Krystalle sehr merklich beeinflusst. Die Form derselben erfährt dabei keine Aenderung, nur werden sie desto kleiner und unvollkommener, je mehr sich das Verhältniss der beiden Metalle von dem typischen entfernt. Aus einer Mischung von 60 pCt. Zink krystallisirt, zeigt die Legirung ziemlich undeutliche zwar, aber doch immer noch erkennbare Formen und besitzt einen Gehalt von 55 pCt. Zink, 12 pCt. mehr also, als die unter günstigsten Umständen erzeugte; eine Differenz, welche wohl viel zu gross ist, um auf Rechnung von anhaftender »Mutterlauge« gesetzt werden zu können.

Es scheint hier in der That eine eigenthümliche Art der Vereinigung vorzuliegen, welche nur vorkommt zwischen solchen Elementen, die ein sehr geringes Vereinigungsstreben zu einander haben. Es wären dies wahre chemische Verbindungen nach stetig veränderlichem Verhältniss.

Für das Studium dieser Dinge eignet sich das Schwefelselen ohne Zweifel sehr viel besser als die Legirungen, weil es die Anwendung von Lösungsmitteln gestattet, welche weitaus sicherer zu reinem Analysenmaterial führt. Zur Entscheidung der Frage genügen meine Versuche bei weitem nicht; doch zeigen sie den Weg. Um wesentlich weiterzukommen, müsste man in noch sehr viel grösserem Maassstabe arbeiten (mindestens wohl mit 50—60 Liter Schwefelkohlenstoff). Vielleicht wäre es auch zweckmässig, auf den Schwefelkohlenstoff noch ein anderes Lösungsmittel folgen zu lassen und empfiehlt sich dafür das Benzol, welches in der Siedehitze ziemlich reichliche Mengen auch der selenreicheren Producte aufnimmt. Ich selbst habe nicht die Absicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Marburg, Mai 1885.

312. Robert Schiff: Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Bisher waren die Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei beliebigen höheren Temperaturen sehr unbequem. Nur beim Siedepunkte war dieselbe leicht ausführbar durch Einhängen eines gefüllten, calibrierten Fläschchens in den Dampf derselben siedenden Flüssigkeit, obschon auch hier noch die Ablesung des Flüssigkeitsvolumens auf dem graduirten Gefässe nöthig war.¹⁾ Ich

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2761.

habe versucht einen Apparat zu construiren, welcher erlaubt, bei beliebigen constanten Temperaturen, d. h. in den Dämpfen verschiedener Substanzen zu operiren und welcher jede Ablesung während der Operation unnöthig macht. Derselbe ist im Principe dem Gewichtsthermometer vergleichbar und ist auf der beistehenden Zeichnung in etwas über $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse dargestellt. Das grosse, birnenförmige Gefäss sitzt mittelst Stopfen auf einem gewöhnlichen Rundkölbchen, in welchem je nach Bedarf die verschiedenen, zur Erwärmung des Apparats geeigneten Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt werden. Von den beiden engeren Tuben des Gefässes steht der eine mit einem Rückflusskühler in Verbindung, während in den anderen ein Thermometer eingesetzt ist. In der mittleren, weiten Oeffnung sitzt ein doppelt durchbohrter Kork, in dessen eine Durchbohrung ein mit einem eigenthümlich geformten Helme in Verbindung stehendes Glasröhrchen eingesetzt ist, während durch die andere der Stiel eines eisernen Löffelchens geht, wie man dieselben in den Vorlesungen zur Verbrennung von Phosphor oder Schwefel in Sauerstoff häufig anwendet. In das Löffelchen ist (mit ein wenig Papierunterlage) das eigentliche Pyknometer eingesetzt, dessen Hals in einer capillaren Spitze endet, die jedoch während der Wägungen mit einem dünnen Glaszäpfchen verschliessbar ist. Der Hals hat eine conische, nach oben spitz zulaufende Erweiterung, auf welche der erwähnte Helm luftdicht aufgeschliffen ist. Durch Auf- und Niederdrücken des eisernen Löffelchens kann man das Pyknometer leicht in den Helm einsetzen oder daraus entfernen. Somit ist das Innere des Fläschchens sammt Helm gegen die äusseren Dämpfe völlig abgeschlossen. Beim Gebrauche des Apparates läuft die Flüssigkeit so lange aus der Spitze in den Helm, bis die Temperatur der äusseren Dämpfe genau erreicht ist, was nach etwa 10 Minuten stets der Fall ist; hierbei ist die austretende Flüssigkeitsmenge nicht verloren, sondern wird in der Biegung des Helmes wiedergefunden. Nach beendigter Erhitzung hebt man den Apparat beim Stopfen aus dem Mantel, nimmt das Pyknometer ab, verschliesst es und wägt, nachdem es erkaltet ist. Hierauf setzt man den ganzen Apparat wieder ein und ist bereit, mittelst einer höher siedenden Heizflüssigkeit eine weitere Bestimmung zu machen.

Es genügt also, den Cubikinhalte des völlig gefüllten Fläschchens bei Null Grad zu kennen, welchen man mittelst des zu bestimmenden Ausdehnungscoefficienten des Glases je nach den angewandten Temperaturen berichtigt.

Zur Ermittlung dieser Daten genügt es, das bei gewöhnlicher Temperatur völlig mit Quecksilber gefüllte Gefäss erst im Aetherdampfe und hierauf im Wasserdampfe zu erhitzen. Aus der ersten Bestimmung ergibt sich das Volumen bei 34^0 circa und aus der zweiten die Ausdehnung des Gefässes zwischen 34 und 100^0 C, mittelst welcher man aus dem Volumen bei 34^0 dasjenige bei Null Grad berechnet.

Die Methode ist äusserst bequem und sind peinliche Meniskuseinstellungen, Ablesefehler und dergleichen ganz vermieden.

Der ganze Apparat wird von Hrn. Franz Müller, D. H. Geissler's Nachfolger in Bonn construirt.

Modena, den 2. Juni 1885.

313. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von aromatischen Siliciumverbindungen sind bis jetzt nur solche bekannt, welche neben einem aromatischen Rest (Phenyl oder Toly) noch Halogene, Sauerstoff, resp. Hydroxyl oder Reste der Fettreihe (Siliciumphenyltriäthyl) enthalten.¹⁾ Es schien mir nicht uninteressant Versuche zur Darstellung solcher Derivate des Siliciumtetrachlorids anzustellen, in welchen sämmtliche Chloratome ausschliesslich durch aromatische Reste ersetzt sein würden, um so zu Verbindungen zu gelangen, welche dem von Friedel und Crafts²⁾ dargestellten Siliciumtetramethyl $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, Siliciumtetraäthyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und dem neuerdings von Pape³⁾ erhaltenen Siliciumtetrapropyl entsprechen würden.

¹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 173, 151.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 31; 136, 203; 138, 19.

³⁾ Diese Berichte 14, 1874.