

383. F. W. Clarke: Einige Bestimmungen specifischer Gewichte.

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Bestimmungen specifischer Gewichte sind meiner Schüler und meine Arbeit während des Schuljahrs 1877 — 1878. Diejenigen Theile der Arbeit, welche den Schülern anvertraut waren, wurden unter meiner besonderen Aufsicht ausgeführt, und alle Vorsichtsmassregeln getroffen, um genaue Resultate zu erzielen. Die Salze wurden alle in Benzol gewogen, und die Zahlen beziehen sich auf Wasser bei der Temperatur seiner grössten Dichtigkeit, als Einheit.

Herrn W. H. Creighton und Herrn E. F. Wittmann gab ich Quecksilbercyanid und einige seiner Doppelverbindungen. Für das Cyanid selbst, HgCy_2 , fanden wir ein specifisches Gewicht von 4.0262 bei 12° , Creighton; 4.0026 bei 22.2° , Wittmann; und 4.0036, 14.2° , J. W. Clarke ¹⁾).

Für das Oxycyanid, $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgO}$, fand Herr Creighton 4.437 bei 19.2° ; und ich selbst, in zwei Bestimmungen, 4.428 und 4.419 bei 23.2° .

Für das Doppelsalz $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ erhielt Herr Wittmann die Werthe 4.531, 21.7° und 4.514, 26° .

Experimente des Herrn Creighton ergaben für das Doppelcyanid von Quecksilber und Kalium 2.4470, 21.2° ; 2.4620, 21.5° ; und 2.4551, 24° . Dieses Salz ist das wohl bekannte $2\text{KCy} \cdot \text{HgCy}_2$.

Quecksilberbromid, von Herrn Miles Beamer bereitet, ergab 5.7461, 18° , und 5.7298, 16° . ²⁾

Auch das Doppelbromid von Quecksilber und Kalium wurde von Herr Beamer bereitet und untersucht, im wasserhaltigen sowohl wie im wasserfreien Zustande. Für das Salz $\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ erhielt er 4.412, 17.2° ; 4.419, 24.5° ; 4.3996, 20.5° . Für das Hydrat, HgBr_2

$\text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ fand er, als Mittelwerth von sechs übereinstimmenden Bestimmungen zwischen 20° und 24° , 3.865. Das Kaliumbromid, welches bei diesen Darstellungen benutzt wurde, hatte ein specifisches Gewicht von 2.712 bei 12.7° . ³⁾

Herr Beamer bestimmte von Neuem das merkwürdige Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und erhielt 3.329, 21° .

Quecksilberjodid und einige Doppelsalze wurden von Frl. Mary E. Owens bestimmt. Für HgJ_2 ist der Durchschnittswerth von sieben Experimenten zwischen 10° und 19° , 6.231 ⁴⁾.

Das specifische Gewicht des Doppeljodids, $2(\text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist 4.289, 23.5° und 4.254, 22° .

¹⁾ Bödeker; (Jahresbericht 1860) giebt für HgCy_2 den Werth 3.77, 13° .

²⁾ Karsten; Schweigg. Journ., Bd. 65, giebt 5.9202.

³⁾ Schröder's Mittelwerth für dieses Salz ist 2.690. Pogg. Annal. 1859.

⁴⁾ Filhol, Ann. de Chim. et Phys. (3) 21, 1847, giebt 6.250.

Für das Jodid von Quecksilber und Tetramethylammonium $N(CH_3)_4 \cdot HgJ_2$ ergaben sich 3.968, 24°; 3.976, 23.5°; 3.971, 24°; 4.003, 23.2°. Als specifisches Gewicht des Tetramethylammoniumjodids selbst, gut krystallisirt, fand Frl. Owens 1.827, 17°; und 1.831, 19.5°.

Cadmiumchlorid und einige seiner Doppelsalze wurden von Herrn Walter Knight untersucht. Das wasserfreie Chlorid $CdCl_2$, hat ein specifisches Gewicht von 3.938, 23°, der Durchschnittswerth von drei Bestimmungen¹⁾. Das Hydrat $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ ergab 3.339, 18.2°; 3.320, 23.2°; 3.314, 23.6°. Das Doppelchlorid von Cadmium und Strontium, $2CdCl_2 \cdot SrCl_2 \cdot 7HO$, in schönen Krystallen, hat als Mittelwerth von drei Experimenten ein specifisches Gewicht von 2.718, 24°; und die Bariumverbindung $CdCl_2 \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$ ergab 2.952, 24.5° und 2.966, 25.2°.²⁾

Einige Salze von Säuren, welche in die Xanthonsäurereihe gehören, wurden von Schülern des Hrn. R. B. Warder unter dessen Leitung dargestellt, und von diesen wurden die specifischen Gewichte von drei gut krystallisirten Proben bestimmt.

Kaliummethylidisulfocarbonat, $K \cdot CH_3 \cdot COS_2$, von Herrn E. P. Bishop bereitet, hat ein specifisches Gewicht von 1.7002 und 1.6754 bei 15.2°. Kaliumäthyldisulfocarbonat wurde von Frl. Helena Stallo und Hrn. J. P. Geppert bestimmt. Frl. Stallo erhielt als specifisches Gewicht 1.5564, 18.2° und 1.5576, 21.5°. Hr. Geppert fand 1.558, 21°.

Kaliumisobutyldisulfocarbonat, ebenfalls von Frl. Stallo untersucht, hat ein specifisches Gewicht von 1.3713, 15° und 1.3832, 14.5°.

Eine besonders interessante Serie von Beobachtungen wurde von Frl. Stallo an den ameisen- und essigsauren Kobalt- und Nickel-Salzen gemacht.

Es ist mir nicht gelungen, irgend einen annehmbaren Bericht über diese Verbindungen zu finden, ausser dass sie krystallinische Krusten bilden. Selbst das Krystallisationswasser scheint bis jetzt noch nicht bestimmt worden zu sein. Frl. Stallo bereitete diese Verbindungen, indem sie die kohlsauren Salze in den respectiven Säuren auflöste. Sie bestimmte das in ihnen enthaltene Wasser und ihre specifischen Gewichte. Die ameisensauren Verbindungen krystallisiren mit zwei, die essigsauren mit vier Molekülen Wasser.

Die specifischen Gewichte sind folgende:

Ameisensaures Kobalt . . .	2.1286, 22°; 2.1080, 20.2°,
- Nickel . . .	2.1547, 20.2°,
Essigsaures Kobalt	1.7031, 15.7°; 1.7043, 18.7°,
- Nickel	1.7443, 15.7°; 1.7346, 17.2°,

¹⁾ Bödcker fand ein specifisches Gewicht von 3.6254, 12°, Jahresb. 1860.

²⁾ Topsoë, Chem. Centralblatt IV, 76, fand 2.968.

Fr. Stallo bereitete auch, mit Aussicht auf eine zukünftige Beschreibung, die Kobalt- und Nickelverbindungen mit Monochlor- und Trichloressigsäure. Die Salze krystallisiren leicht, und können, wie es scheint, interessant werden.

Valeriansaures Kobalt, welches Herr J. L. Davis darzustellen suchte, wurde von ihm nur als eine rothe, klebrige Masse von sehr unbefriedigendem Character erhalten.

Eine andere Reihe von Experimenten, welche einen gewissen theoretischen Werth haben, bezieht sich auf einige Salze, welche den äthylschwefelsauren Verbindungen analog sind. Die Resultate sind folgende:

Methylschwefelsaures Barium $\text{Ba}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.273, 19.2°; 2.279, 21.2°; von Hrn. Geppert bestimmt.
 Äethylschwefelsaures Barium 2.080, 21.7°; 2.0714, 22.6°; Hr. Geppert.
 Propylschwefelsaures - 1.839, 20.5°; 1.844, 20.5°; Hr. Geppert.
 Isobutylschwefelsaures - 1.778, 21.2°; 1.743, 24.2°; Herr W. H. Schuermann.
 Amylschwefelsaures - 1.623, 21.2°; 1.632, 22°; Herr John Whetstone.

Wenn wir nun die molekularen Volume dieser Salze berechnen, finden wir, dass sie durch annähernd gleiche Differenzen von einander getrennt sind. Wenn wir annehmen, dass diese Differenzen wirklich dieselben sind, und den experimentellen Irrthum unter die verschiedenen Salze vertheilen, bekommen wir die folgende interessante Reihe von theoretischen Werthen:

	Molekularvolum	Berech. spec. Gew.
Methylschwefelsaures Salz	176	2.244
Aethyl - - -	209	2.024
Propyl - - -	242	1.863
Isobutyl - - -	275	1.780
Amyl - - -	308	1.646.

Diese berechneten Werthe entsprechen einer angenommenen constanten Differenz in dem molekularen Volum von 16.5 für jede CH_2 -Gruppe; eine Differenz, welche in sehr vielen Reihenfolgen auftritt. Diese Differenz kann auch für die vorher angegebenen Sulfocarbonate sehr annähernd berechnet werden. In diesem Falle, zum Beispiel, haben wir beinahe:

	Molekularvolum	Berech. spec. Gewicht.
Methyl-Salz	88	1.658
Aethyl- -	104.5	1.531
Isobutyl- -	137.5	1.367.

Man ersieht hieraus wie genau alle diese berechneten specifischen Gewichte mit den wirklich gefundenen übereinstimmen, und dass, merkwürdigerweise, die so angenommenen molekularen Volume genaue,

ganze Multipla des wohlbekannten Kopp'schen Werths für Wasserstoff 5.5 sind. Sind diese Regelmässigkeiten reine Zufälle, oder deuten sie auf ein allgemeines Gesetz?

Zum Schluss gebe ich einige von mir selbst bestimmte specifische Gewichte.

Kalium Chloroplatinat, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, 3.2909, 21^o; und 3.3056, 20.3,
Tellursaure, krystallisirt, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.9999, 25.5^o; und 2.9649,
26.5^o.

Tellursaure, H_2TeO_4 , 3.425, 18.8^o; 3.458, 19.1^o; 3.440, 19.2^o.

Tellursaures Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$; 3.024, 24,5^o; 3.012, 25^o.

Tellursaures Thallium. Ueber diese Verbindung kann ich nur sehr wenig sagen. Durch einige unglückliche Zufälle verlor ich mein Material und konnte daher meine Untersuchung der Substanzen nicht beendigen. Metallisches Thallium wird selbst durch kochende Tellursaure nicht angegriffen. Wenn man aber eine Lösung von tellursaurem Ammoniak mit einer von salpetersaurem Thallium vermischt, fällt ein schwerer, weisser Niederschlag aus, welcher dem Silberchlorid ähnlich ist. Dieser Niederschlag, bei 100^o getrocknet, hat ein specifisches Gewicht von 5.687, 22^o; und 5.712, 20^o; bis zu ungefähr 180^o erhitzt, wird er hell, strohgelb und verliert 1.46 pCt. Wasser. Das specifische Gewicht dieses gelben Salzes ist 6.742, 16^o; 6.760, 17.5^o. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt das tellursaure Thallium und wird zu Tellurit reducirt. Dieses ist in der Hitze beinahe schwarz, erhärtet aber bei Abkühlung zu einem klaren, citronengelben Glase. Die genaue Zusammensetzung dieses Salzes bleibt noch zu bestimmen, und ich hoffe später noch einmal hierauf zurückzukommen.

University of Cincinnati, 30. Juni 1878.

384. N. Menschutkin: Aetherification primärer Alkohole.

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer der russischen Correspondenzen für das vergangene Jahr¹⁾ waren Resultate meiner Arbeit über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether mitgetheilt. Bei der Fortsetzung meiner Arbeit hat es sich erwiesen, dass die damals mitgetheilten Resultate systematische Fehler enthalten, die theils in der Methode der Analyse, theils, wie ich vermuthe, in der Beschaffenheit der Glasröhren lagen. Diese Ursachen der Fehler habe ich im Journal der russischen Gesellschaft ausführlich betrachtet. Es wurden neue Versuche nothwendig; dieselben ergaben Resultate, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind, wobei die Bezeichnungen der früheren Tabelle beibehalten sind.

¹⁾ Diese Berichte X, 1728.