

Durch diese Versuche ist wohl der Beweis geliefert, dass die gelatinöse Kieselsäure vollständig den Charakter einer Membran besitzt. Da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, eine beliebige Dicke der Membran herstellen kann (was alles bei einer organischen Membran nicht der Fall), so dürfte diese unorganische Membran vielleicht sehr geeignet sein zum Studium der dialytischen Erscheinungen und der Gesetze, die dabei walten. Auch könnte sie möglicher Weise zu physiologischen Zwecken sich verwenden lassen.

561. H. Schröder: Beiträge zum Volumengesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 25. November.)

E. Die Barium- und Strontiumstere.

43) Die Barium- und Strontiumstere ist in der Regel $= \overline{5.85}$; im Sulfat ist sie auf $\overline{5.80}$ erniedrigt. Sie erleidet wohl auch noch in einigen anderen Verbindungen kleine Modificationen und ist vielleicht im Nitrat sehr unbedeutend erhöht. Die Beobachtungen sind jedoch zur Zeit noch nicht übereinstimmend genug, um dies festzustellen.

Ich habe eine grössere Reihe eigener, hierher gehöriger Beobachtungen vorzulegen. Sind sie in meinen Dichtigkeitsmessungen oder in Poggendorffs Annalen schon publicirt, so bezeichne ich dies durch den Zusatz (D. M.) oder (P. A.). Von fremden Beobachtungen führe ich wieder nur die aus denselben sich ergebenden Volume an. Ich setze das in Barium- oder Strontiumstere berechnete Volum hinzu; es liegt dem beobachteten äusserst nahe, und stimmt bei scharfen Beobachtungen mit diesem genau überein.

α. Carbonate, Sulfate, Selenate, Chromate.

1. Bariumcarbonat = BaCO_3 ; $m = 197$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.85} = \underline{46.80}$. Beob. gefälltes: $s = 4.216$ bis 4.235 Schröder; $v = 46.7$ bis 46.5 (P. A.) Witherit: $v = 45.8$ Mohs; 45.8 Karsten.

2. Strontiumcarbonat = SrCO_3 ; $m = 147.6$. Ber. $v = 7 \times \overline{5.85} = \underline{40.95}$. Beob. gefälltes: $s = 3.620$ Schröder; $v = 40.8$ (P. A.) Strontianit: $v = 40.9$ Mohs; 40.7 Karsten.

3. Bariumsulfat = BaSO_4 ; $m = 233$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.80} = \underline{52.2}$. Beob. gefälltes: $s = 4.512$ Schröder; $v = 51.6$ (P. A.); $v = 51.5$ G. Rose. Schwerspath: i. M. $v = 52.1$ G. Rose; 52.1 Kopp; 52.4 Mohs.

4. Strontiumsulfat = SrSO_4 ; $m = 183.6$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.8} = \underline{46.4}$. Beob. gefälltes: $s = 3.707$ Schröder; $v = 49.5$

(P. A.); $v = 48.7$ Filhol. Coelestin: von Roccalmuto $s = 3.949$ Schröder; $v = 46.5$. Coelestin: $v = 46.3$ Kopp; 46.4 Breithaupt. Künstlich in Krystallen: $v = 46.2$ Manross.

5) Bariumchromat = BaCrO_4 ; $m = 253$. Ber. $v = 10 \times 5.85 = 58.5$. Gefällt: $s = 4.304$ bis 4.296 Schröder; $v = 58.8$ bis 58.0 (D. M.). Gefälltes: $v = 56.4$ Schafarik; $v = 64.9$ Bödeker und Gieseke.

β . Bariumsuccinat und Verbindungen mit Säuren der Fettsäurereihe.

6. Bariumsuccinat = $\text{BaH}_4\text{C}_4\text{O}_4$; $m = 253$. Ber. $v = 16 \times 5.85 = 93.60$. Beob. Es wurde aus concentrirter Chlorbariumlösung mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, gewaschen und getrocknet. Es verlor im Luftbad bei 80° nichts an Gewicht.

$s = 2.699$ bis 2.696 Schröder; $v = 93.7$ bis 93.8 .

7. Bariumformiat = $\text{BaH}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $m = 227$. Ber. $v = 12 \times 5.85 = 70.20$. Ein älteres Karlsruher Präparat gab (diese Berichte VIII, S. 199) in Krystallen $s = 3.193$ Schröder; $v = 71.1$; gepulvert $s = 3.219$ Schröder; $v = 70.5$. Von Lacoste rein und schön krystallisirt dargestellt gab es in dichten Krystallen $s = 3.233$ Schröder; $v = 70.3$. Ein Präparat von Kahlbaum gab gepulvert: $s = 3.203$ Schröder; $v = 70.9$. Es ist hierdurch das Volum 70.3 mit Sicherheit festgestellt.

8. Strontiumformiat = $\text{SrH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 213.6$. Ber. $v = 16 \times 5.85 = 93.60$. Beob. Ein älteres Karlsruher Präparat gab (diese Berichte VIII, S. 201) in Krystallen: $s = 2.252$ Schröder; $v = 94.8$; gepulvert $s = 2.266$ Schröder; $v = 94.3$.

9. Bariumacetat = $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$; $m = 255$. Ber. $v = 18 \times 5.85 = 105.30$. Durch Vorversuche habe ich mich überzeugt, dass bei 105° nicht alles Wasser entweicht. Bei 140° im Luftbad wurde ein Kahlbaum'sches Präparat so lange erwärmt, bis sein Gewicht constant blieb. Schneeweisses, ziemlich hartes Pulver. Es gab in Benzol $s = 2.440$ bis 2.486 Schröder; $v = 104.5$ bis 102.6 .

10. Bariumpropionat = $\text{BaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$; $m = 283$. Ein Kahlbaum'sches Präparat wurde bei 140° entwässert. Vorversuche hatten mich überzeugt, dass es bei 105° nicht alles Wasser abgibt. Schneeweisses, ziemlich hartes Pulver. Es gab in Benzol: $s = 1.970$ Schröder; $v = 143.7$. Das Benzol ist nicht ganz ohne Einwirkung auf die Substanz. Darauf kann ich jedoch aus Raummangel hier nicht näher eingehen. Die Wägung in Alkohol giebt ein entsprechendes Resultat.

11. Bariumisobutytrat = $\text{BaH}_{14}\text{C}_8\text{O}_4$; $m = 311$. Ber. $v = 30 \times \overline{5.85} = \underline{175.5}$. Hartes, schneeweisses Pulver; $s = 1.779$ bis 1.800 Schröder; $v = 174.9$ bis 172.8.

Das valeriansaure Barium riecht beständig nach Valeriansäure, zersetzt sich daher an der Luft und gab mir kein zuverlässiges Resultat.

γ. Barium-Methylsulfat, Aethylsulfat u. s. w.

Die fünf nachfolgenden, von Kahlbaum bezogenen Salze hatte ich eben bestimmt, als Clarke die für die gleichen Verbindungen in seinem Laboratorium in Cincinnati beobachteten Dichtigkeiten publicirte. Meine Beobachtungen stimmen mit den in Clarke's Laboratorium gemachten völlig überein, und die Dichtigkeit dieser 5 Substanzen ist dadurch sehr gut verbürgt.

12. Bariummethylsulfat = $\text{BaC}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 395$. Beob. $s = 2.258$ bis 2.275 Schröder; $v = 174.9$ bis 173.6. Beob. $v = 173.4$ bis 173.8 Geppert.

13. Bariumäthylsulfat = $\text{BaC}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 423$. Ber. $v = 35 \times \overline{5.85} = 204.75$. Beob. $s = 2.955$ Schröder; $v = 205.9$. Beob. $v = 203.4$ bis 204.2 Geppert.

14. Bariumpropylsulfat = $\text{BaC}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 451$. Beob. $s = 1.844$ Schröder; $v = 244.6$. Beob. $v = 244.6$ bis 245.2 Geppert.

15. Bariumisobutylsulfat = $\text{BaC}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $v = 479$. Ber. $v = 47 \times \overline{5.85} = 274.95$. Beob. $s = 1.738$ bis 1.727 Schröder; $v = \underline{275.6}$ bis 277.4. Beob. $s = 269.5$ bis 274.8 Schuermann.

16. Bariumamylsulfat = $\text{BaC}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 507$. Ber. $v = 53 \times \overline{5.85} = \underline{310.05}$. Beob. $s = 1.641$ bis 1.638 Schröder; $v = 309.0$ bis 309.6. Beob. $v = 310.7$ bis 312.4 Whetstone.

δ. Verschiedene Salze.

17. Strontiumnitrat = SrN_2O_6 ; Ber. $v = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.20}$. Beob. in 4 Versuchen $s = 3.007$ bis 2.939 Schröder; $v = 70.4$ bis 72.0 (P. A.). Beob. $v = 71.0$ Favre und Valson; $v = 73.1$ Karsten; $v = 74.1$ Filhol.

18. Bariumnitrat = BaN_2O_6 , $m = 261$. Ber. $v = 14 \times \overline{5.85} = \underline{81.90}$. Beob. $s = 3.241$ bis 3.208 Schröder; $v = 80.5$ bis 81.4. Beob. $v = 80.7$ Kremers; 81.6 Filhol; 81.9 Karsten; 82.6 Joule und Playfair.

19. Bariumhypophosphit = $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_4$; $m = 267$. Ber. $v = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60}$. Beob. ein Präparat von Delffs gab $s = 2.911$ bis 2.839 Schröder; $v = 91.7$ bis 94.0.

20. Fluorbarium = BaFl_2 ; $m = 175$. Ber. $v = 6 \times \overline{5.85} = 35.10$. Beob. $s = 4.833$ bis 4.824 Schröder; $m = 36.2$ bis 36.3 (D. M.).

21. Fluorstrontium = SrFl_2 ; $m = 125.6$. Ber. $v = 5 \times \overline{5.85} = 29.25$. Beob. $s = 4.236$ bis 4.202 Schröder; $v = 29.5$ bis 29.9 (D. M.).

22. Chlorbarium = BaCl_2 ; $m = 208$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.4} = 54.0$. Beob. $s = 3.879$ Schröder; $v = 53.6$; $v = 54.1$ Favre u. Valson. Beob. $v = 50.0$ bis 51.1 Boullay; 54.5 Schiff; 55.4 Filhol.

23. Chlorstrontium = SrCl_2 ; $m = 158.6$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.85} = 52.65$. Beob. $s = 3.054$ Schröder; $v = 51.9$ (D. M.). Beob. $v = 53.6$ Filhol.

44) Ich reihe noch einige Verbindungen an, für welche ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen kann.

24. Brombarium = BaBr_2 ; $m = 297$. Ber. $v = 12 \times \overline{5.85} = 70.2$. Beob. $v = 70.2$ Schiff.

25. Bromstrontium = SrBr_2 ; $m = 247.6$. Ber. $v = 11 \times \overline{5.85} = 63.5$. Beob. $v = 62.5$ Bödeker; $v = 61.9$ Favre u. Valson.

26. Chlorstrontiumhydrat = $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_{12}\text{O}_6$; $m = 266.6$. Ber. $v = 24 \times \overline{5.8} = 139.2$. Beob. $v = 138.8$ Buignet.

27. Bromstrontiumhydrat = $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_{12}\text{O}_6$; $m = 355.6$. Ber. $v = 26 \times \overline{5.85} = 150.8$. Beob. $v = 150.8$ Favre und Valson.

28. Jodbarium = BaJ_2 ; $m = 391$. Ber. $v = 14 \times \overline{5.85} = 81.9$. Beob. $v = 79.5$ Filhol.

29. Jodstrontium = SrJ_2 ; $m = 341.6$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.85} = 76.0$. Beob. $v = 77.4$ Bödeker.

30. Bariumjodat = BaJ_2O_6 ; $m = 487$. Ber. $v = 16 \times \overline{5.85} = 93.60$. Beob. $v = 92.1$ bis 93.9 Fullerton.

31. Bariumbromat = $\text{Ba}_2\text{Br}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 822$. Ber. $v = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 = 2 \times \overline{108.2}$. Beob. für $\text{BaBr}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist $v = 107.6$ Topsoe.

32. Bariumchlorat = $\text{Ba}_2\text{Cl}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 644$. Ber. $v = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 = 2 \times \overline{108.2}$. Beob. für $\text{BaCl}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist $v = 108.0$ Bödeker.

33. Strontiummetall = Sr ; $m = 87.6$. Ber. $v = 6 \times \overline{5.85} = 35.10$. Beob. $v = 35.0$ bis 34.0 Bunsen und Matthiessen.

45) Von diesen 33 Verbindungen ergeben sich, mit Ausnahme von propionsaurem Barium, Bariummethylsulfat und Propylsulfat, und

von Chlorbarium, alle anderen, also 29, sehr nahe in Uebereinstimmung mit der Beobachtung als reine Multipla von $\overline{5.8}$ bis $\overline{5.85}$. Die Barium- und Strontiumstere ist dadurch mit grosser Sicherheit festgestellt. Sie ergibt sich mit Bestimmtheit aus mehrfachen Beziehungen der vorstehenden Verbindungen.

Sehr genau bestimmt sind die Volume der Sulfate beider Metalle:

$$\text{Schwerspath} = \text{BaSO}_4 = 52.2$$

$$\text{Coelestin} = \text{SrSO}_4 = 46.4$$

$$\text{Differenz Ba — Sr} = \overline{5.8}.$$

Aber mit dieser Differenz 5.8 für Ba — Sr sind die Volume von BaSO_4 und SrSO_4 unmittelbar ohne Rest theilbar; denn es ist $52.2 = 9 \times \overline{5.8}$ und $46.4 = 8 \times \overline{5.8}$. Die Steren von Ba und Sr sind demnach gleich und übertragen sich auf ihre Sulfate.

Für gefälltes Bariumcarbonat habe ich das nämliche Volum beobachtet, welches dem Strontiumsulfat zukömmt. Es unterscheiden sich Bariumsulfat $= 9 \times 5.8$. und Bariumcarbonat $= 8 \times 5.8$ ebenfalls um eine Stere. Schon früher habe ich nachgewiesen, dass Barium und CO_3 im Carbonat gleichen Raum erfüllen, und es ergeben sich hiermit sofort die Volummoleküle:

$$1. \text{ Bariumcarbonat} = \overline{\text{Ba}_4^1\text{C}_1\text{O}_3} = 8 \times \overline{5.85} = \underline{46.80} \text{ w. beob.}$$

$$2. \text{ Strontiumcarbonat} = \overline{\text{Sr}_3^1\text{C}_1\text{O}_3} = 7 \times \overline{5.85} = \underline{40.95} \quad - \quad -$$

$$3. \text{ Bariumsulfat} = \overline{\text{Ba}_4^1\text{S}_1^1\text{O}_4} = 9 \times \overline{5.80} = \underline{52.20} \quad - \quad -$$

$$4. \text{ Strontiumsulfat} = \overline{\text{Sr}_3^1\text{S}_1^1\text{O}_4} = 8 \times \overline{5.80} = \underline{46.40} \quad - \quad -$$

$$5. \text{ Bariumchromat} = \overline{\text{Ba}_4^1\text{Cr}_1^1\text{O}_4} = 10 \times \overline{5.85} = \underline{58.50} \quad - \quad -$$

Auch hier, ganz analog wie beim Kaliumsalz, erweist sich die Stere des Sulfats um ein Geringes erniedrigt.

46) Das Strontiummetall ist

$$33. \text{ Strontiummetall} = \overline{\text{Sr}_1^6} = 6 \times \overline{5.85} = \underline{35.1} \text{ wie beob.}$$

Das Strontium ist daher, wie ich ebenfalls vor Jahren schon nachgewiesen, genau mit seinem halben Metallvolum als $\overline{\text{Sr}_1^3}$ in obigen Salzen enthalten.

Die einfach schöne Gesetzmässigkeit dieser Beziehungen ist nicht zu verkennen. Bedenkt man ferner, dass die entsprechenden Blei- und Kaliumsalze als $\overline{\text{Pb}_1^3\text{C}_1\text{O}_3}$; $\overline{\text{Pb}_1^3\text{S}_1^1\text{O}_4}$; $\overline{\text{Pb}_1^3\text{Cr}_1^1\text{O}_4}$; $\overline{\text{K}_2^3\text{C}_1\text{O}_3}$; $\overline{\text{K}_2^3\text{S}_1^1\text{O}_4}$; $\overline{\text{K}_2^3\text{Cr}_1^1\text{O}_4}$ ebenso einfach constituirt erkannt wurden, und dass, wie ich nachweisen werde, alle bis jetzt beobachteten Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate sich ebenso einfach mit der nämlichen Volumconstitution der entsprechenden Säureelemente und den zugehörigen Steren ergeben, so wird man, trotz Sträuben, nicht umhin können, doch endlich die Wahrheit des allgemeinen Volum-

gesetzes, des Condensationsgesetzes und des Sterengesetzes stricte anzuerkennen.

47) Vergleicht man die Volume von Bariumsuccinat und Carbonat, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Bariumsuccinat} &= \text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 = 93.7 \text{ beob.} \\ \text{Bariumcarbonat} &= \text{BaCO}_3 = 46.8 \quad - \\ \text{also C}_3\text{H}_4\text{O} &= 46.9 = 8 \times \overline{5.86}. \end{aligned}$$

Beide unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, d. i. um 8 Elementaratome, und ihrem Volum nach ebenso um 8 Bariumsteren; es ergibt sich daher, dass die Elemente C, H und O, wie ich nun schon mehrfach nachgewiesen habe, die gleiche Raumerfüllung von einer Stere haben.

Es ergibt sich für das Succinat das Volummolekül:

$$6. \text{ Bariumsuccinat} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{C}_4^4\text{H}_4^4\text{O}_4^4} = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60} \text{ exact wie beob.}$$

48) Ich habe das Volum des Bariumformiat mit grösster Sorgfalt genau bestimmt zu 70.3. Vergleicht man es mit dem Carbonat, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Bariumformiat} &= \text{BaC}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 70.3 \\ \text{Bariumcarbonat} &= \text{BaCO}_3 = 46.8 \\ \text{also CH}_2\text{O} &= 23.5 = 4 \times \overline{5.85}. \end{aligned}$$

Die Zusammensetzung beider unterscheidet sich um CH_2O , d. i. um 4 Elementaratome; und die Volume unterscheiden sich um 4 Bariumsteren; es ist daher kein Zweifel, dass die Elemente C, H und O auch im Formiat gleiche Raumerfüllung einer Stere haben; und da ich für jedes hinzutretende CH_2 in der Zusammensetzung die Volumzunahme um 3 Steren schon bei den Silbersalzen und Kaliumsalzen nachgewiesen, so gilt das Gleiche ohne Zweifel für alle Salze der Fettsäurereihe.

Man hat daher die Volummoleküle:

$$\begin{aligned} 7. \text{ Bariumformiat} &= \overline{\text{Ba}_1^4\text{C}_2^2\text{H}_2^2\text{O}_4^4} = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.20} \text{ w. beob.} \\ 9. \text{ Bariumacetat} &= \overline{\text{Ba}_1^4\text{C}_4^4\text{H}_6^6\text{O}_4^4} = 18 \times \overline{5.85} = \underline{105.30} \text{ w. beob.} \\ 11. \text{ Bariumisobutyrat} &= \overline{\text{Ba}_1^4\text{C}_8^8\text{H}_{14}^{14}\text{O}_4^4} = 30 \times \overline{5.85} = \underline{175.5} \text{ w. beob.} \end{aligned}$$

Das Propionat stellt sich nicht genau genug in die Reihe. Sein Volum müsste sein 140.4 statt 143.7 wie beob. Ich bin der Ansicht, dass ihm eine andere Stere entspricht.

Ganz entsprechend dagegen ergibt sich das Volummolekül des gewässerten Strontiumformiat mit dem normalen Krystallwasser als H_3^3O_2^2 ; und zwar:

$$8. \text{ Strontiumformiat} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{C}_2^2\text{H}_2^2\text{O}_4^4 \cdot \text{H}_3^3\text{O}_2^2} = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60} \text{ wie beob.}$$

49) Auch die Halogensalze des Strontiums und Bariums enthalten die Metallsteren mit Ausnahme des Chlorbariums, welchem die Chlorstere entspricht; dass diese = $\overline{5.4}$ ist, habe ich in Lieb. Ann. Bd. 192, S. 295—301 nachgewiesen.

Die Volume der Halogensalze des Strontiums und Bariums sind meist minder genau übereinstimmend beobachtet, doch sind ihre Volummoleküle ohne Zweifel:

$$20. \text{ Fluorbarium} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{Fl}_2^2} = 6 \times \overline{5.85} = \underline{35.10} \text{ nahe w. beob.}$$

$$21. \text{ Fluorstrontium} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{Fl}_2^2} = 5 \times \overline{5.85} = \underline{29.25} \quad - \quad - \quad -$$

$$22. \text{ Chlorbarium} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{Cl}_2^2} = 10 \times \overline{5.4} = \underline{54.0} \quad - \quad - \quad -$$

$$23. \text{ Chlorstrontium} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{Cl}_2^2} = 9 \times \overline{5.85} = \underline{52.65} \quad - \quad - \quad -$$

$$24. \text{ Brombarium} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{Br}_2^2} = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.2} \text{ w. beob.}$$

$$25. \text{ Bromstrontium} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{Br}_2^2} = 11 \times \overline{5.8} = \underline{63.8} \text{ nahe w. beob.}$$

$$28. \text{ Jodbarium} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{J}_2^0} = 14 \times \overline{5.85} = \underline{81.9} \quad - \quad - \quad -$$

$$29. \text{ Jodstrontium} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{J}_2^0} = 13 \times \overline{5.85} = \underline{76.0} \quad - \quad - \quad -$$

Es reihen sich noch an:

$$26. \text{ Chlorstrontiumhydrat} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{Cl}_2^2\text{H}_{12}\text{O}_6} = 24 \times \overline{5.8} = \underline{139.2} \\ \text{wie beob.}$$

$$27. \text{ Bromstrontiumhydrat} = \overline{\text{Sr}_1^3\text{Br}_2^2\text{H}_{12}\text{O}_6} = 26 \times \overline{5.8} = \underline{150.8} \\ \text{wie beob.,}$$

in welchen SrCl_2 und SrBr_2 ihre ursprünglichen Volume haben, das Krystallwasser aber mit seiner normalen Volumconstitution als H_4^2O_2^2 enthalten ist. Ueberall haben Fl, Cl, Br und J ihre normalen Condensationen als Fl_1^1 , Cl_1^1 , Br_1^1 und J_1^1 .

Es schliesst sich noch an das Bariumhypophosphit, dessen Volummolekül ist:

$$19. \text{ Bariumhypophosphit} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{H}_4^2\text{P}_2\text{O}_4} = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60} \\ \text{wie beob.,}$$

in welchem alle Elemente ihre normale Volumconstitution haben.

50) Ich habe schon beim Bleijodat erwähnt, dass Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure isoster sind, und dass darin Br und J auf das normale Volum des Chlors condensirt sind.

Dies wird, wie durch das Bleijodat auch bestätigt durch:

$$30. \text{ Bariumjodat} = \overline{\text{Ba}_1^4\text{J}_2^0\text{O}_6} = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60} \text{ w. beob.}$$

$$31. \text{ Bariumbromat} = \overline{\text{Ba}_2^3\text{Br}_4^2\text{O}_4^2\text{H}_4\text{O}_2^2} = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 \\ = 2 \times \underline{108.2} \text{ w. beob.}$$

$$32. \text{ Bariumchlorat} = \overline{\text{Ba}_2^3\text{Cl}_4^2\text{O}_4^2\text{H}_4\text{O}_2^2} = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 \\ = 2 \times \underline{108.2} \text{ w. beob.}$$

51) Während in allen genannten Verbindungen das Barium als Ba_1^4 , das Strontium als Sr_1^3 enthalten sind, haben beide Elemente im Nitrat eine andere Condensation. Wie das Blei im Nitrat als Pb_1^4 sich findet, so ist auch das Strontium als Sr_1^4 darin, und das Barium hat die Condensation Ba_1^6 ; die Elemente N und O aber haben je eine Stere Raumerfüllung. Bei Discussion der Nitrats stellt sich dies ausser Zweifel. Die Volumconstitution der Complexion NO_3 ist in allen Nitraten = $N_1^1 O_3^3$, was ich hier nur angeben kann. Nun hat man die Volummoleküle:

$$17. \text{ Strontiumnitrat} = \overline{Sr_1^4 N_2^2 O_6^6} = 12 \times \overline{5.85} = 70.20 \text{ w. beob.}$$

$$18. \text{ Bariumnitrat} = \overline{Ba_1^6 N_2^2 O_6^6} = 14 \times \overline{5.85} = 81.90 \quad - \quad -$$

52) Von der Reihe Barium-Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amyl-Sulfat sind nur die Volume des Aethyl-, Isobutyl- und Amyl-Sulfats unmittelbar durch die Bariumstere ohne Rest theilbar. Das Methyl- und Propyl-Sulfat haben offenbar eine andere Stere, auf welche ich hier jedoch nicht eingehen kann.

Nimmt man für die 3 ersteren die beobachteten Mittelwerthe, so ergibt sich:

$$\begin{array}{l} \text{Aethylsulfat} = 204.8 \\ \text{Isobutylsulfat} = 274.3 \\ \text{Amylsulfat} = 310.4 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Diff.} = 70.5 = 2 \times 35.2 \\ \text{Diff.} = 36.1. \end{array} \right\}$$

Die Differenz ist für eine Zunahme der Zusammensetzung um $C_2^2 H_4^4 = 6 \times \overline{5.85} = 35.1 = 6$ Bariumstere; sie ist nicht 33, wie Clarke annimmt, der die dankenswerthen, in seinem Laboratorium ausgeführten Beobachtungen für viel minder gut und genau erachten muss, als sie wirklich sind, wenn seine Auffassung statthaft sein soll

Vergleicht man diese Bariumsalze, soweit es angeht, mit den entsprechenden Kaliumsalzen, so ergibt sich, dass das Bariumsalz ebensoviele Bariumstere als das entsprechende Kaliumsalz Kaliumstere hat. Es folgt hieraus, dass das Barium das nämliche Volum hat, wie das Kalium, oder dass darin Ba_1^6 enthalten ist, wie K_2^6 . Das Barium ist also in diesen Salzen, wie im Nitrat als Ba_1^6 , und die Volummoleküle werden:

$$13. \text{ Bariumäthylsulfat} = \overline{Ba_1^6 C_4^4 H_{10}^{10} S_2^2 O_8^8} \cdot H_4^4 O_2^2 = 35 \times \overline{5.85} = 204.75 \text{ wie beob.}$$

$$15. \text{ Bariumisobutylsulfat} = \overline{Ba_1^6 C_3^3 H_{12}^{12} S_2^2 O_8^8} \cdot H_4^4 O_2^2 = 47 \times \overline{5.85} = 274.95 \text{ wie beob.}$$

$$16. \text{ Bariumamylsulfat} = \overline{Ba_1^6 C_{10}^{10} H_{22}^{22} S_2^2 O_8^8} \cdot H_4^4 O_2^2 = 53 \times \overline{5.85} = 310.05 \text{ wie beob.}$$

Die Volumconstitution der Schwefelsäure ist unverändert, wie in allen Sulfaten. Dass in diesen löslichen Salzen nicht der unlösliche

Baryt = $\overline{\text{Ba}_4\text{S}_2\text{O}_4}$ sich finden, und das Barium also nicht als Ba_4 darin enthalten sein werde, ist von vornherein zu erwarten.

Auch diese Bariumsalze sind einfach das schwefelsaure Barium = $\overline{\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_4}$, entsprechend dem Kaliumsulfat = $\overline{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4}$, in welchem die Hälfte des Bariums respective durch Aethyl = C_2H_5 , Isobutyl = C_4H_9 u. s. w. ersetzt ist.

Karlsruhe, 23. November 1878.

562. Alonzo L. Thomsen: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Epichlorhydrin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXII.]

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Chloratom im Epichlorhydrin ist gegen cyansaure Salze ausserordentlich stabil und kann weder durch das Silber- noch durch das Kaliumsalz herausgenommen werden. Silbercyanat ist auf Epichlorhydrin ohne alle Einwirkung; das Kaliumcyanat wirkt allerdings ein, aber das Chloratom wird in dieser Reaction nicht angegriffen. Der gebildete Körper ist gleichwohl von einigem theoretischen Interesse, und ich erlaube mir daher, der chemischen Gesellschaft einige Versuche vorzulegen, welche ich über die Wechselwirkung zwischen Epichlorhydrin und Kaliumcyanat angestellt habe.

Die Darstellung des in dieser Reaction entstehenden Körpers geschieht am besten in folgender Weise: 50 g Epichlorhydrin werden in eine Lösung von 50 g Kaliumcyanat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen, und die Mischung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis das Epichlorhydrin verschwunden, und sein chloroformähnlicher Geruch durch den des Ammoniaks ersetzt ist; nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden pflegt diese Veränderung eingetreten zu sein. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Substanz, vermisch mit einer kleinen Menge unorganischer Materie, aus. Ein bis zwei Krystallisationen aus absolutem Alkohol und endlich aus heissem Wasser, worin der Körper ziemlich löslich ist, genügen, um ihn von allen Verunreinigungen zu befreien. Man erhält die Substanz in grossen, wohlausgebildeten, farblosen Prismen, welche bei 106° schmelzen, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{NClO}_2$ führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt: