

Durch diese Versuche ist die Formel  $C_{16}H_{14}O_5$  zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, und jedenfalls weit besser begründet als die ältere  $C_{22}H_{20}O_7$ . Das Brasilin und Hämatoxylin stehen darnach in dem chemischen Verhältniss von Alizarin und Purpurin zu einander. Wie im Krapp und im Rhabarber die gleichzeitig vorkommenden Farbstoffe Oxydationsstufen derselben Grundsubstanz, so sind es in den beiden sich botanisch so nahe stehenden Farbhölzern die sich gegenseitig vertretenden Chromogene; sie stehen in der aller-nächsten chemisch-vegetativen Beziehung.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu übersehen, wird es wünschenswerth, weitere Versuche zur Ermittlung der Constitution des Brasilins und Hämatoxylics und namentlich zur Ueberführung derselben in einander anzustellen. Wir setzen diese Untersuchung fort.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 503. H. Schröder: Ueber eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen.

(Eingegangen am 14. December 1876.)

#### A. Verbindungen des Silbers.

- 1) Ich habe im Laufe mehrerer Jahre die Dichtigkeit und respective das Volum einer Reihe von Silberverbindungen bestimmt:
  - a. Silberoxyd =  $Ag_2O$ ;  $m = 232$ . Ich erhielt im Mittel aus 2 Messungen  $s = 7,521$  und  $v = 30.8$ . (Mitgetheilt 1873 in meinen „Dichtigkeitsmessungen.“ Heidelberg bei Fr. Bassermann. S. 3.)
  - b. Chlorsilber =  $Ag_2Cl_2$ ;  $m = 287$ . Ich habe gemessen  $s = 5.594$  und  $v = 51.3$ . (Mitgetheilt in Poggend. Annal. Bd. 106, S. 243, 1859.)
  - c. Bromsilber =  $Ag_2Br_2$ ;  $m = 376$ . Ich erhielt im Mittel aus 6 Versuchen  $s = 6.425$  und  $v = 58.5$ ; mit den Grenzwerten  $v = 57.7$  und  $59.3$ . (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
  - d. Jodsilber =  $Ag_2J_2$ ;  $m = 470$ . Ich erhielt im Mittel  $s = 5.684$  und  $v = 82.7$ . (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
  - e. Essigsäures Silber =  $C_2AgH_3O_2$ ;  $m = 167$ . In schönen, seidenglänzenden Nadeln nach der Methode von Liebig und Redtenbacher von Herrn Cherdron dargestellt gab es mir in 2 Versuchen  $s = 3.259$ , also  $v = 51.3$ ; und  $s = 3.222$ ; also  $v = 51.8$ . (Mitgetheilt in den „Dichtigkeitsmessungen“ S. 15, 1873.)
  - f. Ich habe neustens auch das benzoësaure Silber bestimmt =  $C_7AgH_5O_2$ ;  $m = 229$ . Es ist ein älteres, schönes Prä-

parat der Sammlung des Polytechnicums in Carlsruhe, welches ich der Güte des Herrn Birnbaum verdanke. Es ist schwach grau gefärbt, und gab mir  $s = 2.258$  und  $v = 101.5$ . Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, in feinen Nadeln, rein weiss, gab es mir  $s = 2.230$  und  $v = 102.7$ .

g. Silbernitrat =  $\text{Ag}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ ;  $m = 340$ . Ich beobachtete  $s = 4.272$  und  $v = 79.6$ .

2) Für reines Silber und Gold, welche isoster sind, ist sehr scharf das Volum 10.28 bestimmt. Die vorstehenden Versuche stellen nun die nachfolgenden sehr merkwürdigen Beziehungen heraus:

Silberoxyd =  $\text{Ag}_2 \text{O}$  hat das Volum  $30.8 = 3 \times 10.28 = 3$  Vol. metallisches Silber. Ich habe beobachtet 30.8 Chlor-silber  $\text{Ag}_2 \text{Cl}_2$  hat das Volum  $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$  Vol. Silber. Ich habe beobachtet 51.3.

Jodsilber =  $\text{Ag}_2 \text{J}_2$  hat das Volum  $82.2 = 8 \times 10.28 = 8$  Vol. Silber. Ich habe beobachtet 82.7.

Silberacetat =  $\text{C}_2 \text{Ag H}_3 \text{O}_2$  hat das Volum  $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$  Vol. Silber. Ich habe beobachtet 51.3 bis 51.8.

Silberbenzoat =  $\text{C}_7 \text{Ag H}_3 \text{O}_2$  hat das Volum  $102.8 = 10 \times 10.28 = 10$  Vol. Silber. Ich habe beobachtet 102.7.

Nur für das Nitrat und Bromid stellt sich eine ähnliche einfache Beziehung nicht mit gleicher Sicherheit heraus. Doch wird sie auch für diese Verbindungen dadurch angedeutet, dass nach meinen Bestimmungen sich die Volume des Nitrats und Bromids untereinander nahe um 2 Volum Silber unterscheiden.

3) Auch für eine Reihe anderer Silberverbindungen, deren Volume scharf bestimmt sind, ergibt sich eine ganz ähnliche einfache Beziehung:

a. Natürliches Schwefelsilber =  $\text{Ag}_2 \text{S}$ , sowohl rhombisch als regulär, hat das Volum 34.2 bis 34.3. Es ist daher  $3 \text{Ag}_2 \text{S} = 102.8 = 10 \times 10.28 = 10$  Vol. Silber.

b. Tellur =  $\text{Te}$  hat für sich das doppelte Silbervolum = 20.56, wenigstens sehr nahe.

Tellursilber und Tellurgold, Petzit =  $\text{Ag}_2 \text{Te}$  und  $\text{Au}_2 \text{Te}$  hat genau das Volum  $41.1 = 4 \times 10.28 = 4$  Vol. Silber. Sein Volum ist die reine Summe der Volume der Componenten.

c. Das Volum des dunklen Rothgiltigerzes =  $3\text{Ag}_2 \text{S} + \text{Sb}_2 \text{S}_3$  ist i. M. sehr übereinstimmend beobachtet = 185 =  $18 \times 10.28 = 18$  Vol. Silber.

d. Miargyrit =  $\text{Ag}_2 \text{S Sb}_2 \text{S}_3$  hat nach Weisbach's Messungen i. M. das Volum 112.5. Nach Naumann's Angaben das spec. Gew.  $\text{S} = 5.184$  bis 5.253 ist beobachtet  $v = 112.7$  bis 113.4. Aber  $113.1 = 11 \times 10.28 = 11$  Vol. Silber.

e. Silbercarbonat. Zwei Atom Silbercarbonat =  $\text{Ag}_4 \text{C}_2 \text{O}_6$  haben das Volum  $92.5 = 9 \times 10.28 = 9$  Vol. Silber. Kremers hat gemessen 92.0.

5) Eine analoge Beziehung ist bis jetzt nicht mit Sicherheit nachzuweisen bei den Volummen, welche beobachtet sind für das Sulfat, Selenat, Chromat und Chlorat des Silbers.

Für Silbersulfat =  $\text{Ag}_2 \text{SO}_4$  hat jedoch Pettersson gemessen  $v = 56.6$ . Hiemit ergäbe sich 2 Vol. Silbersulfat =  $113.2 = 11 \times 10.28 = 11$  Vol. Silber. Andere Beobachter haben das Volum des Silbersulfats jedoch etwas grösser erhalten. Ich fand z. B. i. M.  $s = 5.425$  und  $v = 57.6$ . (Pogg. Ann. Bd. 106, S. 245, 1859.) Es muss daher anderweite Bestätigung von Pettersson's Messung abgewartet werden.

5) Für Silberoxyd, ebenso für das Carbonat, Acetat und Benzoat, ebenso für das Chlorid und Jodid, für das Sulfid und Tellurid und für die zusammengesetzten Sulfurite Miargyrit und Rothgiltigerz ist das streng einfache Verhältniss ihrer Volume zum Volum des metallischen Silbers durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen ausser Zweifel gestellt; für das Bromid, Selenid, das Sulfat und Nitrat ergibt sie sich mit Wahrscheinlichkeit. Das alles beruht ganz sicherlich nicht auf einem Zufall.

Ich lege vielmehr auf die Constatirung dieser Thatsache ein grosses Gewicht; denn ähnliche Beziehungen stellen sich in allen gut untersuchten Verbindungsreihen heraus. Ich will hier nur einige derselben vorlegen.

#### B. Verbindungen des Aluminiums.

6) Für das metallische Aluminium ist merkwürdigerweise genau das nämliche Volum 10.28 beobachtet, wie für Silber und Gold.

Nun hat der Korund =  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  genau das Volum 25.7 Zwei Atome Korund haben daher das Volum  $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$  Vol. Aluminium.

Im Jahrbuch für Mineralogie 1873 S. 938 und 939 habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Andalusit oder Chiastolith =  $\text{Al}_2 \text{O}_3 \text{SiO}_2$  genau das doppelte Volum des Korunds =  $51.4 = 5 \times 10.28 = 5$  Vol. Aluminium habe, und dass derselbe daher die Thonerde mit dem Volum des Korunds, die Kieselsäure nahe mit dem Volum des Tridymits enthalte.

Ebendasselbst S. 936 und 937 habe ich nachgewiesen, dass im Smaragd und Beryll =  $3\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2 \text{O}_3 6\text{SiO}_2$  sowohl  $3\text{BeO}$  als  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit dem Volum des Korunds, die Kieselsäure also mit dem Volum des Tridymits enthalten sei. Dann ist aber Vol. Beryll = 20 Vol. Aluminium.

Die Volume von Korund, Andalusit und Beryll stehen also in einfachem Verhältnisse zum Volum des Aluminiums.

## C. Verbindungen des Siliciums.

7) Für Silicium ist übereinstimmend das Volum 11.3 beobachtet.

Der Bergkrystall oder Quarz =  $\text{SiO}_2$  hat genau das doppelte Volum = 22.6.

Im Jahrb. d. Miner. 1873, S. 937 bis 939 habe ich bereits darauf hingewiesen, dass der Cyanit oder Disthen =  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  genau das doppelte Volum des Quarzes =  $45.2 = 4 \times 11.3 = 4$  Vol. Silicium enthält.

## D. Verbindungen des Magnesiums und einiger Metalle der Magnesiumreihe.

8) Das Volum des metallischen Magnesiums ist genau beobachtet = 13.8.

Eben dasselbe Volum ist für das natürliche und künstliche Manganoxydul =  $\text{MnO}$  gemessen.

Für die reguläre Magnesia, den Periklas ist völlig übereinstimmend und scharf beobachtet  $v = 11.0$ . Aber  $\frac{4}{5} \times 13.8 = 11.04$ . Es sind daher 4 Vol. Magnesium = 5 Vol. Periklas.

Das Zink hat das Volum 9.2. Sechs Volum Zink sind 5 Vol. Periklas.

Der Magnesitspath =  $\text{MgCO}_3$  hat genau das Volum 27.6 =  $2 \times 13.8 = 2$  Vol. Magnesium. Es haben daher 2 Atome Magnesitspath das Vol. von 5 At. Periklas.

Der dem Magnesitspath isomorphe Kalkspath oder Calcit =  $\text{CaCO}_3$  hat genau das Volum 36.8. Drei Atome Calcit haben genau das Volum von 8 Atomen Magnesium und 10 Atomen Periklas.

9) Im Jahrbuch der Mineral. 1873, S. 565 bis 567 und 1874, S. 604 habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass das Volum des Chrysoliths zu dem Volum des Periklases in einfachem Verhältnisse steht. Der Olivin- oder Magnesia-Chrysolith =  $\text{Mg}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$  hat das Volum  $44.2 = 4 \times 11.04 = 4$  Vol. Periklas. Der Mangan-chrysolith oder Tephroit =  $\text{Mn}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$  und der Eisenchrysolith oder Fayalith =  $\text{Fe}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$  sind isoster und haben das Volum 49.7. Zwei Atome Tephroit und ebenso zwei Atome Fayalith haben also das Volum  $99.4 = 9 \times 11.04 = 9$  Vol. Periklas.

Ebenso habe ich im Jahrb. der Miner. 1873, S. 564 bereits darauf aufmerksam gemacht, dass der Augit den Kalk mit dem Volum des Periklases enthält. Das Volum des Diopsids =  $\text{MgO SiO}_2 + \text{CaOSiO}_2$  ist  $66.2 = 6 \times 11.04 = 6$  Vol. Periklas.

10) Es ist klar, dass in Verbindungen, welche die obige Gesetzmässigkeit befolgen, stets auch die Componentenvolume in einfachen Verhältnissen stehen. Auf die letztere Thatsache, welche einige Doppelsalze, die als blosse Nebeneinanderlagerungen

der Moleküle erscheinen, abgerechnet, als Regel gilt, habe ich, wie ich hier nur erinnern will, in einer grossen Reihe anderer Gruppen aufmerksam gemacht.

11) Wenn ein Element wie Silber und eine Reihe seiner Verbindungen, oder ein Component, wie Magnesia und eine Reihe ihrer Verbindungen genau Volume haben, welche in einfachen Verhältnissen stehen, so habe ich bisher dieser Thatsache dadurch Ausdruck gegeben, dass ich sagte: sie haben gleiches Volummaass oder gleiche Stere. Ihre Volume lassen sich in der That darstellen als vielfache Werthe mit ganzen Zahlen von einem gemeinsamen Maassvolum einer gemeinsamen Stere. So haben also Silber, Silberoxyd und das Carbonat, Acetat, Benzoat, Chlorid und Jodid des Silbers u. s. f. völlig gleiches Volummaass, die gleiche Stere. In diesem Sinne habe ich den Begriff des Volummaasses oder der Stere, zunächst blos als die Bezeichnung einer Thatsache in die Wissenschaft eingeführt.

Es ist klar, dass das Volummaass oder die Stere mit der Temperatur veränderlich ist, jedoch so, dass grosse Temperaturveränderungen wegen der geringen Wärmedilatation fester Körper nur kleine Veränderungen des Volummaasses oder der Stere zur Folge haben.

In welchem Zusammenhange das Volummaass mit der Substanz sowohl, als vielleicht auch mit der Krystallform steht, wird sich nach und nach herausstellen.

Die Gesetzmässigkeit, welche den hier mitgetheilten Thatsachen zu Grunde liegt, ist jedoch von grosser und weittragender Bedeutung. Sie lässt sich ausdrücken, wie folgt:

Es ist in der Regel eines der Elemente einer Verbindung, welches der ganzen Verbindung sein eigenes Volummaass, seine eigene Stere aufprägt und sie zur herrschenden, bestimmenden oder waltenden in einer ganzen Reihe von sonst sehr verschiedenen Verbindungen macht.

Es sieht so aus, als ob ein Constituent einer Verbindung eine dominirende, eine assimilirende Wirkung auf das Volum aller übrigen Bestandtheile ausübe.

12) Die Resultate vorstehender Mittheilung lassen sich hiernach dahin zusammenfassen:

Im Silberoxyd, Carbonat, Acetat, Benzoat, Chlorid, Jodid, Sulfid, Tellurid, im Miargyrit und dunklen Rothgiltigerz waltet das Volummaass, die Stere des Silbers.

Dem Korund, Beryll und Andalusit liegt die Aluminiumstere zu Grunde, welche noch überdiess mit der Stere des Silbers, des Goldes, des Tellurs und wohl auch des Graphits identisch ist.

Im Bergkrystall oder Quarz und im Cyanit oder Disthen dominiert das Silicium mit seinem Volummaass, seiner Stere.

Im Periklas, im Chrysolith, im Augit und ebenso im Magnesit-spath waltet das Volummaass des Magnesiums. Es ist mit der Stere des Zinks, des Manganoxyduls, des Kalkspaths oder Calcits und mehrerer anderer Verbindungen der Magnesiumreihe identisch.

Die Isomerie von Andalusit und Cyanit, welche beide die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  haben, aber heteromorph sind, ist darauf zurückgeführt, dass im Andalusit das Aluminium, im Cyanit das Silicium bestimmend oder dominirend, und die anderen Bestandtheile assimilirend auftreten.

Carlsruhe, 12. December 1876.

#### 504. H. Klinger: Ueber Thialdehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. December.)

Es muss auffallen, dass die Aldehyde, welche so viele typische Reactionen zeigen, sich ausgesprochen verschieden gegen Schwefelwasserstoff verhalten je nachdem sie der Fettreihe oder der aromatischen Gruppe angehören. Diese Verschiedenheit ist eine doppelte. Die Aldehyde der Fettsäurereihe weichen in ihrem Verhalten gegen jenes Reagens regellos von einander ab und niemals entstehen direct die geschwefelten Aldehyde, während dieses letztere in der aromatischen Gruppe mit einer einzigen Ausnahme <sup>1)</sup> der Fall ist. Da nun bei jedem in dieser Hinsicht genauer untersuchten Fettsäurealdehyd geschwefelte Derivate aufgefunden wurden, denen spätere Beobachter die Existenz abgesprochen haben und da die Nachrichten über aromatische Thialdehyde recht karge sind, hielt ich eine neue Untersuchung dieser Körperklasse für geboten.

#### Thiacetaldehyde.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die wässrige Lösung des Acetaldehyds genau so ein, wie Weidenbusch <sup>2)</sup> und später Pinner <sup>3)</sup> angeben. Dem schweren, farblosen Oele, welches sich abscheidet, schreibt man nach des letzteren Untersuchung die Formel



zu. Durch Säuren wird es in den festen Thiacetaldehyd übergeführt, welcher nach Hofmann  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$  als Molekularformel besitzt und dessen Zusammensetzung ich durch neue Analysen bestätigen musste.

<sup>1)</sup> Heerlein, J. f. pract. Chem. 32, 47.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 66, 158.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IV, 257.