffpolarisation, wurde in keinem Falle auch bei verhältnissmässig hohen polarisirenden Kräften beobachtet. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Grösse und den Verlauf der Wasserstoffpolarisation kommt nur unter gewissen Um-

ständen bei festen Kathoden zur Geltung. Flüssige Elektroden haben bei höheren Werthen unabhängig von ihrer Natur nahezu dieselbe Polarisation.

Le Blanc.

Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation, von E. Bandrowski (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 323—326). Eine Reihe alter Beobachtungen liegt über das Leuchten von Körpern bei der Krystallisation vor. So leuchtet As_2O_3 beim Auskrystallisiren aus einer salzsauren Lösung, auch eine gesättigte Lösung von Fluornatrium giebt nach Berzelius und Rose beim langsamen Abdampfen lebhaft, blassgelbe Funken. Ueber die Ursache dieser interessanten Erscheinungen ist man vorläufig im Unklaren. Verf. stellte sich nun im Anschluss an die elektrische Dissociationstheorie die Frage, ob die Lichterscheinungen während der Krystallisation nicht die Folge elektrischer Entladungen seien; es könnten sich ja zuerst die anfänglich freien Ionen zu Molekeln und sodann letztere sich zu krystallinischen Complexen vereinigen. Der erste Vorgang, die Vereinigung elektrisch entgegengesetzter Ionen, könnte die Ursache der Lichterscheinung sein. Auf Grund dieser Annahmen ist zu folgern, dass die Lichterscheinung nicht in vereinzelt Fällen auftritt, sondern ganz allgemein dann bemerkbar wird, wenn es sich um die Krystallisation elektrisch dissociirter Stoffe handelt. Um ein deutliches Ergebniss zu erzielen, wird man das Auskrystallisiren möglichst schnell und im Dunkeln zu bewerkstelligen suchen müssen. Dies erreicht man gut durch Alkoholzusatz; bei Metallchloriden ist auch Salzsäurezusatz zu empfehlen. Giesst man in einen Glaszylinder, der zur Hälfte mit einer in der Hitze gesättigten Kochsalzlösung gefällt ist, eine gleich grosse Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 und mischt die Flüssigkeit mit einem Glasstabe, so leuchtet der ganze Cylinder mit einem bläulich-grünen Licht auf. Wird, statt umgerührt zu werden, die Mischung stark geschüttelt, so treten Lichtbündel, ja mitunter sogar stark blitzende, dem elektrischen ähnliche Funken auf. Die Erscheinung zeigt sich hierbei in wahrhaft glänzender Art und kann vielleicht sogar als Vorlesungsversuch dienen. Chlorkalium gab ähnliche Resultate, Bromkalium weniger befriedigende.

Le Blanc.

Der experimentelle Beweis der van't Hoff'schen Constante, des Arrhenius'schen Satzes, des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in sehr verdünnten Lösungen, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 337—357). Die von Jones (*diese Berichte* 27, Ref. 455) und sodann von Loomis mit der Gefriermethode erhaltenen Resultate stimmten weder mit der Theorie noch mit einander. Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff sollten nach ersterem grössere moleculare Erniedrigungen, nach letzterem kleinere geben als der van't Hoff'schen Constante entspricht. Der Schluss lag nahe, dass die Methode nicht genügend ausgearbeitet ist, um zu fehlerfreien Resultaten

mit Sicherheit zu führen. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln (siehe nachstehendes Referat) werden die Versuche wiederholt sowie einige neue angestellt und alle im Einklang mit der Theorie gefunden.

Le Blanc.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers, von M. Wildermann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 358—364). Es wird auf einige Fehlerquellen hingewiesen, die bei der Gefrierpunktsbestimmung des reinen Wassers leicht unterlaufen.

Le Blanc.

Methode zur Bestimmung der Gefrierpunkte von sehr verdünnten Lösungen, von P. B. Lewis † (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 365—385). Die Handgriffe werden eingehend beschrieben, die man zur Erzielung richtiger Resultate bei der Gefrierpunktmethode anwenden muss. Namentlich darf die Temperatur des Kühlbades nicht zu niedrig sein, sonst tritt trotz ausgeschiedenen Eises Ueberkaltung der Flüssigkeit ein.

Le Blanc.

Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester, von R. Löwenherz (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 389—398). De Hemp tinne hatte gefunden (siehe *diese Berichte* 27, Ref. 705), dass bei der Verseifung von Estern durch Wasserstoffionen die Natur des Alkohols einen geringen, die der Säure einen grossen Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit hat. Eine weitere Prüfung dieses Ergebnisses war Zweck der vorliegenden Arbeit; es wurde durchweg bestätigt gefunden. Vergleicht man die Constanten für die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester derselben Säure (bei 40°), so verhalten sich diese in maximo wie 1 : 2, während die Constanten verschiedener Ester desselben Alkohols bis zum Verhältnis 1 : 3700 sich unterscheiden. Die Frage, ob die Constanten in einer bestimmten Beziehung zur chemischen Constitution stehen, liess sich an den Estern der Essigsäure und der Mono- und Dichloressigsäure nicht entscheiden, da Essigsäure- und Dichloressigsäureester nahezu die gleiche Constante hatten, während die des Monochloressigsäureesters einen geringeren Werth zeigte. — Die Wirkung des Hydroxylions bei der Verseifung der Ester ist viel grösser als die des Wasserstoffions, dagegen hat bei der Zuckerinversion letzteres die grössere Wirksamkeit.

Le Blanc.

Das Chemometer, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 399—408). Die uns bekannten Arten von Energien lassen sich in zwei Factoren zerlegen. Dem einen Factor kommt es zu, das Gleichgewicht zu regeln; man bezeichnet ihn nach Helm mit dem Namen der Intensitätsgrösse. Für die Wärme ist sie die Temperatur, für die Volumenergie der Druck, für die elektrische Energie das elektrische Potential; Thermometer, Manometer, Elektrometer sind Instrumente, die den Zahlenwerth dieser Grössen unmittelbar ablesen lassen. Haben z. B. zwei Gebiete bei ihrer unmittelbaren Berührung

gleiche Temperatur, so geht keine Wärme von dem einen auf das andere über, die den beiden Gebieten innewohnenden Wärmemengen können so verschieden sein wie sie wollen. Die Gebiete befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Den andern Factor einer Energie nennt man die Capacitätsgrösse; bei der Volumenergie ist sie das Volum, bei der elektrischen Energie die Elektrizitätsmenge. Eine allgemeine Eigenschaft dieser Capacitätsgrössen ist die, dass sie dem Erhaltungsgesetz folgen in der Weise, dass in einem geschlossenen Gebilde, durch dessen Grenzen Energie weder ein- noch austritt, jede Capacitätsgrenze ihren Werth unverändert beibehält. Nur für die Wärme gilt dieser Satz nicht. Fragt man sich nun, welches bei der chemischen Energie die Intensitäts- und Capacitätsgrösse sind, so findet man leicht die letztere heraus. Bei chemischen Vorgängen kommt den Stoffmengen die Eigenschaft zu, erhalten zu werden und deshalb müssen diese als die Capacitätsgrössen angesehen werden.

Die Intensitätsgrösse ist nach Definition gleich $\frac{\text{Energie}}{\text{Capacität}}$; sie ist darnach die Arbeit, welche der umkehrbaren Ueberführung einer bestimmten Stoffmenge aus einem Zustand in den anderen entspricht, dividirt durch diese Stoffmenge. Die Herstellung eines Chemometers analog der eines Thermometers ist jedoch unmöglich. Denn die chemische Energie hat nicht wie die andern Energien eine Capacitätsgrösse, oder mehrere, die sich auf ein gemeinsames Maass zurückführen lassen, sondern so viele, wie es Elemente giebt, und für diese giebt es, da die Elemente nicht in einander überführbar sind, kein gemeinschaftliches Maass. Desgleichen können die etwa 70 verschiedenen Intensitätsgrössen in keiner Weise auf einander bezogen werden. Man kann sich jedoch helfen, indem man die chemische Energie sich in elektrische umsetzen lässt. Letztere ist der chemischen (worunter hier nicht die Wärmetönungen zu verstehen sind) gleich, die beiderseitigen Capacitätsfactoren Elektrizitätsmenge und Stoffmenge sind nach dem Faraday'schen Gesetz einander proportional, folglich müssen auch die Intensitätsgrössen, die elektromotorische Kraft und das chemische Potential zu einander proportional sein und das Elektrometer kann als Chemometer dienen.

Le Blanc.

Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft, von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 409—421). [Vortrag, gehalten vor der 2. Jahresversammlung des Verbandes der Elektrochemiker Deutschlands am 8. Juni 1894 in Leipzig.] Es wird im Eingange auf den verschiedenen Studiengang in Deutschland gegenüber dem in anderen Ländern speciell England hingewiesen: »Der junge künftige Techniker in England denkt zu praktisch, um Chemie in abstracter Gestalt zu studiren, wenn er später in eine Färberei gehen will; er studirt lieber das Färben

selbst. In Deutschland ist es umgekehrt; da studirt jeder künftige Chemiker vor allen Dingen Chemie; ihre Anwendungen kommen später. Die nothwendige Folge ist, dass der englische Techniker von Neuem anfangen muss, wenn irgend eine wesentliche Aenderung in seinem Gebiete stattfindet; der Deutsche besinnt sich auf die allgemeinen Grundlagen, die er sich zu eigen gemacht hat, und findet sich bald zurecht.◀ Demgemäss verfügt die deutsche chemische Industrie über einen grösseren Vorrath von wissenschaftlich geschulter Intelligenz als irgend ein anderes Land, und daher stammt ihre Ueberlegenheit. Weiterhin kommt Verf. auf die Elektrochemie zu sprechen, erörtert in Kürze die Grundlage der neuen Theorien und weist auf Probleme hin, deren Lösung von der neuen Wissenschaft angestrebt werden müsse. »Ich weiss nicht, ob sie sich schon genügend vergegenwärtigt haben, was für ein unvollkommenes Ding noch in unserer Zeit der hochstehenden Technik die wesentlichste Energiequelle ist, deren wir uns bedienen, ich meine die Dampfmaschine. Von der Energie der verbrennenden Kohle erhalten wir in Gestalt mechanischer Arbeit im allerbesten Fall nicht mehr als 10 pCt. Nun wissen wir ja freilich, dass die Wärme nicht vollständig in mechanische Energie verwandelbar ist, aber wir können den Bruchtheil berechnen, den wir aus einer gegebenen Wärmemenge von gegebener Temperatur erhalten können, wenn wir sie auf eine andere gleichfalls bestimmte Temperatur absinken lassen, und auch mit Rücksicht auf diesen Umstand finden wir noch immer, dass wir nur etwa ein Siebentel der umwandelbaren Energie ausnutzen. An der Dampfmaschine als technischem Apparat liegt die Ursache dieses kläglichen Resultats nicht; sie liegt vielmehr darin, dass von der hohen Temperatur des Brennmaterials, die wir niedrig auf 1000⁰ schätzen können, nur der allerkleinste Theil ausgenutzt wird, nämlich der zwischen der Temperatur des Kessels und der des Condensators. Der ganze riesige Temperaturunterschied zwischen dem Heizraum und dem Kessel geht völlig verloren, eine Verbesserung der thermodynamischen Maschinen ist nur auf dem einen Wege möglich, dass man bei höheren Anfangstemperaturen arbeitet. Man braucht jedoch die chemische Energie nicht zuerst in Gestalt von Wärme aufzutreten zu lassen, sondern kann sie auf irgend eine andere Weise in Arbeit verwandeln. Der Weg dazu ist, dass man sie in elektrische Energie umsetzt; so würde eine ganz andere Ausnutzung der chemischen Energie möglich sein als bisher.◀ Le Blanc.

Bestimmung der Brechungsexponenten von Schwefel- und Phosphorlösungen in Schwefelkohlenstoff nach der Prismenmethode mit Fernrohr und Skala, von V. Berghoff (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 422 — 436). Die Brechungsexponenten von verschiedenen concentrirten Schwefel- und Phosphorlösungen wurden bei mehreren Temperaturen bestimmt. Die Zunahme des Brechungs-

exponenten für ein Grad Temperaturerhöhung betrug bei den Schwefel-lösungen im Durchschnitt rund 8 Einheiten der vierten Decimale. Von letzteren Lösungen wurden auch die Dichten bestimmt, um die Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte zu prüfen. Die Formel $\frac{n-1}{d}$ erwies sich unabhängig von der Concentration der Lösung, während der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ mit steigender Concentration stetig abnahm. Ersterer Ausdruck war auch nahezu unabhängig von der Temperatur.

Le Blanc.

Die Lösungstension als Hilfsmittel für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, von J. Verschaffelt (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 437—456). Wie man von einer Dampftension einer Flüssigkeit spricht, so kann man nach Nernst auch von einer Lösungstension eines Stoffes gegenüber einer Flüssigkeit sprechen und wie die Dampftension durch Auflösen eines fremden Körpers erniedrigt wird, so wird auch die Lösungstension einer Flüssigkeit gegenüber einer andern Flüssigkeit erniedrigt. Wird das Hydrat eines Körpers mit einer mit Wasser nur theilweise mischbaren Flüssigkeit, in der der trockene Körper unlöslich ist, zusammengebracht, so giebt das Hydrat sowohl an die Flüssigkeit wie an die Luft Wasser ab und Gleichgewicht tritt ein, wenn der Dampfdruck des Wassers in der Flüssigkeit gleich dem des Hydrates ist (s. *diese Berichte* 27, Ref. 702). — Zwischen Glaubersalz und wasserfreiem Natriumsulfat z. B. besteht ein chemisches Gleichgewicht derart, dass beide Salze nur bei einer bestimmten Temperatur nebeneinander bestehen können. Oberhalb dieser Temperatur ist nur das wasserfreie Salz, unterhalb nur das Glaubersalz beständig. Bestimmt man die Löslichkeiten dieser Salze bei verschiedenen Temperaturen, so findet man, dass sie sich bei der Umwandlungstemperatur schneiden. Ebenso findet man bei der Ermittlung der Dampftensionscurven der gesättigten Lösungen, dass ihr Schnittpunkt bei der Umwandlungstemperatur liegt. In Folge der Analogie zwischen Dampfdruck und Lösungstension müssen auch die Lösungstensionskurven bei dieser Temperatur einen Schnittpunkt aufweisen. Zur Prüfung dieser Angelegenheit wurde in der Weise verfahren, dass zu feinem Pulver gemahlene Glaubersalz bzw. wasserfreies Sulfat mit Amylalkohol, der mit Wasser gesättigt war, zusammengebracht und bis zur Herstellung des Gleichgewichtszustandes bei constanter Temperatur gehalten wurde. Die entstandene gesättigte wässrige Lösung des Salzes hat dann die gleiche Wasserdampfspannung wie das im Amylalkohol vorhandene Wasser, und letztere Menge ist proportional der Lösungstension der gesättigten Lösung gegenüber Amylalkohol. Durch Bestimmung der Concentration des in Amylalkohol gelösten Wassers unter diesen Umständen bei ver-

schiedenen Temperaturen konnten so Lösungstensionskurven für die beiden Salze ermittelt werden. Sie schnitten sich bei 32.74° in Uebereinstimmung mit anderen Messungen. Nach einer anderen nicht wesentlich verschiedenen Methode wurde 32.75° gefunden.

Sodann wurde angewandt die van 't Hoff'sche Formel $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{i q}{2 T^2}$, wo C die Concentration, T die absolute Temperatur, q die Wärmetönung für 18 g Wasser beim Uebergang aus der alkoholischen Lösung in die gesättigte Salzlösung und i den Factor darstellt, mit dem 18 multiplicirt werden, um das wirkliche Moleculargewicht des Wassers im Amylalkohol zu geben. Für i ergaben sich Werthe zwischen 2 und 4; der Polymerisationsgrad nahm mit steigender Temperatur ab. Mit Zuhülfenahme des Henry'schen Gesetzes, nach dem Proportionalität zwischen Partialdruck und Molecularconcentration herrscht, konnte dieser Befund auf einem zweiten Wege bestätigt werden (s. auch Ramsay und Shields, *diese Berichte* 27, Ref. 385).

Le Blanc.

Ueber die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Aenderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktänderungen und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissociirten Körpern, von J. J. van Laar I. (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 457—497). Theoretische Erörterungen.

Le Blanc.

Berichtigung, von R. Behrend (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 498). Verf. bemerkt, dass die in seiner Arbeit »Elektrometrische Analyse« (*diese Berichte* 26, Ref. 432), gemessenen Potentialdifferenzen alle im Verhältnis von 1.092:1 zu niedrig angegeben seien, da sich bei der Bestimmung der elektrischen Kraft des Vergleichselementes ein Fehler eingeschlichen hatte. Im übrigen ist dieser Fehler, da es sich um relative Werthe handelt, nicht von Bedeutung.

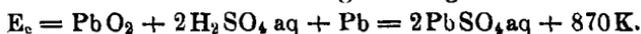
Le Blanc.

Ueber die innere Reibung der Lösungen, von G. Jäger (*Monatsh. f. Chem.* 15, 254—268). Theoretische Betrachtungen; es wird die Ansicht ausgesprochen und an der Erfahrung bestätigt gefunden, »dass der Zusatz des Gelösten die Energie des Lösungsmittels in der Weise erhöht, dass es die Wirkung hat, als würde die Temperatur des Lösungsmittels in entsprechender Weise gesteigert«.

Le Blanc.

Ueber die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente, von F. Streintz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 285—298). Wenn man von Hydratbildung und sonstigen Nebenerscheinungen absieht, so besteht bei einem Bleiaccumulator die eine Elektrode aus Bleisuperoxyd, die andere aus metallischem Blei, und der elektrische Strom kommt dadurch zu Stande, dass das Superoxyd in Bleisulfat übergeht, wäh-

rend gleichzeitig die reine Bleielektrode ebenfalls Bleisulfat liefert. Zur thermochemischen Berechnung dieses Vorganges fehlten bisher die auf das Superoxyd bezüglichen nöthigen Daten. Verf. hat diesem Mangel abgeholfen; es ergibt sich nun für die thermochemische Energie des Secundärelementes wenigstens angenähert



Daraus berechnet sich die elektromotorische Kraft zu 1,885 Volt. In früheren Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass ein Element mit Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1,055 die elektromotorische Kraft 1,900 V besass. Das Element muss danach die chemische Energie nahezu glatt in elektrische umsetzen, womit auch der früher gemessene geringe Temperaturcoefficient übereinstimmt.

Le Blanc.

Bemerkung über den Gas- und Flüssigkeitszustand, von P. de Heen (*Bull. de l'Acad. R. d. sc. de Belgique* [3] 27, 885—888). Kurze theoretische Betrachtung.

Le Blanc.

Darstellung aufschwellbarer Graphite im elektrischen Ofen, von H. Moissan (*Compt. rend.* 120, 17—19). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 305) hat Verf. gefunden, dass sämtliche Graphite, welche aus den verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs lediglich durch Wirkung der Hitze oder durch Verdichtung des Kohlenstoffdampfes entstehen, nicht die geringste Aufschwellbarkeit durch Behandlung mit starker Salpetersäure erlangen, dass dagegen diese Fähigkeit denjenigen Graphiten innewohnt, welche bei hoher Temperatur durch Auflösung von Kohlenstoff in Metallen (Zr, V, Mo, W, Ur, Cr, Al) erhalten werden; dabei hängt die durch Salpetersäure bewirkte Aufschwellbarkeit nicht allein von der Wirkung des Metalls auf den Kohlenstoff, sondern vor Allem von der Versuchstemperatur ab: so lieferte ein graues Gusseisen aufschwellbaren Graphit erst nach starkem Erhitzen im elektrischen Ofen. Die Aufschwellung tritt, nachdem man die Graphite mit Salpetersäuremonohydrat getränkt und event. bei 120° getrocknet hat, zwischen 165—175° (also schon unter Rothgluth) ein; dabei entwickelt sich, wie ein Versuch im Vacuum zeigte, ein Gasmisch, welches Kohlenäure, Stickstoff und röthliche Dämpfe enthält, sowie Salpetersäure, welche sich in Tröpfchen niederschlägt. Die natürlich vorkommenden, aufschwellbaren Graphite hinterlassen meist eine eisenreiche Asche und sind daher wahrscheinlich bei hoher Temperatur und mässigem Druck im Schoosse von Eisenmassen entstanden, welche dann später durch die Einwirkung von Gasen (wie Salzsäure) verschwunden sind.

Gabriel.

Verwerthung der Temperatur des kritischen Punktes von Flüssigkeiten zum Nachweise ihrer Reinheit wird von R. Pictet (*Compt. rend.* 120, 43—45) vorgeschlagen auf Grund der folgenden

Werthe, welche nach dem im Original beschriebenen Verfahren erhalten worden sind:

	Temp. des krit. Punktes	Differenz	Unterschied im Siedepunkt.
1. Chloroform, rein	258.8°		
Chloroform mit einigen Tropfen Alkohol	255°	- 3.8°	- 0.1° bis 0.2°
2, Chloräthyl, rein	181°		
Chloräthyl mit einigen Tropfen Alkohol	187°	+ 6°	+ 0.6°
3. Pental, rein	201.2°		
Pental mit einigen Tropfen Aldehyd	199.5°	- 1.7°	< 0.1°

Gabriel.

Untersuchungen über den kritischen Punkt von Flüssigkeiten, welche feste Stoffe gelöst enthalten, hat R. Pictet (*Compt. rend.* 120, 64—67) im Anschluss an die vorangehend referirte Arbeit ausgeführt und folgende Werthe gefunden:

gelösten Stoffes	Gewicht des Lösungsmittels	Temp. des krit. Punkt	Sdp.	Veränderung des krit. Punktes
0.5 Borneol	25 Aether	197°	0.2°	8.0°
0.5 Cineol	25 »	193°	0.2°	4.0°
0.5 Terpinol	25 »	197°	0.2°	8.0°
45.0 Borneol	55 »	296°	?	107.0°
0.5 Phenol	25 »	201°	0.1°	12.0°
0.5 Guayacol	25 »	195°	0.3°	6.0°
1.0 Jod	30 »	193°	0.2°	5.0°
1.0 Borneol	50 Chloräthyl	191°	0.2°	10.0°

Gabriel.

Ueber den protomorphen Zustand. Zink- und Mangansulfid, von A. Villiers (*Compt. rend.* 120, 97—99). Den eigenthümlichen Zustand, welchen Kobalt- und Nickelsulfid im Moment ihrer Entstehung zu besitzen scheinen (vergl. Ref. S. 121), nennen Verf. den protomorphen Zustand. Dieselbe Eigenschaft zeigt sich bei anderen Verbindungen z. B. beim Zink- und Mangansulfid. Leitet man durch eine alkalische Zinkoxydlösung Schwefelwasserstoff, so fällt zunächst Zinksulfid, welches sich aber bei weiterem Durchleiten des Gases wieder löst; lässt man dagegen, nachdem die erste Fällung entstanden, das Ganze einige Stunden lang vor Luft geschützt stehen, und leitet dann Schwefelwasserstoff von Neuem ein, so löst sich die Fällung nicht mehr auf; das in Alkalisulfid lösliche Zinksulfid ist stets amorph, die unlösliche Modification ist krystallinisch. — Den beiden Modificationen des Zinksulfids stellen sich die beiden bekannten Hydrate des Mangansulfids an die Seite, welche fleischfarben resp. grün gefärbt sind.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften des Schwefelsilbers, von A. Ditte (*Compt. rend.* 120, 91—93). Gefälltes Silbersulfid verwandelt sich, wenn man es vor Licht geschützt mit gesättigter Kaliummonosulfidlösung in Berührung lässt, in rothe, mit einander verwachsene Kryställchen von $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche in dünner Schicht granat-roth im durchfallenden Lichte erscheinen, sich am Lichte dunkelgrau färben und durch Wasser unter Abscheidung von krystallisirtem Silbersulfid zerlegt werden. Beim Einengen einer kalt gesättigten Natriumsulfidlösung mit Schwefelsilber erhält man schliesslich rothe Krystalle von $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Ueber die Darstellung amorphen Siliciums, von Vigouroux (*Compt. rend.* 120, 94—96). 180 g Kieselsäure, 144 g Magnesium und 81 g Magnesia werden innig gemischt, in einen geräumigen irdenen Tiegel geschüttet, mit Magnesia bedeckt, möglichst vollständig getrocknet und dann in einen auf Rothgluth erhitzten Perrot'schen Ofen getaucht, worauf sich in 2—3 Minuten unter Geräusch und Erglühen die Reaction vollzieht. Das Product ist homogen, hellbraun, porös und bröcklich und wird zur Entfernung von Magnesium resp. Kieselsäure und deren Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Flusssäure wiederholt behandelt; das hinterbleibende kastanienbraune Pulver enthält 99.09—99.60 pCt. Silicium.

Gabriel.

Weiteres über die Beziehungen der elektrolytischen Dissociation zum optischen Drehungsvermögen, von G. Carrara und G. Gennari (*Gazz. chim.* 24, 2, 484—491; *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, II. Sem. 325—330). Es wurden vergleichende Versuche über das Drehungsvermögen der Amylschwefelsäure und ihrer Salze, sowie über dasjenige des Diisoamylamins und von dessen Salzen angestellt, und diese ergaben, dass in Uebereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie die Salze dieser activen Säure bzw. Basis in verdünnter wässriger Lösung das gleiche Drehungsvermögen besitzen, wie diese selbst. Gewisse kleine Abweichungen, welche die an den amylschwefelsauren Salzen und der freien Säure gewonnenen Ergebnisse aufweisen, konnten durch den verschiedenen Dissociationsgrad der untersuchten Lösungen erklärt werden. Die Arbeit bestätigt also die unlängst von Hädrich (*diese Berichte* 27, Ref. 386) gemachten Ermittlungen und ist eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* 27, Ref. 928 mitgetheilten Versuche von Carrara.

Forster.

Elektrolytische Dissociation und das Verdünnungsgesetz bei den organischen Lösungsmitteln, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 24, 2, 504—535; *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, II. Sem. 383—390). Verf. hat versucht, den früher (*diese Berichte* 27, Ref. 245) von ihm festgestellten, sehr grossen Einfluss, welchen verschiedene Lösungs-

mittel auf die Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfonjodid ausüben, auf die verschiedene Fähigkeit dieser Lösungsmittel, elektrolytisch dissociirend zu wirken, zurückzuführen, und hat daher die Leitfähigkeit des Triäthylsulfonjodids in einer Anzahl von Lösungsmitteln bei 25° gemessen. Dabei ergab sich in der That, dass die gesuchte Beziehung vorhanden war, in voller Deutlichkeit wenigstens bei den gesättigten Alkoholen der Fettreihe. In anderen Fällen, z. B. in Aceton-, Allyl- oder Benzylalkohollösung, zeigten sich jedoch sehr merkliche Abweichungen; die Erklärung derselben ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass die Messungen der Leitfähigkeit und diejenigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden. Ferner wurde gefunden, dass die verdünntesten Lösungen des Triäthylsulfonjodids in Methylalkohol und in Aceton besser leiten, wie die entsprechende wässrige Lösung dieses Salzes, während für stärkere Lösungen das Gegentheil richtig ist. Entgegen einer Anzahl anderer in neuerer Zeit aufgetretenen Auffassungen weist Verf. darauf hin, dass nach seinen Messungen für die untersuchten Alkohole und für Aceton das Verdünnungsgesetz gültig ist. Bestimmte er den Grad der elektrolytischen Dissociation des Triäthylsulfonjodids in den zur Untersuchung angewandten Lösungsmitteln nach dem Siedepunktverfahren, so erhielt er viel geringere Werthe als aus den Leitfähigkeiten. Dies wird dadurch erklärt, dass ausser den Ionen und Molekeln auch complexe Molekeln in den in Rede stehenden Lösungen vorhanden sind. Schliesslich wird ein Vergleich aufgestellt zwischen den Dielektricitätsconstanten und den Coëfficienten der inneren Reibung der untersuchten Lösungsmittel sowie der molecularen Leitfähigkeit, welche Elektrolyte in ihnen bei starker Verdünnung besitzen; es ergeben sich sehr nahe und deutliche Beziehungen zwischen diesen drei Grössen, wenngleich auch keine Proportionalität zwischen ihnen zu finden ist.

Foerster.

Ueber die Lösungen des grünen Chromchlorids, $\text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, von A. Piccini (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 115—120; *Gazz. chim.* 24, 2, 545—551). Die Lösungen von schwefelsaurem, essigsäurem oder milchsäurem Silber fallen ebenso wie diejenige von salpetersaurem Silber aus der wässrigen Lösung von grünem Chromchlorid im ersten Augenblick nur zwei Drittel des Chlors, und die Filtrate vom Niederschlage trüben sich allmählich, indem sie die violette Färbung annehmen. Fluorsilberlösung hingegen fällt alsbald alles Chlor, und das Filtrat behält dauernd seine grüne Farbe bei. Löst man das krystallisirte grüne Chromchlorid in Aethylalkohol oder in Aceton, so wird durch eine Lösung von Silbernitrat in eben diesen Lösungsmitteln schon im ersten Augenblick alles Chlor gefällt, und die Filtrate bleiben dauernd grün. In Aethylalkohol oder Aceton ist

aber Chromchlorid nicht dissociirt, sondern nach dem Siedepunktverfahren ergibt sich, dass in beiden Lösungsmitteln die gelösten Moleküle die Zusammensetzung $\text{Cr Cl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ sehr nahezu oder ganz beibehalten haben. Anders verhält sich die methylalkoholische Lösung des grünen Chromchlorids, welches sich in ihr nach dem Siedepunktverfahren als weitgehend dissociirt erweist. Dementsprechend wird aus dieser Lösung durch eine solche von Silbernitrat in Methylalkohol im ersten Augenblick nur etwa $\frac{1}{3}$ des Chlors gefällt, und der Rest scheidet sich erst im Laufe einiger Zeit aus dem Filtrate ab, während dessen grüne Farbe einen schwach violetten Ton annimmt. Bemerkenswerth hierbei ist, dass die wässrigen Lösungen des grünen Chromchlorids von selbst allmählich violett werden, während die methylalkoholischen dauernd grün bleiben.

Foerster.

Ueber die Platosomonodiaminverbindungen, von A. COSSA (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1894, II. Sem. 360—362). Erhitzt man die Lösung von 10 g des Chlorids der ersten Reiset'schen Base n^o 150 ccm Wasser mit 75 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.198) 10 Std. am Rückflusskühler in siedendem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten Platososemidiaminchlorid (3.20 g) ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür das unverändert gebliebene Ausgangsmaterial in Gestalt des grünen Magnus'schen Salzes (6.75 g) aus, und beim Verdampfen der übrig bleibenden Lösung erhält man das Platinchlorürsalz des Platosomonodiaminchlorids, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_2$, (2.70 g) in rothen Tafeln von schwachem Metallglanz. Mit Salpetersäure giebt es das in Wasser ganz unlösliche, krystalline, farblose Chloroplatinomonodiaminnitrat. Das Platosomonodiaminchlorid erhält man am besten, wenn man die Lösung seines Chloroplatinits in der Siedehitze mit Platosodiaminchloridlösung versetzt.



Das grüne Magnus'sche Salz fällt aus, und aus dem eingedampften Filtrat erhält man Platosomonodiaminchlorid in monoclinen, seidenglänzenden, farblosen Prismen, welche in Wasser sehr löslich sind und zur völligen Reinigung nur eines einmaligen Umkrystallisirens bedürfen.

Foerster.