

Referate

(zu No. 14; ausgegeben am 26. October 1896).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Luminescenz von reinen anorganischen Körpern und von festen Lösungen, von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (*Z. physik. Chem.* 18, 529—552). Eine Menge einfacher anorganischer Salze sowie viele aus ihnen gebildete feste Lösungen werden auf ihre Fähigkeit, zu luminesciren, d. h. unter dem Einfluss des Lichtes zu leuchten, untersucht. Diese Luminescenz scheint vielfach mit chemischen Processen zusammenzuhängen, also eine Chemiluminescenz zu sein. Folgende Merkmale, unter andern, sollen für letztere sprechen: Ein sehr langes Nachleuchten nach Entfernung der Lichtquelle. Das Auftreten von Thermoluminescenz d. h. von Lichtentwicklung nach vorheriger Belichtung beim Erhitzen weit unter der Glüh-temperatur. Das Auftreten von Lyoluminescenz: In manchen Fällen tritt beim Auflösen von vorher belichteten Stoffen eine Lichtentwicklung ein, die sie ohne vorangegangene Bestrahlung nicht zeigen. Das Erscheinen von Farbenänderungen an den benutzten Stoffen, die mitunter ohne Weiteres, mitunter erst beim Erwärmen unter Lichtentwicklung allmählich verschwinden, und das von Triboluminescenz, d. h. des Leuchtens beim Reiben oder Zerbrechen vorher bestrahlter Körper. Zur Beleuchtung der zu untersuchenden Stoffe wurden kräftige »Kathodenstrahlen bezw. ihnen nahe verwandte Gebilde« (Röntgen-Strahlen?!), sowie das Sonnenlicht benutzt. Die Kathodoluminescenz erwies sich im Allgemeinen gleichartig, nur intensiver als die Photoluminescenz; von ihnen unterschied sich bezüglich der Farbe vielfach die Thermoluminescenz. Die Haloïdsalze der Alkalimetalle, des Silbers, Bleies, Quecksilbers zeigen bei Wirkung der Kathodenstrahlen eine Nachfarbe; es bilden sich wahrscheinlich Verbindungen mit geringerem Halogengehalt. Für sich scheinbar nicht zersetzende anorganische Körper wurde nachstehender Satz aufgestellt: Im Allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls gleich.

Das Säureradical ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalls leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. — Von festen Lösungen liess sich sagen, dass die Lumineszenzfarbe in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig ist, und sich auch von der des reinen Lösungsmittels unterscheidet. Die Concentration der Lösung hat nur sehr geringen Einfluss auf die Lumineszenzhelligkeit. Ausser bei gewöhnlicher Temperatur wurden auch bei ca. 500° und -80° Versuche angestellt. In ersterem Fall verschwand das Nachleuchten und die Farbe der Luminescenz änderte sich oft so, dass zu den bei niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen brechbarere hinzutraten, ähnlich wie bei einem in gewöhnlicher Weise glühenden Körper; im zweiten nahm die Luminescenzintensität sowie das Nachleuchten zu. Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist continuirlich. Die Stokes'sche Regel, nach der die von fluorescirenden Körpern ausgesandten Strahlen meist eine andere Wellenlänge und zwar meist eine grössere besitzen als die Fluorescenz erregenden Strahlen, erwies sich für die Phosphorescenz fester Lösungen als gültig. An die experimentellen Ergebnisse knüpfen sich noch theoretische Betrachtungen.

Le Blanc.

Ueber die physikalischen Veränderungen, die gewisse Schwefelverbindungen unter dem Einfluss der Temperatur erleiden, von W. Spring (*Z. physik. Chem.* 18, 553—558). Aehnliche Versuche wie mit Metallen (*diese Berichte* 27, Ref. 846) wurden mit den Schwefelverbindungen von Silber, Arsen, Antimon, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Blei und Zink angestellt. Das gut getrocknete amorphe Pulver jeder dieser Verbindungen wurde durch geringen Druck zu Cylindern gepresst, um die Pulvertheilchen in Berührung miteinander zu bringen. Die Cylinder wurden längere Zeit — während 9 Tagen je 7—8 Stunden — auf 265° (As_2S_3 auf 150°) erhitzt. Das Pulver hatte sich dann zu einer mehr oder weniger festen Masse vereinigt, die häufig Krystallisation zeigte. Bei Wismuthsulfid wurde in 90 Stunden auf diese Weise das gleiche Krystallisationsstadium erreicht, das eine Probe zeigte, die bei gewöhnlicher Temperatur seit 11 Jahren aufbewahrt war.

Le Blanc.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen [Nachtrag], von G. Krüss (*Z. physik. Chem.* 18, 559—562). Einzelne Messungen von Absorptionsspectren verschiedenartiger Lösungen organischer Farbstoffe werden aus dem Nachlasse von G. Krüss mitgetheilt. Im Allgemeinen — nicht ausnahmslos — ergibt sich eine Bestätigung der früher aufgestellten Regeln (*diese Berichte* 21, Ref. 393).

Le Blanc.

Ein Beitrag zur Gasanalyse, von M. Schaternikow und J. Setschenow (*Z. physik. Chem.* 18, 563—571). Ein gasanalytisches

Verfahren wird beschrieben, das eine Modification des Bunsen'schen darstellt und vor diesem bei gleicher Genauigkeit einige Vorzüge besitzen soll. Eine Zeichnung des Apparates ist zur Erläuterung zugegeben. Zum Schluss sind die in mehreren vergleichenden Versuchen erhaltenen Ergebnisse angeführt.

Le Blanc.

Ueber eine Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes concentrirter Lösungen, von M. Roloff (*Z. physik. Chem.* 18, 572 bis 584). Bei concentrirten Lösungen ist das gewöhnliche Raoult'sche Verfahren zur Gefrierpunktsbestimmung, das auf die Ermittlung des Gefrierpunktes einer gegebenen Lösung hinausläuft, nicht wohl anwendbar, weil dann bei der verhältnissmässig geringen Menge von Lösungsmittel die Abscheidung von Eis eine ins Gewicht fallende Konzentrationsänderung hervorruft. In Folge dessen wurde das Verfahren in der Weise abgeändert, dass man die Zusammensetzung der Lösung erst bestimmte, nachdem sich diese bei gegebener Temperatur mit Eis ins Gleichgewicht gesetzt hatte. Zur Ausführung eines Versuches bedarf man einer Kältemischung von genügend constanter Temperatur. Diese wurde dadurch erzielt, dass man eine concentrirte Salzlösung mit einer nicht constanten Kältemischung umgab. Die Temperatur in der Lösung sank dann bis zum kryohydratischen Punkt, um fortan bis zur vollständigen Erstarrung constant zu bleiben. Vermittelst dieses Kunstgriffes und der Anwendung von Salzgemischen konnten Bäder von allen möglichen Temperaturen zwischen 0° und -30° hergestellt werden. Versuche wurden mit HCl, KCl, $C_2H_4O_2$ angestellt, die zu Vergleichen mit schon vorhandenen Daten benutzt wurden.

Le Blanc.

Zur Frage über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, von A. A. Jakowkin (*Z. physik. Chem.* 18, 585 bis 594). Es wird der Vertheilungscoefficient des Jods zwischen Wasser einerseits und CS_2 , $CHBr_3$, CCl_4 andererseits bei 25° und verschiedener Concentration bestimmt. Nur bei CCl_4 , worin Jod ebenso wie in Wasser wenig löslich ist, ist Constanz vorhanden. In den andern beiden Fällen wächst der Werth mit steigender Concentration. Es wird die Meinung ausgesprochen, dass dies von dem Auftreten von Joddoppelmolekeln in CS_2 und $CHBr_3$ herrührt, die in Wasser und CCl_4 fehlen, doch muss bemerkt werden, dass die angewandten Lösungen eine viel zu grosse Concentration haben als dass die nur für verdünnte Lösungen gültige Formel ohne Weiteres angewandt werden könnte.

Le Blanc.

Ueber das kryoskopische Verhalten substituirtter Phenole in Naphtalin, nach Versuchen von W. R. Innes, von K. Auwers (*Z. physik. Chem.* 18, 595—624). Das kryoskopische Verhalten der Phenole bzw. Phenolabkömmlinge in Naphtalin (Constante = 69) liess folgende Regelmässigkeiten erkennen. Orthosubstituirtte Phenole

verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal. Meta-derivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Para-verbindungen. Für die Art des Einflusses ist somit nur die Stellung der Substituenten ausschlaggebend, ihre Natur hat jedoch für die Stärke des jeweiligen Einflusses Bedeutung, denn unter den untersuchten Substituenten übt in allen Stellungen die Aldehydgruppe CHO den stärksten Einfluss aus; es folgt die Carboxylgruppe CO_2R , die Nitrogruppe NO_2 ; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- und Parasubstituenten. Für die aufgestellten Sätze werden zahlreiche Belege gegeben.

Le Blanc.

Ueber die specifischen Wärmen von Lösungen, von G. Tamman (*Z. physik. Chem.* 18, 625—644). Ausgehend von der Wärmeausdehnung der Lösungen werden ihre specifischen Wärmen sehr angenähert berechnet und die Wärmecapacitätsverminderung bei der Auflösung von Salzen wird mit der Erhöhung des Binnendruckes in Zusammenhang gebracht. Als Ursache für den schon vor längerer Zeit von Thomsen bemerkten Parallelismus zwischen den Aenderungen der Wärmecapacität und den Volumänderungen bei der Neutralisation und bei der Verdünnung wird die bei diesen Vorgängen auftretende Binnendruckänderung angesehen.

Le Blanc.

Die Dampfdruckformel und das Gesetz des geraden Durchmessers, von G. Bakker (*Z. physik. Chem.* 18, 645—657). Theoretische Erörterungen.

Le Blanc.

Ueber die Formel von van't Hoff für das Verdünnungsgesetz bei Salzen, von F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 18, 662). Die von van't Hoff gegebene Formel (*diese Berichte* 29, Ref. 339) ist $\frac{C_j}{C_s} = \frac{\text{Const.}}{C_s^{\frac{1}{3}}} \cdot C_j$ und C_s sind die Concentrationen der Ionen und des unzersetzten Salzes. Da nun $C^{\frac{1}{3}}$ die lineare Dichtigkeit der Molekeln oder $C^{-\frac{1}{3}}$ den mittleren Abstand derselben (r) darstellt, so erhält man die einfache Beziehung $\frac{C_j}{C_s} = \text{Const. } r_s$.

Le Blanc.

Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. J. J. van Laar, von W. Nernst (*Z. physik. Chem.* 18, 663—664). — **Zur Antwort an Hrn. Prof. W. Nernst**, von J. J. van Laar (*Z. physik. Chem.* 19, 318—322). Polemik.

Le Blanc.

Ueber die galvanische Polarisirung, von C. Fromme (*Z. physik. Chem.* 18, 665). Zu einer Aeusserung von Roszkowsky (*diese Berichte* 28, Ref. 97) betreffend die Fromme'schen Untersuchungen wird eine Berichtigung gegeben.

Le Blanc.

Ueber den Verlauf chemischer Reactionen bei Gasen, von L. Storch (*Z. physik. Chem.* 19, 1—12). Die Bildung von Wasser aus Knallgas sollte gemäss der Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ nach

der Formel $\frac{dC}{dt} = -KC^n$ erfolgen, wo K eine Constante und C die jeweilige Concentration des Knallgases bedeuten. Diese Differentialgleichung erwies sich als nicht anwendbar. Dagegen konnte Verf. übereinstimmende Werthe für K berechnen, wenn er $n=9$ setzte. Diese Versuche waren von van 't Hoff an feuchtem Knallgas ausgeführt worden; aus andern von ihm mit trockenem Knallgas gemachten Beobachtungsreihen konnte ebenfalls für $n=12$ eine befriedigende Constante berechnet werden. Eine Deutung für die hohen Werthe der Exponenten wird in folgender Weise zu geben versucht. Das ursprünglich angenommene trimolekulare Reactionsschema setzt voraus, dass die Bildung des Wassers thatsächlich erfolgt, bei sehr hohen Temperaturen, wie sie durch die grosse Reactionswärme eintreten können, würde auch die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wassers zu berücksichtigen sein. Sodann könnten bei der hohen Temperatur aber auch die anwesenden indifferenten Moleküle für die Reaction Bedeutung gewinnen und gewissermaassen sich an ihr betheiligen, indem sie die Rolle von Abkühlungsmolekeln (nach F. Wald) spielten, d. h. durch Wärmeabfuhr die Temperatur so weit erniedrigten, dass der Wasserdampf bestehen und sich immer neuer bilden kann. Reactionen, bei denen die Reactionproducte keine Dissociation erleiden können, müssten danach regelmässigen Verlauf zeigen, was auch für den Zerfall von PH_3 und AsH_3 nach Kooy und van 't Hoff der Fall ist. (Siehe nachsteh. Ref.)

Le Blanc.

Ueber den Verlauf chemischer Reactionen, von E. Cohen (*Z. physik. Chem.* 20, 303—306). Verf. erklärt sich mit der Deutung von Storch (s. vorsteh. Ref.) nicht einverstanden. Es wird darauf hingewiesen, dass auch bei AsH_3 unter bestimmten Umständen Störungen eintreten, die wohl dem Einfluss der Gefässwände zuzuschreiben seien, da sie verschwänden, sobald die Wände mit dem festen Reactionproduct (Arsen) bedeckt seien. — Die Reactionsgeschwindigkeit sei erfahrungsgemäss (bei vielen Gasreactionen) unter andern eine Function der Beschaffenheit der Gefässwände. Da nun in der angewandten Differentialgleichung eine solche Function gar nicht vorkomme, so könne man, unabhängig von dem Werth von n , die experimentell ermittelte Reactionsgeschwindigkeit nicht durch die Gleichung darstellen.

Le Blanc.

Ueber das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte, von L. Storch (*Z. physik. Chem.* 19, 13—19). Veranlasst durch eine Bemerkung von van 't Hoff (*diese Berichte* 29, Ref. 339) legt Verf. seine Bemühungen dar, zur Auffindung des Verdünnungsgesetzes zu kommen. Er ging dabei von der Hypothese aus: Irgend eine Potenz des unzersetzten Antheils steht in constantem Verhältniss zu irgend einer Potenz des dissociirten Antheils, und gelangte zu einer Formel mit drei Con-

stanten. Die nach passender Wahl der Constanten berechneten Werthe für μ_v stimmten mit den experimentell gefundenen befriedigend überein. Der Werth der einen Constanten x , welche die Potenz des dissociirten Antheils darstellt, wenn die des nicht dissociirten gleich 1 gesetzt ist, war für alle untersuchten binären und ternären Elektrolyte nahezu gleich (c. 1.50).

Le Blanc.

Bemerkungen zu Hrn. C. Bohn's Abhandlungen: Ueber Flammen und leuchtende Gase, von J. M. Eder (*Z. physik. Chem.* 19, 20—24). Einige Prioritätsansprüche und Berichtigungen, betreffend die Arbeit von Bohn (*diese Berichte* 29, Ref. 338).

Le Blanc.

Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz, von L. Mond, W. Ramsay, J. Shields (*Z. physik. Chem.* 19, 25—62). Bevor die eingehenden und werthvollen Versuche über die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff durch reines Platinschwarz begonnen wurden, wurden die Graham'schen Versuche mit Platinfolie und Platinschwamm wiederholt und bestätigt. Gewöhnlich absorbiren diese Stoffe nur wenige Sauerstoff- und Wasserstoffvolumina, das Volum des Platins als Einheit genommen. Was nun die Aufnahmefähigkeit des Platinschwarzes für diese beiden Gase anlangt, so wurden wesentlich andere Ergebnisse als bisher erhalten. Die meisten der untersuchten und bei 100° getrockneten Proben enthielten, bevor sie zu weiteren Versuchen benutzt waren, ca. 100 Volume Sauerstoff. Ihre Dichte betrug 19.4 oder mit Berücksichtigung des in ihnen enthaltenen Wassers, das nur durch Erhitzen im Vacuum zu einer Temperatur, bei der das Schwarz in Schwamm umgewandelt wird, entfernt werden kann, 21.5. Bringt man das Platinschwarz in reinen Sauerstoff bei 4.5 Atm. Druck, so werden nur weitere 8.5 Vol. absorbirt. Erhitzt man es darin, so werden bis zu 360° weitere Sauerstoffmengen aufgenommen. Bei höheren Temperaturen und unter Atmosphärendruck wird der Sauerstoff wieder abgegeben. Der grösste Theil des im Schwarz enthaltenen Sauerstoffs kann im luftleeren Raum bei ca. 400° abgepumpt werden, zu seiner vollständigen Entfernung ist Rothgluth erforderlich. Von Wasserstoff werden insgesamt ca. 310 Vol. absorbirt, von denen 200 zur Wasserbildung mit obigen 100 Sauerstoffvolumina verbraucht werden; doch wird die Menge durch Anwesenheit zufälliger Verunreinigungen, wie Fett etc., stark beeinflusst. Eine Verstärkung des Wasserstoffdrucks auf 4.5 Atm. beweist nur eine ganz geringe weitere Absorption von Wasserstoff. Ein Theil des absorbirten Wasserstoffs kann bei gewöhnlicher Temperatur abgepumpt werden; der grösste Theil wird bei 300° im luftleeren Raum, sämmtlicher nur bei Rothgluth abgegeben. Erhitzt man mit Wasserstoff beschicktes Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird ein Theil des Gases — im Gegensatz zu Sauerstoff — frei.

Le Blanc.

Ueber die scheinbare und wahre Gefrieretemperatur und die Gefriermethoden, von M. Wildermann (*Z. physik. Chem.* 19, 63—93). Im Anschluss an die Arbeit von Nernst und Abegg (*diese Berichte* 28, Ref. 412) werden ausführliche Erörterungen über die Vorsichtsmaassregeln angestellt, die zur Erlangung richtiger Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen angewandt werden sollen.

Le Blanc.

Ueber die Dielektricitätsconstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck, von F. Ratz (*Z. physik. Chem.* 19, 94—112.) Um zu prüfen, ob die Clausius-Masotti'sche

Formel $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$ ($D =$ Dielektricitätsconstante, $d =$ Dichte)

Gültigkeit hat, wurden die D einer Anzahl organischer Flüssigkeiten mittelst der von Nernst (*diese Berichte* 27, Ref. 106) angegebenen Methode untersucht. Es zeigte sich, dass obige Constante eine Function der Temperatur ist, und zwar um so abhängiger von ihr, je grösser die D des Körpers ist. Jedoch betrug die Aenderung der Constanten bei den untersuchten Stoffen innerhalb 40° weniger als

5 pCt. Ausdrücke von der Form $\frac{D-1}{D+x} \cdot \frac{1}{d}$ ergaben auch keine von

der Temperatur unabhängige Constante. Der für alle Flüssigkeiten negative Temperaturcoefficient zeigte mit zunehmender Temperatur eine geringe Abnahme. Bei 4° hatte die D des Wassers kein Maximum. Die Maxwell'sche Beziehung $n^2 = D$, wo n der Brechungsexponent für Licht von unendlich langer Wellenlänge ist, traf für die geprüften Flüssigkeiten für keine der untersuchten Temperaturen zu, wenn für n das erste Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel

(A) gesetzt wurde. Die analoge Formel $\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ war ebenfalls ab-

hängig von der Temperatur. Auch als Function des Druckes erwies sich die Clausius-Masotti'sche Constante. Die D wuchs stets, wenn auch wenig, mit zunehmendem Druck.

Le Blanc.

Die durch äusseren Feuchtigkeitsdruck gemessene Zersetzungsspannung wasserhaltiger Salze und die Constitution des gebundenen Wassers, von W. Müller-Erbach (*Z. physik. Chem.* 19, 135—154). In geschlossene Räume wurden getrennt von einander wasserhaltiges Salz und Schwefelsäure von bekannter wechselnder Concentration gebracht; nach längerer Zeit wurde das Salz gewogen und festgestellt, ob sein Gewicht sich geändert hatte. Bei unverändertem Gewicht ist zu schliessen, dass sein Dampfdruck gleich dem der Schwefelsäure ist, welcher den Regnault'schen Tabellen entnommen wurde. Nach den Versuchen von Andreae (*diese Berichte* 24, Ref. 514) hat ein Salz, das mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren kann, z. B. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, $+ 3 \text{H}_2\text{O}$, $+ 1 \text{H}_2\text{O}$, in

den einzelnen Fällen auch verschiedene Dampfspannung, die sprungweise sich ändert. Oberhalb und unterhalb der Sprungstellen hatten sich die Spannungen (soweit die Genauigkeit der Beobachtungen reichte) als unabhängig vom Wassergehalt erwiesen: Die Spannung von $\text{CuSO}_4 + 4.7 \text{H}_2\text{O}$ war im Tensimeter gleich der von $\text{CuSO}_4 + 3.9 \text{H}_2\text{O}$ gefunden worden. Diese Untersuchungen werden vielfach bestätigt und sodann erweitert. Brachte man z. B. $\text{CuSO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ mit Schwefelsäure zusammen, die einen höheren Dampfdruck besass, der aber den von $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ nicht erreichte, so zeigte sich eine deutliche Wasserzunahme, welche sich wieder verlor, wenn der Dampfdruck der Schwefelsäure entsprechend erniedrigt wurde. »Das nachträglich aufgenommene Wasser erweist sich demnach bestimmt als absorbirt, und es ist sehr beachtenswerth, dass in diesem wie in einigen ähnlichen Fällen bei andern Salzen, das absorbirte Wasser sich in chemisch gebundenes nicht umsetzen kann. Ein höherer Druck oder eine niedrigere Temperatur sind dazu unerlässlich«. Dem Ref. erscheint dieser Schluss nicht bündig. Es liegt kein Grund vor, die Bildung von $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ Molekeln unterhalb des dem reinen Salz $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ zukommenden Dampfdruckes abzulehnen. Das Salz $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ muss sich sogar nach den heute maassgebenden Anschauungen in der Concentration bilden, dass sein Dampfdruck gleich dem der betreffenden Schwefelsäure wird. Mit Erhöhung des Dampfdrucks der Schwefelsäure steigt die Concentration der $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, bis sie schliesslich ihr Maximum erreicht und damit den Dampfdruck, den man als Dampfdruck der Verbindung $\text{CuSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ gewöhnlich bezeichnet.

Le Blanc.

Ueber die Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen, von B. v. Schneider (*Z. physik. Chem.* 19, 155—158). Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* 28, Ref. 589) werden nach einer demnächst genauer zu beschreibenden Methode die Gefrierpunkte einer weiteren Anzahl organischer Stoffe bestimmt. Schlüsse werden aus den Ergebnissen vorläufig nicht gezogen.

Le Blanc.

Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand, von G. Link (*Z. physik. Chem.* 19, 193—200). Es wurde die Frage aufgeworfen, ob es ein periodisches System der Krystalle der Elemente oder ihrer Verbindungen gebe, derart, dass ähnliche geometrische und physikalische Eigenschaften bei analogen Verbindungen der Elemente oder bei den Elementen selbst, wenn sie unter gleichen physikalischen Bedingungen krystallisirt sind, sich wiederholen. Nach Durchsicht der vorhandenen Literatur lautete die Antwort bejahend und die Erscheinung wurde »katomere Eutropie« oder kurz »Eutropie« genannt (*κατὰ μέτρος* = der Reihe nach; *ἐντροπή* = regelmässige Aenderung).

Le Blanc.

Beitrag zur Kenntniss eutropischer Reihen, von W. Orloff (*Z. physik. Chem.* 19, 201—227). Siehe vorsteh. Ref. Die Ergebnisse lauten: Die eutropischen Reihen der Metalle Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht ein Wachsen des Brechungsexponenten, des spezifischen Gewichtes, des Molekularvolumens und der Refractionsäquivalente, dagegen eine Abnahme der Härte und der spezifischen Wärme. Die eutropischen Reihen der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht ein Wachsen der Brechungsexponenten und des spezifischen Gewichtes, dagegen eine Abnahme des Molekularvolumens, der Refractionsäquivalente und der Härte. Auch für die Krystallaxen und Winkel konnten bei den einzelnen Reihen regelmässige Aenderungen festgestellt werden. Le Blanc.

Ueber Wärmeleitung und Ionenbewegung, von G. Bredig (*Z. physik. Chem.* 19, 228—232). Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* 27, 492) wird darauf hingewiesen, dass ganz analoge Regelmässigkeiten wie sie für die Electricitätsleitung in wässriger Lösung durch die Kationen der Aminbasen gefunden worden sind, nach einer Arbeit von H. Höfker (*Dissertation, Jena* 1892) auch für die Wärmeleitungserscheinungen in den Dämpfen von Aminbasen bestehen. Nach dem Gesetz von Wiedeman und Franz besteht auch für Leiter erster Klasse Parallelismus zwischen Wärme- und Electricitätsleitung. Le Blanc.

Experimenteller Beweis der van 't Hoff'schen Constante, des Arrhenius'schen Satzes, des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes, des Dalton'schen Gesetzes u. s. w. in sehr verdünnten Lösungen, von M. Wildermann (*Z. physik. Chem.* 19, 233—250). Auf Grundlage der neueren Erfahrungen (siehe betreffend. vorsteh. Ref.) wurden die früheren Gefrierpunktebestimmungen (*diese Berichte* 28, Ref. 98) nochmals wiederholt. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment war befriedigend. Le Blanc.

Ueber den Einfluss, welchen die elektrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben, von M. Le Blanc und P. Rohland (*Z. physik. Chem.* 19, 261—286). Die auf Grund früherer Messungen (*diese Berichte* 28, Ref. 2) aufgestellte Ansicht, dass dem Wasserstoffion ein grösseres Brechungsvermögen als dem in der nicht dissociirten Molekel vorhandenen Atom zugeschrieben werden muss, wird durch neue Messungen bestätigt. Ein Widerspruch gegen diese Annahme liegt bisher nicht vor. Für die OH-Gruppe konnte ein gleicher Unterschied nicht nachgewiesen werden. Auf Grund wahrscheinlicher Voraussetzungen konnte auf zwei unabhängigen Wegen der Werth für das Brechungs-

vermögen eines einzelnen Ions berechnet werden. Die Uebereinstimmung war befriedigend. Beim Uebergang aus dem festen in den gelösten Zustand ändert sich das Brechungsvermögen vieler Salze, und zwar wird es sowohl kleiner als auch grösser. Als Grund hierfür müssen zwei Ursachen angesehen werden: die eintretende Dissociation und der sonstige Einfluss des Lösungsmittels. Dass der Dissociationsgrad auch der Salze auf das Brechungsvermögen einen Einfluss haben kann, zeigt der Vergleich der Cadmium- und Quecksilbersalze mit den stark dissociirten Verbindungen, und dass auch bei gleich bleibender Dissociation nur bei Wechsel des Lösungsmittels eine Aenderung der Refraction mitunter eintritt, lehren die Untersuchungen einiger Salze in verschiedenen Lösungsmitteln. Im allgemeinen ergab die n - und die n^2 -Formel dieselben Beziehungen.

Le Blanc.

Beiträge zur Kenntniss der Polythionate, von H. Hertlein (*Z. physik. Chem.* 19, 287—317). Mehrere physikalisch-chemische Eigenschaften einiger polythionsaurer Salze, vorzugsweise der Kaliumsalze, wurden genauer untersucht. So das specifische Gewicht fester Krystalle, die Leitfähigkeit wässriger Salzlösungen, ihre innere Reibung, Molekularrefraction und die specifischen Gewichte. Auch der Potentialsprung, den eine Quecksilberelektrode gegen ein Gemisch von Mercurinitrat- und Kaliumpolythionatlösung bat, wurde gemessen und daraus geschlossen, dass das Quecksilber keine complexe Verbindung eingegangen ist. Der von Mendelejeff aufgestellten Constitutionsformel wurde vor der Debus'schen der Vorzug gegeben.

Le Blanc.

Ueber die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in Flüssigkeiten. I. Schwefelkohlenstoff und Wasser, von J. W. Rodger (*Z. physik. Chem.* 19, 323—363). Genaue Beschreibung der Versuche zur Bestimmung der magnetischen Drehung der Polarisationssebene für Natriumlicht in Schwefelkohlenstoff und Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Le Blanc.

Ueber die Bestimmung der Molekulargrößen einiger anorganischer Substanzen, von H. Biltz (*Z. physik. Chem.* 19, 385—430). Siehe *diese Berichte* 29, Ref. 161.

Le Blanc.

Eine Krystallwasser-Theorie, von Th. Salzer (*Z. physik. Chem.* 19, 441—455). Ein Auszug ist gegeben *diese Berichte* 28, 2033.

Le Blanc.

Affinitätsgrößen einiger organischer Säuren, von J. M. Lovén (*Z. physik. Chem.* 19, 456—464). Leitfähigkeitsmessungen an schwefel- oder selenhaltigen Säuren verschiedener Constitution werden mitgeteilt: Selendiglycolsäure, $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{Se}$, $K = 0.0424$; β -Thio-

phensäure, $\text{HOCO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH} \\ \text{---} \text{CH} \end{array} > \text{S}$, $K = 0.0078$; Benzolsulfonglyco-

coll, $\text{HOCOCH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $K = 0.0351$; Orthotoluolsulfonglycocoll, $\text{HOCOCH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$, $K = 0.0282$; Paraverbindung, $K = 0.0347$; Metaxyolsulfonglycocoll, $\text{HOCOCH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_8\text{H}_9$ ($\text{CH}_3 : \text{SO}_2 = 1 : 3 : 4$), $K = 0.0270$; Pseudocumolsulfonglycocoll, $\text{HOCOCH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_9\text{H}_{11}$, $K = 0.0248$; Metaxyolsulfonalanin, $\text{HOCOC}_7\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_8\text{H}_9$, $K = 0.0243$; Benzolsulfonasparginsäure, $(\text{HOCO})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $K = 0.0715$; β -Dibrommethylsulfonpropionsäure, $\text{CHBr}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $K = 0.0205$; β -Dichlormethylsulfonpropionsäure, $K = 0.0198$; Benzolsulfinsäure, $\text{HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $K = \text{etwa } 3.5$; Paratoluolsäure, HOSOC_7H_7 , $K = \text{etwa } 2.5$; Diphenylenglycolsäure, $\text{HOCOC}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, $K = 0.100$. Le Blanc.

Versuche über die Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissociation und der Lichtabsorption in Lösungen, von F. G. Donnan (*Z. physik. Chem.* 19, 465—488). Im Anschluss an eine Arbeit von J. Wagner (*diese Berichte* 27, Ref. 382): »Ueber die Farbe von Ionen« wurde mit Hilfe eines einfachen Colorimeters die elektrolytische Dissociation in Lösungen von Violursäure in wechselnder Concentration bestimmt und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bestätigt. Sodann wurde auch der durch Zusatz von Säuren verschiedener Stärke geänderte Dissociationsgrad bestimmt; die experimentellen Messungen stimmten mit den Rechnungen gut überein. Dagegen war die Uebereinstimmung für ein Gemisch von Violursäure und Chlornatrium wenig befriedigend. Le Blanc.

Ueber die Absorption von Röntgens-Strahlen durch chemische Verbindungen, von V. Novák und O. Šulc (*Z. physik. Chem.* 19, 489—492). Dem Volum nach gleiche Mengen verschiedener fein pulverisirter Stoffe wurden den X-Strahlen entgegengestellt und die Absorptionsvermögen qualitativ verglichen. Eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, die nur C, H, O und N enthielten, insbesondere zahlreiche Benzolderivate, erwiesen sich als beinahe gleich durchlässig. Auffallend minder durchlässig zeigten sich die Halogenderivate, von Chlor zum Brom und Jod in wachsender Stärke. Weitere Untersuchungen von Metallen und Salzen bestätigten die Vermuthung, dass das Absorptionsvermögen mit wachsendem Atomgewicht der in den Verbindungen vorkommenden Elemente zunimmt. Auch das durchschnittliche Atomgewicht bestimmter Atomgruppen scheint eine Rolle zu spielen. Le Blanc.

Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht, von R. Luther (*Z. physik. Chem.* 19, 529—571). Sämmtliche Gesetzmässigkeiten, die bei Gleichgewichten vorkommen können, lassen sich bei richtiger Anwendung des zweiten Hauptsatzes aus diesem voraussagen. Vorläufig ist nur ein Theil ausgesprochen, ein noch kleinerer experimentell bestätigt worden. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung dieses Gebietes. Stellt man

z. B. eine gesättigte wässrige und eine gesättigte amyalkoholische Lösung von Zinkchlorid her, so darf nach dem zweiten Hauptsatz durch Eintauchen von je einer Zinkelektrode in je eine Lösung kein sogenanntes Concentrationselement herstellbar sein. Ferner müssen zwei Elemente folgender Art gleiche elektromotorische Kraft besitzen: Silber mit Chlorsilber überzogen — Elektrolyt I — Zink, Silber mit Chlorsilber überzogen — Elektrolyt II — Zink, wo Elektrolyt I und II zwei beliebige gesättigte Lösungen von Zinkchlorid darstellen. Die Experimente bestätigten die Theorie. Sodann wurde die Aenderung der Potentialdifferenzen an der Grenze von Metall und Elektrolyt mit Aenderung des Lösungsmittels nach der Methode von Bichat und Blondlot untersucht. Es zeigte sich, dass sämtliche Potential-sprünge mit steigendem Alkoholgehalt sich nach der Zinkseite verschieben; dabei wirkt Aethylalkohol viel stärker als das gleiche Volum Methylalkohol. Die Reihenfolge und der gegenseitige Abstand der Metalle in der elektromotorischen Scala wird aber bei Ersatz des Wassers durch ein anderes Lösungsmittel im allgemeinen nicht geändert. Schliesslich wird der Frage nach dem Werth der Potentialdifferenz an der Grenze zweier Elektrolyte und nach dem Zusammenhang dieser Grösse mit den Dielektricitätsconstanten der beiden Elektrolyte näher getreten. Der Versuch ergab keine directe gegenseitige Abhängigkeit, er schien aber darauf hinzudeuten, dass die Potentialdifferenz an der Grenze zweier Stoffe um so grösser wird, je verschiedener ihre Dielektricitätsconstanten sind, wobei der Körper mit den grösseren Dielektricitätsconstanten die Neigung zu haben scheint, sich negativ zu laden.

Le Blanc.

Ueber die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse der Salpetersäure, von R. Ihle (*Z. physik. Chem.* 19, 572—576). Bei der Elektrolyse der Salpetersäure beobachtet man an der Kathode Wasserstoffentwicklung oder die Bildung von Reductionsproducten der Salpetersäure. Die Reductionsvorgänge an der Kathode hängen von der Stromdichte und der Geschwindigkeit ab, mit der OH-Ionen geliefert werden. Letzterer Vorgang hängt noch speciell mit der Concentration der Säure und der Gegenwart salpetriger Säure (siehe nachsteh. Ref.) zusammen. Ammoniakbildung tritt nur ein, wenn die Abspaltung von OH-Ionen nicht zu schnell geschieht, damit in Zusammenhang wirkt Vergrösserung der Stromdichte günstig für die Bildung von Ammoniak. Einzelne Versuche erläutern das Gesagte. In Bezug auf den Vorgang an der Anode wird die Möglichkeit der Bildung von Ubersalpetersäure erörtert.

Le Blanc.

Ueber die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure, von R. Ihle (*Z. physik. Chem.* 19, 577—591). Die Versuche ergaben Folgendes: Die elektromotorische Kraft eines geschlossenen Grove-Elementes hängt ab sowohl von

dem Potential (in stromlosem Zustand), als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure. Da letztere sich mit der Verdünnung der Säure stark vermindert, so wird bei ungefähr 35 procentiger Salpetersäure das Grove-Element zum Smee-Element, d. h. die Salpetersäure verhält sich wie die Schwefelsäure, es findet nur noch H-Entwicklung statt. In Folge der beschleunigenden Wirkung, welche salpetrige Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ausübt, wird die elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Salpetersäure beschickten Kette durch Zufügen von Kaliumnitrit erhöht. — Das Potential der Salpetersäure (vorausgesetzt, dass bei der Potentialmessung nur ein minimaler Stromverbrauch stattfindet) nimmt mit der Concentration zu und wird durch salpetrige Säure herabgedrückt; letzterer Einfluss äussert sich als logarithmische Function der Concentration der salpetrigen Säure. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure. Es wird von ihrem Concentrationsgrad und wohl auch von den sich bildenden Oxydationsstufen des Stickstoffs beeinflusst.

Le Blanc

Ueber die sogenannte »indirecte Esterbildung«, von J. Tafel (*Z. physik. Chem.* 19, 592—598) E. Petersen hatte vor kurzer Zeit (*diese Berichte* 28, Ref. 722) die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Säuren bei der Methylesterbildung untersucht und zur Beschleunigung des Vorgangs Chlormethyl zugesetzt. Letzterer sollte durch eine Theorie der indirecten Esterbildung erklärt werden. Es wird nun gezeigt, dass es sich hier nicht um eine Wirkung des Chlormethyls, sondern um die bekannte katalytische Wirkung der Salzsäure handelt, wodurch der aufgestellten Theorie der Boden entzogen ist.

Le Blanc.

Ueber indirecte Esterbildung, von E. Petersen (*Z. physik. Chem.* 20, 331—333). Siehe vorstehendes Ref. Verf. bestätigt die Richtigkeit der Tafel'schen Versuche und will die Untersuchungen später wieder aufnehmen.

Le Blanc.

Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auf polymolekulare Reactionen, von A. A. Noyes (*Z. physik. Chem.* 19, 599—606). Eine ganze Menge Versuche beweisen die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen und zwar ist sie fast stets annähernd proportional der Concentration der Wasserstoffionen gefunden worden. Eine auffallende Ausnahme ist von Magnanini bei der Reaction zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure entdeckt worden, wo die Reaction viel schneller zunahm als die Concentration der vorhandenen Säure (*diese Berichte* 23, Ref. 541). Verf. berechnet jetzt aus diesen Versuchen das interessante Resultat, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Wasserstoffionenconcentration proportional ist; auch aus Versuchen eines andern Autors erhält er dasselbe Resultat. Bemerkenswerth ist, dass nach Versuchen von Magnanini die Re-

actionsbeschleunigung zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoff-superoxyd der Wasserstoffionenconcentration annähernd proportional ist (*diese Berichte* 24, Ref. 617). Gedeutet werden diese Thatsachen durch die Annahme, dass bei der Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff — die ausschliesslich für die beobachtete Reactions-geschwindigkeit maassgebende Reaction soll sein: $\text{Br}\bar{\text{O}}_3 + \bar{\text{J}} = \text{Br}\bar{\text{O}}_2 + \bar{\text{J}}\bar{\text{O}}$ — durch die Gegenwart der Wasserstoffionen jeder der beiden Bestandtheile eine gewisse Reactionsfähigkeit, die ohne Säure praktisch Null ist, erhält; die Körper werden also einzeln, nicht unmittelbar die Reaction wird beeinflusst. Bei der Superoxydreaction wird dagegen bloss die Reactionsfähigkeit eines der reagirenden Stoffe erhöht, die Reactions-geschwindigkeit beim Fehlen von Wasserstoffionen ist hier nicht gleich Null.

Le Blanc.

Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze, II., von F. Wald (*Z. physik. Chem.* 19, 607—624). Erläuterungen, die das Verständniss der ersten Abhandlung erleichtern sollen, *diese Berichte* 29, Ref. 340.

Le Blanc.

Die Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten, von F. B. Kenrick (*Z. physik. Chem.* 19, 625—656). Es mag die Bemerkung genügen, dass im Allgemeinen an der Grenzoberfläche zwischen Gasen (wenig abhängig wie es scheint von ihrer Natur) und Flüssigkeiten Potentialsprünge vorhanden sind, der Zusatz von gewissen organischen Stoffen zu einer dissociirte Substanz enthaltenden Lösung ihren Werth beträchtlich erhöht und dieser Eigenschaft der organischen Stoffe eine zweite, die Verminderung der Oberflächenspannung, parallel geht. Die weiteren Einzelheiten dieser sorgfältigen und mühevollen Arbeit, die nicht ohne tieferes Eingehen verständlich sind, müssen im Original nachgesehen werden.

Le Blanc.

Ueber Argon, von S. Friedländer (*Z. physik. Chem.* 19, 657—667). An einer mit Argon gefüllten Geisslerröhre wurden genaue Spectralbeobachtungen beim Durchschlagen des Inductionsfunken gemacht. Bei fortgesetztem Gebrauch trat lebhaft elektrische Verdampfung des Platins ein, das sich als Metallspiegel niederschlug, und das Spectrum änderte sich, bis schliesslich keine Argoulinie mehr sichtbar war. Auch nach Unterbrechung und Wiederaufnahme des Durchschlagens blieb dieser Zustand bestehen. Es wird hieraus geschlossen, dass das Argon mit Platin reagirt. Ferner wurde Helium in der Berliner Atmosphäre nachgewiesen, was sich ebenfalls mit Platin unter längerer Einwirkung elektrischer Entladungen verbindet. Schliesslich wird die Meinung ausgesprochen, dass das Argon ein Gemisch von zwei neuen Elementen sei.

Le Blanc.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Schwefelstickstoffsäuren, von M. Wagner (*Z. physik. Chem.* 19, 668—688). Eine Anzahl

anorganischer Schwefelstickstoffsäuren bez. ihre Salze wurden auf ihre Umsetzungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung untersucht; nur bei einem Theil konnte eine Constante berechnet werden. Sodann wurden verschiedene aromatische Abkömmlinge der Amidosulfonsäure studirt und die durch die Einführung bestimmter Radicale hervorgerufenen Wirkungen miteinander verglichen.

Le Blanc.

Erklärung, von M. Wagner (*Z. physik. Chem.* 20, 333). Siehe vorst. Ref. Verf. bemerkt, dass er vergessen habe, die einschlägigen Arbeiten von Hantzsch und Divers zu berücksichtigen, und will dies später nachholen.

Le Blanc.

Ueber die Absorptionsspectra der Lösungen von Brom und Jod über der kritischen Temperatur, von R. W. Wood (*Z. physik. Chem.* 19, 689—695). Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt bekanntlich ein Absorptionsspectrum, das von dem des Joddampfes gänzlich verschieden ist. Es wurde nun die Frage aufgeworfen, welches Spectrum sichtbar würde, wenn eine Schwefelkohlenstofflösung in einem geschlossenen Rohr über die kritische Temperatur erhitzt würde? Der Versuch entschied, dass dies vom Verhältniss der Menge des Jods zu der des Schwefelkohlenstoffs abhinge. Nur bei grösserer Jodmenge traten die Linien des Joddampfes auf. Der Versuch wird in der Weise gedeutet, dass der Schwefelkohlenstoff eine gewisse Jodmenge in einer Art Lösungszustand auch über der kritischen Temperatur zu halten vermag; erst wenn diese Jodmenge überschritten ist, tritt das Spectrum des Joddampfes auf. Versuche, die mit einer ätherischen Lösung von HgJ_2 und einer alkoholischen von KJ angestellt wurden, zeigten, dass auch hier eine gewisse Menge des festen Stoffes oberhalb der kritischen Temperatur gelöst blieb.

Le Blanc.

Die Lösungs- und Neutralisationswärme des Nitroharnstoffs und seines Kaliumsalzes, von S. Tanatar, (*Z. physik. Chem.* 19, 696—698). Die Lösungswärme des Nitroharnstoffs $\text{CONH}_2\text{NHN}_2\text{O}$ ist — 6.17 Cal., die des Nitroharnstoffkaliums — 10.19 Cal.; die Neutralisationswärme bei 18° + 9.28 Cal, sie nimmt mit fallender Temperatur ab.

Le Blanc.

Nachtrag zur letzten Abhandlung, von C. Schall (*Z. physik. Chem.* 19, 699—700). Siehe diese Berichte 27, Ref. 845. Einige Bemerkungen betreffend die Darstellung wasserfreien Alkohols.

Le Blanc.

Ueber adiabatische Volumänderungen, von Lösungen, von K. Rogóyski und G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 20, 1—18). Die Temperaturänderung bei adiabatischer Druckänderung wird für einige Elektrolyte berechnet und experimentell vermittelst Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Uebereinstimmung ist mässig.

Le Blanc.

Ueber die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässriger Lösung, von A. Jakowkin (*Z. physik. Chem.* 20, 19—39). Im Anschluss an frühere Arbeiten (*diese Berichte* 27, Ref. 704 und vorst. Ref.) wird die Dissociationsconstante K für den Zerfall von MJ_3 in MJ und J_2 , wo M ein Alkali, Erdalkalimetall oder Wasserstoff bedeutet, bestimmt. K bleibt bei Lösungen der Jodide von wechselnder Concentration bei verschiedenem Jodzusatz angenähert constant. Auch untereinander waren die Werthe der Constanten bei den Metallen nahe gleich. Sodann wurden noch indifferente Salzlösungen wie Na_2SO_4 etc. in Bezug auf ihre Aufnahmefähigkeit für reine Halogene untersucht.

Le Blanc.

Untersuchungen über Chromsulfat-Verbindungen, von W. R. Whitney (*Z. physik. Chem.* 20, 40—67). Die physikalisch-chemischen Methoden wurden mit Erfolg herangezogen, um in die Constitution der Chromsulfatverbindungen mehr Licht zu bringen. In Uebereinstimmung mit Recoura wurde nachgewiesen, dass in der modificirten (grünen) Chromsulfatlösung von je zwei Molekeln des ursprünglichen Chromsulfats eine Molekel = $\frac{1}{6}$ der gesammten SO_4 -Menge freie Schwefelsäure abgespalten ist. Der Dissociationsgrad der drei Chromschwefelsäuren erwies sich als sehr angenähert gleich dem der reinen Schwefelsäure, es ist demnach die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen HSO_4 , $H(SO_4)Cr_2(SO_4)_3$, $H_3Cr_2(SO_4)_5$ etc. als gleich anzusehen. Einer von Recoura entdeckten Verbindung konnte die Molekularformel $x(Cr_2(SO_4)_3, H_2SO_4)$ zugewiesen werden; sie zeigte keine messbare Leitfähigkeit noch Gefrierpunktserniedrigung, ist demnach als colloid zu betrachten. Von ihr wurden weitere Producte und Reactionen untersucht, wie überhaupt eine ganze Menge bemerkenswerther Einzelheiten beobachtet wurden. Die Werner'sche Theorie erwies sich als brauchbar.

Le Blanc.

Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältniss ihrer Atomgewichte, von E. W. Morley (*Z. physik. Chem.* 20, 68—130; 242—271; 417—455). Ausführliche Beschreibung des Verfahrens. Ueber die Resultate siehe *diese Berichte* 29, Ref. 113.

Le Blanc.

Ueber die Dielektricitätsconstante von Flüssigkeitsgemischen, von C. E. Linebarger (*Z. physik. Chem.* 20, 131—134). Die Dielektricitätsconstanten von Gemengen organischer Flüssigkeiten, die nach der Nernst'schen Methode bestimmt wurden, waren grösser oder kleiner als sich aus den Constanten der Componenten berechnete.

Le Blanc.

Ueber einige neue Versuche zur Darstellung des Diamanten, von H. Moissan (*Compt. rend.* 123, 206—210). Verf. hat seine Versuche zur Herstellung von Diamanten (*diese Berichte* 27, Ref. 155) wieder aufgenommen. Er hat zunächst den Apparat so angeordnet,

dass das mit Kohlenstoff gesättigte Eisen tropfenweise den elektrischen Ofen verliess und durch eine Schicht Wasser in ein Quecksilberbad hineinfiel. Dabei behielten einige Tropfen ihre sphärische Form ungefähr, während andere unregelmässige, z. Th. zerrissene Formen annahmen. Die letzteren enthielten keine Diamanten, während in den ersteren sowohl schwarze, wie auch durchsichtige Diamanten gefunden wurden. Freilich waren auch die hier gewonnenen durchsichtigen Diamanten nur von sehr geringer Grösse, aber z. Th. sehr regelmässig ausgebildet. Bei einem andern Versuche wurde die rasche Abkühlung des geschmolzenen, mit Kohlenstoff gesättigten Eisens in der Weise bewirkt, dass es in die axiale Bohrung eines mit Wasser gekühlten, eisernen Cylinders eingefüllt und die Bohrung sofort mit einem eisernen Stopfen verschlossen wurde. Es konnten hier 400 g Eisen auf einmal verarbeitet werden. Die erhaltenen Resultate waren etwas besser als die des vorher beschriebenen Versuches. Noch etwas günstiger fiel der Versuch aus, als an Stelle des eisernen ein kupferner Block angewandt wurde, weil hier die Abkühlung eine raschere war. Die hier erhaltenen Diamanten waren sehr durchsichtig.

Täuber.

Ueber den schwarzen Diamanten, von H. Moissan (*Compt. rend.* 123, 210—211). Verf. hat festgestellt, dass der färbende Bestandtheil des schwarzen Diamanten Kohlenstoff ist, und zwar ist der Nachweis dadurch geführt worden, dass der feinst pulverisirte schwarze Diamant in einem Rohr im Sauerstoffstrom auf eine Temperatur erhitzt wurde, die unterhalb der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegt (weniger als 200°). Das Pulver brannte dabei weiss unter Bildung von Kohlendioxyd.

Täuber.

Studien über den Stickstoff und das Argon der schlagenden Wetter, von Th. Schloesing jun. (*Compt. rend.* 123, 233—236). Verf. theilte kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 223) mit, dass dem in den schlagenden Wetter enthaltenen Stickstoff Argon beigemischt ist, und zwar ungefähr in demselben Verhältniss wie dem Stickstoff der Luft. Er glaubte daraus schliessen zu sollen, dass der Stickstoffgehalt der schlagenden Wetter aus der Luft herrühre. Diese Annahme ist nun näher geprüft worden. Es wurden Grubengase untersucht, welche unter Druck gestanden hatten, die mithin mit der Luft keine Communication gehabt haben konnten. Aber auch diese wiesen, wider Erwarten, ungefähr denselben Argongehalt in Beziehung auf Stickstoff auf wie die früher untersuchten Proben. Man musste deshalb an die Möglichkeit denken, dass der argonhaltige Stickstoff der schlagenden Wetter von der in der Steinkohle eingeschlossenen Luft herrühre. Die Prüfung verschiedener Steinkohlen in dieser Richtung ergab indessen nur so geringe Mengen eines mit Argon vergleich-

baren Gases, dass an diese Quelle des Argongehaltes schlagender Wetter nicht zu denken ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Täuber.

Der Stickstoff und das Argon in den schlagenden Wettern und in dem Gas von Rochebelle, von Th. Schloesing jun. (*Compt. rend.* 123, 302—305). Die weitere Untersuchung über den Ursprung des Argons in Grubengasen hat noch immer zu keinem positiven Ergebniss geführt. Es ist nur constatirt worden, dass nicht allein in den schlagenden Wettern stets Argon vorkommt, sondern dass sich dieses auch in dem in den Minen von Rochebelle mit grosser Gewalt ausströmenden Gase, das hauptsächlich aus Kohlensäure besteht, findet. Während der Stickstoffgehalt der verschiedenen Grubengase zwischen weiten Grenzen schwankt, ist das Verhältniss von Argon zum Stickstoff ziemlich constant und annähernd dasselbe wie in der Luft. Verf. kommt deshalb wieder auf seine zuerst ausgesprochene Ansicht zurück, dass der argonhaltige Stickstoff der Grubengase aus der Luft stamme. Die Luft braucht nicht durch directe Communication in das Gas hineingekommen zu sein, sondern kann ihm auch durch das Wasser mitgetheilt worden sein.

Täuber.

Ueber verschiedene Bildungsweisen der blauen Nitrodisulfosäure und ihrer Salze, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 123, 255—258). Die blaue Nitrodisulfosäure kann man, wie Verf. kürzlich mittheilte, in der Weise darstellen, dass man Natriumnitrit in conc. Schwefelsäure löst und die Lösung mit Kupfer oder einer Kupferoxydulverbindung reducirt. Die Reduction lässt sich auch durch eine Reihe anderer Substanzen bewirken; nicht nur durch Eisen und Eisenoxydulsalze, wie bereits angegeben wurde, sondern auch z. B. durch Quecksilber, Silber, Zinn, Aluminium, langsam ferner durch Cadmium, Antimon und Blei. Auch Alkohol, Aether und Glycerin erzeugen die blaue Nitrodisulfosäure. Schweflige Säure führt die Reduction nur in Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser herbei, die Reaction wird durch die Gleichung wiedergegeben:



Die Salze der Nitrodisulfosäure lassen sich auch in der Weise herstellen, dass man Stickoxyd durch die Lösung eines Metallsulfats in conc. Schwefelsäure hindurchleitet.

Täuber.

Beiträge zur Charakteristik der Wolframverbindungen, von E. Defacqz (*Compt. rend.* 123, 308—310). Verf. hat eine Reihe von Farbenreactionen aufgesucht, welche die Wolframsäure mit organischen Verbindungen giebt. Er empfiehlt als empfindlichste Reactionen die Rothfärbung, welche durch Phenol, und die Violettfärbung, welche durch Hydrochinon hervorgerufen wird. Diese Reactionen sollen 400—500 Mal so empfindlich sein als die Blaufärbung, welche

in alkalischen Lösungen der Wolframsäure durch Zink und einige Tropfen Salz- oder Schwefelsäure erzeugt wird. Täuber.

Bildung von Chlor beim Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd [Zweite Mittheilung], von H. M. Leod (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1015—1021). Verf. hält auf Grund neuer, in der Originalabhandlung genau beschriebener Versuche, gegenüber O. Brunck (*diese Berichte* 29, Ref. 124) seine früher aufgestellte Behauptung aufrecht, dass sich beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd kleine Mengen Chlor entwickeln. Täuber.

Doppelsulfide von Gold und anderen Metallen, oder die Einwirkung von Schwefel auf Gold, das mit anderen Metallen legirt ist, bei Rothgluth, von J. S. Maclaurin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1269—1276). Gold, das mit Silber, Blei, Kupfer oder Eisen legirt ist, wird bei der Einwirkung von Schwefeldämpfen auf die geschmolzene Legirung leicht in ein Sulfid verwandelt. Die Zusammensetzung des hierbei entstehenden Goldsulfids entspricht der Formel Au_2S . Nur bei der Eisen-Goldlegirung konnte dies nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Täuber.

Ueber das Atomgewicht des Wolframs, von R. Schneider (*Journ. prakt. Chem.* 53, 288—303). Das Atomgewicht des Wolframs wurde im Jahre 1860 (*Journ. prakt. Chem.* 50, 152) vom Verf. zu 184.12 ermittelt. Diese Zahl wurde später von Marchand (*Lieb. Ann.* 77, 261) und Dumas (*Lieb. Ann.* 105, 85 und 113, 23) bestätigt. In neuerer Zeit haben sich mit dem fraglichen Gegenstand M. E. Pennington, E. F. Smith und E. D. Desi (*diese Berichte* 28, Ref. 224) beschäftigt und für das Wolfram das Atomgewicht 184.9 und 184.7 ermittelt, welche Erhöhung gegenüber der Zahl von Schneider, Marchand und Dumas sie auf die völlige Entfernung des Molybdäns aus dem von ihnen benutzten Wolframmetall zurückführen. Verf. hat nun von Neuem zur Nachprüfung seiner Resultate die Atomgewichtsbestimmung mit Material ausgeführt, welches er von seinen früheren Versuchen zurückbehalten, und dabei constatiren können, dass die zu seinen früheren Versuchen benutzte Wolframsäure keine Molybdänsäure enthalten hat, wie sich bei Behandlung der aus dem Wolfram dargestellten Wolframsäure mit trockenem Salzsäuregas bei 150—200° nach dem Verfahren von Debray und Péchard (*Lieb. Ann.* 108, 255 und *Compt. rend.* 114, 175) zeigte, und dass seine früher angegebene Zahl 184 richtig ist, insofern für das Wolfram das Atomgewicht 184.01 gefunden wurde. Die Gründe dafür, dass P., S. und D. eine etwas zu hohe Atomgewichtszahl gefunden haben, glaubt Verf. in der Thatsache suchen zu müssen, dass dieselben mit ungewöhnlich kleinen Substanzmengen

(sowohl bei den Oxydations- als auch den Reductionsversuchen) gearbeitet und diese Substanzmengen nur innerhalb ungewöhnlich enger Grenzen variierten. Schon sehr kleine Verluste mussten unter solchen Umständen eine bemerkbare Hinaufrückung des Atomgewichtes herbeiführen.

Lenze.

Ueber Magnesiumnitrid, von A. Smits (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 135—137). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 12. In der Abhandlung wird das Verhalten des Magnesiumnitrids Mg_3N_2 gegen einige wasserfreie Chlorverbindungen beschrieben. Nickelchlorür reagirt beim Erhitzen mit Magnesiumnitrid unter Bildung eines schwarzen, in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure mit grüner Farbe löslichen Productes. Fällt man in diesen Lösungen das Nickel mittels kaustischen Alkalis, so zeigt das Filtrat Ammoniakreaction, ein Zeichen, dass sich ein Nickelnitrid gebildet hat, vielleicht nach der Gleichung: $3NiCl_2 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + Ni_3N_2$. Aehnlich reagiren $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, indess enthalten die schwarzen Reactionsproducte — wahrscheinlich in Folge Zersetzung der ursprünglich entstandenen Nitride — keinen Stickstoff. $CrCl_3$ dagegen giebt ein stickstoffhaltiges Product, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Säuren gelöst wird. Der Vorgang vollzieht sich wahrscheinlich nach der Gleichung: $2CrCl_3 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + 2CrN$. $HgCl_2$ liefert ein grünes, durch Säure zersetzbares Nitrid, $AgNO_3$ ein gelbes, welches mit Wasser Silberoxyd und Ammoniak giebt; $PtCl_4$ bildet unter denselben Bedingungen als schwarzes Product metallisches Platin. CuO , wie auch wasserfreies Kupfersulfat geben ein stickstoffhaltiges Product unter gleichzeitiger Bildung von metall. Kupfer. PbO_2 , FeO und Fe_2O_3 wirken unter heftiger Reaction auf das Magnesiumnitrid ein.

Lenze.

Freies Hydrazin. I., von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 174—184). Vergl. *diese Berichte* 28, 3085. Die Darstellung des freien Hydrazins lässt sich sowohl durch Zersetzung des Hydrazinchlorhydrates mittels Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung, als auch durch Entwässerung von Hydrazinhydrat mittels Baryumoxyd ausführen. Verf. giebt der letzteren Methode, nachdem er sich überzeugt, dass zur Darstellung des Hydrazinhydrates Glasgefässe verwendet werden können, den Vorzug. Da die Entwässerung des Hydrates unter Erwärmung sich vollzieht, wird dasselbe in Portionen von 5 ccm unter Kühlung des Gefässes zu überschüssigem Baryumoxyd hinzugefügt. In einem 600 ccm-Kolben wurden auf diese Weise 170 g Hydrat durch 510 g Baryumoxyd entwässert. Um Kautschuk- oder Korkstopfen möglichst zu vermeiden, bedient man sich zweckmässig eines Kolbens mit sehr langem Hals, welcher rechtwinklig gebogen ist und als Ableitungsrohr bei der Destillation dient. Letztere wird im Glycerinbade unter vermindertem Druck ausgeführt.

Zur Entfernung der letzten Reste Wassers aus der Base wiederholt man die Destillation mit Baryumoxyd (50 g BaO und 100 g Base). Die reine Base wird in Glasröhren aufgesaugt, welche vorher mit Wasserstoffgas gefüllt und darauf evacuirt wurden. — Das Hydrazin schmilzt bei 1.4° und siedet (im Wasserstoffstrom) bei 56° (71 mm), resp. 133.5° (761.5 mm) resp. 134.6° (1490 mm); es hat $d_{15} = 1.014$ und die erwarteten Refractionsindices (von Eykman und Brühl bestimmt). Bezüglich der thermochemischen Daten wird auf eine spätere Mittheilung verwiesen. Die Base ist in jedem Verhältniss löslich in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, wenig oder garnicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. 100 Th. Hydrazin lösen bei $12.5-13^{\circ}$ 12.2 Th. NaCl, 8.15 Th. KCl, 56.4 Th. KBr, 135.7 Th. KJ, 22.6 Th. NaNO₃, 21.7 Th. KNO₃ und 81.1 Th. Ba(NO₃)₂. Mit NaCl scheint die Base eine chemische Verbindung einzugehen, Ammoniaksalze werden durch dieselbe unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Sie kann auf $300-350^{\circ}$ erhitzt werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Für die kritische Temperatur konnten vom Verf. infolge theilweiser Zersetzung des Hydrazins bei Siedetemperatur des Schwefels keine genauen Daten erhalten werden, weshalb die Versuche in dem Apparat von Ostwald-Altschul wiederholt werden sollen; der kritische Druck wurde von Bertram und Boltwood zu 145 Atm. ermittelt. Um die Zersetzungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurde die Base bei der Siedetemperatur des Quecksilbers und Schwefels verschieden lange erhitzt. — Das Hydrazin besitzt stark reducirende Eigenschaften, entzündet sich freiwillig in einer Chloratmosphäre und entwickelt mit Brom und Jod unter heftiger Reaction BrH resp. JH und N. An trockner, kohlen-säurefreier Luft oxydirt es sich langsam, indem es sich allmählich verflüchtigt. Gepulverter Schwefel greift das Hydrazin heftig an unter Bildung von H₂S, NH₃ und N. Phosphor wirkt in gleicher Weise auf die Base in wässriger Lösung ein; bei Abschluss der Luft scheiden sich allmählich dunkelbraune Flocken ab, welche wahrscheinlich den festen Phosphorwasserstoff (P₃H, P₄H₂?) darstellen, bei Luftzutritt konnte die Bildung von unterphosphoriger Säure nachgewiesen werden. Natrium wirkt gleichfalls energisch auf die Base ein; bei gemässiger Reaction bilden sich Wasserstoff und Ammoniak neben braunen Flocken eines noch nicht näher charakterisirten Körpers. Am Schluss der Abhandlung macht Verf. noch besonders auf die Erscheinung aufmerksam, dass die Siedepunkte und spec. Gewichte des Hydrazins und seines Hydrates so wenig von einander abweichen; erstere liegen bei 113° und $119-120^{\circ}$, letztere betragen 1.014 (d_{15}^{H}) und 1.0305 (d_{15}^{H}). Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Lense.

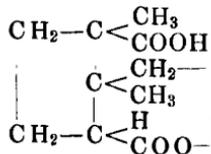
Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Hydroxylamin, (Berichtigung), von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. Trav. Chim. Pays-*

Bas 15, 185—186). Verf. erklärt seine älteren Angaben bezüglich der Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid auf freies Hydroxylamin (*diese Berichte* 27, Ref. 496) für irrig und bestätigt die Richtigkeit der Resultate von Dunstan (*diese Berichte* 29, Ref. 620), welcher bei Einwirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin neben jodwasserstoffsäuren Salzen desselben ein Trimethylderivat erhalten hat.

Lenze.

Organische Chemie.

Derivate der Camphersäure [I. Theil], von F. S. Kipping (*Journ. Chem. Soc.* 69, 913—971). Der α, π -Dibromcampher wird durch Salpetersäure in der Wärme in α, π -Dibrom- α -nitrocampher und π -Bromcamphersäure umgewandelt. Ueber den Dibromnitrocampher ist jüngst (*diese Berichte* 28, Ref. 512 f.) ausführlich berichtet worden, während die vorliegende Abhandlung zunächst nähere Angaben über die π -Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$ enthält. Den theoretischen Betrachtungen wird die Bredt'sche Camphersäureformel zu Grunde gelegt. Die π -Bromcamphersäure ist rechtsdrehend und wird durch Zinkstaub und Essigsäure in gewöhnliche *d*-Camphersäure übergeführt. Beim Kochen der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes wird Natriumbromid und das Natriumsalz einer neuen Säure $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Diese Säure (Schmp. ca. 165^0) ist somit isomer mit der ω -Camphansäure (der aus Wreden's Bromcamphersäureanhydrid erhaltenen); sie ist eine gesättigte Verbindung und enthält einen Lactonring und eine Carboxylgruppe. Sie wird als *trans*- π -Camphansäure bezeichnet und ihr die Constitutionsformel



zugetheilt. Durch Kochen mit wässrigen Alkalien wird der Lactonring gesprengt und *trans*- π -Hydroxycamphersäure gebildet. Diese letztere besitzt die Formel $C_{10}H_{16}O_5$, schmilzt bei $130—131^0$ und ist gleichfalls rechtsdrehend. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht der Hauptsache nach eine neue Lactonsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, die mit der *trans*- π -Camphansäure stereoisomer ist und als *cis*- π -Camphansäure bezeichnet wird. Der Lactonring ist in dieser Säure viel beständiger als in der isomeren und wird erst