

oder benutzt zu haben, Hr. Ladenburg nicht oder erst 7 Wochen nach Merling's Publikation behauptet hat. Auch auf solche Methoden werden wir nicht zu verzichten brauchen, die von Ladenburg erfolglos angewandt sind, z. B. auf die Zerlegung durch Oxydation. In beiden Beziehungen kann ich schon heute mittheilen, dass Ladenburg's Beobachtungen unvollständig oder ungenau sind. Die Destillation des Dimethyltropinoxydhydrats ist ein sehr viel complicirter Vorgang, als Ladenburg glaubt, sie führt zur Bildung einer in Wasser unlöslichen, wahrscheinlich mit Methyltropin isomeren Base; die Oxydation des Tropins, bei der brauchbare Zersetzungsprodukte aufzufinden Ladenburg „nicht gelungen“ ist, liefert ebenfalls eine wohl charakterisirte, kohlenstoffärmere Base. Ueber beides wird Hr. Merling demnächst berichten.

Hannover, 12. November 1881.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von N. Kajander (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I) 457). Weitere Versuche über die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren von der Concentration der letzteren sind unter genauer Einhaltung der schon früher angegebenen Bedingungen ausgeführt worden (*diese Berichte* XIV, 2053). Die erhaltenen Resultate hat Verfasser in Tabellen und auch graphisch durch Curven veranschaulicht, indem er auf der Abscissenaxe die Grössen der Concentration und auf der Ordinate die der Lösungsgeschwindigkeiten auftrug. Letztere Grösse zeigt die bei einer Oberfläche von 1 qdm. im Laufe einer Sekunde wirklich aufgelöste Menge Magnesium an, während zur Bezeichnung der Concentration die Quotienten aus der in einem Liter der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge der Säure durch das Molekulargewicht dieser Säure (in Grammen ausgedrückt) benutzt sind. Als Lösungsmittel des Magnesiums wurden die wässrigen Lösungen folgender Säuren angewandt: Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Wein- und Citronensäure. Aus den angeführten Resultaten ist zu-

nächst ersichtlich, dass die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Concentration ganz analog der gleichen Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens ist. Bei allmählich zunehmender Concentration der Säure wird, unter sonst gleich bleibenden Bedingungen, die Menge des sich auflösenden Magnesiums immer grösser, bis sie bei einer bestimmten Concentration ein Maximum erreicht, worauf sie dann wieder abnimmt, um für die wasserfreie Säure auf ihr Minimum zu sinken (oder gleich Null zu werden?). Dies gilt für alle untersuchten Säuren, nur mit dem Unterschiede, dass für einige Säuren die Menge des sich lösenden Magnesiums einer schnelleren Veränderung als die Concentration, bei anderen dagegen einer langsameren unterworfen ist. Das grösste Maximum erreichen die anorganischen, ein bedeutend geringeres die organischen Säuren und unter letzteren das geringste die Weinsäure. Das eben angeführte hat dieselbe Giltigkeit auch für die Veränderungen des elektrischen Leitungsvermögens. Die Analogie geht sogar noch weiter; so z. B. erreicht das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure noch ein zweites, freilich bedeutend geringeres Maximum bei einem Gehalt von 93 pCt. H_2SO_4 . Ein zweites, niedrigeres Maximum der Lösungsgeschwindigkeit findet bei ungefähr derselben Concentration statt (bei 91.8 pCt. Säuregehalt). Neben der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Concentration der Säurelösung oder, was dasselbe sagen will, von der Menge der in einem bestimmten Flüssigkeitsvolum enthaltenen Säuremoleküle, üben auch die Eigenschaften dieser Säuremoleküle ihren Einfluss aus. Die Mengen des Magnesiums, welche, bei verschiedener Concentration, von einer und derselben Menge der wasserfreien Säure aufgelöst werden, müssen also nur von den, den Säuremolekülen oder der Säure, bei der entsprechenden Concentration, zukommenden Eigenschaften abhängen. Aus den beigegebenen Tabellen ist ersichtlich, dass bei allen untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Weinsäure, die Mengen des sich während einer Sekunde in einem Molekül Säure (in Grammen ausgedrückt), bei verschiedener Concentration, auflösenden Magnesiums nur dann ihr Maximum erreichen, wenn die Säurelösungen sehr schwach sind. Mit steigender Concentration werden diese Mengen immer kleiner, bis sie auf ein Minimum sinken, worauf sie wieder bis zu einem zweiten Maximum hinaufsteigen, um dann wieder regelmässig bis zu einem zweiten Minimum, das den wasserfreien Säuren entspricht, herabzusinken. Das Vorhandensein eines zweiten Maximums lässt sich nur dadurch erklären, dass beim Auflösen des Magnesiums in solchen Säuren, wie HCl , H_2SO_4 , H_3JO_4 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, die verhältnissmässig in grosser Menge frei werdende Wärme nicht Zeit findet, sich in der umgebenden Flüssigkeit zu vertheilen, sondern nur die unmittelbar an das Metall lagernden Schichten erwärmt, wodurch dann natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit ver-

grössert wird, und zwar in stärkerem Maasse, als es die Zunahme der Concentration allein verursachen könnte. Dass dies in der That der Fall ist, wird nicht nur daraus ersichtlich, dass bei der geringsten Verzögerung in der Bewegung des Magnesiumplättchens die Reaction bedeutend beschleunigt wird, sondern auch durch die Versuche mit der nicht so energisch wirkenden Citronen- und Weinsäure, deren Kurven einen viel regelmässigeren Verlauf zeigen. Ein fast vollkommenes Verschwinden dieser Unregelmässigkeiten ergaben die Versuche mit Marmor, dessen Auflösung ja bedeutend langsamer vor sich geht, als die des Magnesiums. Daher können auch die Veränderungen in den Eigenschaften der Säure, in Bezug auf ihr Lösungsvermögen, beim Marmor als Typus derjenigen Veränderungen betrachtet werden, die von der Concentration allein abhängen. Verfasser bezeichnet diese mit der Concentration sich ändernde Eigenschaft der Säure — in der Zeiteinheit verschiedene Mengen Magnesium oder Marmor zu lösen — als Energie der Säure. Die grösste Energie besitzen die Säuremoleküle, wenn die Concentration am schwächsten ist. Bei zunehmender Concentration nimmt die Energie allmählich und regelmässig ab, bis sie bei der reinen Säure gleich Null wird. Diese Energie ist ungefähr umgekehrt proportional der Menge der in einem bestimmten Volum enthaltenen Säuremoleküle. Bei Besprechung der Ursachen, durch welche die zugleich mit der Veränderung der Concentration stattfindenden Veränderungen in den Eigenschaften der Säuren erklärt werden könnten, kommt Verfasser zum Schlusse, dass ohne weitere Versuche bis jetzt keine Erklärung genügend sein kann. Jawein.

Ueber die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniums von Isambert (*Compt. rend.* 93, 731). Vor kurzem haben die HHrn. Engel und Moitessier das Gesetz aufgestellt, dass bei sich dissociirenden Verbindungen eine Dissociation nicht mehr eintritt, wenn die Spannkraft eines der Bestandtheile der Verbindung, im Ueberschuss angewendet, grösser ist als die Tension der Verbindung selbst. Hr. Isambert glaubt den Satz auch so fassen zu dürfen: Wenn der Gasdruck des einen Bestandtheils kleiner ist als die Maximaltension der Verbindung für die betreffende Temperatur, dann ist die Tension überhaupt gleich diesem Maximum, im anderen Falle würde der Druck des freien Gases unverändert bleiben. Diese Annahme aber hat er bei dem carbaminsauren Ammonium, dessen Tension bei verschiedenen Temperaturen für sich und bei Gegenwart freien Ammoniaks und freier Kohlensäure gemessen wurde, nicht bestätigt gefunden. Pinner.

Ueber die Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten von D. Konowalow, 2. Abtheilung (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 14, 210; vgl. das Referat über die 1. Abtheilung, *diese Berichte* XIV, 2224). Bezüglich der theilweise in einander löslichen Flüssigkeiten kommt

Verfasser zu dem merkwürdigen Resultat, dass die beiden verschieden zusammengesetzten gesättigten Lösungen, welche sich beim Mischen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Aethyläther) als gesonderte Schichten übereinander lagern, gleiche Dampfspannung haben. Dasselbe gilt auch für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten (z. B. Wasser, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff) oder für Mischungen, die einen festen Körper gelöst enthalten (z. B. Methylalkohol, Wasser und Pottasche), wenn die Mischung sich in zwei Schichten trennt. — Die Dampfspannung ist in solchen Fällen immer grösser als diejenige von mindestens einem der Bestandtheile. Bei der Destillation bleibt Siedepunkt und Zusammensetzung des Destillates constant, wenn nur zwei Flüssigkeiten gemischt sind, solange das Mischungsverhältniss zwischen der Zusammensetzung der beiden Schichten liegt. Diese Folgerung steht im Einklang mit den Erfahrungen von Pierre und Puchot (*Ann. chim. phys.* 4, 26).
Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Wassers von A. Schuller (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 14, 226). Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. von Than (vgl. *diese Berichte* XIV, 1556) über denselben Gegenstand. (Vgl. auch Schuller und Wartha, *diese Berichte* X, 1298.)
Horstmann.

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen von C. von Than (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 14, 393). Verfasser hat mit dieser Arbeit die Grundlage calorimetrischer Messungen wesentlich gefestigt. Diese Messungen sind nur sehr selten direkt auf die theoretische Wärmeeinheit (welche die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag), sondern meist auf die spezifische Wärme des Wassers zwischen etwa 6—25°, oder auf die Schmelzwärme des Eises bezogen, und die zur Reduktion auf die theoretische Einheit nöthigen Daten sind bisher nicht mit grosser Genauigkeit bekannt. von Than hat jetzt die spezifische Wärme des chemisch reinen gegossenen Silbers zwischen 0° und 100° mit dem Eiscalorimeter möglichst genau gemessen. Dieselbe Grösse ist aber auch von Regnault mit bekannter Schärfe bestimmt worden, bezogen auf die spezifische Wärme des Wassers von etwa 15°. Man kann daher jetzt das Verhältniss dieser bei Messungen mit dem Wassercalorimeter am häufigsten gebrauchten Einheit zu der Einheit des Eiscalorimeters berechnen. von Than findet, dass 15.28725 mg Quecksilber in das Eiscalorimeter eingesaugt werden, wenn demselben eine jener gebräuchlichen Wärmeeinheiten (eine 15 grädige Wassercalorie) zugeführt wird. Diese Zahl wurde controlirt und bestätigt durch die Bestimmung der specifischen Wärme des Blei's und des Wassers zwischen 0° und 100° mittels des Eiscalorimeters, welche Stoffe ebenfalls von Regnault genau untersucht sind. — Man ist jetzt im Stande, verschiedenartige calorimetrische

Messungen, wenn auch nicht auf die theoretische, so doch wenigstens auf eine gemeinschaftliche Einheit mit Sicherheit zu reduciren. von Than macht davon Gebrauch zur Vergleichung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs nach verschiedenen Beobachtern. Er findet, nach allen nöthigen Reduktionen, wenn die specifische Wärme des Wassers bei 15° als Einheit genommen und 1000 solcher Einheiten = 1 Cal., die Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff bei 0°:

nach Andrews 1848	= 33.888 Cal.	} bei constantem Volum
- von Than 1881	= 33.822 -	
- J. Thomsen 1873	= 34.218 -	} bei constantem Druck.
- Favre und Silbermann 1852	= 34.426 -	
- Schuller und Wartha 1877	= 34.471 -	

Die neueren Versuche Berthelot's sind nicht ausführlich genug beschrieben, um alle Reduktionen anbringen zu können. — Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen bei constantem Volum und bei constantem Druck, von der Arbeit des Drucks bei der Verdichtung des Knallgases zu flüssigem Wasser herrührend, beträgt 0.408 Cal. Aus Thomsen's Versuchen würde daher die Verbrennungswärme bei constantem Volum zu 33.810 Cal. sich berechnen, was mit dem direkt gemessenen Werthe von Than's bis auf 0.04 pCt. übereinstimmt. Auch der ältere Andrews'sche Werth stimmt gut. Die beiden anderen Zahlen sind aber etwa 0.7 pCt. grösser. Than glaubt, dass diese Differenz durch fehlerhafte Versuchsanordnung bedingt sei und hat versucht, dieselbe durch eine Correction zu beseitigen, deren Berechtigung jedoch von Schuller (vergl. die oben ref. Mittheilung) bestritten wird. Das Resultat der Polemik bleibt abzuwarten.

Horstmann,

Anorganische Chemie.

Beitrag zur Bildung und Constitution des Chlorkalkes von G. Lunge und H. Schaeppi (*Chem. Industrie* 1881, 289). Ein Theil dieser Arbeit hat bereits in *diesen Berichten* XIV, 361 Erwähnung gefunden. — Die beim Auflösen von Chlorkalk stets zurückbleibende Menge von Kalkhydrat wird nach dem Vorgange Bolley's einer mechanischen Umbüllung durch die entstehende Verbindung CaOCl_2 zugeschrieben. — Zur Unterscheidung von Chlor und unterchloriger Säure wurde das Verhalten dieser Körper gegen eine mit einer bestimmten Menge Normalsäure versetzte Jodkaliumlösung benutzt; Die Reaktionen sind: $\text{I. } 2\text{KJ} + \text{HCl} + \text{ClOH} = 2\text{KCl} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$