

Referate

(zu No. 7; ausgegeben am 29. April 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Eigenschaften sehr reiner Gase in der Nähe des kritischen Punktes, von P. Villard (*Journ. de Physique* [3], 3, 441—451). Die Darstellung sehr reinen Stickstoffoxyduls und sehr reiner Kohlensäure wird beschrieben. Mit diesen reinen Gasen wurden die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes in der Weise, wie andere Forscher verfahren waren, studirt, und es wurde der Schluss gezogen, dass nichts Thatsächliches vorliegt, was mit den Ideen Andrews, dass oberhalb des kritischen Punktes eine einheitliche und vollkommen homogene Masse existirt, in Widerspruch steht.

Le Blanc.

Ueber einen neuen Körper mit doppeltem Drehungsvermögen, von G. Wyruboff (*Journ. de Physique* [3], 3, 451—454). Bisher waren sehr wenig Körper bekannt, die sowohl in gelöstem als in krystallisirtem Zustand ein optisches Drehungsvermögen zeigen; das bekannteste Beispiel ist das schwefelsaure Strychnin. Kein Fall war jedoch bekannt, bei dem Lösung und Krystall in verschiedenem Sinne drehen. Dies thut das neutrale Rubidiumtartrat. Das moleculare Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der Lösung ist von der Concentration nahezu unabhängig. Für rechtsweinsaures Salz gilt: Lösung . . . $[\alpha]_D = + 20.1^\circ$; Krystalle . . . $[\alpha]_D = - 10.7^\circ$. Für linksweinsaures: Lösung . . . $[\alpha]_D = + 20.2^\circ$; Krystalle . . . $[\alpha]_D = + 10.5^\circ$. Die Dichte der Krystalle ist 2.731.

Le Blanc.

Studie der latenten Verdampfungswärmen gesättigter Alkohole der Fettreihe, von W. Louguinine (*Compt. rend.* 119, 601—604). Bei 745—755 mm Druck und den entsprechenden Siedepunkten wurden nachstehende Verdampfungswärmen (für 1 g) gefunden: Aethylalkohol 201.42 cal.; normaler Propylalkohol 164.07 cal.; Isopropylalkohol 159.72 cal.; normaler Butylalkohol 138.18 cal.; Isobutylalkohol 136.16 cal.; Gährungsamylalkohol 118.15 cal.; Dimethyläthylcarbinol 110.37 cal.

Le Blanc.

Anwendung des Gesetzes von Trouton auf die gesättigten Alkohole der Fettreihe, von W. Louguinine (*Compt. rend.* 119, 645—647). Nach der Trouton'schen Regel soll $\frac{M \cdot r}{T} = \text{const.}$ sein. M bedeutet das Moleculargewicht, r die Verdampfungswärme für 1 g und T die absolute Temperatur des Siedepunktes; es wird dies für die gesättigten Alkohole, deren Verdampfungswärmen bestimmt worden waren (siehe vorsteh. Ref.), bestätigt gefunden. Zu bemerken ist, dass die Constante von Reihe zu Reihe ihren Werth ändert und nur für die Körper ein und derselben Reihe nahezu unveränderlich bleibt.

Le Blanc.

Untersuchungen über die schwefelsauren Quecksilbersalze, von R. Varet (*Compt. rend.* 119, 684—687). Die thermochemischen Reactionen verschiedener schwefelsaurer Quecksilbersalze werden gemessen. Angeführt sei: $\text{Hg (flüssig)} + \text{S (fest)} + \text{O}_4 \text{ (gasförm.)} = \text{HgSO}_4 \text{ (fest)} + 166.1 \text{ Cal.}$

Le Blanc.

Untersuchungen über die salpetersauren Quecksilbersalze von R. Varet (*Compt. rend.* 119, 797—799). Thermochemische Daten für verschiedene salpetersaure Quecksilbersalze werden bestimmt. Hervorgehoben sei: $\text{Hg (flüssig)} + \text{N}_2 \text{ (gasförm.)} + \text{O}_6 \text{ (gasförm.)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O (flüssig)} = \text{Hg(NO}_3)_2, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O (fest)} + 58.36 \text{ Cal.}$

Le Blanc.

Beziehung zwischen den maximalen Dampfspannungen des Wassers, des Eises und einer Salzlösung beim Erstarrungspunkt dieser Lösung, von A. Ponsot (*Compt. rend.* 119, 731 bis 733). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Condensation elektrolytisch entwickelter Gase durch poröse Körper, insbesondere durch die Metalle der Platingruppe. Herstellung von Gasketten. Elektrische Accumulatoren unter Druck, von L. Cailletet und E. Collardeau (*Compt. rend.* 119, 830—834). Zwei gesonderte Mengen Platinmohr in Seidensäckchen, wohin ein Platindraht führte, wurden als Elektroden bei der Zersetzung verdünnter Schwefelsäure angewandt. Die sich entwickelnden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, wurden vom Platinmohr absorbiert; nach Entfernung der primären Batterie vereinigten sich die von den Elektroden absorbierten Gase wieder zu Wasser und lieferten dadurch einen nicht unerheblichen elektrischen Strom. Wurde mit Hülfe einer hydraulischen Presse die eine Masse Platinmohr mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff unter hohem Druck gesättigt, so stieg die elektromotorische Kraft und Capacität der Gaskette, wie zu erwarten war. Für 1 kg Platinmohr berechnen sich bei 580 Atmosphären Druck 56 Ampèrestunden. — Der Nutzeffect ist beträchtlich; 95—98 pCt. der von der primären Batterie gelieferten Elektrizitätsmenge konnten bei unmittelbar nach

der Ladung folgender Entladung wiedergewonnen werden. — Von den anderen Metallen der Platingruppe lieferte nur das Palladium bei hohem Druck bessere Resultate. Bei 600 Atmosphären Druck berechnen sich für 1 kg Palladiummohr 176 Ampèrestunden. Le Blanc.

Bemerkungen bezüglich der vorstehenden Mittheilung der HHrn. Cailletet und Collardeau, von Berthelot (Compt. rend. 119, 834). Es wird darauf hingewiesen, dass das Platin, Palladium und die analogen Metalle mit Wasserstoff und Sauerstoff wirkliche chemische Verbindungen bilden. Dieser Thatsache und nicht dem Vorhandensein condensirter Gase sei die Bildung der oben beschriebenen Accumulatoren zuzuschreiben. — Demgegenüber muss auf die van't Hoff'sche Arbeit »über feste Lösungen etc.« (*diese Berichte* 23, Ref. 373) aufmerksam gemacht werden, in der als sehr wahrscheinlich nachgewiesen wird, dass Palladium mit Wasserstoff zwar die Verbindung Pd_2H bildet, der überschüssig aufgenommene Wasserstoff jedoch eine Lösung dieses Gases in Pd_2H und keine chemische Verbindung vorstellt.

Le Blanc.

Directe experimentelle Bestimmung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes und der inneren Verdampfungswärme, von E. Mathias (Compt. rend. 119, 849—852). Beschreibung einer Methode, die eine einfache experimentelle Messung der specifischen Wärme gesättigten Dampfes gestatten soll.

Le Blanc.

Moleculargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten, von A. Guye (Compt. rend. 119, 852—854). Kennt man den kritischen Coëfficienten d. i. das Verhältniss der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck, und den Brechungscoëfficienten eines Körpers, so hat man Anhaltspunkte, um sein Moleculargewicht im kritischen Zustand zu erfahren. Ferner kann man mit Hülfe der Formel $f = \frac{\log p_c - \log p}{T_c - T} T$ folgern, ob beim Uebergang aus dem kritischen in den Flüssigkeitszustand Polymerisation eintritt. p_c und T_c bedeuten kritischen Druck und kritische Temperatur, T die absolute Siedetemperatur unter dem Druck p . Hat f den Werth von ca. 3.0, so liegt wahrscheinlich keine Polymerisation vor, während bei höherem Werth eine solche anzunehmen ist. Unter Benutzung der von anderen Forschern bestimmten Daten, hat Verf. berechnet, dass den bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, Mesitylen, Cymol etc. etc.) das gleiche Moleculargewicht im gasförmigen, kritischen und flüssigen Zustand zuertheilt werden muss.

Le Blanc.

Ueber die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen von Chlornatrium, von A. Ponsot (Compt. rend. 220, 317—319). Nach einer vor Kurzem beschriebenen Methode (*diese Berichte* 27, Ref. 488) sind jetzt die Gefrierpunkte verdünnter Chlornatrium-

lösungen bestimmt worden. Im Gegensatz zu den Resultaten anderer Forscher wird gefunden, dass innerhalb weiter Grenzen die Gefrierpunktserniedrigung proportional der in 100 g Lösung enthaltenen Salzmenge ist. Auch für Chlor- und Bromkalium soll das gleiche gelten.

Le Blanc.

Ueber das Cinchonigin; Dimorphismus einer Verbindung mit besonderem molecularen Drehungsvermögen, von E. Jungfleisch und E. Leger (*Compt. rend.* 120, 325—328). Das optisch active wasserfreie Cinchonigin kommt in zwei Formen vor, einer monoklinen und einer rhombischen. Erstere ist bei gewöhnlicher Temperatur, letztere bei ca. 35° beständig. Etwas unterhalb von 35° scheint demnach die Umwandlungstemperatur zu liegen. Freiwillig krystallisirt das Cinchonigin nur aus ätherischer, gut entwässerter Lösung. Ausserdem krystallisirt das Cinchonigin noch mit zwei Molekeln Wasser.

Le Blanc.

Gefrierpunktserniedrigung und relative Dampfspannungsverminderung bei verdünnten Lösungen, von A. Ponsot (*Compt. rend.* 120, 434—436).

Le Blanc.

Ueber die Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen, von A. Leduc (*Compt. rend.* 120, 436—439). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Messung der Lichtintensität vermittelt einer durch sie veranlassten chemischen Reaction; Versuche mit Mischungen von Eisenchlorid und Oxalsäure, von G. Lemoine (*Compt. rend.* 120, 441—444; siehe auch *diese Berichte* 27, Ref. 485). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Zersetzung einer Mischung von Oxalsäure und Eisenchlorid durch das Licht dazu benutzt werden kann, um die Lichtintensität zu messen; je grösser letztere, desto rascher geschieht die chemische Umsetzung. Einige Messungen mit natürlichem Sonnenlicht werden gegeben.

Le Blanc.

Elektrolyse und Polarisation von Salzmischungen, von L. Houllevigue (*Ann. Chim. Phys.* [7], 2, 351—384). Buff hat in den fünfziger Jahren ein Gesetz aufgestellt, nach dem bei der elektrolytischen Zersetzung zweier Salze ein festes Verhältniss dieser unabhängig von der Stromstärke vorhanden sein soll. Es wird nachgewiesen, dass dies Gesetz, woran heutzutage wohl kein mit diesem Gegenstand Vertrauter mehr gezweifelt hat, nicht existirt. Ferner wird eine theoretische Beziehung zwischen der Natur der elektrolytischen Niederschläge und der entsprechenden Polarisation aufzustellen versucht, und der einigermaassen merkwürdige Satz ausgesprochen, dass die in einer Mischung zweier Salze auftretende Polarisation von den darin enthaltenen Metallen abhängt, selbst wenn nur das eine allein ausgeschieden wird.

Le Blanc.

Beiträge zur Chemie des Chlorophylls (V), von E. Schunck (*Proceed. Roy. Soc.* 55, 351—356; siehe *diese Berichte* 25, Ref. 438; 27, Ref. 364 und 28, Ref. 304). Die Zusammensetzung des Phyllocyanins und des Phyllotaonins wurde zu ermitteln gesucht. Von ersterem konnte nur die Verbindung mit essigsauerm Kupfer in analysenreinem Zustand erhalten werden. Es ergab sich im Durchschnitt C = 60.52 pCt., H = 5.32, N = 4.74, Cu = 9.10; dem entspricht z. B. die Formel $C_{67}H_{71}N_5O_7Cu_2$. Von letzterem wurden die Methyl- und Aethylverbindung, das Acetat, sowie es selbst analysirt. Für das Phyllotaonin ist die Zusammensetzung C = 68.51, H = 6.08, N = 12.85, wozu folgende Formeln passen: $C_{20}H_{19}N_3O_2(OH)$; $C_{40}H_{38}N_6O_5(OH)$; $C_{41}H_{41}N_6O_5(OH)$.

Le Blanc.

Thermoelektrische Eigenschaften von Salzlösungen, von F. Emery (*Proceed. Roy. Soc.* 55, 356—373). Taucht man zwei gleiche Metallelektroden in die Lösung eines Salzes desselben Metalls und bringt die beiden Berührungstellen von Elektroden und Flüssigkeit auf verschiedene Temperatur, so erhält man eine unter Umständen nicht unerhebliche elektromotorische Kraft. Nach Bouty soll sie nahezu unabhängig von der Concentration und dem negativen Ion sein; dieser Schluss wird durch die Messungen vom Verf. nicht durchweg bestätigt.

Le Blanc.

Anwendung des Schroeder-Le Chatelier'schen Löslichkeitsgesetzes auf Salzlösungen in organischen Flüssigkeiten, von E. Linebarger (*Amer. Journ.* 49, 48—53). Von Schroeder und später von Le Chatelier (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 432; 27, Ref. 486) ist ein Grenzgesetz aufgestellt worden, nach dem unter bestimmten Umständen die Löslichkeit eines Körpers unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein soll. Dies Gesetz gilt für die Lösung anorganischer Salze in normalen organischen Lösungsmitteln, wie zu vermuthen war, nicht.

Le Blanc.

Bemerkungen zu Hrn. Paschen's Abhandlung »Ueber die Emission erhitzter Gase«, von E. Pringsheim (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 53, 441—447). Verf. vertheidigt seine Ansicht gegen Paschen's Erörterungen (*diese Berichte* 27, Ref. 62) und schliesst mit den Worten: »Uebrigens scheint mir sehr wenig darauf anzukommen, ob man den Gasen die hypothetische Eigenschaft, bei hohen Temperaturen ein Linienspectrum auszusenden, zuschreibt oder abspricht, wenn man nur an der Thatsache festhält, dass bei allen Methoden, welche wir zur Erzeugung von Gasspectren anwenden, das Leuchten eine Folge elektrischer oder chemischer Vorgänge ist.

Le Blanc.

Ueber Ionengeschwindigkeiten und über das relative Ionisirungsvermögen der Lösungsmittel, von C. Dampier Whetham (*Phil. Mag.* 38, 392—396). In einer früheren Arbeit sind die Geschwindigkeiten einiger Ionen direct gemessen worden (*diese Berichte*

26, Ref. 176). Die Messungen stimmten überraschend mit den von Kohlrausch gefundenen Werthen. Jetzt wird die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions bestimmt unter Anwendung von etwas Essigsäure in einer Natriumacetatlösung. Unter diesen Verhältnissen wird das merkwürdige Resultat erhalten, dass die Wanderungsgeschwindigkeit nur $\frac{1}{46}$ des von Kohlrausch für das Wasserstoffion gegebenen Werthes ausmacht. Nicht zu verstehen ist die sich anschliessende Bemerkung, dass die Geschwindigkeiten der Ionen der Essigsäure annähernd im gleichen Verhältniss mit der Leitfähigkeit sich ändern sollen. Einige weitere Bemerkungen über einen Zusammenhang zwischen Ionisierungsvermögen und Dielektricitätsconstante sind schon früher von Nernst eingehender gegeben worden.

Le Blanc.

Absorptionsspectren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolets, von M. Eder und E. Valenta (*Sep.-Abdr. a. d. 61. Bd. d. Denkschrftn. der Math.-Naturw. Kl. d. K. Acad. d. Wiss.* 1—11). Untersuchung der Absorptionsverhältnisse einer Anzahl zu optischen und besonders zu photographischen Zwecken gebrauchten Glassorten von Schott und Genossen in Jena. Erwähnt mag werden, dass die Absorptionsspectren von Gold- und Silbergläsern den Absorptionsspectren dünner Schichten dieser Metalle analog sind, woraus man auf eine Auflösung der fein vertheilten Metalle in Glasflüssen schliessen kann.

Le Blanc.

Ueber das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums. Ueber die verschiedenen Spectren des Quecksilbers, von M. Eder und E. Valenta (*Sep.-Abdr. a. d. 61. Bd. d. Denkschrftn. der Math.-Naturw. Kl. d. K. Acad. d. Wiss.* 1—20, 1—30). Das Bogenspectrum des Cadmiums (Temperatur ca. 3500°) ist ein anderes als das Funkenspectrum (Temperatur ca. 100 000°). Die Spectren von Kalium und Natrium ändern sich ja auch mit der Temperatur; während aber bei ihnen mit steigender Temperatur im Allgemeinen nur ein Zuwachs von neuen Linien auftritt, ist bei Cadmium ein durchgreifender Unterschied zu constatiren. Da der Dampf des Cadmiums schon bei niederen Temperaturen aus Atomen besteht, erweist sich die Erklärung, dass das eine Spectrum den Molekeln, das andere den Atomen zukommt, als nicht stichhaltig. Auch der einatomige Quecksilberdampf zeigt zwei im Charakter vollkommen verschiedene Spectren: ein mehr oder weniger entwickeltes Linienspectrum, und ein Bandenspectrum, welches keineswegs als ein besser oder schlechter entwickeltes Linienspectrum anzusehen ist. Le Blanc.

Ueber die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd, von Th. Ewan (*Phil. Mag.* 38, 505 bis 536). Von Ikeda liegen einige Messungen über die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors (bei 19°) in feuchter Luft bei Atmo-

sphärendruck vor. Er fand sie nahezu proportional der Sauerstoffconcentration; nur bei niedern Drucken verlief die Reaction etwas langsamer. Ein wenig bessere Werthe werden jetzt erhalten, wenn die mit Aenderung des Druckes sich verändernde Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors berücksichtigt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle nicht $= K \cdot p$, sondern $= K' \cdot p \cdot \log \frac{P}{P-p}$. K und K' sind Constanten, p ist der Partialdruck des Sauerstoffs, P der Gesamtdruck, p' der Dampfdruck des Phosphors. Steht der Sauerstoff unter höherem Druck als seinem Partialdruck in der Luft, so hört diese Beziehung bald auf, gültig zu sein. Es wurde gefunden, dass bei 20—21° Phosphor in feuchtem Sauerstoff, dessen Druck über 700 mm Quecksilber beträgt, sich kaum mehr oxydirt. In trockenem Sauerstoff hört die Reaction schon bei etwa 202 mm Druck auf. Zwischen 0 und 70 mm gilt in diesem Fall in erster Annäherung $K_1 \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot \log \frac{P}{P-p}$. Der gleiche Ausdruck gilt für die Oxydation von Schwefel in Sauerstoff bei ca. 157° zwischen 0 und 800 mm Sauerstoffdruck. Bei höheren Drucken wird möglicherweise wie bei Phosphor die Reaction aufhören. Der Versuch, die Resultate durch Reaktionsformeln zu veranschaulichen, konnte nicht zu befriedigendem Ende geführt werden. Sodann wurde noch die Oxydationsgeschwindigkeit (bei ca. 20°) von Aldehyddampf bestimmt. Bei dieser Reaction entsteht Essigsäure und die Geschwindigkeit ist proportional dem Druck des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel aus dem Druck des Sauerstoffes (d. i. $\frac{dx}{dt} = K_2 \cdot \sqrt{p_1} \cdot p_2$). Bei höherem Sauerstoffdruck scheint diese Gleichung ungültig zu werden; bei ca. 450 mm Quecksilber Sauerstoffdruck konnte wenigstens keine Reaction mehr wahrgenommen werden. Nach diesem Befunde kann man annehmen, dass die Reaction folgendermaassen verläuft: $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$. Darnach ist die Geschwindigkeit proportional der Concentration des Aldehyddampfes und der Concentration der Sauerstoffatome. Die Concentration letzterer ist aber weiter proportional der Quadratwurzel aus der Concentration der Sauerstoffmolekeln, d. h. praktisch des gesammten Sauerstoffs, wenn man bei ihm eine geringe Dissociation zulässt.

Le Blanc.

Weitere Studien über Molecularkraft, von W. Sutherland (*Phil. Mag.* 39, 1—46; siehe auch *diese Berichte* 28, Ref. 3). Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Der Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wärme des Anilins, von H. Griffiths (*Phil. Mag.* 39, 47—77). Nach sorgfältigen Versuchen wird folgende Formel gegeben, die die spe-

cifische Wärme des Anilins (zwischen 15° und 52° geprüft) genau darstellt: $S = (0.5156 + (t - 20) \times 0.0004 + (t - 20)^2 \times 0.000002)$ cal.

Le Blanc.

Die Rolle der Atomwärme im periodischen System der Elemente, von T. Blanshard (*Phil. Mag.* 39, 106—115). Es wird auf einige Beziehungen, die sich im periodischen System vorfinden, aufmerksam gemacht.

Le Blanc.

Bemerkungen über colloidales Silber, von C. Barus (*Americ. Journ.* 48, 451—454). Die früher von Schneider und Barus (*diese Berichte* 24, Ref. 884) geäußerten Ansichten, dass die colloidalen Lösungen (namentlich des Silbers) nur Suspensionen äusserst fein vertheilter Materie in der Flüssigkeit sind, werden aufrecht erhalten.

Le Blanc.

Ueber die Verflüssigung von Gasen, von J. Dewar (*Phil. Mag.* 39, 298—305). Prioritätsstreitigkeiten.

Le Blanc.

Ueber die Beziehungen, die zwischen den latenten Verdampfungs- und Schmelzwärmen von Körpern bestehen, welche zu derselben Familie gehören, und über den Einfluss dieser Beziehungen auf die Berechnung der Entropieänderungen der Systeme, von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [7] 4, 133—136). Theoretische Erörterungen.

Le Blanc.

Ueber die Beziehungen, die zwischen den multiplen Proportionen der chemischen Verbindungen und der bei ihrer Bildung entwickelten Wärme bestehen, von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [7] 4, 145—213). Theoretische Erörterungen.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Dissociation der Hydrate von Salzen und analogen Verbindungen, von H. Lescoeur (*Ann. chim. phys.* [7] 4, 213—234). Im Anschluss an frühere Arbeiten sind jetzt die Dampfspannungen der Hydrate von Lithium-, Mangan-, Kalium-, Kobalt-, Nickel-, Eisenoxydul-, Uransulfat bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Ein Typus, der sich durch seine Beständigkeit auszeichnet, ist bei fast allen bisher untersuchten Sulfaten anzutreffen. Es ist dies das Monohydrat $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nur das Natriumsulfat allein bildet dieses Hydrat nicht. Das Monohydrat dissociirt im Allgemeinen erst bei höherer Temperatur. Die Hydrate von Lithium- und Calciumsulfat zeigen bei ca. 100° eine merkliche Dampfspannung, die andern Monohydrate bei noch höherer Temperatur. In Folge dieser Beständigkeit hat seiner Zeit Graham diese Molekel Wasser als verschieden von dem gewöhnlichen Krystallwasser betrachtet und z. B. geschrieben: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Die andern von den Sulfaten gebildeten Hydrate sind meist wasserreicher.

Le Blanc.

Ueber die Aenderungen des Drehungsvermögens in der Weinsäurereihe und über das Drehungsvermögen gelöster Körper, von P. Freundler (*Ann. chim. phys.* [7] 4, 235—271; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 751). Eine grosse Anzahl von Abkömmlingen der Weinsäure wurde auf ihr Drehungsvermögen unter verschiedenen Umständen untersucht. Die GUYE'sche Regel vom Asymmetrieproduct bewährte sich im Allgemeinen. Bei der Auflösung der Körper in verschiedenen Lösungsmitteln (nicht in Wasser) wurde je nach der Natur der letzteren der algebraische Werth von $[\alpha]_D$ (des reinen Stoffes) vergrössert oder verkleinert oder blieb endlich unverändert. In den beiden ersten Fällen änderte sich der Werth von $[\alpha]_D$ mit der Concentration und zwar näherte er sich mit steigender Concentration dem Werth, der der reinen Substanz zukommt; im letzten Falle war er unabhängig von der Concentration. Aus kryoskopischen Bestimmungen schliesst Verf., dass nur im letzten Fall der gelöste Stoff normales Moleculargewicht zeigt, in den beiden ersten findet er durchweg zu kleine Moleculargewichte. Dies bringt er dann mit dem Wechsel des Drehungsvermögens in Zusammenhang. Die von ihm gefundenen zu kleinen Moleculargewichte sucht er mit einer schwer verständlichen Annahme einer Dissociation der gelösten Ester in den betreffenden organischen Flüssigkeiten zu erklären.

Le Blanc.

Ueber die organischen Entwickler des latenten photographischen Bildes, von A. und L. Lumière (*Ann. chim. phys.* [7] 4, 271—288). Aus den Versuchen werden folgende Schlüsse gezogen. Wenn ein Körper der aromatischen Reihe ein latentes Bild entwickeln soll, muss er im Benzolkern mindestens zwei Hydroxyl- oder zwei Amidogruppen oder je eine Hydroxyl- und Amidogruppe enthalten. Diese nothwendige Bedingung genügt jedoch nur für die *p*- und *o*-Verbindungen; allgemein gesagt: hat die Hydroxyl- oder Amidosubstitution in der *p*-Stellung stattgefunden, so ist die Entwicklungsfähigkeit am grössten, geringer ist sie bei einer Substitution in der *o*-Stellung und Null bei einer in der *m*-Stellung. Wenn die Molekel durch Vereinigung zweier oder mehrerer Benzolkerne entstanden ist oder durch Vereinigung von Benzolkernen mit anderen, so gelten die vorstehenden Bemerkungen nur, wenn die Hydroxyl- und Amidogruppen an ein und demselben aromatischen Kern vorhanden sind. Einige Ausnahmen zu dieser Regel finden sich in der Naphtalinreihe vor. Die Substitutionen, die man an den CH-Gruppen des Kerns vornimmt, scheinen dies Entwicklungsvermögen nicht herabzudrücken. Letzteres wird dagegen vernichtet durch Substitutionen in der Hydroxyl- und Amidogruppe, falls nicht in der Molekel wenigstens zwei dieser Gruppen in der *p*- oder *o*-Stellung erhalten bleiben. Die Körper mit mehr als zwei OH- oder NH₂-Gruppen (mit Ausnahme der symme-

trischen Trisubstitutionsproducte), deren Molekel keine COOH-Gruppe enthält, sind fähig, in neutraler und selbst in saurer Lösung zu entwickeln. — Auf diesen Grundlagen kann man eine beträchtliche Anzahl Entwickler vorausbezeichnen.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Löslichkeit von festen Nichtelektrolyten in den Mischungen zweier Flüssigkeiten. I. Löslichkeit in Gemischen von Aethylalkohol und Wasser, von F. Hollemann und C. Antusch (*Rec. Trav. Chim. d. Pays. Bas.* 13, 277 bis 306). Die Löslichkeiten folgender Körper in zahlreichen Gemischen von Wasser und Alkohol mit wechselndem Verhältniss wurden bestimmt: *p*-Acetoluid, α -Acetnaphthalin, Phenylthioharnstoff, Benzoylphenylhydrazin, Triphenylguanidin, Acetanilid, Benzamid, Trinitrobenzol, Alanin. Einige zeigten das Maximum der Löslichkeit nicht in reinem Wasser oder in reinem Alkohol, sondern in einem Gemisch beider. Theoretische Betrachtungen werden angeknüpft.

Le Blanc.

Fluorescenz von Lösungen, von O. Knoblauch (*Ann. Chem. Phys.* N. F. 54, 193—220). In chemischer Hinsicht ist Nachstehendes von Interesse. Die fluorescirenden Stoffe lassen sich in 3 Gruppen eintheilen: 1. in solche, die nur im festen, nicht im gelösten Zustand fluoresciren; 2. in solche, die nur im gelösten, nicht im festen Zustand fluoresciren; 3. in solche, die in beiden Zuständen fluorescenzfähig sind. In eine der beiden ersten Gruppen gehören die meisten Elektrolyte, zur letzten hauptsächlich die Nichtelektrolyte, ohne dass jedoch Ausnahmen ausgeschlossen sind. In Bezug auf die Elektrolyte konnten die von Buckingham erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden (*diese Berichte* 27, Ref. 710). Bei der Auflösung von Nichtelektrolyten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigte es sich, dass sich die Lösungsmittel nicht in der Weise in eine Reihe ordnen lassen, dass alle untersuchten Stoffe in dem nächstfolgenden Gliede der Reihe gelöst immer stärker fluoresciren als (bei gleicher Concentration) in dem vorhergehenden Gliede. Diese Thatsache war auch theoretisch gefolgert worden.

Le Blanc.

Ueber Widerstandsänderungen von Lösungen durch constante elektrische Ströme, von F. Kohlrausch und A. Heydweiller (*Ann. Chem. Phys.* N. F. 54, 385—395). Verdünnte Salzlösungen und destillirtes Wasser erfahren beim Durchleiten eines elektrischen Stromes von constanter Richtung Widerstandsänderungen und zwar kann sowohl der Widerstand erniedrigt als erhöht werden. Erstere Erscheinung hängt mit der Bildung von Basis und Säure an den Elektroden und der Betheiligung der schnell wandernden Ionen OH^- und H^+ an der Leitung zusammen; letztere rührt von der beim Zusammentreffen der OH^- - und H^+ -Ionen gebildeten Schicht Wasser

her, die (nahezu) rein von Salz ist. Mehrere der von Lehmann beschriebenen Erscheinungen (*diese Berichte* 27, Ref. 545 u. 714) werden durch diese Ueberlegung erklärt. Worauf die auch bei dem von Verf. früher dargestellten reinstem Wasser auftretenden Widerstandsänderungen beruhen, lässt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit angeben.

Le Blanc.

Ueber die Gefrierpunkte einiger binärer Gemenge heteromorpher Substanzen, von A. Dahms (*Ann. Chem. Phys.* N. F. 54, 486—519). Folgende Ergebnisse wurden erhalten. Die eutektischen Gemenge liefern kein einheitliches Ausscheidungsproduct, sondern stets ein heterogenes mechanisches Gemisch, bestehend aus den festen Lösungen der Componenten in einander, im Grenzfall aus letzteren selbst. Die Zusammensetzung eutektischer Gemenge entspricht, in Uebereinstimmung mit theoretischen Ueberlegungen, durchaus nicht einfachen molecularen Verhältnissen der Componenten. Bei eutektischen Gemengen ist der Gefrierprocess wegen mehrfacher Ueberkühlungen im Allgemeinen ein complicirterer als bei chemisch homogenen Substanzen. Aequimoleculare Lösungen zeigen häufig auch bei grösseren Concentrationen angenäherte Uebereinstimmung der Gefrierpunkte. Das Menthol, $C_{10}H_{19}.OH$, existirt in zwei Modificationen, wodurch die beträchtlichen Abweichungen, welche die Gefrierpunkte selbst der verdünntesten Lösungen in Menthol zeigen, ihre Erklärung finden dürften.

Le Blanc.

Natürliche Reihen und Analogieen über Kreuz, von T. Blanshard (*Chem. News* 71, 39—40). Es wird darauf hingewiesen, dass Elemente, die in den natürlichen Reihen (des periodischen Systems), besonders in den angrenzenden, einander entsprechende Stellungen inne haben, viele Analogieen zeigen.

Le Blanc.

Ueber das Wesen des Färbeprocesses, von G. v. Georgievicz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 705—717). In einer früheren Untersuchung (*Mitthlg. d. technol. Gewerbe-Museums 1894, Wien*) hatte Verf. die Hinfälligkeit der für eine chemische Theorie des Färbens aufgeführten Gründe nachgewiesen und gezeigt, dass auch die von O. Witt citirten Thatsachen nicht dazu berechtigen, die substantiven Färbungen als feste Lösungen aufzufassen. Doch war die Frage, ob vielleicht eine Analogie zwischen Färbungen und Lösungen bestehe, offen gelassen und die Untersuchung einer »reversiblen« Färbung, angekündigt worden, weil zuerst solch einfache Fälle, die am ehesten Lösungserscheinungen sein können, untersucht werden müssen. Als völlig reversible (d. h. durch Wasser völlig wieder abkochbare) Färbung wurde die Indigocarminfärbung der Seide der Untersuchung unterzogen; es wurde die Vertheilung des Farbstoffs resp. der Farbstoffsäure zwischen Seide und Farbbad unter den verschiedensten

Mengenverhältnissen ermittelt und zwar bei 100°, weil bei der Kochtemperatur am schnellsten Gleichgewicht eintritt. Die Färbungen wurden unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen; dabei ergab sich zunächst, dass mit der Menge der Säure die von der Faser aufgenommene Farbmenge bis zu einem gewissen Grade wächst: diese Beobachtung spricht gegen die Annahme einer salzartigen Verbindung von Seidensubstanz und Farbstoffsäure, d. h. gegen die chemische Theorie des Färbens, da eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge die Bildung des »indigodisulfosauren Fibroïns« verhindern müsste. Aus den beobachteten Werthen ergibt sich ferner, dass der Theilungscoëfficient C_s/C_w , in welchem C_s = Farbstoffmenge in 100 g Seide, C_w = Farbstoffmenge in 100 ccm Farbbad nach dem Versuch bedeutet, mit steigender Concentration fällt, d. h. aus verdünnten Lösungen relativ mehr Farbe als aus starken aufgenommen wird. Dagegen zeigt der Werth $\sqrt{C_w/C_s}$ bei vergleichbaren Versuchen (d. h. solchen, die gleichviel Schwefelsäure und nicht zu viel Farbstoff enthalten) eine ganz befriedigende Constanz; hieraus lässt sich schliessen, »dass der von der Seide aufgenommene Farbstoff eine andere Molecularconstitution, als in wässriger (resp. schwefelsaurer) Lösung besitzen muss; die Seide nimmt einfachere Farbstoffmoleküle auf, während dem im Farbbad enthaltenen Farbstoff zum grössten Theile die doppelte Moleculargrösse zukommen muss«. Mit steigender Concentration nimmt obiger Werth zu, demnach sind in diesem Falle anscheinend noch complexe Farbstoffmoleküle im Farbbad enthalten. »Als letzte Consequenz der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass der Werth $\frac{\sqrt{X} \text{ Stoffe}}{C \text{ Faser}} = \text{const.}$ für die meisten, wenn nicht für alle substantiven Färbungen wenigstens annähernd Geltung haben dürfte, wobei der Werth von X als Maass der Affinität eines Farbstoffes zur Faser erscheint«.

Gabriel.

Notiz über die Affinitätsgrössen mehrbasischer Säuren, von B. Lean (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 1024—1028). Verf. kündigt an, dass die Affinitätsgrössen der alkylsubstituirten Butantetracarbonsäuren und Pimelinsäuren zur Zeit von J. Walker festgestellt werden; vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 425; 26, Ref. 128 und 610. Schotten.
