

Ergebnis muß mit Bestimmtheit gefolgert werden, daß eine vollkommen gesättigte Verbindung vorliegt. Die Analyse ergab nämlich:

0.0994 g Subst.: 0.3136 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.10, » 13.35.

Es ergibt sich hieraus, daß aus dem Santalen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, das Dihydrochlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$, 2 HCl entsteht, das zwar überaus leicht Chlorwasserstoff abspaltet, sich aber nichtsdestoweniger durch Reduktion zum größten Teil in das gesättigte Tetrahydrosantalen, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, umwandeln läßt. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung ist ohne Einwirkung auf das Tetrahydrosantalen, ebenso Ozon, wodurch die gesättigte Natur bestätigt wird und woraus folgt, daß in dem Tetrahydrosantalen nur noch zwei Ringe vorhanden sind. Es sind dies mit aller Wahrscheinlichkeit dieselben beiden Ringe, die sich auch in dem Dihydroeksantalol und in der Dihydroeksantalsäure finden. Es ist sehr leicht möglich, daß das System dieser beiden Ringe identisch ist mit einem der bicyclischen Terpensysteme.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte Januar 1910.

67. O. Sackur: Molekulargewichtsbestimmungen in den geschmolzenen Alkalicarbonaten.

(II. Mitteilung über die thermische Manganatbildung.)

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Das am Schluß der ersten Abhandlung¹⁾ gestellte Problem ist nur lösbar, wenn die van 't Hoff'schen Lösungsgesetze in den geschmolzenen Alkalicarbonaten gültig sind, und wenn man die molekulare Schmelzpunktserniedrigung für diese Salze bestimmen kann. Hierzu braucht man einen Stoff, der bei seiner Auflösung in dem geschmolzenen Alkalicarbonat sein normales Molekulargewicht behält. Welcher Stoff diesen Ansprüchen genügt, läßt sich nicht ohne weiteres vorhersagen, doch kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß dies ein binäres Salz tut, das mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein hat, also z. B. Chlorkalium in Kaliumcarbonat und Chlornatrium in Natriumcarbonat. Die Gründe, die sich für diese Anschauung anführen lassen, sind die folgenden:

1. haben alle bisher ausgeführten kryoskopischen Untersuchungen von Salzschnmelzen zu diesem Ergebnis geführt. Nach Foote und Levi²⁾ besitzen alle Natriumsalze sowie die Alkalichlorate in ge-

¹⁾ Vgl. S. 381—388 dieses Heftes.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 37, 494 [1907].

geschmolzenem Natriumchlorat das einfache Molekulargewicht, das man mittels der van 't Hoff'schen Formel aus der Schmelzwärme berechnen kann. Das Gleiche fand Stern¹⁾ für KCl in geschmolzenem KNO₃ und Plato²⁾ für KF in KCl, NaF in NaCl, für KCl in KF und für NaCl in NaF.

2. Dieses Resultat läßt sich theoretisch erklären und zwar auf doppelte Weise: Die geschmolzenen reinen Salze (die Lösungsmittel) sind als weitgehend, wenn nicht als vollständig dissoziiert anzusehen. Die Gründe hierfür sind besonders von Lorenz eingehend erörtert worden³⁾. Beim Zusatz einer geringen Menge eines gleichionigen Salzes kann dessen Dissoziation nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt werden, und das gelöste Salz besteht praktisch aus undissoziierten Molekeln. Andererseits ist es aber auch möglich, daß das Dissoziationsbestreben des gelösten Salzes so groß ist, daß keine merkliche Zurückdrängung eintritt. Aber auch dann muß das hinzugesetzte Salz, obwohl es aus 2 Ionen besteht, die einfache Molekulardepression hervorrufen, da nach einem zuerst von Stortenbecker⁴⁾ ausgesprochenen Satz die mit dem Lösungsmittel gemeinsamen Ionen (also K⁺ bei der Auflösung von Chlorkalium in Kaliumcarbonat) in verdünnten Lösungen dem Lösungsmittel gegenüber nicht als gelöster Stoff anzusehen sind und nur die anderen Ionen osmotisch und kryoskopisch in Betracht kommen⁵⁾. Die Schmelzpunktversuche gestatten also, falls das als Lösungsmittel dienende Salz weitgehend dissoziiert ist, keine Entscheidung darüber, ob ein gelöstes gleichioniges Salz dissoziiert ist oder nicht.

3. Im Gegensatz zu den gleichionigen Salzen ruft der Zusatz eines Salzes, das mit dem Lösungsmittel kein Ion gemein hat, die doppelte Molekulardepression hervor, falls es sich in 2 Ionen spaltet, und die nahezu dreifache, wenn es sich um ein ternäres Salz handelt. Dieser Schluß wird durch die Versuche von Stern und Plato (l. c.) bestätigt.

Der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist es zunächst, diese Überlegungen auf die Lösungen von Salzen in den geschmolzenen Alkalicarbonaten anzuwenden und zu bestätigen.

Zur Bestimmung der Erstarrungspunkte wurden die Salzgemenge durch Abwägen der reinen, von Kahlbaum bezogenen und gut getrockneten Komponenten in einem Platintiegel im elektrischen Tiegel-

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **65**, 667 [1909].

²⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **58**, 350 [1907].

³⁾ Die Elektrolyse geschmolzener Salze III, S. 281 ff. Halle, W. Knapp [1906]. ⁴⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **10**, 183.

⁵⁾ Diese Anschauung wird von Goodwin und Kalmus, Physical Review **28**, 1 [1909] vertreten.

ofen zusammengeschmolzen. Die Erstarrungskurve wurde mittels eines Thermoelements aus Platin-Platin-Rhodium in der üblichen Weise bei nur wenig vermindertem Heizstrom aufgenommen und der dem Beginn der Erstarrung entsprechende erste Knickpunkt dieser Kurve, der unter allen Umständen sehr deutlich zu erkennen war, als Schmelzpunkt angesehen. Während der Abkühlung wurde durch eine Platin-capillare ein regelmäßiger Strom von trockenem Kohlendioxyd durch die Schmelze geleitet. Diese Art des Rührens erwies sich zur Erzielung einer gleichmäßigen langsamen Abkühlung als wesentlich vorteilhafter als die mechanische Bewegung eines Platinrührers mit der Hand. Gleichzeitig wird die Zersetzung des Carbonats durch Kohlensäureabspaltung verhütet. Zur Messung der E. M. K. des Thermoelements diente ein Millivoltmeter, das die Abschätzung von 0.01 Millivolt = ca. 1° erlaubte. Die beobachteten Schmelzpunktserniedrigungen besitzen also einen möglichen Fehler von $\pm 1-2^\circ$. Zur Eichung des Thermoelements dienten die Schmelzpunkte von reinem Kaliumcarbonat (894°)¹⁾ und Natriumcarbonat (853° , l. c.). Da es sich nur um die Schmelzpunktserniedrigungen dieser Salze handelte, dürfte dieses Verfahren genügende Genauigkeit gewährleisten.

In den folgenden Tabellen bedeutet c die Konzentration des gelösten Salzes in g-Molekeln pro kg der Schmelze und Δt die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung.

I. Lösungsmittel K_2CO_3 .

gelöstes Salz	c	Δt°	$\frac{\Delta t}{c}$
KCl	0.51	21	41
»	0.54	23	43
»	0.82	32	39
»	1.20	51	42
Mittelwert: 41			

NaCl	0.24	17	71
»	0.42	30	71.5
»	0.59	40	68
»	0.67	48	72
»	0.77	55	71
Mittelwert: 71			

Na_2CO_3	0.25	13	52
»	0.36	19	53
»	0.69	33	48
»	0.89	50	51
»	1.16	61	52.5

Mittelwert: 51

II. Lösungsmittel Na_2CO_3 .

gelöstes Salz	c	Δt°	$\frac{\Delta t}{c}$
NaCl	0.57	18	32
»	0.63	20	32
»	0.65	20	31
»	1.00	30	30
»	1.02	30	29.4
Mittelwert: 31			

KCl	0.33	18	55
»	0.55	30	55
»	0.79	42	53
»	0.87	42	48
»	1.06	61	58

Mittelwert: 55

K_2CO_3	0.27	12	44
»	0.71	31	44
»	0.86	38	44

Mittelwert: 44

¹⁾ Hüttner und Tammann, Ztschr. f. anorgan. Chem. 43, 215 [1905].

Die Versuche beweisen, daß in dem untersuchten Konzentrationsintervall die Schmelzpunktserniedrigung für jedes einzelne gelöste Salz proportional seiner Konzentration ist. Soweit die Genauigkeit der Methode reicht, läßt sich also keine Veränderung des Molekularzustandes mit der Konzentration feststellen. Ferner ergibt sich in Übereinstimmung mit den eingangs ausgesprochenen Erwartungen, daß die molekulare Schmelzpunktsdepression für ein binäres Salz, das mit dem Lösungsmittel kein Ion gemeinsam hat, nahezu doppelt so groß ist, wie für ein gleichioniges binäres Salz. Die Schmelzpunktskonstante der ternären Salze, die mit dem Lösungsmittel das gleiche Anion besitzen, steht in der Mitte.

Schließt man sich der Ansicht von Goodwin und Kalmus, die wohl von den beiden oben erörterten Ansichten die größere Wahrscheinlichkeit besitzt, an, so erhält man das folgende Resultat: Die molekulare Schmelzpunktsdepression beträgt im Kaliumcarbonat 41° und im Natriumcarbonat 31° . Chlornatrium und Chlorkalium sind in beiden Lösungsmitteln weitgehend dissoziiert, und zwar Chlornatrium in Kaliumcarbonat zu etwa $\left(\frac{71}{41} - 1\right) \cdot 100 = 73\%$, Chlorkalium in Natriumcarbonat zu 77% . Die Dissoziation von Chlorkalium in Kaliumcarbonat und von Chlornatrium in Natriumcarbonat ist nicht bestimmbar, weil bei der Ionenspaltung keine Vermehrung der osmotisch wirksamen Molekeln eintritt. Die Dissoziation der ternären Salze ist geringer als die der binären. Die Schmelzwärme der Alkalicarbonate berechnet sich nach der van't Hoff'schen Formel

$$\begin{aligned} \text{für } K_2CO_3 &= \frac{2(273 + 894)^2}{1000 \cdot 41} = 66 \text{ cal. pro g} \\ \text{und für } Na_2CO_3 &= \frac{2(273 + 853)^2}{1000 \cdot 32} = 82 \text{ cal. pro g.} \end{aligned}$$

Experimentelle Bestimmungen dieser Werte liegen meines Wissens noch nicht vor.

Ich ging nunmehr dazu über, das Molekulargewicht der komplexen Alkali-Mangan-Manganate in den Lösungen der geschmolzenen Alkalicarbonate zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden chemisch reines Mangandioxyd, das nach der Methode von R. J. Meyer und Rötgers¹⁾ hergestellt worden war, mit überschüssigem Alkalicarbonat geschmolzen. Nachdem ein Gasstrom von etwa $\frac{1}{3}$ Atm. Sauerstoff und $\frac{1}{5}$ Atm. Kohlendioxyd mehrere Stunden lang durchgeleitet worden, wurde eine Probe zur Analyse entnommen und der Schmelzpunkt bestimmt. Der Zusatz von Kohlensäure zum oxydierenden Gase erwies sich als notwendig, um die Abgabe von Kohlen-

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 57, 104 [1908].

dioxyd seitens des Lösungsmittels zu verhüten. Die Resultate für Kaliumcarbonat sind in folgender Tabelle enthalten. c_{Mn} bedeutet die Anzahl Grammatome Mn in 1000 g der Schmelze, c_0 desgleichen die von 1 g-Atom »aktiven« Sauerstoffs, Δt die beobachtete Erniedrigung.

Lösungsmittel K_2CO_3 .

c_{Mn}	c_0	$c_{Mn}:c_0$	Δt	$\Delta t/c_{Mn}$
0.35	0.56	1.60	15	43
0.51	0.82	1.61	22	43
0.61	0.970	1.59	28	46
0.69	1.11	1.61	29	42
				Mittel 43

Die Versuche weisen also darauf hin, daß die gelösten Molekeln je 1 Atom Mangan in der Molekel enthalten. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Ausführung der entsprechenden Versuche in Natriumcarbonat als Lösungsmittel erhalten.

Lösungsmittel Na_2CO_3 .

c_{Mn}	c_0	$c_{Mn}:c_0$	Δt	$\Delta t/c_{Mn}$
0.23	0.335	1.45	8	35
0.42	0.60	1.43	13	31
0.60	0.84	1.40	23	38
				Mittel 35

In der ersten Mitteilung waren auf Grund der Analyse für die sauerstoffreichsten komplexen Alkali-Mangani-Manganate die Molekularformeln $K_{10}Mn_5O_{18}$ bzw. $Na_4Mn_2O_7$ abgeleitet worden, unter der wohl als selbstverständlich erscheinenden Annahme, daß sich die Molekeln aus einer ganzen Anzahl von Atomen zusammensetzen. Die Schmelzpunktbestimmungen lassen sich jedoch mit der chemischen Analyse nur vereinigen, wenn man den gelösten Molekeln die Formeln $K_2MnO_{3.6}$ und $Na_2MnO_{3.5}$ zuschreibt, d. h. man gelangt zu dem Resultat, daß die Molekeln dieser im geschmolzenen Alkalicarbonat gelösten Salze aus einer gebrochenen Anzahl von Atomen zu bestehen scheinen.

Dieses Ergebnis muß als äußerst befremdlich bezeichnet werden und wird daher Zweifel an der Richtigkeit der zu seiner Ableitung benutzten Voraussetzungen erwecken. Dieser Zweifel kann sich allein gegen die Anwendbarkeit der Lösungsgesetze zur Molekulargewichtsbestimmung in den geschmolzenen Alkalicarbonaten richten, da der analytische Befund jeder Kritik standhält. Aber nach den Tabellen S. 450 und den Erfahrungen früherer Forscher scheint die kryoskopische Methode für die einfacheren, im Schmelzfluß gelösten Alkalisalze

zu vollständig richtigen Molekulargewichten zu führen, und es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum sie bei den Manganaten so völlig versagen sollte. Die elektrolytische Dissoziation kann zur Erklärung des um ein Vielfaches zu klein gefundenen Molekulargewichts nicht herangezogen werden, weil die bei der Ionenspaltung des Salzes $K_{10}Mn_5O_{18}$ entstehenden Kationen K^+ die Anzahl der osmotisch wirkenden Molekeln nicht erhöhen würden.

Um die Annahme von Bruchteilen der Atome zu vermeiden, könnte man vielleicht an folgende Erklärung der Versuchsergebnisse denken: Das Salz $K_{10}Mn_5O_{18}$ würde von der älteren Valenztheorie als Molekularverbindung $3K_2MnO_4 \cdot 2K_2MnO_3$ aufgefaßt werden, und entsprechend $Na_4Mn_2O_7 = Na_2MnO_4 \cdot Na_2MnO_3$. Es wäre denkbar, daß der Zusammenhalt dieser Verbindungen so gering ist, daß die einzelnen Komponenten der Verbindung eine selbständige osmotische Bedeutung besitzen, etwa wie die Ionen eines Elektrolyten. Andererseits müßte aber der Zusammenhang wieder so fest sein, daß eine selbständige chemische Reaktion des einen Bestandteils (etwa die Oxydation der vierwertigen Manganverbindung zur sechswertigen durch Sauerstoff) unmöglich ist. Die Gesetze der chemischen Gleichgewichte wären also auf diese Spaltung nicht anwendbar.

Eine auch nur einigermaßen zuverlässige theoretische Deutung wird sich erst nach Beschaffung weiteren experimentellen Materials geben lassen.

Es ist zu vermuten, daß sich ähnliche Verhältnisse wie bei den Manganaten auch bei den Sauerstoffverbindungen anderer mehrwertiger Metalle finden lassen. Es wird daher zunächst meine Aufgabe sein, derartige Systeme zu untersuchen.

68. O. N. Riiber und V. M. Goldschmidt: Über den Unterschied von Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure.

(Eingegangen am 0. Februar 1910.)

In den letzten Jahren hat E. Erlenmeyer jun. mitgeteilt¹⁾, es sei ihm gelungen, die nach der Perkinschen Methode synthetisch erhaltene Zimtsäure in zwei Komponenten zu zerlegen. Die eine sollte mit der aus Storax dargestellten Zimtsäure identisch sein; die andere Komponente, welche mit etwa 50% in der synthetischen Zimtsäure enthalten sein soll, nannte er Heterozimtsäure.

¹⁾ Diese Berichte 40, 661 [1907]; 42, 502, 513, 2649, 2655 [1909].