

Die bei diesen letzteren Reaktionen neben Amidobenzoësäure sich bildenden β -Amidomononaphtholsulfosäure und β -Amidonaphtol- α -disulfosäure sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Die erstere krystallisirt in grauweißen Nadeln oder Prismen, welche sowohl in kochendem Wasser als auch in heisser Salzsäure schwer löslich sind, noch weniger leicht von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen werden. Ihre Lösungen in Alkalien färben sich rasch braun.

Die β -Amidonaphtol- α -disulfosäure krystallisirt in schmutzigweißen, kleinen, schmalen Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und ziemlich leicht in verdünntem Weingeist, aus welchem sie durch Aether wieder ausgefällt wird. Ihre alkalischen Lösungen zersetzen sich wie diejenigen der vorigen Säure, jedoch langsamer, unter Braunfärbung. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen in einem Probirröhrchen liefert sie ein wenig eines krystallinischen Sublimats, während der grösste Theil unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt. Lufttrocken enthält sie noch 3 Moleküle Krystallwasser, welches bei 150° leicht abgegeben wird.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und deren Beziehung zum Molekulargewicht von M. A. von Reis (*Ann. Phys. Chem.* Neue Folge 13, 447). Verfasser hat für einige 70 organische, flüssige Verbindungen, die ihm von Brühl's Arbeit über Lichtbrechung (*diese Berichte* XII, 2135, XIII, 1119 und 1520) zur Verfügung standen, die spezifische Wärme für Temperaturen von 20° bis etliche Grade über den Siedepunkt bestimmt. Das reiche Material wird in verschiedener Weise gruppirt um Andeutungen von Gesetzmässigkeiten hervortreten zu lassen zwischen der Molekularwärme und der Zusammensetzung. Allgemeinere theo-

retische Betrachtungen glaubt Verfasser jedoch noch verschieben zu müssen bis die Beobachtungen noch vollständiger geworden sind.

Horstmann.

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 18). Verfasser hat mit ziemlich complicirten Hilfsmitteln die Geschwindigkeit zu bestimmen versucht, mit welcher der chemische Process in explosiven Gasmischungen sich fortpflanzt. Er fand diese Geschwindigkeit für Mischungen von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff (in dem Verhältniss, wie zur Bildung von Wasser respective Kohlen-säure nöthig) in einem geschlossenen Rohre nahezu gleich gross, etwa 2500 Meter in der Secunde und im offenen Rohre noch viel grösser. Da früher Bunsen's (*Ann. Phys. Chem.* 131, 161. 1867) viel durchsichtigeres und einfacheres Verfahren nur 34 Meter für Wasserstoffknallgas und 1 Meter für Kohleoxyd und Sauerstoff ergeben hat, allerdings unter andern Bedingungen, so wird man wohl die angekündigte aufklärende Fortsetzung von Berthelot's Versuchen abwarten müssen, ehe man zu einem Urtheil über den Werth derselben gelangen kann.

Horstmann.

Ueber die Chlorverbindungen des Eisens von P. Sabatier (*Compt. rend.* 93, 56). Verfasser findet gegen 20^0 ($\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 500 H_2O) + 8.72 Cal. ($\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, 300 H_2O) + 3.32 Cal. Das erstere Hydrat krystallisirt aus der Lösung in concentrirter Salzsäure und ist identisch mit dem Verwitterungsprodukt des zweiten Hydrats im leeren Raum. Die beiden ersten H_2O werden unter bedeutend grösserem Wärmeverlust gebunden. — Ferner fand sich ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, 1200 H_2O) + 42.0 Cal., ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, 1200 H_2O) + 11.28 Cal. Bei einem Wassergehalt zwischen den beiden krystallisirbaren Hydraten entsteht eine Flüssigkeit, die Krystalle abscheiden kann sowohl durch Entziehen, wie durch Zufügen von Wasser. Die Hydratationswärme scheint für die verschiedenen Stufen ziemlich gleich zu sein. Eine muthmassliche Verbindung des Eisenchlorids mit Chlorwasserstoff konnte noch nicht isolirt werden.

Horstmann.

Ueber die Oxychloride von Strontium und Baryum von André (*Compt. rend.* 93, 58). Durch Kochen der Lösungen von Strontium- oder Baryumchlorid mit den betreffenden Oxyden erhält man auch basische, leicht zersetzliche, krystallinische Verbindungen, die Verfasser wie die ähnlichen Verbindungen des Calciums (*diese Berichte* XIV, 1702) thermisch untersucht hat.

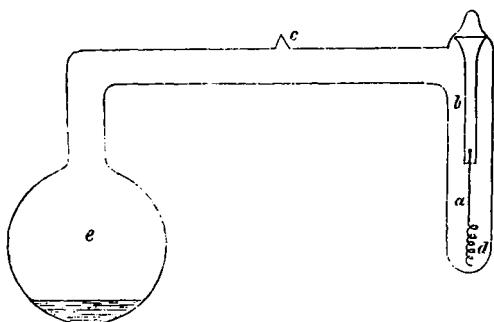
Horstmann.

Ueber die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben von W. Müller-Erzbach (*Ann. Phys. Chem.* Neue Folge 18, 528). Der Verfasser zeigt, dass für eine grössere Anzahl von Haloidsalzen

der grösseren Massenverdichtung bei der Bildung aus den Elementen auch die grössere Bildungswärme entspricht. (Vgl. *diese Berichte* XIII, 1659; XIV, 217.)

Horstmann.

Eis unter dem kritischen Drucke von A. Butlerow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellschaft* 1881, 1, 316). Zur Wiederholung der Versuche Carnelley's (*d. Ber.* XIII, 2406 u. XIV, 354) diente ein der Quecksilberpumpe ähnlicher Apparat, mittels dessen festgestellt wurde, dass das Eis auch unter dem kritischen Druck nicht über 0° erwärmt werden kann. (Vgl. Wüllner, *diese Berichte* XIV, 1389.) Für Lehrzwecke kann zur Beobachtung des Verhaltens des Eises unter dem kritischen Drucke beim Erwärmen der Quecksilberapparat passend durch folgenden, Kryoskop genannten, Apparat ersetzt werden. Als Stütze des sich bildenden Eises dient der Platindraht *a*, der sich im Rohre *b* leicht auf und ab bewegen lässt und auf diese Weise dem Eise freien Spielraum gewährt. Der Draht kann auch durch ein Thermometer ersetzt werden.



Die Luft wird aus dem Apparate entfernt indem *c* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und in beiden Behältern das Wasser 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt wird, worauf dann *c* zugeschmolzen wird. Während eines Versuches wird in den Behälter *d* etwas Wasser gelassen und der Ballon *e* in eine Kältemischung gebracht. Sobald das Wasser in letzterem gefriert, kann *d* ohne Weiteres direkt erwärmt werden, wobei das Wasser am Platindrahte sich bald in Eis verwandelt, das sich dann allmählich verflüchtigt.

Jawein.

Ueber die Gesetze der doppelten Zersetzungen von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 183, 289 und 415). In einer ausführlichen Abhandlung erörtert Verfasser zuerst die Lehren Bergmann's und Berthollet's über die doppelten Zersetzungen, geht dann zu den Elementen der Thermochemie und zu den Arbeiten Thomsen's und Berthelot's über, und fährt weiter die Beobachtungen von Dulong, Rose, Malaguti, Muir, Stass, Ditte und Anderen und seine eigenen Untersuchungen an, welche sich vom Standpunkte der heutigen Thermochemie aus, die vom Prinzip des Arbeitsmaximums ausgeht, nicht erklären lassen.

Versuche in wässrigen Lösungen. Zu den Versuchen wurde eine bestimmte Menge von Bromsilber, das aus 1 g salpetersauren

Silbers frisch gefällt worden war, vermennt mit 30 ccm einer Lösung, die eine gleichfalls bestimmte Menge der erforderlichen Chlorverbindung (gewöhnlich 1 Aequivalent auf 5 Liter Wasser) enthielt, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Bestimmung des Broms in dem, nach Beendigung des Versuches erhaltenen Niederschlage geschah auf gewöhnliche Weise durch Behandeln mit Chlor im Kugelrohre. Ausserdem wurde beständig die Gegenwart des Broms in der Lösung, wenigstens qualitativ, bestimmt. In den, in folgender Tabelle angeführten Versuchen wirkten auf Bromsilber immer äquivalente Mengen der Chlorverbindungen.

Zeitdauer in Tagen	Chlor- verbindung	Durch Cl er- setztes Br in Procenten	Zeitdauer in Tagen	Chlor- verbindung	Durch Cl er- setztes Br in Procenten
4	HCl	1.26	2	KCl	1.00
5	HCl	1.88	6½	KCl	1.46
12	HCl	1.80	6½	Ca Cl ₂	1.69
2	LiCl	2.20	3	Sr Cl ₂	2.16
2	NaCl	1.43	6½	Ba Cl ₂	3.06
6½	NaCl	2.07			

In allen diesen Versuchen war der Uebergang des System $\text{AgBr} + \text{RCl}$ in $\text{AgCl} + \text{RBr}$ von selbst bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen. Freilich kann aus denselben noch kein endgültiger Schluss über den Zusammenhang der Grösse des Austausches mit den Atomgewichten gezogen werden, wohl aber beweisen sie das Vorhandensein eines gegenseitigen Austausches, welcher nicht durch die Wärme irgend welcher Nebenreaktionen veranlasst werden konnte, da weder die Haloidsalze des Silbers, der Alkalien oder alkalische Erden, noch auch die Säure stabile Doppelverbindungen bilden. Wenn die Versuche mit grösseren, als den äquivalenten Mengen der Chlorverbindungen ausgeführt werden, so gehen die Zersetzungen bedeutend weiter. Wirken 4 Aequivalente KCl auf 1 Aequivalent AgBr, so erreicht die Ersetzung des Broms in 96 Stunden 3.31 pCt., in 213 Stunden 4.95 pCt. Die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen auf Jodsilber ist, qualitativen Versuchen nach zu urtheilen, ganz analog der auf Bromsilber. Berthelot schreibt, bekanntlich, dem Wasser eine höchst verwickelte und ziemlich unbestimmte Rolle eines physikalisch-chemischen Agens zu. Wenn man, ihm folgend, aus den thermischen Zahlen die Richtung einer Reaktion voraussagen will, muss man sich nach den bei Abwesenheit des Wassers erhaltenen thermischen Zahlen richten. Ueber die Versuche des Verfassers bei

Abwesenheit von Wasser siehe *diese Berichte* XII, 695 und 697. Die in denselben gefundene geringe Geschwindigkeit der Verdrängung des Broms durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur kann nicht dem Umstande, dass ein Gas auf einen festen Körper einwirkt, zugeschrieben werden, da ebendieselben pulverförmigen Körper in Gegenwart einer ganz geringen Menge von Wasser, die bei weitem nicht ausreicht zur genügenden Anfeuchtung oder gar Auflösung derselben, durch Chlor schnell zersetzt werden. Ausserdem wäre es, wenn die Einwirkung des Chlors von dem physikalischen Zustande der Brommetalle abhinge, nicht gut möglich, dass die Menge des ersetzten Broms zugleich mit den Atomgewichten der Metalle zunähme.

Ueber die Geschwindigkeit der Reaktionen. Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen, wie die zur Bestimmung des Austausches in wässriger Lösung ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind den von Menschutkin gefundenen analog (*diese Berichte* XII, 665 und 2168), wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Dauer des Versuchs in Stunden	2	3	22	72	96	120	165
Menge des aus $\text{AgCl} + \text{RBr}$ $\text{R}=\text{K}$	79.82	87.40	88.22	91.67	—	94.21	95.41
gebildeten AgBr $\text{R}=\text{Na}$	83.63	90.74	91.70	—	95.49	—	—

Der Austausch erreicht also in den ersten Stunden eine bedeutende Grösse, wächst dann aber nur sehr allmählich und erreicht eine Grenze. Der Gang der Umsetzung kann durch eine gleichseitige Hyperbel ausgedrückt werden. Wenn also die chemischen Umsetzungen in Lösungen nicht augenblicklich vor sich gehen, so müssen die sie begleitenden Wärmetönungen eine ganz andere Deutung erhalten, als die von Berthelot aufgestellte. Das Kalorimeter, in welchem die Reaktionen ausgeführt werden, zeigt ja doch nur die Wärmetönungen an, welche während der 5—10 Minuten dauernden Beobachtung vor sich gegangen sind. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit unbedeutend und die Temperaturveränderungen so gering, dass sie mit dem Thermometer nicht mehr beobachtet werden können. Die thermischen Zahlen werden daher nur den Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen entsprechen und zugleich die Richtung angeben, in welcher die Hauptreaktion vor sich gehen wird. Als Mass aber der Affinität können sie natürlich nicht dienen.

Versuche bei Abwesenheit von Wasser. Da die Bildungswärme der Chloride grösser ist, als die der entsprechenden Bromide, Jodide und Oxyde, so muss nach Berthelot (*Compt. rend.* 86, 628), das Chlor sowohl das Brom und Jod, als auch den Sauerstoff verdrängen. Dasselbe gilt von Brom im Verhältniss zum Jod und Sauer-

stoff. Die umgekehrte Reaktion, d. h. die Verdrängung der Halogene durch den Sauerstoff oder des Chlors durch Brom, darf also, wenn das Prinzip des Arbeitsmaximums die einzige bedingende Ursache ist, nicht stattfinden. Die Versuche des Verfassers zeigen jedoch, dass die eben angeführten Reaktionen unter ein und denselben Bedingungen in beiden Richtungen vor sich gehen (*diese Berichte* XII, 695 und 2170; XIII, 2391). Alle Versuche der Einwirkung von Gasen auf wasserfreie Verbindungen sind folgendermassen ausgeführt worden. Eine in einem Porzellanschiffchen abgewogene Menge der pulverförmigen Verbindung wurde in eine an einem Ende ausgezogene Glasröhre gebracht, die darauf auch am anderen Ende ausgezogen wurde. Zur Füllung der Röhre wurde das erforderliche Gas $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang bei Zimmertemperatur durchgeleitet und dann die Röhre zugeschmolzen. Nach Beendigung der Erwärmung im Luftbade bei 280—300° oder bei 400° wurde das Schiffchen herausgenommen, etwas erwärmt und gewogen. Meistens wurde auch noch der Inhalt der Röhre gemessen. Aus der erhaltenen Zu- oder Abnahme des Gewichts wurde nun das Resultat der Reaktion berechnet. Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von Silber und Chlorwasserstoff bei 400°:

Zeitdauer	Gewicht des Ag	Menge des HCl	Gewichtszunahme	Menge des verdrängten Cl	Mittel
2½ Stunden	0.353 g	73 ccm	0.014 g	12.18 pCt.)	12.5 pCt.
4 —	0.200 g	40 ccm	0.008 g	12.57 pCt.)	
5½ —	0.100 g	73 ccm	0.012 g	36.47 pCt.	—

Im letzten Falle waren auf 1 Aequivalent Metall 3.5 Aequivalente Säure genommen. Die umgekehrte Reaktion der Verdrängung des Silbers durch Wasserstoff geht schneller vor sich, ungeachtet dessen, dass dabei Wärme absorbiert wird, während in der eben angeführten, Wärme frei wird.

Die Unregelmässigkeiten in den Procentsteigerungen sind durch die starken Temperaturschwankungen bei 400° bedingt. Alle in der Tabelle angeführten Versuche sind mit äquivalenten Mengen ausgeführt worden. Bei der Anwendung von 3.6 Aequiv. Wasserstoff auf 1 Aequiv. Chlorsilber wurden bei 300° in 72 St. 32.79 pCt. Silber ersetzt. Die Einwirkung von Silber auf gasförmigen Bromwasserstoff geht schon bei Zimmertemperatur vor sich; so verbanden sich z. B. im Lauf von 5 Tagen 53.85 pCt. Brom mit Silber. Bei 300°, wo Chlorwasserstoff doch ziemlich langsam zersetzt wird, beträgt die Menge des in Reaktion getretenen Broms 93.11 pCt. in 4 Tagen.

Noch grösser ist die des Jods aus dem Jodwasserstoff. In 6 Tagen verbinden sich mit Silber 96.5 pCt.

Dauer der Erwärmung	Temperatur	Menge des angewandten Chlorsilbers	Menge des Wasserstoffs bei 0° und 760 mm	Gewichtsverlust	Procente des verdrängten Metalls
13 Stunden	300°	0.552 g	43 ccm	0.008 g	6.59 pCt.
22 -	-	0.514 -	40 -	0.009 -	7.08 -
24 -	-	0.643 -	50 -	0.016 -	10.01 -
68 -	-	0.642 -	50 -	0.019 -	11.28 -
1 -	400°	0.256 -	20 -	0.021 -	33.23 -
2 -	-	0.513 -	40 -	0.030 -	23.62 -
3½ -	-	0.643 -	50 -	0.079 -	49.68 -
2 -	-	0.513 -	44 -	0.110 -	86.61 -
3 -	-	0.610 -	47 -	0.130 -	86.15 -

Dagegen verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom- und Jodsilber sehr langsam, wie aus folgender Tabelle zu ersehen, welche den Gang der bei 300° zwischen äquivalenten Mengen vor sich gehenden Reaktion zeigt.

	Dauer	Menge des Ag R	Menge des Wasserstoffs	Gewichtsverlust	Procente des verdrängten Metalls
Ag Br + H	13 Stdn.	0.723 g	43 ccm	0.003 g	1.00 pCt.
	96 -	0.673 -	40 -	0.006 -	2.1 -
	144 -	0.673 -	40 -	0.014 -	4.89 -
Ag J + H	71 -	0.841 -	40 -	0.004 -	0.9 -
	96 -	0.841 -	40 -	0.005 -	1.32 -
	144 -	0.811 -	40 -	0.008 -	1.76 -

Obgleich nun alle diese Reaktionen in Folge des zuletzt so sehr verzögerten Fortschreitens und anderer Nebenumstände, z. B. der Wirkung der Haloidwasserstoffe auf Glas wegen, nicht zu Ende ge-

führt werden konnten, so ist dennoch die Abhängigkeit derselben von den Atomgewichten deutlich zu ersehen. Je grösser das Halogenatom, desto geringer die Menge des verdrängten Metalls. Zu bemerken ist noch der Umstand, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Jodsilber beide Reaktionen, sowohl die Verdrängung des Silbers, als auch die Bildung des Jodwasserstoffs, Wärme absorbiren. Ueber die Verdrängung des Chlors durch Brom, siehe *diese Berichte* VII, 733 und VIII, 766. Ueber die Abhängigkeit dieser Reaktionen von den Atomgewichten und der Werthigkeit der Elemente handeln *diese Berichte* IX, 1025 und XII, 2369. Da Berthelot den Versuchen des Verfassers entgegen behauptet, dass in einer Stickstoffatmosphäre kein Verdrängen von Chlor durch Brom stattfindet (*diese Berichte* XIII, 1858; *Compt. rend.* 90, 893) machte der letztere folgende Controlversuche: 0.243 g Chlorkalium wurden mit einem Ueberschuss von Brom in einer Röhre, aus der die Luft ausgepumpt war, 2½ Stunden lang schwach erwärmt, wobei 0.253 g Bromkalium erhalten wurden. Es waren also 7 pCt. Chlor durch Brom ersetzt worden. Das Resultat war dasselbe, als das Chlorkalium mit Brom in einer Atmosphäre von verdünntem Stickstoff oder in, durch einen schwachen Strom von Stickstoff fortgeleiteten, Bromdämpfen erwärmt wurde. Ein besonderes Interesse bieten die Reaktionen der doppelten Zersetzungen. Berthelot behauptet, dass, bei Abwesenheit des Lösungsmittels, wenn jede Säure mit der Base nur eine einzige Verbindung einzugehen im Stande ist, niemals eine Vertheilung der Base zwischen den Säuren stattfinden kann (*Ann. chim. phys.* [5] 4, 206). Bei der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf wasserfreie Brommetalle, wo also keine Zwischenverbindungen entstehen können, müsste der Austausch zwischen den Metallen und dem Wasserstoff vollkommen den thermischen Verhältnissen entsprechend vor sich gehen. Die Versuche zeigen aber das Gegentheil. Folgende Versuche sind alle mit äquivalenten Mengen pulverförmiger Brommetalle und gasförmigen Chlorwasserstoffs bei einer Temperatur von 275 bis 300° ausgeführt:

Dauer	Angewandtes Brommetall		Menge der Salzsäure in cem	Menge des erhaltenen Chlorbrom- silbers	Gewichts- verlust	Menge des ersetzten Broms	Mittel
	Formel	Menge					
48 Stunden	Na Br	0.250 g	54 (0.0886 g)	0.396 g	0.074 g	21.06 pCt.	21.39 pCt.
47 -	—	0.250 -	54 —	0.394 -	0.073 -	21.73 -	
48 -	K Br	0.200 -	37 (0.0605 g)	0.270 -	0.056 -	12.38 -	11.80 -
46 -	—	—	—	0.271 -	0.057 -	11.15 -	
48 -	—	—	—	0.275 -	0.058 -	11.22 -	
72 -	—	—	—	0.246 -	0.051 -	12.42 -	
120 -	Ag Br	0.385 -	38	0.381 -	0.004 -	4.39 -	4.25 -
47 -	—	0.300 -	35	0.297 -	0.003 -	4.22 -	
48 -	—	—	—	—	—	4.21 -	
96 -	—	—	—	—	—	4.21 -	

Nach Verlauf von 2 Tagen stellt sich also, wie aus der Tabelle ersichtlich, in den sich bildenden Systemen der Körper ein fast vollkommenes Gleichgewicht ein. Auch diese Versuche beweisen wieder, „dass bei den doppelten Zersetzungen zwischen einwerthigen Brommetallen und Chlorwasserstoff die Procente des durch Chlor ersetzten Broms den Atomgewichten der Metalle umgekehrt proportional sind.“ Aus der Gesammtheit seiner Untersuchungen zieht Verfasser den Schluss, dass bei den chemischen Umsetzungen sowohl in wässrigen Lösungen, als auch bei Abwesenheit von Wasser, natürlich unter vergleichbaren Umständen, in einem System von Körpern bei entsprechender Temperatur immer eine Vertheilung des einen Körpers zwischen den anderen stattfindet. Die Grösse dieser Vertheilung steht in einer einfachen Abhängigkeit von der Grösse der Atomgewichte der reagirenden Elemente und von der Masse d. h. von der Anzahl der Moleküle in der Einheit des Volums. Das Prinzip des Arbeits- oder Wärmemaximums ist nur dann anwendbar, wenn bei den Reaktionen zwischen zwei Körpern sich nur eine Verbindung bildet und die frei werdende chemische Energie ausschliesslich als Wärme ausgeschieden wird. Ueberall aber, und besonders in einem zusammengesetzten Mittel, wo der Vorrath an äusserer Energie eine gewisse Grenze erreicht, sei es nun durch eine gleichzeitig stattfindende Reaktion, oder durch Erwärmen, oder durch den elektrischen Funken, oder den Einfluss des Lichts, geht äussere Energie in innere über. Daher muss im Gegengensatze zum Prinzip des Wärmemaximums behauptet werden, dass in jedem ungleichartigen Mittel die äussere Energie das Bestreben besitzt in innere Energie überzugehen, wobei dann die Arbeit der Affinität, des Verdampfens, des Schmelzens u. s. w. ausgeführt wird. Das Resultat dieses Strebens oder dieser Eigenschaft der Energie wird die Bildung endothermischer Verbindungen unter Wärmeabsorption sein, z. B. der Oxyde des Chlors, des Stickstoffs, des Ozons, des Cyans u. a. m. Bei noch grösserer Spannung der äusseren Energie muss eine vollständige Zersetzung der Verbindungen in ihre Elemente vor sich gehen, was z. B. in der Sonnenatmosphäre beobachtet wird. Wenn aber die äussere Energie gering ist, so wird, bedingt durch das Prinzip des Wärmemaximums ein Ausscheiden von chemischer Energie in Form von Wärme vor sich gehen. Bei den jetzt in der Natur herrschenden Bedingungen, werden beide Gesetze gleichzeitig, aber in entgegengesetzter Richtung thätig sein. Die Folge davon muss ein labiles Gleichgewicht sein, was auch in der That überall in der Natur beobachtet werden kann. Das Gleichgewicht des Systems wird eine Funktion des Atomgewichts, der Masse und der gegebenen äusseren und inneren Energie sein. Die Vertheilung im ersten Moment der

Reaktion geschieht proportional der Anfangsgeschwindigkeit, die durch die ausgeschiedene Wärme gemessen wird. Das Endresultat aber wird durch das labile Gleichgewicht zwischen der inneren (potentialen) und der äusseren (kinetischen) Energie der Moleküle bedingt. Eine Veränderung in der Grösse der Variablen der eben genannten Funktion wird natürlich das Gleichgewicht stören und die Richtung der dann stattfindenden Reaktion bedingen. Wenn z. B. eines der Reaktionsprodukte entfernt wird, so muss zur Herstellung des Gleichgewichts eine neue Menge desselben sich bilden und folglich eine bestimmte Menge kinetischer Energie in Affinität oder potentiale Energie übergehen. Der, auf das Gesetz des labilen Gleichgewichts sich stützende Mechanismus beherrscht in der Natur die Umwandlung der kinetischen Energie in potentiale; er erklärt die Existenz und Entwicklung des Pflanzen- und Thierreichs und das Stattfinden einer Menge von chemischen Processen in der anorganischen Natur.

Jawein.

Zur Frage über die gegenseitige Verdrängung der Halogene von N. Beketow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 1, 44). Da Verfasser mit einigen Schlussfolgerungen, die Potilitzin aus seinen Versuchen (s. das vorhergehende Referat) gezogen hat, nicht einverstanden ist, so unternahm er zur Aufrechterhaltung seiner eigenen Ansichten einige Versuche über die Einwirkung von Brom und Jod auf Chlorsilber, von Jod auf Chlorcäsium und, umgekehrt, von Chlor auf Bromsilber. Es wurden 1.874 g AgCl und 2.088 g ($1\frac{1}{2}$ Aequiv.) Jod, die sorgfältig getrocknet waren, mit Chloroform übergossen und 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die darauf ausgeführte Analyse zeigte, dass 99.6 pCt. ClAg unverändert geblieben und nur 0.4 pCt. anscheinend in JAg übergegangen waren. Bei Anwendung von 7 Äquivalenten Jod auf 1 Molekül ClAg wurden 0.5 pCt. JAg erhalten. Da die Bildung einer so geringen Menge von Jodsilber in beiden Versuchen auch durch die Anwesenheit von etwas Jodwasserstoff oder sogar durch unvermeidliche Fehlerquellen bedingt sein konnte, so nimmt Verfasser an, dass bei gewöhnlicher Temperatur Jod auf Chlorsilber nicht einwirkt. Die vollständige Abwesenheit irgend einer Reaktion wurde auch durch 50tägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur von äquivalenten Mengen ClCs (0.48 g) und J (0.382 g) bestätigt. Das Resultat war dasselbe, als 1.233 g ClAg 6 Tage lang der Einwirkung eines grossen Ueberchusses sorgfältig gereinigten Broms (160 g) ausgesetzt wurden. Freilich erwies sich, nach dem Ueberleiten von Chlor über das Chlorsilber, ein kleiner Gewichtsverlust, der 0.7 pCt. in Chlorsilber übergegangenen Bromsilbers entsprach, doch konnte dies durch eine geringe Verunreinigung des Broms bedingt worden sein, von welchem zu diesem Zwecke nur $\frac{1}{30000}$ als Bromwasserstoff vorhanden zu sein

brauchten. In den Versuchen über das Verhalten des Chlors zu Bromsilber wurde zuerst eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, von welchem 100 Th. bei gewöhnlicher Temperatur, was durch besondere Versuche festgestellt wurde, 4 Th. oder 20 Volume Chlor lösen. Der erste Versuch dauerte 2 Monate, während welcher eine Lösung von 1.12 g Cl in CCl_4 und 3.77 g Br unter öfterem Schütteln auf einander einwirkten. Die Analyse zeigte, dass 97.5 pCt. Br. Ag in ClAg übergegangen waren. Im 2. Versuche wurden 2.296 g BrAg und 0.42 g Cl (nach dem Gewicht der Lösung berechnet) in einem zugeschmolzenen Rohre stehen gelassen. Nach 52 Tagen wurden 94.6 pCt. ClAg erhalten. Bedenkt man, dass zu Ende der Versuche die Reaktion im höchsten Grade durch die Menge des sich bildenden ClAg verlangsamt wird, so ist es wohl verständlich, warum das Brom nicht vollständig ersetzt werden konnte. Aus diesen Versuchen schliesst Verfasser, dass die angeführte Reaktion in der Richtung der grössten Wärmetönung vor sich geht und hauptsächlich durch den Unterschied der Bildungswärmen von ClAg und BrAg, welcher nach Thomsen und Berthelot 2.700 Cal. beträgt, bedingt wird. Die bei chemischen Reaktionen stattfindende Wärmeausscheidung muss folglich als Basis zur Bestimmung der Grösse der Affinität beibehalten werden. Im entgegengesetzten Falle müsste man, wenn keine Vertheilung stattfindet, annehmen, dass z. B. zwischen Brom und Silber bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinität vorhanden ist. —

Jawein.

Bemerkung zu Beketow's Abhandlung über die gegenseitige Verdrängung der Halogene von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 49, siehe vorhergehendes Referat). Verfasser ist der Ansicht, dass die von Beketow gefundenen 0.5 bis 0.7 pCt. durch Brom verdrängten Chlors durchaus nicht als negatives Resultat aufgefasst werden können, sondern im Gegentheil für das Vorhandensein der umgekehrten Reaktion sprechen, da ja alle von Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen höchst langsam verlaufen. Wenn Beketow von einem Nichtvorhandensein der Affinität bei bestimmten Temperaturen spricht, so muss darauf erwidert werden, dass die Temperatur, bei welcher eine Reaktion beginnt, ebenso wie die Stabilität einer Verbindung, in keinem engen Zusammenhange mit der Grösse der Wärmetönung steht.

Jawein.

Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von N. Kajander (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, [1] 246 und 331). Die Untersuchungen wurden alle nach der Methode von Boguski (*diese Berichte* IX, 1646) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass der Marmor durch Magnesium ersetzt war, da durch die Anwendung eines Metalles die Reaktion sowohl chemisch, als auch

physikalisch vereinfacht wird und da gerade das Magnesium mehr lösliche Salze bildet. Es wurde in Form von Plättchen (von ungefähr 2 g) angewandt, deren Oberfläche genau gemessen war, da ja Unveränderlichkeit dieser Grösse eine der Hauptbedingungen zur Erhaltung richtiger Resultate ist. (Die hierbei erforderliche Korrektion wurde durch Messen vor und nach den Versuchen und Bestimmen der aufgelösten Magnesiummenge berechnet.) Während eines Versuches wurde das, durch eine in gläserne Kugeln auslaufende Zange gehaltene und in die Säurelösung getauchte Plättchen beständig, aber möglichst gleichförmig bewegt. Nach Verlauf von mehreren genau beobachteten Secunden wurde es herausgenommen, sofort gewaschen, getrocknet, auf 10—15' in den Exsiccator gestellt und abgewogen. Die Abnahme des Gewichts diente nun als Maass der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Concentration der angewandten Säuren war ungefähr 0.01 des Molekulargewichts (in Grm.) der Säure in 1 Liter Wasser; das jedes Mal benutzte Volum $\frac{1}{2}$ oder 1 Liter. Der Untersuchung unterworfen wurde: die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 1. von den äusseren Bedingungen und 2. von der Natur der Säure.

1. a) Einfluss der Concentration. (*diese Berichte* XIII, 2387.)

b) Einfluss eines Säuregemisches. Dasselbe wirkt ganz ebenso, als ob jede Säure einzeln wirken würde. In folgender Tabelle bedeutet C die in 1" wirklich aufgelöste Menge des Magnesiums und C' die nach dem eben Angeführten berechnete Menge.

					C	C'
1	{	HCl	1.11 g in 1 Liter Wasser	{	0.000118 g	0.000119 g
		H ₂ SO ₄	1.68 - - -			
2	{	HCl	1.41 - - -	{	0.000175 -	0.000174 -
		H ₂ SO ₄	3.78 - - -			
3	{	HCl	2.78 - - -	{	0.000240 -	0.000238 -
		H ₂ SO ₄	3.78 - - -			
4	{	HCl	0.507 - - -	{	0.0000300 -	0.0000310 -
		C ₂ H ₄ O ₂	2.244 - - -			
5	{	HCl	1.010 - - -	{	0.0000425 -	0.0000435 -
		C ₂ H ₄ O ₂	2.244 - - -			
6	{	HCl	1.010 - - -	{	0.0000620 -	0.0000620 -
		C ₂ H ₄ O ₂	4.448 - - -			

c) Einfluss des Mittels. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Bewegung der Atome abhängt, so wird letztere von dem Widerstande, den das flüssige Mittel ihr entgegensetzt, bedingt. Dieser Widerstand nun hängt von der inneren Reibung des Mittels ab. Die Trägheit und Cohäsion der Moleküle des Mittels kann in gegebenem Falle vernachlässigt werden, da die Bewegung

der Säureatome höchst wahrscheinlich in den intermolekularen Räumen vor sich geht. Zur Bestimmung der inneren Reibung des Mittels, und zwar des Wassers, wurden zu demselben solche Salze zugefügt, aus denen das Metall durch Magnesium nicht verdrängt wird.

	Gehalt des Salzes im Liter Wasser	Reaktions- geschwin- digkeit C.	Innere Reibung η	Produkt $C\eta = \text{Const.}$
NaNO_3	128.0 g	0.0132	0.0152	0.0002007
	276.0 -	95	314	0.0002003
KNO_3	69.0 -	0.0151	0.0136	0.0002053
	132.0 -	150	132	0.0001980
Na_2SO_4	17.8 -	0.0107	0.0135	0.0001444
	35.6 -	97	143	0.0001387
K_2SO_4	44.0 -	0.0097	0.0153	0.0001484
	111.0 -	83	160	0.0001328

Da, wie aus der Tabelle ersichtlich, das Produkt $C\eta$ ganz unabhängig von der Concentration und für ein und dasselbe Salz constant ist, so folgt daraus, dass: „die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung ist“. Woher aber das Produkt für verschiedene Salze verschieden ist, bleibt noch unerklärt.

d) Einfluss der Temperatur. Bei Ausführung der Versuche wurde das Gefäss mit der Säure in ein grosses Wasserbad von der erforderlichen Temperatur gestellt und vor und nach jedem Versuche gewogen um den, infolge von Verdampfen des Wassers entstandenen, Verlust durch Zugiessen von Wasser ersetzen zu können. Ein Verlust an Säure war, der sehr verdünnten Lösungen wegen, nicht zu befürchten.

In nachstehender Tabelle bedeutet: k , den Temperaturcoefficient der Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet nach der Formel $\frac{C - C'}{C_{20} t}$, wo C und C' die, den Grenztemperaturen der Beobachtungsreihe entsprechenden Geschwindigkeiten bedeuten; t den Unterschied dieser Grenztemperaturen; C_{20} die Geschwindigkeit bei 20° ; F die sogen. Beweglichkeit der Flüssigkeit, welche umgekehrt proportional der inneren Reibung und direkt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit ist; k_t die Coefficienten der Veränderungen der Grösse F, ebenso berechnet wie k ; $\frac{C}{F}$ endlich, dasselbe was $C\eta$, da ja C und F proportional sind.

	T	C	k_c	F	k_f	$\frac{C}{F} = C_\eta$
1) HCl	20°	0.01180		9.790		0.001203
	25°	1380		10.329		1263
	30°	1530	0.026	12.216	0.026	1252
	45°	1980		16.234		1207
	50°	2120		17.646		1202
	20°	0.01161		—		0.001186
	30°	1426	0.027	—	0.026	1167
	40°	1700		14.885		1147
	50°	2152		—		1219
	20°	0.02300		—		0.002349
2) H ₂ SO ₄	35°	3340	0.025	13.528	0.026	2470
	40°	3430		—		2306
	50°	4070		—		2306
	10°	0.01950		7.535		0.002588
	15°	2200		8.636		2547
	20°	2350	0.026	—	0.026	2400
	40°	3750		—		2523
	50°	4350		—		2465
	5°	0.01775		6.493		0.002734
	10°	1845		—		2470
3) C ₂ H ₄ O ₂	15°	2100	0.020	—	0.026	2432
	30°	2820		—		2309
	40°	3261		—		2190
	50°	3863		—		2190
	15°	0.00463		—		0.000536
	30°	700	0.037	—	0.024	598
	40°	197		—		672
	5°	0.00004		—		0.001365
	10°	1000		—		1377
	20°	1353	0.024	—	0.024	1378
4) C ₂ H ₂ O ₄	30°	1007		—		1423
	40°	2104		—		1416
	15°	0.01460		—		0.001690
	20°	1640	0.023	—	0.027	1675
	40°	2340		—		1565
	50°	2800		—		1587

	T	C	k_c	F	k_f	$\frac{C}{F} = C\eta$
5) $C_4H_6O_6$	15°	0.01082	0.026	—	0.025	0.001253
	40°	1908		—		1284
6) $C_6H_8O_7$	15°	0.01152	0.023	—	0.027	0.001334
	30°	1604		—		1313
7) HCl C_2H_6O	3.6°	0.00179	0.026	0.2	0.020	0.000332
	16.0°	253		6.96		347
	28.3°	346		0.89		390
	34.0°	402		9.91		406

Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt also die Reaktion um soviel, um wieviel die Reibung des Mittels sie verzögert, ohne dabei auf die chemischen Eigenschaften der reagirenden Körper selbst, wenigstens in merklicher Weise, zu wirken, was am deutlichsten durch die Gleichheit der Coëfficienten (k_c) und (k_f) ausgedrückt wird.

II. Einfluss der Natur der Säure. In nachstehender Tabelle ist die in 1 Sekunde sich lösende Menge des Magnesiums, bei einer Oberfläche desselben von 1 qdm, angegeben und zwar, unter C bei molekularen Mengen (in Gramm) der Säure in 1 Liter Wasser und unter C' bei äquivalenten Säuremengen. N zeigt die Anzahl der einzelnen Versuche und E die daraus berechnete Grösse des Fehlers an.

	Molekulargewicht der Säuren	Beobachtungstemperatur	C	Basicität der Säuren	C'	E	N
HCl	36.5	17.6	0.0141	1	0.0141	0.0002	13
HBr	81.0	17.8	134	1	134	3	13
HJ	128.0	17.0	136	1	136	1	6
HNO ₃	63.0	—	116 (127)	1	110 (127)	4	6
H ₂ SO ₄	98.0	15.0	275	2	137	5	7
CH ₂ O ₂	46.0	16.2	0.0062	1	0.0062	0.0001	6
C ₂ H ₄ O ₂	60.0	16.5	55 (63)	1	55 (63)	3	5
C ₃ H ₆ O ₃	90.0	17.0	58 (63)	1	58 (63)	1	—
C ₂ H ₂ O ₄	90.0	16.7	0.0147	2	73	3	4
C ₄ H ₆ O ₄	118.0	17.5	107 (140)	2	54 (70)	11	4
C ₄ H ₆ O ₅	134.0	17.5	107 (123)	2	54 (62)	5	5
C ₄ H ₆ O ₆	150.0	18.0	104 (140)	2	52 (70)	9	6
C ₆ H ₆ O ₆	174.0	17.6	203	3	66	3	5
C ₁₂ H ₆ O ₁₂	342.0	22.2	418	6	70	—	—

Daraus wird dann der Schluss gezogen, dass in den Säurelösungen, die äquivalente Mengen der Säuren enthalten, ganz unabhängig von der Natur der angewandten Säure, immer ein und dieselbe Menge des Magnesiums aufgelöst wird und dass diese Menge proportional ist der Basicität der Säure; oder zusammengefasst, dass zur Bildung von Molekülen der Magnesiumsalze verschiedener Säuren ein und dieselbe Zeit erforderlich ist. Eine Abweichung unter den anorganischen Säuren findet nur bei der Salpetersäure statt, doch hängt dieselbe zweifelsohne von einer besonderen Wirkung dieser Säuren auf die Oberfläche des Magnesiums ab, da bei dem ersten Versuche, wo die Oberfläche sozusagen noch nicht Zeit hatte, sich zu verändern, die erhaltene Zahl 0.0127 (in der Tabelle in Klammer beigefügt) sich sehr denen der anderen Säuren nähert. Dasselbe findet wohl auch bei den organischen Säuren statt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit zweimal kleiner ist, als bei den anorganischen Säuren. Bestätigt wird diese Annahme der Veränderung der Oberfläche noch durch weitere Versuche, namentlich durch die mit einer Lösung von schwefliger Säure.

Endlich lenkt Verfasser noch die Aufmerksamkeit auf die Aehnlichkeit der Reaktionen der Auflösung mit denen der elektrischen Leitungsfähigkeit und der Diffusion, obgleich diese Aehnlichkeit bis jetzt sich nur in dem gleichen Verhalten zu solchen äusseren Bedingungen, wie die innere Reibung, äussert.

Jawein.

Anorganische Chemie.

Ueber die Einwirkung des Jods auf saures schwefligsaures Natrium von N. Sokolow und P. Maltschewski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 169). Bei allmählichem Zugiessen einer schwachen Lösung von Jod in Kaliumjodid zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium erhält man, ausser Schwefelsäure, auch Dithionsäure nach der Gleichung $2\text{NaHSO}_3 + \text{J} = 2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Die Ausbeute an Dithionsäure beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen Menge.

Jawein.

Ueber Kaliumoxyd von N. Beketow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 394). Zur Darstellung des wasserfreien Kaliumoxyds (K_2O) wurde Kaliumhyperoxyd (K_2O_4) vermengt mit metallischem Kalium, welches theilweise mit Silber zusammengeschmolzen war, in einem silbernen Tiegel geglüht. Das hierbei entstehende Gemisch des Oxyds mit metallischem Silber enthielt in einem Falle