

## R e f e r a t e

(zu No. 7; ausgegeben am 27. April 1896).

---

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Lösungs- und Dissociationswärmen, von M. Rudolphi (*Z. physik. Chem.* 17, 277—300). Die wirkliche Lösungswärme eines Salzes in seiner gesättigten Lösung setzt sich zusammen aus der Lösungswärme des Salzes im nicht dissociirten Zustande und der Dissociationswärme des sich in die Ionen spaltenden Theiles. Letztere beiden Wärmemengen können thermodynamisch berechnet werden; die zur Berechnung nöthigen Daten wurden z. Th. anderen Arbeiten entnommen, z. Th. neu bestimmt. Auf diese Weise liessen sich die wirklichen Lösungswärmen von fünf organischen Silbersalzen finden. An diesen Werthen ist jedoch eine Verbesserung anzubringen, wie die kurz nach vorliegender Arbeit erschienenen folgenden Abhandlungen zeigen: Berichtigung von H. Jahn (*Z. physik. Chem.* 17, 550—551) und Zur Berechnung von Lösungswärmen aus der Löslichkeit, von J. J. van Laar (*Z. physik. Chem.* 17, 545—549). Nach der letzten Abhandlung gelten folgende Werthe pr. Grammmolekel, ausgedrückt in gewöhnlichen Grammcalthorien: Essigsäures Silber —4408, Propionsäures Silber —4709, Buttersäures Silber —4401, Isobuttersäures Silber —2902, Isovaleriansäures Silber —4143.

L. e. Blanc.

Die Multirotation der Dextrose, von A. Levy (*Z. physik. Chem.* 17, 301—324). Der Rückgang der Birotation von Dextrose in wässrigen Lösungen und der Einfluss verschiedener Zusätze wurde untersucht. Unter Anwendung der für Reactionen ersten Grades giltigen Formel wurden befriedigende Werthe für die Geschwindigkeitsconstante erzielt. Der Einfluss der Temperatur ist sehr beträchtlich. Der Zusatz von Säuren beschleunigt den Rückgang, und zwar ist die Beschleunigung annähernd proportional der Concentration der zugesetzten Wasserstoffionen. Zusatz von Chlornatrium und von Alkohol bewirkt eine Verzögerung. Basen, selbst sehr schwache, wie

Harnstoff, üben starke Beschleunigung aus. Daraus ist zu schliessen, dass die Birotation ein empfindliches Reagens für das Vorhandensein von OH-Ionen vorstellt.

Le Blanc.

**Beiträge zur Kenntniss der Kryohydrate**, von M. Roloff (*Z. physik. Chem.* 17, 325—356). Zuerst werden kurz die Ansichten zusammengefasst, die man früher über die Kryohydrate hatte, bis vor noch nicht langer Zeit der endgiltige Beweis erbracht wurde, dass die Kryohydrate keine wirklichen Hydrate, sondern rein mechanische Gemenge von Salz- und Eistheilchen sind. Der kryohydratische Punkt einer Lösung stellt sich als der Schnittpunkt der Gefrierpunktserniedrigungscurve und der Löslichkeitskurve dar, (die Gefrierpointemperaturen sind die Ordinaten, die Procentgehalte die Abscissen), für Gemische von zwei Lösungsmitteln, z. B. Benzol und Essigsäure, kann jede Curve sowohl als Gefrierpunkts- wie als Löslichkeitskurve angesehen werden. Diese Kurven und ihr Schnittpunkt werden für die Gemische Benzoesäure + Benzol, Essigsäure + Benzol, Naphtalin + Thymol bestimmt und der Einfluss des äusseren Druckes auf den kryohydratischen Punkt theoretisch berechnet und experimentell ermittelt; die Uebereinstimmung ist befriedigend. Schliesslich wird der Einfluss fremder Zusätze auf die kryohydratischen Erscheinungen an einigen Beispielen experimentell geprüft. Es ergibt sich stets ein Sinken des Punktes gegenüber dem normalen Gemisch und zwar rückt er in der procentischen Skala nach der Seite der Componente hin, in der der Zusatz am leichtesten löslich ist.

Le Blanc.

**Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen**, von W. Küster (*Z. physik. Chem.* 17, 357—373) II. Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Naphtalin und  $\beta$ -Naphtol. In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* 27, Ref. 701) war das Molekulargewicht des in Kautschuk gelösten Aethers bestimmt worden. Daraus konnte nicht auf das Molekulargewicht eines reinen flüssigen oder festen Stoffes geschlossen werden. Jetzt wird auf ähnliche Weise das Molekulargewicht des  $\beta$ -Naphtols im festen Naphtalin bestimmt, da jedoch Naphtalin und  $\beta$ -Naphtol isomorph sind, so erscheint der Schluss, dass beide die gleiche Molekulargrösse besitzen, nicht unwahrscheinlich, und somit erhält man auch die Molekulargrösse des festen Naphtalins. Bei der Untersuchung ergaben sich ziemlich verwickelte Verhältnisse, die Verf. durch die Annahme zu erklären versucht, dass in den isomorphen Gemischen die Krystallmolekeln des Naphtalins und Naphtols von der Grösse  $2(C_{10}H_8)$  und  $2(C_{10}H_8O)$  sind und dass auch Molekeln  $(C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_8O)$  vorkommen.

Le Blanc.

**Die elektrische Leitfähigkeit und Affinität der Uebermangansäure**, von M. Lovén (*Z. physik. Chem.* 17, 374—376). Im Anschluss an eine Arbeit von Franke (*diese Berichte* 28, Ref. 724)

werden Messungen der Leitfähigkeit der Uebermangansäure mitgetheilt. Bei der Verdünnung  $v = 1024$  ist der theoretische Maximalwerth nahezu erreicht:  $\mu_{1024} = 376$ ,  $\mu_{\infty} = 382$ .  
Le Blanc.

**Ueber die Gültigkeit der Ostwald'schen Formel zur Berechnung der Affinitätsconstanten**, von M. Rudolphi (*Z. physik. Chem.* 17, 385—426). Die wesentlichen Ergebnisse können folgendermassen zusammengefasst werden. Für die Lösungen vieler Salze und starker Säuren hat die nach folgender Formel berechnete Constante

$$K = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}\right)^2}{\sqrt{v} \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}\right)} \text{ für Verdünnungen (v) von 4—128 Litern einen}$$

von der Natur des Elektrolyts und des Lösungsmittels abhängigen, von Volum und der Temperatur unabhängigen Werth. Analoge Salze ähnlicher Elemente sowie analoge Säuren haben angenähert dieselben Constanten. Die der Säuren sind grösser als die der entsprechenden Salze. Die Halogenide haben mit den Nitraten, die Carbonate mit den Sulfaten derselben Elemente angenähert gleich grosse Constanten; die der ersten Gruppe sind beträchtlich höher als die der zweiten.

Le Blanc.

**Ueber physiko-chemische Messmethoden**, von W. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 17, 427—445). Eine ganze Reihe von Hilfsmitteln zur Beantwortung bestimmter Fragen über Beschaffenheit und Constitution chemischer Verbindungen, insbesondere in Lösungen, hat die physikalische Chemie der Wissenschaft in den letzten Jahren geschenkt. Leider werden sie aber noch von Wenigen gekannt; deshalb hat sich Verf. veranlasst gefühlt, näher auseinanderzusetzen, welche Fragen einerseits durch die einzelnen Verfahren beantwortet werden können, und was andererseits die Bedeutung der durch jedes einzelne Verfahren erhaltenen Ergebnisse ist. Gerade den der physikalischen Chemie ferner stehenden Chemikern darf das Lesen dieses Aufsatzes angelegentlich empfohlen werden.

Le Blanc.

**Ueber den Dampfdruck des durch Kupfervitriol und durch Chlorbaryum gebundenen Wassers**, von W. Müller-Erzbach (*Z. physik. Chem.* 17, 446—458). Ausser bei Chlorbaryum und bei Kupfervitriol war bei allen bisher untersuchten krystallwasserhaltigen Salzen der Dampfdruck, nach dynamischer und nach statischer Methode gemessen, gleich befunden worden. Bei richtiger Handhabung wurde jetzt auch für diese beiden Salze dasselbe Resultat erhalten. Le Blanc.

**Ueber den Einfluss der Centrifugalkraft auf chemische Systeme**, von G. Bredig (*Z. physik. Chem.* 17, 459—472). Die Frage, ob der Einfluss der Gravitation so gross sei, dass durch ihn

in einem ursprünglich homogenen Gemenge leicht merkliche Concentrationsverschiedenheiten hervorgerufen würden, ist schon von Gay-Lussac aufgeworfen worden. Der Versuch antwortete mit »Nein«; denn in einer 2 m langen verticalen Säule einer Salzlösung konnte am oberen und unteren Ende keine Concentrationsverschiedenheit wahrgenommen werden. Thatsächlich ergibt die Berechnung äusserst kleine Werthe. Vor Kurzem ist nun von Des Coudres darauf hingewiesen worden, dass dagegen der Einfluss der Centrifugalkraft experimentell nachweisbar sein werde und Verf. hat auch wirklich durch diese Kraft hervorgebrachte Concentrationsverschiedenheiten nachweisen können. Zu diesem Zweck wurde ein Rohr, das mit annähernd gleichen Volumina Wasserstoff und Jodwasserstoff gefüllt war, radial in eine Centrifuge gebracht. Das Rohr konnte durch einen in der Mitte befindlichen Hahn in zwei gesonderte Theile getheilt werden. Der nach der Peripherie zu gelegene Theil erfuhr durch das Centrifugiren eine nicht unbedeutende Anreicherung an Jodwasserstoff.

Le Blanc.

**Ueber chemische Niederschläge in Gallerte**, von N. Pringsheim (*Z. physik. Chem.* 17, 473—504). Es werden hier interessante Beobachtungen über Niederschlagsmembrane mitgetheilt, deren man sich zu osmotischen Druckmessungen bedienen kann. Um sie zu erhalten, nimmt man eine U-förmige Röhre, welche in drei Theile, zwei Schenkel und ein Mittelstück, zerlegt ist. Letzteres ist ein cylindrisches gerades Messrohr von ca. 15 mm innerem Durchmesser und 20 cm Länge, dessen Wand mit einer eingeritzten, 10 cm langen, in mm getheilten Scala versehen ist, und an welches die beiden rechtwinklig umgebogenen Schenkel mit ihren aufgeschliffenen Enden angesetzt werden können. Es wird längs der Scala mit heisser flüssiger Gelatine gefüllt; nachdem diese erstarrt ist, wird in jeden der beiden Schenkel eine der beiden Flüssigkeiten gegossen, z. B. Kupfersulfat und Ferrocyankaliumlösung, die allmählich in die Gelatine hincindiffundiren und beim Zusammentreffen die Membran bilden. Das Wachsthum dieser Niederschläge ist stets ein einseitiges, und zwar lagert sich, wie an den lichtempfindlichen Niederschlägen der Silbersalze nachgewiesen wurde, die neue Schicht stets vorn, der Bewegungsrichtung nach, ab; ausserdem kann das Wachsthum aber ein begrenztes oder ein unbegrenztes sein. Im ersten Fall hört der Niederschlag unmittelbar oder kurze Zeit nach seiner Entstehung zu wachsen auf, im zweiten schreitet er vor, bis er die ganze Gallerte ausgefüllt hat. Die Verschiedenheit der auftretenden Erscheinungen hängt mit den Concentrationsverhältnissen der beiden Lösungen zusammen. Nennt man Lösungen, die in ihrer relativen Concentration für die Bildung des Niederschlages, der aus ihnen entsteht, gerade gesättigt sind, z. B. 2 CuSO<sub>4</sub> auf 1 K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub> (Membran = Cu<sub>2</sub>FeCy<sub>6</sub>), äquiproportional, so erhält man bei Anwen-

dung dieser Lösungen sowie auch solcher, die nicht sehr davon verschieden sind, Membranen mit begrenztem Wachsthum; bei Gebrauch anderer Lösungen entstehen Membranen mit unbegrenztem Wachsthum. Das Wachsthum der Membran geschieht stets in die molekular minderwerthige Lösung hinein. Die Membranen mit begrenztem Wachsthum sind sehr viel dichter als die mit unbegrenztem, und impermeabel für die beiden Salzbildner sowie auch wahrscheinlich für andere gelöste Stoffe. Für die Permeabilität oder Impermeabilität einer Membran hat demnach ihre Entstehungsart eine ausschlaggebende Bedeutung.

Le Blanc.

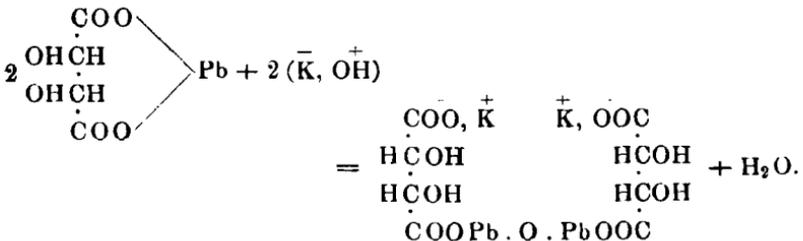
**Das Racemat von Wyruboff**, von J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt (*Z. physik. Chem.* 17, 505—512). In voller Analogie mit dem Doppelracemat von Scacchi (*diese Berichte* 29, Ref. 112) steht das von Wyruboff  $(C_4H_4O_6NaK_3H_2O)_2$ . Bei etwa  $-6^\circ C$ . findet Bildung des Doppelracemates aus dem Rechts- und Linkstartrat statt:  $2(C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O) = (C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O)_2 + 2H_2O$ ; bei  $+1^\circ$  spaltet es sich in die Einzelracemate:  $2(C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O)_2 = (C_4H_4O_6Na_2)_2 + (C_4H_4O_6K_2 \cdot 2H_2O)_2 + 8H_2O$  und bei  $38^\circ$  findet die Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate statt:  $4(C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O) = (C_4H_4O_6Na_2)_2 + (C_4H_4O_6K_2 \cdot 2H_2O)_2 + 12H_2O$ .

Le Blanc.

**Die Bestimmung der Cyanionen auf elektrometrischem Wege**, von R. Morgan (*Z. physik. Chem.* 17, 513—535). Da (angenähert) die elektromotorische Kraft einer Kette mit gleichartigen Elektroden, die in Lösungen mit verschiedener Ionenconcentration des Elektrodenmetalls tauchen,  $\pi = k \log \frac{c_1}{c_2}$  ist, wo  $c_1$  und  $c_2$  die beiden Ionenconcentrationen und  $k$  eine bekannte Constante bedeuten, so ist man auch im Stande, durch Messung von  $\pi$  bei Bekanntsein von  $c_1$  die Concentration in der zweiten Lösung  $c_2$  zu bestimmen. In einer Kette Silber —  $\frac{1}{10}n AgNO_3$   $\frac{1}{20}n KAg(CN)_2$  — Silber kann auf solche Weise die Concentration der Ag-Ionen in der Cyankaliumlösung ermittelt werden. Das Silbercyankalium ist nun stark in  $K^+$  und  $Ag(CN)_2^-$  dissociirt, das negative Ion  $Ag(CN)_2^-$  ist in ganz geringem Maasse selbst noch in Ag- und CN-Ionen gespalten. Nehmen wir an, die letzte Spaltung geschehe in der naheliegenden Weise, dass ein  $Ag(CN)_2^-$  Ion je ein Ag- und 2CN-Ionen liefere, so kämen auch in der Salzlösung auf 1 Ag- 2CN-Ionen; das Product beider Ionenconcentrationen muss nach dem Massenwirkungsgesetz bei derselben Salzconcentration praktisch unverändert dasselbe sein. Mache ich mir nun eine neue  $\frac{1}{20}n KAg(CN)_2$ -Lösung unter Zusatz bekannter Mengen eines Cyanids, z. B. KCN, so ist nun die Concentration der Ag-Ionen in Folge der neu hinzugekommenen CN-Ionen herabgedrückt. Die Concentration der Ag-Ionen be-

stimmt man wieder elektrometrisch und aus den Concentrationen der Ag-Ionen in den beiden Lösungen kann man nun durch eine ziemlich einfache Rechnung die Concentration der zugesetzten CN-Ionen finden. Aus der Leitfähigkeit kennt man einigermaassen die Concentrationen der CN-Ionen in einer gegebenen KCN-Lösung, mit dieser stimmte die elektrometrisch ermittelte Concentration ganz und gar nicht überein. Daraus ist zu schliessen, dass das angenommene Dissociationsschema des  $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Ions nicht richtig ist; man wird vielmehr zu dem Schluss gedrängt, dass  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  in der Weise dissociirt ist, dass auf 1 Ag nicht 2, sondern viele CN-Ionen in der Kalium-Silbercyanidlösung kommen. Die anderen Salze von diesem Typus, z. B.  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , erwiesen sich in gleicher Weise dissociirt; die Ferrocyanide enthielten weniger CN-Ionen. Die Dissociationsconstante von HCN ergab sich zu  $2.6 \times 10^{-8}$  in genügender Uebereinstimmung mit dem von van Laar berechneten Werth  $3.1 \times 10^{-8}$ . Die Löslichkeit von AgCN wurde zu  $3.17 \times 10^{-7}$  normal gefunden, welcher Werth dem für AgBr giltigen sehr nahe kommt. Le Blanc.

**Ueber complexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies,** von L. Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* 17, 577—619). Zuerst wird die Frage beantwortet, ob in einer Lösung von Bleioxyd in Kaliumtartrat bezw. von Bleitartrat in Kalilauge das Blei als selbständiges Ion vorhanden ist, oder mit dem Weinsäurerest ein complexes Ion bildet. Da die Lösung die gewöhnlichen Bleireactionen nicht zeigt, ist schon von vorne herein auf Letzteres zu schliessen, was auch durch elektrometrische Bestimmung der Bleiionenconcentration (siehe vorsteh. Ref.) bestätigt wird. Mit Hilfe von Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsversuchen kommt man zu dem Schluss, dass bei der Lösung folgende Reaction vor sich geht:



Bei grösserer Verdünnung erleidet das complexe Bleiion hydrolytische Spaltung. Die Kaliumkupfertartratlösung (Fehling'sche Lösung) ist ganz analog constituirt. Wird zu der eine Molekel des Tartrateddoppelsalzes enthaltenden Lösung eine weitere Molekel KOH gesetzt, so gehen diese beiden weitere Verbindungen mit einander ein, wie durch

Bestimmung der OH-Ionenconcentration erwiesen wird. Sodann werden die Drehungsvermögen verschieden concentrirter Lösungen obiger Salze bestimmt. — In der Folge werden die Salze vom Brechweinsteintypus ebenso untersucht und ihre Constitution wird der der Doppeltartrate entsprechend gefunden:  $\overset{+}{K} \cdot C_4H_4O_6 \bar{Sb} < \overset{O}{O} > \bar{Sb} C_4H_4O_6 \overset{+}{K}$ .

Der letzte Theil der Abhandlung beschäftigt sich mit der den analytischen Chemikern geläufigen Thatsache, dass gewisse organische Verbindungen in Lösungen die Fällung der Hydroxyde der schweren Metalle durch Alkalien verhindern. Diese Fällungsverhinderungen zeigen sich besonders gut beim Kupfer und beim Blei. Die elektrometrische Methode zeigt, dass die Metallionenconcentration in solchen Lösungen sehr gering ist, da complexe Verbindungen entstanden sind.

Le Blanc.

**Ueber die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck**, von G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 17, 620—636). Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, aus den leicht zu bestimmenden Wärmeausdehnungen von Lösungen die schwer festzustellenden Compressibilitäten zu ermitteln und die Volumina der Lösungen unter beliebigen Drucken anzugeben.

Le Blanc.

**Ein neuer Apparat für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode**, von W. R. Orndorff und F. K. Cameron (*Z. physik. Chem.* 17, 637—642). Statt der bekannten Beckmann'schen Construction wird eine abgeänderte angegeben, mit der Verf. auch gute Resultate ihrer Angabe nach bekommen haben.

Le Blanc.

**Ueber die Löslichkeit von hydratirten Mischkrystallen**, von W. Stortenbeker (*Z. physik. Chem.* 17, 643—650). Theoretische Betrachtungen, die durch Zeichnungen erläutert werden.

Le Blanc.

**Das Gleichgewicht im System  $HgO \cdot SO_3 \cdot H_2O$** , von C. Hoitsema (*Z. physik. Chem.* 17, 651—677). Es wurde untersucht, welche festen Phasen im System  $HgO \cdot SO_3 \cdot H_2O$  auftreten und unter welchen Umständen sie entstehen. Dazu wurde in der Flüssigkeitsphase das Concentrationsverhältniss der drei angenommenen Componenten stetig verändert. Die eine Versuchsreihe wurde bei 25°, die andere bei 50° durchgeführt. Bei der ersten treten die festen Phasen auf:  $HgO \cdot SO_3$ ,  $HgO \cdot SO_3 \cdot H_2O$ ,  $3HgO \cdot SO_3$ ,  $3HgO \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$ , bei der zweiten  $HgO \cdot SO_3$ ,  $3HgO \cdot SO_3$ ,  $3HgO \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$ . Das ausser diesen Verbindungen im Damm angeführte Salz  $4HgO \cdot SO_3$  existirt höchst wahrscheinlich nicht. Die theoretische Erörterung der Resultate lässt sich im Auszug nicht wiedergeben.

Le Blanc.

Zur Theorie der Gase und Flüssigkeiten, von G. Bakker (*Z. physik. Chem.* 17, 678—688). Mathematische Betrachtungen.

Le Blanc.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiumwasserstoffes im Zusammenhange mit seiner Dissociationsspannung, von A. Krakau (*Z. physik. Chem.* 689—704). Verf. beobachtet die Drucke, die Palladium mit wechselnden Mengen Wasserstoff bei const. Temp. zeigt. Der Druck wird zuerst der gelösten Menge Wasserstoff proportional, d. h. das Henry'sche Gesetz gültig gefunden. Nachdem 40 Vol. Wasserstoff von 1 Vol. Palladium absorbiert sind, ändern sich diese Verhältnisse und der Druck wird allmählich constant. Daraus wird geschlossen, dass sich nun  $\text{Pd}_2\text{H}$  bildet. Der Einfluss der Temperatur (bis  $140^\circ$ ) auf die Erscheinung ist gering. Vom elektrischen Widerstand des Wasserstoff enthaltenden Palladiums wird angegeben, dass er (bei Occlusion geringer Mengen) im Vergleich zu dem des reinen Palladiums verschiedenen Zuwachs erleidet, je nachdem der Wasserstoff im Palladium nur gelöst oder als chemische Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  anwesend ist (siehe jedoch *diese Berichte* 28, Ref. 1049).

Le Blanc.

Ueber optisch active Derivate der Phenyllessigsäure und über optische Superposition, von P. Walden (*Z. physik. Chem.* 17, 705—724). Das Guey'sche Gesetz vom Asymmetrieproduct erwies sich wiederum als nicht gültig, dagegen fand die gewöhnliche Auffassung von der algebraischen Superposition der optischen Eigenschaften verschiedener asymm. Kohlenstoffatome in einer Molekel ihre Bestätigung.

Le Blanc.

Ueber den Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, von G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 17, 725—736). Durch Erhöhung des äusseren auf einer Lösung lastenden Druckes wird im Allgemeinen die elektrische Leitfähigkeit geändert, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens wird das Volum verkleinert und damit die Ionenconcentration erhöht, sodann wird durch Erhöhung des Druckes die Viscosität der Lösung und damit die Ionen geschwindigkeit geändert und schliesslich erleidet der Dissociationsgrad eine Aenderung. Ueber die Wirkung jeder dieser drei Ursachen bei schwachen, mittleren und starken Elektrolyten werden Betrachtungen angestellt.

Le Blanc.

Ueber die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen, von V. Gordon (*Z. physik. Chem.* 18, 1—16). Bezeichnet man mit  $\alpha$  den Absorptionscoefficienten des Stickstoffoxyduls in Wasser, mit  $\alpha_1$  den in einer wässrigen Salzlösung und mit M die Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen Salz-

molekeln, so ergab sich angenähert für einwerthige Salze  $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{\frac{2}{3}}} = \text{const.}$

$M^{\frac{2}{3}}$  ist die Anzahl der Molekeln in der Flächeneinheit des Flüssigkeitsquerschnittes. Die Constante erwies sich als abhängig von der Temperatur und zwar wuchs sie mit sinkender Temperatur. Für die Salze zweibasischer Säuren und zweisäuriger Basen hatte die Constante etwa den doppelten Werth. Aus den Untersuchungen von Steiner (*diese Berichte* 27, Ref. 542) liess sich eine ähnliche Gesetzmässigkeit für die Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs berechnen. In Bezug auf die Untersuchungsmethode siehe *diese Berichte* 27, Ref. 624.

Le Blanc.

**Studien über Superoxyd-Elektroden**, von O. F. Tower (*Z. physik. Chem.* 18, 17—50). Eine Reihe von Superoxyden wurde auf ihre Verwendungsfähigkeit als Elektroden untersucht, zuverlässige Messungen ergab nur  $\text{MnO}_2$ . Dieses Superoxyd wird als eine Elektrode aufgefasst, die OH-Ionen und zweiwerthige Mn-Ionen auszusenden im Stande ist. Danach ist der an der Elektrode auftretende Potentialsprung von der Concentration der Mn- und OH Ionen in der Lösung abhängig; die für ihn aufgestellte Formel wird durch die Messungen bestätigt. Bei constant gehaltener Concentration der Mn-Ionen kann man beim Vergleich zweier Lösungen, von denen die Concentration der einen an OH-Ionen bekannt ist, die unbekannt Concentration dieser Ionen in der andern ermitteln. Da bei Bekantsein der Concentration der OH-Ionen auch die der H-Ionen gegeben ist, so kann man in vielen Fällen sich einer solchen Superoxyd-Elektrode anstatt einer Wasserstoff-Elektrode bedienen. Unter anderem wurde auf diese Weise der Gehalt an H-Ionen bei den wässrigen Lösungen der sauren Salze einiger zweibasischer organischer Säuren ermittelt, in befriedigender Uebereinstimmung mit den von Trevor (*diese Berichte* 25, Ref. 847) erhaltenen Resultaten.

Le Blanc.

**Die Löslichkeit der Silberhalogensalze in verschiedenen Lösungsmitteln und ein dabei auftretendes Gleichgewicht. I.**, von E. Cohen (*Z. physik. Chem.* 18, 61—69). Aus Löslichkeitsversuchen hatte E. Valenta vor Kurzem (*diese Berichte* 27, Ref. 619) geschlossen, dass das Auflösungsvermögen des Natriumthiosulfats und des Cyankaliums in wässrigen Lösungen gegenüber Chlor-, Brom- und Jodsilber keineswegs den Zahlen entspricht, die sich hierfür aus den Umsetzungsgleichungen:  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}) = (\text{AgS}_2\text{O}_2\text{Na})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$  und  $2\text{KCN} + \text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}) = \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{K}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$  berechnen lassen. Es wird nun gezeigt, dass die thatsächlichen Verhältnisse andere sind. Trägt man in eine wässrige Natriumthiosulfatlösung Chlorsilber ein, unter Vermeidung eines Ueberschusses des Salzes (was bei Valenta nicht geschehen war), so geht Alles glatt in Lösung nach obiger Gleichung unter Bildung eines sog.

Trisalzes. Ein Ueberschuss von  $\text{AgCl}$  zersetzt aber dieses Doppelsalz und es fällt ein anderes schwer lösliches Doppelsalz, das sog. Bisalz, aus:  $2(\text{AgS}_2\text{O}_3\text{Na})_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{AgCl} = 3(\text{AgS}_2\text{O}_3\text{Na})_2 + 2\text{NaCl}$ . Ganz analog liegen die Dinge für Cyankalium und Chlorsilber. Hier zersetzt ein Ueberschuss von Chlorsilber auch das gebildete Doppelsalz  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  unter Ausscheidung von unlöslichem  $\text{AgCN}$ . Da das zugleich in der Lösung gebildete  $\text{KCl}$  auf  $\text{AgCN}$  zersetzend einwirkt, so tritt gemäss der Gleichung:  $\text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{AgCN} + \text{KCl}$  ein Gleichgewichtszustand ein.

Le Blanc.

Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern, von R. Löwenherz (*Z. physik. Chem.* 18, 70—90). Ob der Schmelzpunkt des Glaubersalzes durch Zusatz fremder Stoffe nach denselben Gesetzmässigkeiten erniedrigt wird, die für einheitliche Körper wie Benzol etc. gelten, wird untersucht. Nennt man  $G$  die angewendete Menge Glaubersalz,  $F$  die Menge des zugesetzten Stoffes und  $M$  sein Molekulargewicht,  $D$  die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, so waren die nach der Formel  $\frac{M \cdot G \cdot D}{100 F} = \text{const.}$  für fünf Nichtelektrolyte berechneten Constanten einander nahe gleich; ihr mittlerer Werth betrug 32.6. Der theoretische Werth für die Constante berechnete sich zu 36 und zu 34. Wurden dem Glaubersalz Natriumsalze zugesetzt, so erhielt man einen nur wenig höheren Werth für die Constante als bei Nichtelektrolyten, was sich aus dem grossen Ueberschuss von Natriumionen in der Glaubersalzlösung erklärt. Bei  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  erhöhte sich die Constante auf etwa das Doppelte; da dies auch bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$  der Fall war, so lässt sich hieraus möglicher Weise der Schluss ziehen, dass die Dissociation dieses Salzes in der Glaubersalzlösung in  $\overset{+}{\text{K}}$  und  $\overset{-}{\text{KSO}}_4$  vor sich gegangen ist, da eine solche in  $2\overset{+}{\text{K}}$  und  $\overset{-}{\text{SO}}_4$  bei dem Ueberschuss des vorhandenen  $\overset{-}{\text{SO}}_4$  in grösserem Maasse nicht möglich ist. — Schliesslich werden noch einige Löslichkeitsbestimmungen im Anschluss an die Arbeit von Goldschmidt (*diese Berichte* 29, Ref. 114) mitgetheilt. Le Blanc.

Beitrag zur Kenntniss der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reactionen, von A. A. Noyes (Versuche von O. Scott (*Z. physik. Chem.* 18, 118—132). Um die Ordnung einer chemischen Umsetzung zu bestimmen, giebt es zwei Methoden. Nach der einen prüft man die berechneten Constanten der verschiedenen Ordnungen in Bezug auf ihre Veränderlichkeit innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe; sie ist gegenwärtig fast ausschliesslich im Gebrauch. Nach der andern macht man mehrere Versuchsreihen mit ungleichen anfänglichen Concentrationen und vergleicht die jedesmal auf eine bestimmte Stufe der Reaction bezogenen Constanten der verschiedenen

Ordnungen bei den unabhängigen Versuchsreihen miteinander. Wie nachgewiesen wird, ist die Anwendung der zweiten Methode erforderlich, um die Ordnung einer chemischen Reaction mit Sicherheit zu erkennen. Da die Cyansäurepolymerisation und die Reaction zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür sich ziemlich sicher als Reactionen dritter Ordnung erwiesen haben, so wird hierdurch die Annahme van't Hoff's, dass die Ordnung einer Reaction von der Anzahl der reagirenden Molekeln abhängt, bestätigt. Dass die Reactionen zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff und Bromsäure von der zweiten Ordnung sind, wird dadurch erklärt, dass die Reactionen in einzelnen Stufen stattfinden, und die, welche allein merkliche Zeit erfordern, sich bloß zwischen zwei Molekeln abspielen. Der Schluss von Schwickler, dass die Selbstersetzung des Kaliumhypoiodits eine Reaction dritter Ordnung sei (*diese Berichte* 28, Ref. 722), wird als nicht stichhaltig gefunden.

Le Blanc.

**Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände**, von M. E. Maltby (*Z. physik. Chem.* 18, 133 — 158). Die Methode beruht auf einer Widerstandsbestimmung durch Substitution in einem Zweige der aus vier elektrolytischen Widerständen gebildeten Wheatstone'schen Brücke. Die von elektrostatischer Einwirkung herrührende Störung wird durch Compensation vermittelt zweier Condensatoren von veränderlicher Capacität eliminirt. Es ist genau das entgegengesetzte Verfahren wie in den Dielektricitätsconstanten-Bestimmungen (Nernst), worin die galvanische Leitfähigkeit compensirt wird.

Le Blanc.

**Ueber rothes und gelbes Quecksilberoxyd**. Nach Versuchen von Thor Mark mitgetheilt von W. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 18, 159 — 160). Es wird nachgewiesen, dass rothes und gelbes Quecksilberoxyd nicht isomer, sondern identisch sind; sie sind nicht mehr verschieden als z. B. krystallisirtes und gepulvertes Kaliumbichromat, die einen ähnlichen Farbenunterschied zeigen.

Le Blanc.

**Ueber den Verlauf einer umkehrbaren Reaction erster Ordnung in homogenem System**, von F. W. Küster (*Z. physik. Chem.* 18, 161 — 179). Die Umwandlung von Hexachlor- $\alpha$ -keto- $\beta$ -R-penten und Hexachlor- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -R-penten in geschmolzenem Zustand, in dem sie sich vollkommen mischen, ist bei höherer Temperatur glatt umkehrbar und bequem zu verfolgen. Von dem ersten Körper wurden zwei verschiedene Modificationen aufgefunden, von denen die eine bei 8°, die andere bei 28° schmilzt. Bei 210° wurde die Umwandlung der beiden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pentene in einander untersucht, Gleichgewicht trat ein, wenn von dem ersteren etwa  $\frac{2}{3}$  und von letzterem  $\frac{1}{3}$  in der homogenen Mischung vorhanden waren. Bei der Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\gamma$ -Verbindung erwies sich die bei Annahme einer Reaction erster Ordnung

berechnete Constante während des Reactionsverlaufes als ziemlich wenig veränderlich, für die umgekehrte Reaction stieg jedoch der Werth für die Constante mit der Zeit an und war überhaupt viel grösser — nach der Theorie sollte er gleich sein — als im ersten Falle. Die Störung wird Verunreinigungen zugeschrieben. Mit Steigerung der Temperatur steigt die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit bedeutend, während das endgültige Gleichgewichtsverhältniss weniger verschoben wird. Bei 300° ist letzteres allerdings auch schon bei 0.85 (bei 210° 0.63) angelangt.

Le Blanc.

**Bestimmung einiger Leitfähigkeiten**, von E. A. Baur (*Z. physik. Chem.* 18, 183—184). Bestimmt wurden die Leitfähigkeiten einiger Tetrazolverbindungen und die Ionengeschwindigkeiten von Rubidium und Cäsium aus der Leitfähigkeit der Perchlorate. Die Ionengeschwindigkeiten weichen von den aus anderen Messungen berechneten nicht unerheblich ab: Rb = 75.6; Cs = 78.2.

Le Blanc.

**Experimentalbeitrag zur Birotation der Glycose**, von H. Frey (*Z. physik. Chem.* 18, 193—218). Die Bi- oder Multirotation des Traubenzuckers wird neuerdings dadurch erklärt, dass sich die in Wasser gelöste Verbindung,  $C_6H_{12}O_6$ , allmählich in den siebenwerthigen Alkohol,  $C_6H_{14}O_7$ , verwandelt, womit eben eine Verminderung des Drehungsvermögens verknüpft ist. Die folgenden Ergebnisse dieser Arbeit widersprechen diesem Erklärungsversuche auf das Bestimmteste. Sowohl Glycoseanhydrid wie Glycosehydrat zeigen in Wasser, absolutem Methyl- und Aethylalkohol die Erscheinungen der Multirotation; in den alkoholischen Lösungen ist der Rotationsrückgang geringer und langsamer und die Eddrehung hat einen höheren Werth. Zwei gleich concentrirte wässrige Lösungen von Glycoseanhydrid und -hydrat wurden hergestellt. Ihr sofort untersuchtes specifisches Gewicht unterschied sich um ca. drei Einheiten der dritten Decimalen. Während des Rückganges der Multirotation fand keine Aenderung der specifischen Gewichte statt. In Betreff des Einflusses fremder Zusätze werden ähnliche Erfahrungen gemacht, wie sie von Levy (siehe Ref. 327) gemacht worden sind.

Le Blanc.

**Ueber Flammen und leuchtende Gase**, von C. Bohn (*Z. physik. Chem.* 18, 219—239). Erwähnt mag werden, dass leuchtende Gase und Dämpfe nicht immer discontinuirliche Spectren geben.

Le Blanc.

**Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren**, von A. A. Noyes und W. J. Hall (*Z. physik. Chem.* 18, 240—244). Das Salicin spaltet sich nach der Gleichung  $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$  in Dextrose und Saligenin. Die ursprüngliche Linksdrehung des Salicins wandelt sich durch die fortschreitende Hydrolyse in eine von der Dextrose herrührende Rechts-

drehung um; demnach lässt sich die Umwandlung gut verfolgen. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden bei 95° ausgeführt, und es zeigte sich, dass die Reaction ebenso wie die der Zuckerinversion in wässriger Lösung nach dem Gesetz der ersten Ordnung verläuft. Die relativen Einflüsse der verschiedenen Säuren auf die Salicinhydrolyse und die Zuckerinversion sind nahezu identisch.

Le Blanc.

**Ueber die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Aenderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen, und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissociirten Körpern, von J. J. van Laar II.** (*Z. physik. Chem.* 18, 245—282). **Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung; Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Körper; Theilungsverhältnisse; Dissociation in heterogenen Lösungsmitteln u. s. w. Mathematische Beobachtungen.**

Le Blanc.

**Ueber die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten, von H. C. Jones** (*Z. physik. Chem.* 18, 283—293). Polemik gegen Nernst und Abegg, die in ihrer Arbeit »Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen« (*diese Berichte* 28, Ref. 412) auf die Fehlerquellen hingewiesen hatten, die bisher von den auf diesem Gebiet thätigen Forschern, besonders von Jones, gemacht worden waren. Neue, nach Meinung des Verf. nun fehlerfreie Bestimmungen ergaben für Nichtelektrolyte Werthe, die ebenfalls nicht mit der Theorie stimmten.

Le Blanc.

**Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen, von W. Nernst und R. Abegg** (*Z. physik. Chem.* 18, 658—661). Entgegnung (siehe vorangeh. Ref.). Es werden Zweifel geäußert, ob die neuen Versuche von Jones fehlerfrei sind.

Le Blanc.

**Ein neues Refractometer. Universalapparat für refractometrische und spectrometrische Untersuchungen, von C. Pulfrich** (*Z. physik. Chem.* 18, 294—299). Das bekannte Pulfrich'sche, bei den Chemikern so beliebte Refractometer ist neuerdings mit vielen Zuthaten, unter anderen mit einer neuen eigenartigen Heizvorrichtung ausgestattet worden. Es wird in der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena hergestellt.

Le Blanc.

**Ueber das Verdünnungsgesetz bei Salzen, von J. H. van 't Hoff** (*Z. physik. Chem.* 18, 300—304). Es wird darauf hingewiesen, dass

die Formel 
$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_x}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_x}\right)^2} \cdot v$$
 sich den Thatsachen noch besser anpasst als

die von Rudolphi (siehe Ref. 329) aufgestellte Beziehung.

Le Blanc.

**Die Ueberwindung des wissenschaftlichen Materialismus, Vortrag gehalten in der dritten öffentlichen Sitzung der Naturforscher-**

Versammlung in Lübeck am 20. September 1895 von W. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 18, 305—320.) Es darf wohl vorausgesetzt werden, dass jeder, der nicht nur für specielle wissenschaftliche Fragen Interesse hat, diese Rede selbst nachliest.

Le Blanc.

**Der Theilungscoefficient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe**, von J. M. van Bemmelen (*Z. physik. Chem.* 18, 331—334.) Verf. wendet sich gegen einige von G. C. Schmidt (*diese Berichte* 27, Ref. 845) gezogenen Schlüsse. Aus Verf.'s Versuchen hatte Schmidt abgeleitet, dass der Theilungscoefficient zwischen  $\text{SiO}_2$  und Wasser annähernd constant sei; hierzu wird bemerkt, dass dies nur für beschränkte Concentrationsverhältnisse zutreffe.

Le Blanc.

**Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule u. s. w.**, von R. E. Baynes (*Z. physik. Chem.* 18, 335—336.) Bemerkung zu einem Aufsatz von Bakker (s. Ref. 334).

Le Blanc.

**Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze**, von F. Wald (*Z. physikal. Chem.* 18, 337—375.) Vorliegende Arbeit ist der Absicht entsprungen, die Atomhypothese gerade auf chemischem Gebiet durch Erwägungen zu ersetzen, die auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gestützt sind, jedoch auf die Eigenthümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden Bedacht nehmen. Betreffs der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Le Blanc.

**Ueber die Verbrennung des Acetylens**, von H. Le Châtelier (*Compt. rend.* 121, 1144—1147.) Mischungen von Acetylen und Luft, die in 100 Volumina weniger als 7.74 V. Acetylen enthalten, verbrennen mit gelber, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Steigt der Acetylengehalt bis auf 17.37, so wird die Flamme fahlblau mit schwach gelber Umsäumung und die Verbrennungsproducte sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff. Bei höherem Acetylengehalt tritt freier Kohlenstoff auf und Acetylen bleibt übrig. Lässt man die Verbrennung in grossen Räumen vor sich gehen, so liegt der untere Entflammungspunkt bei 2.8 pCt. Acetylen, in Sauerstoff und auch in Luft, der obere Entflammungspunkt bei 93 pCt. in Sauerstoff und bei 65 pCt. in Luft. Geschieht die Verbrennung in Röhren, so verengern sich die Grenzen mit fallendem Röhrendurchmesser. Die Entzündungstemperatur des Gases liegt bei  $480^\circ$ , also niedrig. Die Verbrennungstemperaturen des Acetylens sind sehr hoch; gemischt mit einem gleichen Volum Sauerstoff berechnet sich eine Temperatur von ca.  $4000^\circ$ , als Verbrennungsproducte erscheinen dann nur Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Le Blanc.

**Ueber das Drehungsvermögen der überkalteten Rhamnose, (Isodulcit)**, von D. Gernez (*Compt. rend.* 121, 1150—1152.) Das

Drehungsvermögen der Rhamnose  $C_6H_{12}O_5 + H_2O$  in überschmolzenem Zustand (Schmp. 93°) ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur bequem zu bestimmen. Es nimmt mit steigender Temperatur regelmässig ab. Das spezifische Drehungsvermögen des in Wasser gelösten Stoffes hat einen grösseren Werth als im überschmolzenen Zustand. Hieraus will Verf. entnehmen, dass bei der Erklärung der Multirotaion man nicht mehr sagen könne, es entstehe der Körper  $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ , ein Schluss, der nach Meinung des Ref. aus dem vom Verf. herbeigebrachten Material kaum zu ziehen ist. (Siehe übrigens vorst. Ref.)

Le Blanc.

**Ueber die Aenderungen in den Beziehungen der spezifischen Wärmen der Gase**, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 122, 66 bis 70.) Theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

**Ueber die Bildungswärme einiger Manganverbindungen**, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 122, 80—82.)  $3Mn + 4O = Mn_3O_4 + 164 \text{ Cal.}$ ;  $3Mn + C \text{ (Diamant)} = Mn_3C + 5.2 \text{ Cal.}$ ;  $Mn + O = MnO + 45.4 \text{ Cal.}$ ;  $Mn + 2O = MnO_2 + 63 \text{ Cal.}$ ;  $MnO + CO_2 = MnCO_3 + 13.8 \text{ Cal.}$ ;  $SiO_2 \text{ (Quarz)} + MnO = MnSiO_3 + 2.7 \text{ Cal.}$

Le Blanc.

**Ueber die krystallisirten Strontium- und Calciumjodide**, von Tassilly (*Compt. rend.* 122, 82—84.)  $Sr \text{ (fest)} + J_2 \text{ (fest)} + 7 H_2O \text{ (fl)} = SrJ_2 \cdot 7 H_2O + 147.27 \text{ Cal.}$ ;  $Ca \text{ (fest)} + J_2 \text{ (fest)} + 8 H_2O \text{ (fl)} = CaJ_2 \cdot 8 H_2O = 133.67 \text{ cal.}$

Le Blanc.

**Ueber drei verschiedene Spectren des Argons** [vorläufige Mittheilung]; von J. M. Eder und E. Valenta (*Monatsh. f. Chem.* 17, 50—56). Nach Crookes giebt Argon zwei verschiedene Spectren nämlich bei 2—3 mm Druck ein rothes (z. B. bei Anwendung eines Ruhmkorffs ohne Leydener Flasche) und ein blaues (nach Einschaltung einer Leydener Flasche, besonders mit stärkerem Strom und grösserem Ruhmkorff). Verf. haben im äussersten Violet des blauen Spectrums über 150 Linien gemessen (siehe Tabelle im Original) und ferner ein drittes Spectrum beobachtet. Dies entsteht, wenn bei 15—20 mm Druck sehr grosse Condensatoren mit sehr grossem Ruhmkorff und starke Ströme in der Primärspule angewandt werden, wobei eine glänzend-weiße Lichterscheinung in der Capillare auftritt. Das dritte Spectrum zeigt viele Linien in völlig gleicher Lage mit Linien der beiden anderen Spectren, andere Linien sind gegen Roth verschoben. Argonröhren, in denen nur  $\frac{1}{2}$ —2 mm Druck herrscht, gaben nach stundenlanger Funkenwirkung statt des rothen allmählich immer mehr das blaue Spectrum; in Röhren von  $\frac{1}{10}$  mm Druck verliert sich nach 1—2 Stunden das rothe Spectrum. Die Angabe von Crookes, dass das rothe Spectrum durch den positiven, das blaue durch den negativen Pol bedingt sei, fanden Verf. nicht bestätigt.

Gabriel.

**Bleitetracetat und die Bleisalze**, von A. Hutchinson und W. Pollard (*Journ. Chem. Soc.* 69, 212—226). Schon seit langer Zeit liegen Beobachtungen vor, welche auf die Existenz von Salzen des vierwerthigen Bleis hindeuten. Vor drei Jahren (*diese Berichte* 26, Ref. 759) stellten dann Verff. Bleitetracetat her, welches sie nun eingehend studirt haben. Die Herstellung des Salzes geschieht am einfachsten in der Weise, dass man Mennige allmählich in heissen Eisessig einträgt und die filtrirte Lösung erkalten lässt. Das Bleitetracetat scheidet sich in farblosen, durchscheinenden, monoklinen Prismen vom Schmp.  $175^{\circ}$  aus. Es ist nur in Eisessig ohne Zersetzung löslich, durch Wasser wird es vollständig zerlegt in Bleisuperoxyd und Essigsäure. Die Molekulargewichtsbestimmungen, sowohl die nach der Gefrierpunkts- wie nach der Siedepunktmethode ausgeführten, ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  berechneten genügend übereinstimmen. Das Salz ist äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit, es färbt sich deshalb an feuchter Luft sofort dunkel. Concentrirte Salzsäure löst das Salz unter Bildung von Bleitetrachlorid und Essigsäure. Schwefelwasserstoff zerlegt das in Eisessig gelöste Salz in Essigsäure, Bleisulfid und Schwefel. Mit Phosphorsäure setzt sich das Bleitetracetat unter geeigneten Bedingungen in Beitetraphosphat um; letzterem Salze, das freilich nicht in ganz reiner Form erhalten werden konnte, kommt wahrscheinlich die Formel  $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2$  zu. Ein dem Bleitetracetat homologes Salz wurde aus Mennige und Propionsäure bereitet. Das Salz krystallisirt in dünnen Nadeln vom Schmp.  $132^{\circ}$ .

Täuber.

**Ueber die Carbide des Yttriums und des Thoriums**, von H. Moissan und Étard (*Compt. rend.* 122, 573—577). Die für die Darstellung des Yttriumcarbids benöthigte reine Yttererde wurde aus dem Gemenge der seltenen Erden durch Auflösen derselben in der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure und fractionirte Fällung der mit Ammoniak stets neutral gehaltenen Lösung mit neutralem Kaliumchromat hergestellt. Die letzten Fractionen enthalten die Yttererde. Sie wird aus dem Niederschlage in der Weise gewonnen, dass man ihn bei Gegenwart von Säure mittels Alkohol reducirt und das dabei entstandene Oxalat glüht. Die Methode soll bequemer zum Ziele führen als die älteren, bekannten Methoden. Zur Darstellung des Carbids vermischt man das Oxyd mit Zuckerkohle, bildet mit Hülfe von Terpentinöl einen dicken Teig, den man presst und zunächst im Perrot'schen Ofen glüht. Dann erhitzt man das Product in einem einseitig geschlossenen Kohlencylinder im elektrischen Ofen auf hohe Temperaturen. Bei Anwendung eines Stromes von 900 A. und 50 V. ist ein 5—10 Minuten währendes Erhitzen erforderlich. Das Carbid lässt unter dem Mikroskop durchscheinende, gelbe Krystalle erkennen, es besitzt bei  $18^{\circ}$  das spec. Gew. 4.13. Die Verbindung

ist von Petterson bereits dargestellt worden. Das Yttriumcarbid brennt unterhalb der dunklen Rothgluthhitze in Chlor-, Brom- und Joddämpfen, ebenso in Sauerstoff, in Schwefel- und Selendampf. Mit Wasser setzt sich das Carbid um unter Bildung eines Gasgemisches, welches etwa 72 pCt. Acetylen, 19 pCt. Methan und je 4.5 pCt. Aethylen und Wasserstoff enthält. Die Analyse gab die der Formel  $C_2Y$  entsprechende Zusammensetzung. Die Darstellung des Thoriumcarbids wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt wie die der Yttriumverbindung. Es ist der Formel  $C_2Th$  entsprechend zusammengesetzt und besitzt das spec. Gew. 8.96 bei  $18^\circ$ . Erhitzt man es in Ammoniakgas auf dunkle Rothgluth, so entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht Stickstoffthorium. Mit Wasser setzt sich das Carbid um unter Bildung eines Gasgemenges, welches etwa 48 pCt. Acetylen, 30 pCt. Methan, 17 pCt. Wasserstoff und 5 pCt. Aethylen enthält. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe.

Täuber.

**Einwirkung von Stickstoffdioxyd und von Luft auf Wismuthchlorür**, von V. Thomas (*Compt. rend.* 122, 611—613). Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Stickstoffdioxyd über Wismuthchlorür, so bildet sich eine Verbindung  $BiCl_3NO_2$ . Dieselbe ist von gelber Farbe, an trockner Luft beständig, dagegen wird sie durch feuchte Luft und durch Wasser zersetzt. In der Hitze wirkt Stickstoffdioxyd wesentlich wie Luft auf Wismuthchlorür unter Bildung von  $BiOCl$ .

Täuber.

**Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphiden, die Thiophosphite**, von Ferrand (*Comp. rend.* 122, 621—622). Durch andauerndes Erhitzen eines Gemenges von Schwefel, rothem Phosphor und verschiedenen Metallen im geschlossenen Gefäss auf Rothgluthhitze sind Verbindungen erhalten worden, welche nach der allgemeinen Formel  $PS_3Me_3$  zusammengesetzt sind und Thiophosphite genannt werden. Die Thiophosphite folgender Metalle sind dargestellt worden: Kupfer, Eisen, Silber, Nickel, Chrom, Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium.

Täuber.

**Ueber ein neues Zirkoniumcarbid**, von H. Moissan und Lengfeld (*Compt. rend.* 122, 651—654). Ein Zirkoniumcarbid  $ZrC_2$  ist vor einigen Jahren (*diese Berichte* 26, Ref. 483) von Troost dargestellt worden durch Erhitzen eines Gemenges von Zirkon und Kohle im elektrischen Flammenbogen. Operirt man ausserhalb des elektrischen Bogens, so gelingt es, ein Carbid von der Formel  $ZrC$  zu erhalten. Man verfährt etwa in folgender Weise: Fein pulverisirter Zirkon (Mineral) wird mit Zuckerkohle gemischt in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen mit einem Strome von 1000 A. und 40 V. zehn Minuten lang erhitzt. Dabei verflüchtigt sich das Silicium fast

vollständig, während rohes Zirkoniumcarbid zurückbleibt. Dieses Carbid, das noch mit Eisen und wenig Silicium verunreinigt ist wird im Chlorstrom auf dunkle Rothgluth erhitzt. Das Gemenge der so erhaltenen Chloride wird mit heisser, concentrirter Salzsäure digerirt; dabei scheidet sich das Zirkoniumchlorid ab. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Salzsäure gewaschen, dann in Wasser gelöst, die mit Salzsäure versetzte Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt. Das dadurch ausgefällte Hydrat ist völlig weiss und rein. Es wird nach dem Calciniren mit Zuckerkohle und etwas Oel gemischt, zusammengespreßt und gelinde geglüht. Dann wird die Masse in einem einseitig geschlossenen Kohlencylinder im elektrischen Ofen zehn Minuten lang mit einem Strom von 1000 A. und 50 V. erhitzt. Das neue Carbid besitzt eine graue Farbe und metallisches Aussehen, es ritzt Quarz mit Leichtigkeit. Die Halogene greifen es leicht an, Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dunkler Rothgluthhitze verbrennt es im Sauerstoff. Durch Wasser wird das Carbid selbst in der Hitze nicht zersetzt, während das Carbid des nach dem natürlichen System der Elemente dem Zirkonium nahestehenden Thoriums schon in der Kälte mit Wasser reagirt. Verdünnte Säuren wirken nicht oder wenig auf das Carbid ein, von concentrirter Schwefelsäure und namentlich von concentrirter Salpetersäure wird es in der Wärme energisch angegriffen.

Täuber.

**Ueber die Rolle, die das Aluminium in der Zusammensetzung der Gläser spielt,** von L. Appert (*Compt. rend.* 122, 672—673). Die Einführung von Thonerde in Gläser verhindert oder verzögert wenigstens die durch häufigen Temperaturwechsel hervorgerufene Entglasung und gestattet ferner den Ersatz eines Theils des Alkalis durch Kalk. Die Kieselsäure kann bis zu 8 pCt. durch Thonerde ersetzt werden, wobei die Schmelzbarkeit ein wenig erhöht wird. Störend bei der Einführung der Thonerde in Gläser ist nur die durch den Eisengehalt der Thonerde hervorgerufene Färbung. Die Anwendung von Thonerde empfiehlt sich daher für die Fabrication von Flaschenglas, weil sie den Ersatz beträchtlicher Mengen Alkali durch Kalk, also eine Verbilligung der Materialien gestattet, sodann aber wird sie auch für die Herstellung anderer Gebrauchsgegenstände, namentlich von Bechergläsern, empfohlen. Die Thonerde wird am besten in der Form von Feldspath angewendet.

Täuber.

**Ueber die Schmelz- und Erstarrungspunkte einiger Säuren der Fettsäurereihe,** von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 758). Propionsäure kann bis  $-40^{\circ}$  abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Bei dieser Temperatur wird sie plötzlich fest und das Thermometer steigt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-36.5^{\circ}$ . Normale Valeriansäure wurde bis  $-95^{\circ}$  abgekühlt und erstarrte dann rasch zu einer

sehr harten Masse, als das Thermometer gegen die Wände der Röhre gerieben wurde. Bei einem zweiten Versuche begann sie bereits bei  $-64^{\circ}$  fest zu werden. In beiden Fällen schmolz sie bei  $-58.5^{\circ}$ . Isovaleriansäure begann bei  $-57^{\circ}$  zu erstarren und schmolz bei  $-51^{\circ}$ . Isobuttersäure erstarrte bei  $-82^{\circ}$  und das Thermometer stieg auf  $-79^{\circ}$ , welcher Grad in mehreren Versuchen sich als Schmelzpunkt erwies.

Schertel.

**Untersuchungen über die Quecksilbersalze**, von Raoul Varet (*Bull. Soc. Chim.* (3) 18, 759—765). Die Bildungswärmen einiger Quecksilbersalze wurden, wie folgt, ermittelt:

$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{Cl}_2(\text{Gas}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sol})$	. . . . .	+ 62.63 cal
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{Br}_2(\text{liq}) = \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{sol})$	. . . . .	+ 49.05 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{J}_2(\text{sol}) = \text{Hg}_2\text{J}_2$ (gelb, amorph)	. . . . .	+ 28.85 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{J}_2(\text{sol}) = \text{Hg}_2\text{J}_2$ (gelbgrün, amorph)	. . . . .	+ 28.55 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{O}(\text{Gas}) = \text{Hg}_2\text{O}(\text{sol})$	. . . . .	+ 22.17 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{O}_4(\text{Gas}) + \text{S}(\text{sol}) = \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$	. . . . .	+ 175.0 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + \text{N}_2(\text{Gas}) + \text{O}_6(\text{Gas}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_6$		
. $2\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$	. . . . .	+ 69.4 »
$\text{Hg}_2(\text{liq}) + 2\text{C}_2(\text{Diam}) + 2\text{H}_2(\text{Gas}) + 2\text{O}_2(\text{Gas})$		
$= \text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{sol})$	. . . . .	+ 202.1 »

Schertel.

**Das Gesetz der Massenwirkung**, von J. E. Trevor (*Amer. Chem. Journ.* 17, 372—374). Der Autor giebt eine neue mathematische Ableitung des von van't Hoff entwickelten Gesetzes.

Schertel.

**Die Chromate der seltenen Erden: Chromate des Thoriums**, von Chase Palmer (*Amer. Chem. Journ.* 17, 374—379). Frisch bereitetes Thoriumhydroxyd wird von wässriger Chromsäure anfangs rasch dann langsamer gelöst; es scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, welcher als feines krystallisches Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich abscheidet. Trägt man frisch gefälltes Thoriumhydroxyd in kleinen Antheilen in eine kalte Chromsäurelösung und filtrirt beim ersten Erscheinen der orangefarbigten Flocken, so erhält man durch Verdunsten des Filtrates im Vacuum orangefarbige Schüppchen des Salzes  $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe verliert das dritte Molekül Wasser erst bei  $180^{\circ}$ . Mischt man die kochenden Lösungen von 1 Mol. Thoriumnitrat und 2 Mol. Kaliumdichromat, so erfolgt ein Niederschlag des Salzes  $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Aus kalten Lösungen scheidet sich das Salz erst nach 24 Stunden ab. — Wird eine Lösung von Thoriumnitrat (1 Molekül) mit einer Lösung von neutralem Kaliumchromat (3 Moleküle) behandelt, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auf, bis alles Kaliumchromat zugesetzt ist. Dann fällt ein goldgelbes basisches Salz  $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , während die Lösung durch entstandenes

