

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°; und 3.3056, 20.3,
Tellursaure, krystallisirt, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.9999, 25.5°; und 2.9649,
26.5°.

Tellursaure, H_2TeO_4 , 3.425, 18.8°; 3.458, 19.1°; 3.440, 19.2°.

Tellursaures Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$; 3.024, 24.5°; 3.012, 25°.

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° getrocknet, hat ein specifisches Gewicht von 5.687, 22°; und 5.712, 20°; bis zu ungefähr 180° erhitzt, wird er hell, strohgelb und verliert 1.46 pCt. Wasser. Das specifische Gewicht dieses gelben Salzes ist 6.742, 16°; 6.760, 17.5°. 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.

	No.	Factor	1 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.	216 St.
Methylalkohol . . .	1	0.6524	{ 56.13 55.14	66.70	—	69.48	—	69.08	69.40	69.44	—	—	69.59	—	69.71	69.71
	2	0.6526	55.41	—	69.26	—	69.45	—	—	—	—	69.59	69.61	69.47	69.46	—
Aethylalkohol . . .	3	0.5658	47.34	63.59	—	65.75	66.01	—	66.02	—	—	66.38	66.52	—	—	—
	4	0.5661	47.62	63.85	—	—	66.08	—	—	—	—	66.80	66.85	—	—	—
	5	0.5662	45.91	—	—	—	—	65.86	66.02	—	—	—	—	—	—	66.59
	6	0.5671	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.39	—	—	—
	7	0.5657	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.68	—	—	—
Propylalkohol . . .	8	0.5000	46.92	62.79	—	66.32	—	66.23	66.37	66.59	66.80	—	66.66	67.03	—	—
	9	0.4996	—	—	65.29	—	66.16	—	66.71	—	—	66.54	67.06	67.11	—	—
Norm. Butylalkohol	10	0.4479	46.85	—	—	65.77	—	65.93	—	—	—	67.12	67.26	67.39	67.45	—
Isobutylalkohol . .	11	0.4477	—	61.21	—	65.90	66.30	66.56	—	—	—	67.12	67.51	—	—	—
	12	0.4473	44.24	—	64.70	—	—	—	66.50	—	—	—	—	—	—	—
	13	0.4481	44.60	—	—	—	—	67.17	—	—	—	67.42	—	67.77	—	—
	14	0.4483	44.24	—	—	—	—	—	—	—	67.15	67.01	—	67.47	—	—
Oetylalkohol	15	0.3165	46.59	66.92	—	69.25	—	69.25	—	71.30	—	72.24	72.09	72.09	—	—
	16	0.3163	—	62.41	—	68.59	—	—	72.20	—	—	72.94	—	—	—	—
Cetylalkohol	17	0.2061	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(308 St.) 79.56
	18	0.1957	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79.59	—	80.44	—
	19	0.1976	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	20	0.1950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.00
Allylalkohol	21	0.5078	{ 35.96 35.72	54.32	—	58.33	—	—	—	58.91	—	59.28	59.26	—	59.56	—
	22	0.5086	35.50	—	58.31	—	59.00	59.13	59.36	—	—	59.38	59.50	59.69	—	—
Benzylalkohol . . .	23	0.3574	38.64	56.23	—	60.02	—	60.25	60.36	—	—	60.73	60.76	60.76	—	—

Die Tabelle giebt Procente ätherificirter Säure an; es sind immer essigsäure Systeme bei 154° studirt. Neu aufgenommen ist der normale Butylalkohol; die anderen Alkohole waren dieselben, mit denen die Untersuchung ausgeführt war.

Der Kürze halber werde ich die früher gefundenen Regelmässigkeiten durch die neuen Daten prüfen. Am wichtigsten sind die Regelmässigkeiten in der Geschwindigkeit, sowie in der Grenze der Reaction.

1) Geschwindigkeit der Aetherisation. Den früheren Untersuchungen nach unterschied sich der Methylalkohol von allen Alkoholen durch die grössere Geschwindigkeit der Aetherisation; ihm folgten die primären gesättigten Alkohole, sodann die ungesättigten primären Alkohole. Neue Untersuchungen bestätigen dieses vollkommen.

Die absolute Anfangsgeschwindigkeit¹⁾ des Methylalkohols ist im Mittel 55.59, etwas kleiner als früher gefunden; die relative Anfangsgeschwindigkeit bleibt die nämliche wie die frühere, nämlich 80.8.

Es wurde ferner gefunden, dass die gesättigten normalen primären Alkohole gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit haben, was wieder durch die neuen Versuche bestätigt wird. Folgende Anfangsgeschwindigkeiten sind die der untersuchten normalen Alkohole.

Aethylalkohol . . .	46.95 (46.60)
Propylalkohol . . .	46.92 (46.39)
Norm. Butylalkohol	46.85
Octylalkohol . . .	46.59 (46.56).

In Parenthesen habe ich die früher gefundenen Zahlen gegeben.

Da die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols von den andern primären gesättigten normalen Alkoholen abweicht, habe ich früher vermuthungsweise ausgesprochen, dass die Structur des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification einen Einfluss hat. Da jetzt Versuche mit dem normalen Butylalkohol vorliegen, hat sich dieser Satz zur Gewissheit erhoben. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols ist viel kleiner als die der normalen primären Alkohole, nämlich:

Isobutylalkohol 44.36 (45.30).

Wenden wir uns zu der Geschwindigkeit der Reaction nach der ersten Stunde, so finden wir, dass die Alkohole mit höherem Molekulargewicht grössere absolute Geschwindigkeiten zeigen, als die Alkohole mit kleinerem Molekulargewicht. Früher waren nur die Differenzen höher angegeben, als sie es in der Wirklichkeit sind.

Die relative Anfangsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem wachsenden Molekulargewicht des normalen primären Alkohols (wenn-

¹⁾ Diese Bezeichnungen wurden schon in der Correspondenz erörtert, siehe diese Berichte X, 1732.

gleich nicht so stark wie früher gefunden) was aus der folgenden Tabelle der relativen Anfangsgeschwindigkeiten ersichtlich ist:

Aethylalkohol . . .	70.52
Propylalkohol . . .	70.18
Norm. Butylalkohol . . .	69.61
Octylalkohol . . .	64.40.

Der Einfluss der Isomerie auf die relative Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols zeigt sich noch viel stärker an, als es bei der absoluten Anfangsgeschwindigkeit der Fall war. Es ist die relative Anfangsgeschwindigkeit des

Isobutylalkohols 66.66

also viel kleiner als die des normalen Butylalkohols.

Die Geschwindigkeiten der Aetherisation der ungesättigten primären Alkohole sind viel kleiner als die der gesättigten; neue Bestimmungen liegen den früheren sehr nahe. Die absoluten Anfangsgeschwindigkeiten wurden für folgende ungesättigte primäre Alkohole bestimmt

Allylalkohol .	35.72 (36.80)
Benzylalkohol	38.64 (37.77).

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten berechnen sich zu folgenden Ziffern:

Allylalkohol . .	60.12
Benzylalkohol .	63.98.

2) Grenzen der Aetherisation. Zur Bestimmung der Grenze nehme ich Zahlen, die mit 120 Stunden anfangen; bei den kleinen Differenzen ist in den früheren Stunden der Eintritt der Grenze nicht leicht zu ersehen. Für die gesättigten primären Alkohole bekommen wir somit folgende Mittelzahlen für die Grenzen:

Methylalkohol . . .	69.52
Aethylalkohol . . .	66.57
Propylalkohol . . .	66.85
Norm. Butylalkohol	67.30
Isobutylalkohol . . .	67.38
Octylalkohol . . .	72.34
Cetylalkohol . . .	80.39.

Den Methylalkohol ausgenommen, wachsen die Grenzen essig-saurer Systeme mit dem Molekulargewicht des Alkohols. Diese Regelmässigkeit wurde schon früher gegeben; den neuen Untersuchungen nach sind die Differenzen zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe kleiner als es früher angegeben wurde. Bei den Alkoholen bis zum Isobutylalkohol inclusive muss, da die Systeme bei 154° vollkommen homogen sind, das Wachsen der Grenze nur dem wachsenden Molekulargewicht des Alkohols zugeschrieben werden. Bei der Aetherisation des Octylalkohols und des Cetylalkohols ist das sich bildende

Wasser in den Reactionsprodukten nicht vollkommen löslich, bei dem ersten der angeführten Alkohole bleibt eine sehr geringe Menge Wasser ungelöst, bei dem zweiten verhältnissmässig sehr viel. Dieser Umstand kann, wie Hr. Berthelot hervorgehoben hat, die Grenze erhöhen. Bestimmungen der Grenze für diese Alkohole bei verschiedenen Temperaturen wird vermuthlich den Einfluss der Nichthomogenität dieser Systeme zeigen.

Die gleiche Grenze für den normalen Butylalkohol sowie für den Isobutylalkohol zeigt an, dass die Isomerie dieser Alkohole nur auf die Geschwindigkeit der Aetherisation, nicht auf deren Grenze einen Einfluss ausübt.

Ich halte mich verpflichtet, speciell anzugeben, dass die neuen Bestimmungen der Grenze des methylelessigsuren Systems vollkommen mit denen von Hrn. Berthelot übereinstimmen.

Die ungesättigten primären Alkohole zeigen niedrigere Grenzen als die gesättigten Alkohole mit demselben Kohlenstoffgehalt, was auch aus den früheren Versuchen folgte. Das allylessigsure, sowie das benzylessigsure System sind vollkommen bei 154° homogen; ihre Grenzen sind folgende: Allylalkohol . . 59.41
Benzylalkohol . 60.75

Wie man sieht, bestätigen die neuen Untersuchungen alle früher ausgesprochenen Regelmässigkeiten. Die systematischen Fehler meiner ersten Reihe der Bestimmungen haben bei diesen vergleichenden Untersuchungen nicht die Schlüsse entstellt.

Für die secundären Alkohole werde ich auch demnächst neue Bestimmungen veröffentlichen.

385. Paul Tönnies: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 15. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bringt man eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali mit einer Eisessiglösung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten zusammen, so erhält man Produkte, die sich durch die Analyse als Additionsprodukte von N_2O_3 erweisen.

So liefert Furfurbutylen die schön krystallisierende Verbindung:

$C_8H_{10}O, N_2O_3$.		
	Berechnet	Gefunden
C	48.5	48.7
H	5	5
N	14.1	14.1,

Phenylbutylen die Verbindung:

