

Das polarimetrische Verhalten wurde in Cyclohexan, sowie in Chloroform untersucht. Die höchste Konzentration war  $c = 2.5$ , so daß sich im 4-dm-Rohr ein Drehvermögen von  $[\alpha]_D^{20} \geq 0.3^{\circ}$  bestimmt verraten hätte.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Perhydro-carotin geschah kryoskopisch in Benzol-Lösung ( $k = 5.12$ ). Für die erste der nachstehenden Bestimmungen wurde das Präparat einmal, für die übrigen noch ein zweites Mal aus Äther-Alkohol umgefällt.

0.3774 g Sbst. in 10.02 g Benzol:  $\Delta = 0.325^{\circ}$ . — 0.4680 g Sbst. in 11.06 g Benzol:  $\Delta = 0.369^{\circ}$ . — 0.3324 g Sbst. in 10.70 g Benzol:  $\Delta = 0.268^{\circ}$ .

$C_{40}H_{78}$ . Ber. M 559. Gef. M 593, 587, 593, im Mittel 591.

Auf Carotin umgerechnet, ergibt dies  $M = 569$ , statt ber. 536, ist also um ca. 6% zu hoch.

Durch direkte Bestimmung mit Carotin erhielten wir neuerdings folgende Zahlen<sup>9)</sup>: a) Kryoskopisch (Makro-Methode, in Benzol): gef. M 500; b) nach dem Campher-Mikro-Verfahren von K. Rast: gef. M 492 (im Mittel aus 6 Bestimmungen, die zwischen 447 und 516 schwankten). Abweichung vom ber. Wert: 7-8% (nach unten).

R. Willstätter und W. Mieg<sup>10)</sup> fanden ebullioskopisch in Schwefelkohlenstoff bzw. Chloroform:  $M = 521, 523, 564$ , und H. H. Escher<sup>11)</sup> ermittelte die Zahlen: 520, 500, 506. Die Übereinstimmung sämtlicher, auf direktem und indirektem Wege ausgeführten Messungen, ist also recht befriedigend.

Zum Schlusse danken wir dem Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds für die gewährte Unterstützung, ferner Fr. Dr. V. Vrabély für die freundliche Mithilfe bei einigen Versuchen.

## 231. W. A. Roth und O. Schwartz: Physikalisch-chemische Untersuchungen an gewöhnlichem und an Uran-Bleichlorid.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Über Salze isotoper Metalle liegen bisher hauptsächlich die Untersuchungen von K. Fajans und J. Fischler, sowie von K. Fajans und M. Lemberg<sup>1)</sup> an gesättigten Lösungen von Bleinitraten vor. Ihr Uran-Bleinitrat war stark mit Nitratum commune verunreinigt (Atomgewicht 206.57 und 206.59). Ferner schien es uns von Interesse, schwer lösliches Salz zu untersuchen, wo die größeren Versuchsfehler zwar durch Verfeinerung der Meßmethoden überwunden werden müssen, aber dafür einfachere theoretische Verhältnisse vorliegen; denn die von uns untersuchten Bleichlorid-Lösungen sind bei 18° etwa  $1/30$ -normal. Vor allem aber stand uns reinstes Uran-Bleichlorid zur Verfügung.

Hr. O. Hönigschmid hatte uns, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken, etwa 2,5 g reinstes Uran-Bleichlorid aus Katanga-Erzen überlassen, ein Teil des Präparates, an dem er mit L. Birckenbach<sup>2)</sup> die Atomgewichts-Bestimmung ausgeführt und den sehr kleinen Wert 206.05 gefunden hatte. Etwas Aktinium-Blei mit dem voraussichtlichen Atomgewicht 207.00 war dem Uran-Blei natürlich beigemischt; es wurde daher bei allen theoretischen Überlegungen mit obigem Atomgewicht gerechnet:

<sup>9)</sup> A. 455, 77 [1927].

<sup>10)</sup> A. 355, 18 [1907].

<sup>11)</sup> Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Dissertat., Zürich 1909, S. 55.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 95, 284, 297 [1916].

<sup>2)</sup> B. 56, 1837 [1923].

Molekulargewicht von  $\text{PbCl}_2$  commune = 278,12, von  $\text{PbCl}_2$  de uranio = 276,97.

Da das Uran-Bleichlorid beim Lagern ein wenig  $\text{PbS}$  gebildet hatte, wurde es durch Lösen, Filtrieren und Wiederausfällen mit  $\text{HCl}$  gereinigt und scharf getrocknet. Ganz reines  $\text{PbCl}_2$  commune stellten wir auf dem üblichen Wege durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Salzsäure her. Es ergab bei der Analyse genau das theoretische Verhältnis zwischen  $\text{Pb}$  und  $\text{Cl}$ , nur war die Summe nicht 100, sondern nur 99,90%. Sollte das Salz wirklich 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Wasser enthalten haben, so macht das bei den meisten Bestimmungen nichts aus, da die Lösungen analysiert wurden. Bei der Dichte-Bestimmung des festen Salzes wird ein Wassergehalt von 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> die Dichte nicht proportional erniedrigen, da die äußerst dünne Wasserhaut sicher eine wesentlich höhere Dichte als 1 hat.

Durch Einwägen lassen sich Lösungen von bekanntem Gehalt nicht herstellen, da das Chlorid bekanntlich<sup>3)</sup> stets eine kleine Menge eines Oxychlorides bildet. Die Konzentration wurde daher durch Eindampfen mit etwas  $\text{HCl}$  bestimmt; Kontroll-Analysen als  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbCrO}_4$  stimmten mit den Eindampf-Analysen auf weniger als 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> überein.

#### Spezifische Gewichte der festen Chloride.

Zwei Pyknometer mit durchbohrtem Schliffstopfen wurden sehr sorgfältig mit Wasser ausgewogen: Inhalt ca. 12 und 12 ccm. Die Versuchstemperatur war, wenn nichts anderes angegeben, stets genau 18,00°, die unser elektrisch geheizter Thermostat sehr gut konstant hielt. Der Gewichtssatz war frisch geeicht. Für das gewöhnliche Bleichlorid, von dem große Mengen zur Verfügung standen, wurde außer jenen beiden Pyknometern noch ein sehr enghalsiges Kölbchen von 30 ccm Inhalt benutzt. Als Sperrflüssigkeit war anfangs Nitro-benzol in Aussicht genommen, wurde aber nach einigem Zeitverlust vollkommen aufgegeben: das spezif. Gewicht von Nitro-benzol ändert sich durch Aufnahme von wenig Wasser ganz merklich. Obwohl Nitro-benzol nur etwa 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Wasser bei 18° aufzunehmen vermag (s. Landolt-Börnstein), nimmt das spezif. Gewicht dadurch um fast 1.5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> zu, wie folgende Zahlen ergeben:

t	s beim Trocknen mit $\text{CaCl}_2$	s nach Sättigung mit Wasser	Differenz
17.1°	1.20606	1.20770	+ 0.00164
18.0°	1.20515	1.20682	+ 0.00167
19.8°	1.20332	1.20510	+ 0.00178

Für ganz trocknes Nitro-benzol kann man das spezif. Gewicht zwischen 16° und 23° nach der Formel:  $s_t = 1.20515 - 0.001015(t - 18^\circ)$  bis auf wenige Ziffern der fünften Dezimale berechnen; wahrer kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 20° 0.000842.

Besser eignet sich für genaue Bestimmungen von spez. Gewichten fester Körper Äthylenbromid, dessen spezif. Gewicht zwischen 16° und 20° durch die Formel  $s_t = 2.18115 - 0.002144(t - 18^\circ)$  wiedergegeben wird; wahrer kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 20° 0.000985.

Daneben verwandten wir ein Xylol-Gemisch ( $s_{18}^\circ = 0.86451$ ) und eine an  $\text{PbCl}_2$  commune bei genau 18° gesättigte wäßrige Lösung ( $s_{18}^\circ = 1.00720$ ).

<sup>3)</sup> vergl. z. B. W. Böttger, Ztschr. physikal. Chem. 46, 573 [1906].

Bei der analogen Bestimmung von Uran-Bleichlorid sättigten wir, um wenig von dem kostbaren Salz zu verlieren, eine Salzsäure-Lösung mit dem Salz ( $s_{18}^0 = 1.00434$ ).

Die Dichte der Luft wurde, um sicher auf das Vakuum reduzieren zu können, bei allen Bestimmungen des spezif. Gewichts jedesmal aus Temperatur und Barometerstand genau abgeleitet. Daß unsere Bestimmungen gut zusammengehen, zeigte die folgende Tabelle, wo wir mit verschiedenen Pyknometern und Füllflüssigkeiten gearbeitet haben.

PbCl <sub>2</sub> commune			
g Einwage	Sperrflüssigkeit	s <sup>18</sup> / <sub>4</sub> i. vac.	Pyknometer
53.9173	Äthylenbromid	5.908	30-ccm-Kölbchen
14.8349	gesättigt. wäßr. Lsg.	5.910	12-ccm-Pyknometer
1.1553	Xylol-Gemisch	5.908	1.2-ccm-Pyknometer
Mittel: 5.909 ± 0.001.			

Die Daten für Uran-Bleichlorid, wo viel weniger Substanz zur Verfügung stand, streuen naturgemäß etwas mehr; es wurden daher mit jeder Einwage 3 unabhängige Einstellungen gemacht.

1.4970	Xylol-Gemisch	5.884	1.2-ccm-Pyknometer
1.4970	„	5.884	„
1.4970	„	5.881	„
2.1484	verd. HCl, mit dem	5.886	12-ccm-Pyknometer
2.1484	Salz gesättigt	5.886	„
2.1484	„	5.884	„
Mittel: 5.884 ± 0.001.			

Der Wert für das gewöhnliche Salz ist merklich höher als die im Landolt-Börnstein tabellierten Zahlen, aus denen 5.87—5.88 folgt. Wir halten unsere Zahl für richtiger. Der am leichtesten auftretende Fehler, daß kleine Luftblasen am Salz hängen bleiben, erniedrigt das spezif. Gewicht und war bei unseren Versuchen sicher vermieden.

Zur Kontrolle bestimmten wir das spezif. Gewicht von isländischem Doppelspat in beiden Pyknometern und mit beiden organischen Sperrflüssigkeiten; wir fanden 2.713 und 2.712, während die genauesten modernen Bestimmungen 2.710 ergeben. Hinterher zeigte es sich, daß unser Doppelspat eine ganz geringe Menge FeCO<sub>3</sub> (spezif. Gewicht 3.80) enthielt, was die Discrepanz von 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> erklärt.

Berechnet man aus unseren Dichte-Bestimmungen die Molekularvolumina der beiden festen Salze, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{für das PbCl}_2 \text{ commune } & 278.12 : 5.909 = 47.07 \text{ ccm,} \\ \text{für das PbCl}_2 \text{ de uranio } & 276.97 : 5.884 = 47.07 \text{ ccm,} \end{aligned}$$

also absolut die gleiche Zahl, wie die Theorie fordert!

### Spezifische Gewichte der Lösungen.

Hier mußte sehr genau gearbeitet werden. Wir benutzten demgemäß ein 20 ccm fassendes Pyknometer nach Sprengel-Rimbach mit engen Ansatzröhren, von denen das weitere mehrere, sehr feine Marken trug. Diese Pyknometer-Form ist unseres Erachtens genauer als jedes andere Modell. Man muß nur stets in genau gleicher Weise arbeiten und jede Erwärmung ängstlich vermeiden. Auch hier wurde in der Formel die Dichte der Luft nicht einfach = 0.0012 gesetzt, sondern jedesmal aus Temperatur und Druck

abgeleitet (mit Hilfe eines einfachen Nomogrammes)<sup>4)</sup>. So erhielten wir spezif. Gewichte, die bei 20 g Fällung auf 0.1 mg, also auf 1:200000 sicher waren, so daß die fünfte Dezimale noch garantiert werden kann. Es wurde nur mit fast gesättigten Lösungen gearbeitet, die hinterher analysiert wurden.

g Salz in 1000 g Lösung	$s_{18/4}^0$ i. vac.	$s_{\text{Lösung}} - s_{\text{Wasser}}$	Differenz pro 1 g in 1000 g
a) $\text{PbCl}_2$ commune			
7.732	1.00573 <sub>5</sub>	0.00711 <sub>3</sub>	0.000919 <sub>9</sub>
8.327	1.00627 <sub>9</sub>	0.00765 <sub>7</sub>	0.000919 <sub>5</sub>
8.763	1.00668 <sub>8</sub>	0.00806 <sub>8</sub>	0.000920 <sub>4</sub>
8.842	1.00675 <sub>0</sub>	0.00812 <sub>8</sub>	0.000919 <sub>3</sub>
9.587 (übersätt.)	1.00742 <sub>3</sub>	0.00880 <sub>1</sub>	0.000918 <sub>0</sub>
Da kein deutlicher Gang vorhanden ist, kann das Mittel genommen werden:			
$s$	0.99862 <sub>2</sub> + 0.000919 <sub>4</sub> ( $\pm 0.0000003$ ), g/1000 g Lösung.		
b) $\text{PbCl}_2$ de uranio			
7.263	1.00530 <sub>4</sub>	0.00668 <sub>2</sub>	0.000920 <sub>0</sub>
7.876	1.00585 <sub>7</sub>	0.00723 <sub>5</sub>	0.000918 <sub>8</sub>
8.830	1.00673 <sub>8</sub>	0.00811 <sub>4</sub>	0.000918 <sub>8</sub>
$s$	0.99862 <sub>2</sub> + 0.000919 <sub>2</sub> ( $\pm 0.0000004$ ), g/1000 g Lösung.		

Die Dichte der gesättigten Lösung des gewöhnlichen Salzes wurde zu 1.007200 bestimmt, die Bestimmung bei Uran-Blei mißlang. Von gewöhnlichen Bleichlorid enthalten also bei 18.00<sup>0</sup> 1000 g Lösung 9.330 g oder 0.03355 Mole; 1 l Lösung enthält 0.03379 Mole,  $v = 29.59$  l pro Mol. Nimmt man die gleiche Löslichkeit für das Uran-Bleichlorid an, so ist das spezif. Gewicht der bei 18.00<sup>0</sup> gesättigten Lösung  $0.99862_2 + 0.000919_2 \cdot 0.03355 \cdot 276.97 = 0.99862_2 + 0.00854_2 = 1.00716_4$ , also außerhalb der Versuchsfehler kleiner als das der gesättigten Lösung von  $\text{PbCl}_2$  commune.

Berechnet man in der üblichen Weise das Molekularvolumen der beiden Salze in fast gesättigten Lösungen, so erhält man für das gewöhnliche Bleichlorid 22.3<sub>3</sub> ccm, für das Uran-Bleichlorid 22.3<sub>0</sub> ccm. Innerhalb der Versuchsfehler sind also die beiden Zahlen, wie zu erwarten war, gleich.

#### Brechungsexponenten der Lösungen bei 18<sup>0</sup>.

Das Löwesche Interferometer mit 4-cm-Kammern wurde, wie früher beschrieben<sup>5)</sup>, mit verd. Lösungen von KCl geeicht, und zwar für große Verschiebungen der Mikrometer-Schraube; der Brechungswert pro Skalenteil ( $4.01 \cdot 4.55 \cdot 10^{-7}$ ) wurde als Funktion der Skalenteile aufgetragen.

g Salz in 1000 g Lösung	Skalenteile	Skalenwert	$n_{\text{Lös.}} - n_{\text{Wasser}}$	Differenz pro 1 g Salz in 1000 g Lösung
a) $\text{PbCl}_2$ commune				
7.900	2868	$4.073 \cdot 10^{-7}$	0.001168 <sub>1</sub>	0.000147 <sub>9</sub>
8.200	3004	$4.049 \cdot 10^{-7}$	0.001215 <sub>2</sub>	0.000148 <sub>3</sub>
8.500	3118	$4.030 \cdot 10^{-7}$	0.001256 <sub>8</sub>	0.000147 <sub>8</sub>
8.520	3131	$4.026 \cdot 10^{-7}$	0.001260 <sub>5</sub>	0.000148 <sub>0</sub>
b) $\text{PbCl}_2$ de uranio				
7.263	2633	$4.114 \cdot 10^{-7}$	0.001083 <sub>3</sub>	0.000149 <sub>1</sub>
7.876	2886	$4.069 \cdot 10^{-7}$	0.001174 <sub>3</sub>	0.000149 <sub>1</sub>
8.000	2929	$4.060 \cdot 10^{-7}$	0.001189 <sub>5</sub>	0.000148 <sub>8</sub>

<sup>4)</sup> z. B. nach Roth, Phys.-chem. Übungen, 4. Aufl., S. 7 [1928].

<sup>5)</sup> B. 59, 338 [1926].

1 g Salz in 1000 g Lösung erhöht den Brechungskoeffizienten des Wassers bei gewöhnlichem Bleichlorid um  $0,000148_0 \pm 0,0000001$ , bei Uran-Bleichlorid um  $0,000148_9 \pm 0,0000002$ . Diese Zahlen sind außerhalb der Versuchsfehler verschieden. Berechnet man die Inkremente der Brechungskoeffizienten des Wassers für gleich normale Lösungen beider Salze, so resultiert für das Uran-Bleichlorid ein Wert, der ein wenig höher ist als für das gewöhnliche Salz. Für gesättigte Lösungen würde der Unterschied  $2,8 \cdot 10^{-6} = 7$  Teilstriche ausmachen, eine Differenz, die die Einstellungsfehler übersteigt.

Berechnet man aus obigen Zahlen für beide Salze die spezif. Refraktionen für 8 g gelöstes, weitgehend dissoziiertes, etwas hydrolysiertes Salz in 1000 g Wasser, so erhält man für das gewöhnliche Chlorid 0,100<sub>2</sub>, für das Uranbleichlorid 0,100<sub>7</sub>, während die Molekularrefraktionen, wie zu erwarten, so gut wie gleich herauskommen, nämlich für das gewöhnliche Salz 27,8<sub>6</sub>, für das Uran-Bleisalz 27,8<sub>9</sub>. Heydweiller gibt (vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., I. Erg.-Band, 1927) für etwas konzentriertere Bleinitrat-Lösungen  $M_D$  zu 31,18 an; er findet für zweiwertige Chloride durchschnittlich 4,0 Einheiten weniger als für zweiwertige Nitrate, so daß sich nach Heydweiller etwa 27,2 statt 27,9 erwarten läßt. Vielleicht erhöht die Hydrolyse den Wert etwas oder ist der optische Schwerpunkt unseres Lichtes nicht genau mit der D-Linie identisch.

Leitvermögen von fast gesättigten Lösungen beider Chloride.

Die Versuchs-Temperatur war wieder 18,00°; das spezif. Leitvermögen des destillierten Wassers (nach Filtration durch das gleiche Filter  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ) wurde stets abgezogen. Hier sind unsere Resultate nicht so sicher wie bei den anderen Bestimmungen, ohne daß wir einen Grund anzugeben vermögen.

g Salz in 1000 g Lösung	$s^{18/4}_0$ i. vac.	Äquivalentnormal (nach Volumen)	spezif. Leitvermögen	Äquivalentleitvermögen
a) PbCl <sub>2</sub> commune				
7.842	1.00583	0.05673	0.004359	76.84
8.200	1.00616	0.05933	0.004518	76.15
8.500	1.00635	0.06151	0.004646	75.53
b) PbCl <sub>2</sub> de uranio				
8.000	1.00598	0.05811	0.004452	76.61
8.500	1.00644	0.06177	0.004660	75.44
8.850	1.00674	0.06419	0.004797	74.73

Nach diesen Zahlen scheint das Äquivalentleitvermögen für das Uran-Bleichlorid mit steigender Normalität ein wenig stärker abzufallen als für das gewöhnliche Salz ( $d\Lambda/dn$  -274 für das gewöhnliche, -309 für das Uran-Bleisalz). Doch liegt das wohl an kleinen Versuchsfehlern. Eine graphische Interpolation ergibt in dem Bereiche unserer Messungen folgende Äquivalentleitvermögen für gleiche Normalitäten:

n	PbCl <sub>2</sub> commune	PbCl <sub>2</sub> de uranio	comm.- de uran.	% <sub>00</sub>
0.05800	76.51	76.64	-0.13	-1.7
0.06000	75.96	76.03	-0.07	-0.9
0.06200	75.40	75.40	$\pm 0.00$	+0.0
				Mittel: -0.9% <sub>00</sub> .

Wir halten die fast die Fehlergrenzen streifenden Differenzen im Grunde nicht für real. Direkte Vergleichszahlen für das gewöhnliche Bleichlorid haben wir in der Literatur nicht gefunden.

#### Fällungswärmen mit Kaliumchromat-Lösungen.

Wärmetönungen an isotopen Salzen sind noch niemals gemessen worden. Sie sollen der Theorie nach gleich sein. Da wir für thermochemische Präzisionsmessungen gut eingerichtet sind, unternahmen wir diese Bestimmungen erstmalig, und zwar wählten wir die Fällungswärmen als Chromat, weil dieses Bleisalz das unlöslichste ist. Bei der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Uran-Bleichlorides mußten wir in einem kleinen Calorimeter und mit konzentrierten Kaliumchromat-Lösungen arbeiten.

Nach eingehenden Versuchen von O. Schwartz und A. Büchner kann man mit kleinen Calorimetern nur dann genau messen, wenn man dafür sorgt, daß der das eigentliche Calorimetergefäß umgebende Luftmantel während des ganzen Versuchs eine konstante Temperatur besitzt. Das läßt sich am bequemsten erreichen, wenn man durch einen Kühler temperierte Luft (etwa von der Temperatur des konstanten Wassermantels) durch den Luftmantel preßt. Da man bei den elektrischen Eichungen der Apparatur in der gleichen Weise arbeitet, fällt jeder Fehler heraus. Während die elektrisch bestimmten Wasser-Werte vorher um mehr als 1% schwankten, wenn man nur etwa 100 g Wasser im Calorimeter hatte, stimmten die Eichwerte selbst bei einem so kleinen Calorimeter beim Durchpressen eines konstanten temperierten Luftstroms besser als auf 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> überein!

Wir haben bei unseren Versuchen vor und nach jeder Reaktion elektrisch geeicht: ein passender Nickel-Widerstand war auf ein breites Glimmerblatt aufgespult und schwach mit ungebleichtem Bienenwachs überzogen, sein Widerstand war konstant und ganz genau bekannt; die Spannung wurde mit einem Präzisions-Rheostaten von O. Wolff-Berlin gegen ein Weston-Element gemessen, die hineingesandten Calorien als  $c^2 \cdot t/w$  4.184 berechnet. Der Wasserwert nach der Fällung war durchweg um 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub> kleiner als vorher; gerechnet wurde mit dem Mittelwert.

Als Korrekptionsgröße geht in die Fällungswärme die Verdünnungswärme der konzentrierten (33.42-proz.) Kaliumchromat-Lösung ein, die vorher gemessen wurde, indem ungefähr gleiche Mengen Lösung mit 110 g Wasser verdünnt wurden. Diese Wasser-Menge von 110 g Wasser wurde dann bei jedem Fällungsversuch genau innegehalten.

#### Verdünnungswärme von $K_2CrO_4 + 21.47 H_2O$ mit 110 g Wasser.

g Lösung	g $K_2CrO_4$	Temp.- Erhöhung	Wasser-Wert	cal	Endlösung $K_2CrO_4 + n H_2O$	kcal pro Mol
1.6400	0.5481	0.0375 <sup>0</sup>	129.7	4.88	n = 2185	1.73
1.8447	0.6165	0.0410	130.0	5.36	1945	1.69
2.0861	0.6972	0.0455	130.0	5.91	1722	1.64

Man sieht, daß die Verdünnungswärme dieses ternären Salzes (wie auch bei anderen ternären Elektrolyten beobachtet ist, am stärksten bei Schwefelsäure) auch in sehr großen Verdünnungen noch nicht Null wird, sie beträgt noch bei der Verdünnung von  $K_2CrO_4 + 1700 H_2O$  auf  $K_2CrO_4 + 2200 H_2O$  100 cal pro Mol!

## Fällungswärme der Bleichloride mit Chromat bei 18°.

g PbCl <sub>2</sub> in 110 g Wasser	Temp.-Erhöhung	Wasser-Wert	Verdünnungswärme		Fällungswärme kcal pro Mol
			cal	(K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ) cal	
a) PbCl <sub>2</sub> commune					
0.9429	0.2475°	128.5	31.83	6.03	11.17
0.9429	0.2475	128.9	31.93	5.93	11.17
0.8626	0.2275	128.8	29.32	5.25	11.15
Mittel: 11.16 ± 0.01 kcal pro Mol					
b) PbCl <sub>2</sub> de uranio					
0.9553	0.2525°	129.0	32.59	5.96	11.17 kcal pro Mol.

Die Reaktionen spielen sich momentan ab: nach 2 Ablese-Intervallen = 1 Min. beginnt einwandfrei die Nachperiode. Die „spezif. Gangänderung“, die Konstante des Newtonschen Abkühlungsgesetzes, deren Konstanz die beste Kontrolle beim nicht-adiabatischen Calorimetrieren ist, war bei dem einen Versuch mit PbCl<sub>2</sub> de uranio die gleiche wie bei allen anderen Messungen mit dem Calorimeter, so daß wir zu dem einen Wert volles Vertrauen haben und ihn nicht als das Produkt eines glücklichen Zufalles ansehen. Der Theorie entsprechend, sind die beiden Wärme-Tönungen innerhalb der Versuchsfehler ( $1^0/_{00}$ ) gleich.

## Zusammenfassung.

Von Uran-Bleichlorid (Pb = 206.05) und von gewöhnlichem Bleichlorid werden physikalisch-chemische Konstanten gemessen: die Molekularvolumina der festen und der gelösten Salze sind gleich; die Dichten der gesättigten Lösungen sind verschieden; der Zuwachs des Brechungsvermögens von Wasser durch gleiche gelöste Mengen Salz sind ein wenig verschieden, die Molekularrefraktionen der beiden gelösten Salze sind gleich; die Äquivalentleitfähigkeiten von beiden fast gesättigten Lösungen sind so gut wie gleich; die Fällungswärmen als Chromate sind gleich.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Phys.-chem. Institut, 12. Juni 1928.

### 232. Eduard Hertel und Jakob van Cleef: Über Komplex-Isomerie und Komplex-Salz-Isomerie.

(Eingegangen am 9. Juni 1928.)

#### Unterschiede der Komplex-Isomeren.

In zwei vorangehenden Veröffentlichungen konnte der eine<sup>1)</sup> von uns über die Existenz von Isomeren berichten, die zwei verschiedenen Klassen von Molekülverbindungen angehören. Beispielsweise liefert das System 2.6-Dinitro-phenol . . . 1.4-Brom-naphthylamin eine gelbe Molekül-Verbindung vom Schmp. 91.5° und eine rote vom Schmp. 84.5° bei gleicher Zusammensetzung (1:1). Der Konstitutionsbeweis wurde für beide Körper durch Analogie-Schlüsse geführt. Da nun zwei von G. R. Levi<sup>2)</sup> mit Cu<sub>K</sub>-Strahlung ausgeführte Pulver-Aufnahmen von gelbem und rotem Queck-

<sup>1)</sup> E. Hertel, B. 57, 1559 [1924], A. 451, 179 [1926].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 54, 709 [1924].