Es raucht an der Luft schwach, wird durch Wasser allmählig zersetzt, durch feuchtes Silberoxyd bei 100° unter Wiederbildung von Glycerin zerlegt. — Die Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$, welche als ein Hydrat des Tribromhydrins, $C_6H_5Br_3 + 2 HO$, oder als eine Bromwasserstoffverbindung des Dibromhydrins, $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$, betrachtet werden kann, wird durch feuchtes Silberoxyd bei 100° in derselben Weise zersetzt; sie ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	12,2	12,0
Wasserstoff	2,7	2,3
Brom	79,0	80,1.

Ueber die Homogenität der Lösungen;

von Dr. *Adolf Lieben*.

Die Lösungen, insoferne sie auf der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle beruhen, sind von jeher der Gegenstand zahlreicher Discussionen gewesen, indem es zweifelhaft war, ob man dieselben als durch die chemische Verwandtschaft oder durch andere zwischen den kleinsten Theilchen thätige Kräfte bedingt betrachten sollte. Die meisten Chemiker neigen wohl gegenwärtig zu der ersteren Ansicht hin und stellen sich demnach vor, daß die Atome des gelösten Körpers mit denen des Lösungsmittels durch eine, wenn auch geringe Verwandtschaft verbunden sind, nur daß, eben weil die Verbindung eine lose ist, schon geringe Einwirkungen hinreichen, um die Bestandtheile mit ihren eigenthümlichen Eigenschaften wieder daraus abzuschneiden. Nach der zweiten Anschauungsweise hätte man sich die Theilchen des einen Körpers zwischen denen des anderen vertheilt zu denken,

so daß zwischen einer Salzlösung und einer Suspension nur ein gradueller Unterschied bestände.

Sowohl in Beziehung auf diese Frage als auch auf viele andere Erscheinungen, die damit im Zusammenhange stehen, ist die Untersuchung interessant, ob den Lösungen eine an allen Stellen gleiche Zusammensetzung zukommt, oder ob sie, auch wenn sie ursprünglich ganz homogen sind, sich selbst überlassen nach einiger Zeit eine verschiedene Concentration in verschiedenen Schichten annehmen. Die nachstehende, auf Prof. Bunsen's Aufforderung und mit dessen gütiger Unterstützung ausgeführte Arbeit ist, wie ich hoffe, geeignet, zur richtigen Erkenntniß dieser Sache etwas beizutragen. Sie behandelt die Lösung eines festen und die eines gasförmigen Körpers.

Lösung eines festen Körpers.

Wenn man ermitteln will, ob die Flüssigkeit, die man beim Lösen eines Salzes in Wasser erhält, auch nach Verlauf einiger Zeit eine in allen Theilen gleiche Concentration bewahrt, so ist es zur Erhaltung eines fehlerfreien Resultates nothwendig, gewisse Bedingungen zu erfüllen, welche ich daher hier kurz darlegen will.

1. Die ursprünglich angewendete Lösung muß vollkommen homogen sein.

2. Sie muß längere Zeit hindurch in der Weise sich selbst überlassen werden, daß dabei ihre einzelnen Schichten unter ganz gleichen äußeren Einflüssen stehen, und demnach in der Art der Aufbewahrung kein Grund zu einer relativen Aenderung in deren Gehalte liegen kann.

3. Sowohl während der Aufbewahrung der Lösung, als insbesondere bei den zur schließlichen Untersuchung ihrer Concentration in verschiedenen Höhen nöthigen Operationen, muß die Vermischung der einzelnen Flüssigkeitsschichten so viel als möglich vermieden werden.

Ehe ich nun zu der von mir selbst angestellten Untersuchung übergehe, liegt mir noch ob, die Versuche, welche zu demselben Zwecke theils schon vor längerer, theils auch erst vor kurzer Zeit angestellt worden sind, einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

Beudant*) gelangte, gestützt auf einige eigene Versuche, wobei sich in verdünnten Salzlösungen Krystalle am Boden des Gefäßes ausgeschieden hatten, zu dem Schlusse, daß in ruhig aufbewahrten Lösungen die Salztheilchen allmählig zu Boden sinken und die Concentration der unteren Schichten vergrößern, während die der oberen dadurch abnimmt. Gay-Lussac**) zeigte hingegen, wie sich die Beobachtungen Beudant's aus einer anderen Ursache erklären lassen, und fügte neue Versuche zu den schon früher von ihm in dieser Beziehung angestellten hinzu, welche ihm die permanente Homogenität der Lösungen außer Zweifel setzten. Er schloß nämlich sowohl gesättigte als auch stark verdünnte Lösungen von Kochsalz und Salpeter in Glasröhren von zwei Meter Länge ein und liefs dieselben in dem Keller der Pariser Sternwarte ein halbes Jahr lang in verticaler Stellung stehen. Durch besonderes Eindampfen des oberen und des unteren Theiles jener Lösungen überzeugte er sich hierauf von ihrem vollkommen gleichen Salzgehalte. Die Zahlenresultate finde ich in dem betreffenden Aufsätze nicht angegeben.

Das Interesse, das sich an den Gegenstand der Untersuchung knüpft, schien nicht zu gestatten, die Frage als durch die vorstehenden Versuche endgültig gelöst anzusehen, und so wurde denn gerade in jüngster Zeit die Aufmerksam-

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 15.

**) Ann. de Chim. et de Phys. XI, 305.

keit der Chemiker wieder auf diesen Gegenstand hingelenkt. Bischof*) stellte nämlich die der eben erwähnten entgegengesetzte Behauptung auf und stützte dieselbe hauptsächlich auf einige von ihm selbst angestellte Versuche, aus denen ihm dieses Resultat hervorzugehen schien. In eine $8\frac{1}{2}$ Fufs lange mit Wasser gefüllte Röhre liefs Bischof eine gesättigte Kochsalzlösung fliefsen und fand, nachdem anfangs der Salzgehalt der Flüssigkeitssäule an ihrem oberen Ende gröfser gewesen war, nach 5 Tagen die gröfsere Concentration in den unteren Schichten. Es ist klar, dafs hier eine andere Erscheinung eingetreten war, als die, um deren Ermittlung es sich eigentlich handelte. Die concentrirtere, specifisch schwerere Lösung war in der leichteren Flüssigkeit allmählig hinabgesunken, eine Erscheinung, die bekanntlich auch in den Auslauekammern der Salzbergwerke stattfindet und wodurch die Decke derselben stets mehr angegriffen wird als der Boden. Ich glaube, dafs auch Bischof aus diesem Versuche keine Schlüsse für die in Frage stehende Thatsache zieht, er legt vielmehr am meisten Gewicht auf den folgenden Versuch, welcher ihm seine Behauptung mit Sicherheit zu beweisen scheint. Er füllte eine $19\frac{1}{4}$ Fufs hohe Bleiröhre mit Wasser und brachte oben in derselben ein mit Leinwand verschlossenes Gefäfs mit Kochsalz an. Nachdem dieses vollständig aufgelöst war, fand er einen übereinstimmenden Salzgehalt am unteren und oberen Ende der Röhre; nach Verlauf von 8 Monaten war derselbe unten gröfser, als in den oberen Schichten. In der That ist aber dieser Versuch nichts Anderes, als die Wiederholung des ersten in einem gröfseren Mafsstabe. Am Anfange bildete sich oben eine concentrirtere Lösung, die langsam hinabsank, ohne sich vollständig mit dem in der Röhre enthal-

---

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, II. Bd., S. 1712.

tenen Wasser zu einer homogenen Lösung zu vermischen. Hätte Bischof bei dem ersten Versuche, wo zuerst die oberen, dann die unteren Schichten reicher an Salz waren, deren Gehalt in einem zwischenliegenden Zeitpunkte untersucht, so hätte er wohl auch gleiche Zahlen dafür finden können; dieß allein ist aber noch keine sichere Bürgschaft für die vollkommene Homogenität der Lösung. Offenbar ist hier bei der Untersuchung der Frage, ob in einer ruhig stehenden homogenen Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere stattfindet, noch ein Element hineingezogen, nämlich die Zeit, welche zur vollständigen Vermischung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte nothwendig ist, und dadurch werden diese Versuche ganz ungeeignet, um Schlüsse für die eigentlich zu ermittelnde Thatsache darauf zu gründen. Der einzige Versuch, den Bischof mit einer gleichartigen Salzlösung angestellt hat, wo er eine solche in jener langen Bleiröhre ruhig stehen liefs, gab das Resultat, dafs nach drei Wochen zwischen dem Salzgehalte am oberen und unteren Ende der Röhre kein Unterschied bemerklich war.

Ein im Salzbergwerke zu Dürrenberg angestellter Versuch *), wo eine Kochsalzlösung in einem langen eisernen Rohre 8 Monate lang stehen gelassen und dann ihre Concentration in verschiedenen Höhen untersucht wurde, zeigte einen von oben nach unten sehr beträchtlich zunehmenden Salzgehalt, doch da bei eben diesem Versuche zugleich $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit auf eine räthselhafte Weise verloren gegangen sind, so erscheint die Sorgfalt, mit welcher derselbe angestellt war, etwas zweifelhaft, und möchte es nicht gestattet sein, dem Resultate bedeutenden Werth beizulegen.

---

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, I. Bd., S. 212.

Es ist hier auch der Ort, einer Notiz von Debus*) zu erwähnen, worin er mittheilt, daß eine Baryt-Kalklösung, die er in einer vertical stehenden Röhre aufbewahrt hatte, schon nach 6 Tagen sich in der Weise geändert hatte, daß das Verhältniß von Kalk zu Baryt im obersten und untersten Theile des Rohres ein anderes geworden war; reines Barytwasser zeigte unter denselben Umständen keinen Unterschied in seinem Gehalte. Bei jenem Versuche befanden sich aber die einzelnen Parteen der Flüssigkeit nicht unter völlig gleichen äußeren Verhältnissen, indem die Röhre unten durch einen Kork verschlossen war, was bei derlei Untersuchungen einen störenden Einfluß ausüben kann. Uebrigens ist diese Erscheinung eine complicirtere, als die, um deren Feststellung es sich hier handelt, auch will Debus selbst nochmals auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Ich lasse nunmehr die Darlegung meiner eigenen Untersuchung folgen.

Eine Glasröhre von mehr als zwei Meter Länge und 2 bis 3 Centimeter innerem Durchmesser, durch Aneinanderlöthen von zwei kürzeren Röhren erhalten, wurde mit einer Lösung von chemisch-reinem Kochsalz, die vorher tüchtig umgeschüttelt war, gefüllt; sie wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen und in verticaler Stellung am 15. Januar 1856 in einem wenig betretenen Keller aufgehängt. Die Flüssigkeit war somit gegen Verdunstung geschützt, und wenn überhaupt die Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere allmähig in die tieferen Schichten hinabsinken und dadurch die Concentration derselben vergrößern, so konnte dieser Vorgang ungestört durch fremde Einflüsse stattfinden. Am 23. Mai 1856 wurde die Röhre geöffnet und ihr in ruhigem Strahl ausfließender Inhalt in fünf zuvor aus-

---

*) Diese Annalen LXXXV, 130.

getrockneten, mit wohlschließenden Glasstöpseln versehenen Flaschen aufgefangen. Bei diesem ziemlich raschem Ausfließen einer hohen Flüssigkeitssäule von geringem Durchmesser schieben sich die einzelnen Schichten vor einander her und es findet eine gewifs nur unbedeutende Vermischung statt; jedenfalls verdient diese Methode den Vorzug vor Anwendung eines Hebers.

Der Procentgehalt der in den Flaschen aufgefangenen Salzlösungen, welche über einander liegenden Schichten von ungefähr gleicher Länge entsprachen, wurde nun durch Bestimmung des in gewogenen Parteen enthaltenen Chlors mittelst Silberlösung ermittelt. Die Resultate der Analysen waren folgende :

	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel
Unterste Schichte	14,206	+ 0,017	14,222	+ 0,033
Zweite "	14,193	+ 0,004		
Dritte "	14,165	— 0,024	14,172	— 0,017
Vierte "	14,17	— 0,019		
Oberste "	14,171	— 0,018	14,215	+ 0,026

Das Mittel aus den acht angestellten Analysen beträgt 14,189, die Differenz zwischen den zwei am meisten abweichenden Analysen erreicht nicht einmal 0,06 pC.; man kann daraus auf die vollkommen gleiche Zusammensetzung der gesondert aufgefangenen, über einander gelagerten Flüssigkeitsparteen schliessen.

Die oben besprochenen, über denselben Gegenstand früher ausgeführten Arbeiten sind, wie mir scheint, nicht geeignet, das aus der vorstehenden Untersuchung abgeleitete Resultat zu widerlegen; man ist vielmehr zu dem Schlusse berechtigt, dafs, soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, in einer homogenen, ruhig stehenden Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen aus den oberen in die unteren Schichten *nicht* stattfindet.

Lösung eines Gases.

Nicht minder interessant, aber weit weniger untersucht als das eben besprochene Verhalten der Salze in ihren Lösungen ist die Frage, ob eine Flüssigkeitssäule, welche Gas absorbiert hat, in verschiedenen Höhen gleiche Mengen davon enthält. War es in dem früheren Falle die Schwere, welche ein allmähiges Niedersinken der Salztheilchen hätte bewirken können, so ist es hier der stärkere Druck, unter dem die unteren Flüssigkeitsschichten stehen, der möglicher Weise einen größeren Gehalt an Gas in denselben hervorbringen kann. Es ist a priori ganz gut denkbar, daß, indem mit dem größeren Drucke das Absorptionsvermögen irgend einer Flüssigkeitsschicht zunimmt, sie der nächst höher gelegenen etwas von dem in ihr enthaltenen Gase entzieht, und daß sich demnach in einer ruhig stehenden Flüssigkeitssäule, die ursprünglich vollkommen homogen war, ein statisches Gleichgewicht in der Weise herstellt, daß die in verschiedenen Höhen absorbirten Gasmengen dem Drucke proportional sind, unter welchem sie stehen. Wenn demnach (unter der Voraussetzung, daß dieß wirklich der Fall wäre) der Abstand irgend einer Flüssigkeitsschicht von der Oberfläche und der auf dieser lastende Druck bekannt ist, so gestattet das Absorptionsgesetz, ihren Gasgehalt voraus zu berechnen, wenn nur der Gehalt der obersten Schichte, oder z. B. die mittlere Zusammensetzung der Flüssigkeit gegeben ist.

Prof. Bunsen hat in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit das Verhalten einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas in dieser Beziehung untersucht und mit Anwendung der Jodtitrirung keine Differenz in dem Gehalte der oberen und unteren Schichten gefunden. Dieses Resultat war jedoch, nach seiner Meinung, insofern noch kein vollkommen entscheidendes, als sich Schwefelwasserstoff nicht mit Genauigkeit jodometrisch titriren läßt. Es schien daher wünschens-

werth, die Untersuchung mit einem anderen Gase, das eine schärfere Bestimmung gestattet, zu wiederholen. Der Versuch, den ich zu diesem Zwecke anstellte, wurde mit schwefliger Säure, und zwar in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie der früher beschriebene mit Kochsalzlösung; auch ist die Erreichung eines sicheren Resultats an dieselben Bedingungen geknüpft, die dort besprochen wurden.

Ausgekochtes Wasser wurde noch warm mit schwefliger Säure versetzt, so daß es die zur genauen Titrirung geeignete Concentration annahm, tüchtig umgeschüttelt und noch vor dem vollständigen Erkalten in ein Glasrohr von 170 Centimeter Länge und 3 Centimeter innerem Durchmesser gefüllt. Die in feine Spitzen ausgezogene Röhre wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen mit der Vorsicht, daß gar keine Luft mit eingeschlossen wurde, so daß kein Grund zu einer localen Aenderung durch Einwirkung derselben gegeben war, sondern die Lösung der schwefligen Säure an allen Stellen unter gleichen äußeren Einflüssen stand. Die Röhre wurde nun in den Keller gebracht und am 28. Januar 1856 vertical aufgehängt. Durch die Erkaltung der Flüssigkeitssäule bildete sich im oberen Theile der Röhre ein kleiner luftverdünnter Raum.

Am 19. Mai 1856 wurde die Röhre durch Abbrechen der Endspitzen geöffnet, über das obere Ende ein Caoutchoucrohr gezogen, durch dessen Oeffnen und Schließsen der Ausfluß beliebig regulirt werden konnte, und die Flüssigkeit in sechs zuvor ausgetrockneten, mit Glasstöpseln versehenen Kölbchen von bekanntem Rauminhalte aufgefangen. Dieselben wurden hierauf gesondert in Bechergläser entleert, ausgespült und die schweflige Säure nach Zusatz von etwas Stärke mittelst einer Jodlösung titirt. Um auch noch geringe Mengen schwefliger Säure bestimmen zu können, war die angewandte Jodlösung viermal so verdünnt, als dieselbe gewöhnlich ge-

braucht wird *). Alle diese Operationen wurden unmittelbar nach dem Oeffnen der Röhre noch im Keller ausgeführt. Die Resultate der Bestimmungen waren folgende :

	Volum der Fläschchen in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcenti- meter Jodlösung
Unterste Schichte . .	49,812	22,2
Zweite " . .	57,5916	25,2
Dritte " . .	51,4141	22,4
Vierte " . .	47,693	21,2
Fünfte " . .	49,812	21,8
Oberste " . .	37,4	15,7

Das letzte Fläschchen, welches die oberste Schichte aufnahm, wurde nicht mehr ganz voll, es mußte daher mit seinem Inhalte, dann leer gewogen und daraus das Volum der Flüssigkeit berechnet werden. Es betrug 37,4 Cubikcentimeter. Da jedoch die Flüssigkeit, anstatt sogleich titirt zu werden, während des Wägens mit Luft in Berührung stand, so mußte sie etwas schweflige Säure verlieren und die Bestimmung dadurch ungenau werden; in dem Folgenden wurde dieselbe daher nicht berücksichtigt.

Theilt man die Zahlen der dritten durch die entsprechenden der zweiten Spalte und multiplicirt mit 100, so erhält man Verhältniszahlen, welche ausdrücken, wie viel CC. Jodlösung zur Neutralisation von 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure aus den verschiedenen Schichten erforderlich sind. Man findet so die Zahlen der zweiten Spalte in der folgenden Tabelle :

---

*) Um dieselbe zu erhalten, war eine Lösung von Jod in Jodkalium nach dem Bunsen'schen Verfahren titirt und $a = 0,0025824$ als Mittel aus $a = 0,0025911$, $a = 0,0025756$, $a = 0,0025816$ und $a = 0,0025813$ gefunden worden; ein Volum dieser Lösung wurde nun mit drei Volumen Wasser versetzt. Ein Cubikcentimeter der angewandten Jodflüssigkeit enthielt demnach 0,0012912 Grm. Jod.

	Gefundene Verhältniszahlen	Abweichung vom Mittel	Verhältniszahlen nach dem Ab- sorptionsgesetz
Unterste Schichte	44,6	+ 0,57	44,6
Zweite "	43,76	— 0,27	43,67
Dritte "	43,6	— 0,43	42,63
Vierte "	44,45	+ 0,42	41,54
Fünfte "	43,76	— 0,27	40,43

Mittel = 44,03.

Die in der letzten Spalte stehenden Werthe stellen den Gasgehalt der einzelnen Schichten dar, wie sie sich unter der Voraussetzung ergeben, dafs er nach unten hin dem Absorptionsgesetz entsprechend zunimmt. Um dieselben zu erhalten, war der Stand der ausfliessenden Flüssigkeit in der Röhre, nachdem gerade ein Kölbchen angefüllt war und ein anderes untergestellt wurde, jedesmal mittelst eines Schreibediamants bezeichnet worden; es wurden darauf die Abstände dieser Striche gemessen und dadurch die Höhe der Flüssigkeitssäule in Erfahrung gebracht, welche immer über der Mitte einer in einem Kölbchen aufgefangenen Schichte stand. Setzt man den auf der Oberfläche lastenden Druck gleich einer Atmosphäre, d. i. 760 MM. Quecksilberdruck, so beträgt der auf der Mitte der obersten Schichte stattfindende Druck 773,6 MM., der auf der Mitte der untersten 876,91 und für die zwischenliegenden berechnet man 858,75, 838,09, 816,84, 794,92 MM., wo die Höhen der Flüssigkeitssäulen auf Quecksilber reducirt und zu 760 hinzugefügt sind. Legt man nun z. B. den für den Gasgehalt der untersten Schichte gefundenen Werth 44,6 der Rechnung zu Grunde, so kann man leicht nach dem Absorptionsgesetz die in den verschiedenen Höhen enthaltenen Gasmengen berechnen und erhält dadurch Verhältniszahlen, die mit den gefundenen vergleichbar sind.

Man sieht, daß die nach dem Absorptionsgesetz berechneten mit den durch den Versuch gefundenen Werthen keineswegs übereinstimmen, denn während diese vom Mittel um höchstens 0,57 abweichen, differiren sie von jenen um 1 bis 3, auch läßt sich in den Resultaten des Versuches durchaus keine regelmässige Abnahme wahrnehmen.

Es findet demnach in lange aufbewahrten Lösungen von Gasen wie von Salzen keine Differenz in dem Gehalte verschiedener Schichten statt, sondern diese Flüssigkeiten sind in jeder Beziehung durchaus homogen.

Ueber das electrolytisch entwickelte Ozon;

nach *M. Baumert*.

Andrews hatte aus Untersuchungen, deren Resultate in diesen Annalen Bd. XCVII, S. 371 mitgetheilt wurden, den Schluß gezogen, das electrolytisch entwickelte Ozon wie das durch Einwirkung electrischer Funken auf Sauerstoffgas sich bildende sei eine allotropische Modification des Sauerstoffs. Baumert, welcher (diese Annalen LXXXVIII, 221) nur das in letzterer Art dargestellte Ozon als allotropischen Sauerstoff, das electrolytisch entwickelte aber als ein Wasserstoffhyperoxyd HO_3 betrachtet hatte, hat Andrews' Untersuchungsmethode einer Besprechung unterzogen *), deren hauptsächlichste Ergebnisse folgende sind.

Baumert weist zunächst nach, daß der Kohlensäuregehalt, welchen Andrews in dem electrolytisch entwickelten Sauerstoffgas fand und als wesentliche Fehlerquelle bei den

---

*) Pogg. Ann. XCIX, 88.