

weissen, krystallinischen, schwer löslichen Masse von der Formel $(C_2H_5)_4N_4HgCl_2$ (gefunden Cl 15.94; N 12.27; berechnet Cl 16.03; N 12.64).

Von Silbersalzen wird es sehr leicht oxydirt; schüttelt man eine kalte Emulsion der Base mit Silbernitrat, so erfolgt fast momentan Gasentwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Von Silberoxyd wird dasselbe erst in der Wärme angegriffen. Mit Jod bildet das Tetrazon eine ölige, explosive Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von Jod in Jodkali mit kleinen Mengen der Base als dunkel gefärbtes Oel ab, welches schon beim gelinden Erwärmen auf Wasser verpufft.

Diäthylhydrazin und salpetrige Säure.

Die Hydrazinbase wird durch salpetrige Säure in der Kälte vollständig zersetzt. Die Reactionsprodukte bestehen zum grössten Theil aus Stickoxydul und Diäthylamin. Nebenbei entsteht eine geringe Menge von Tetraäthyltetrazon. Dagegen wird selbst bei grossem Ueberschuss von salpetriger Säure in der Kälte keine Spur von Diäthylnitrosamin gebildet. Die Zersetzung des Hydrazins erfolgt also hauptsächlich nach der Gleichung



Diese Beobachtung bestätigt mithin die früher über den Verlauf derselben Reaction bei den aromatischen Basen geäusserte Ansicht ¹⁾ vollkommen.

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

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

(Eingegangen am 12. December.)

F. Die Ammonium- und Thalliumstere.

53) Die Stere des Ammoniums und Thalliums ist $\overline{= 5.75}$. Um dies zu begründen, stelle ich zunächst wieder die Beobachtungen zusammen, meine eigenen voraus.

α. Ammoniumverbindungen.

1. Ammoniumsulfat = Am_2SO_4 ; $m = 132$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.75} = 74.75$. Beob. $s = 1.777 - 1.765$ Schröder; $v = 74.3 - 74.8$ (D. M.). Ein Präparat von Hensgen gab $s = 1.773$ Schröder; $v = 74.5$. Ferner beob.: $v = 75.0$ Joule und Playfair; 74.6 Kopp; 74.6 Pettersson.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1844.

2. Ammoniumchromat = Am_2CrO_4 ; $m = 152$. Ber. $v = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$. Beob. $s = 1.866$ Schröder; $v = 81.5$ (D. M.); $v = 79.3$ Miss Abbot, i. M. beob. $v = \underline{80.4}$.

3. Ammoniumnitrat = AmNO_3 ; $m = 80$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.75} = \underline{46.0}$. Beob.: I. M. an zweierlei Präparaten $s = 1.737$ Schröder; $v = 46.0$ (P. A.); $v = 46.0$ Kopp.

4. Ammoniummolybdat = Am_2MoO_4 ; $m = 196$. Ber. $v = 15 \times \overline{5.75} = \underline{86.25}$. Es verliert an der Luft Ammoniak. Ich stellte es dar durch Lösen von Molybdänsäure in Ammoniak und Fällen mit Alkohol. Nach 24 Stunden Trocknen an der Luft gab es $s = 2.261$ Schröder; $v = 86.7$.

Wurde die Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak unter einer Glocke über absoluten Alkohol hingestellt, so bildeten sich nach Wochen Krystalle des Salzes. Ihre Dichtigkeit ergab sich:

In ganzen Krystallen nach 24 Stunden Trocknen an der Luft $s = 2.238$; $v = 87.6$; durch Pressen mit Seidenpapier getrocknet und rasch gepulvert, wobei aber schon etwas Ammoniak entweicht: $s = 2.286$; $v = 85.7$. 24 Stunden an der Luft getrocknet und rasch gepulvert: $s = 2.295$; $v = 85.4$. J. M. $s = 2.270$ Schröder; $v = \underline{86.3}$.

5. Jodammonium = AmJ ; $m = 145$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$. Beob.: In Terpentin gewogen, welches sich jedoch braun färbte, gab es $s = 2.443$ Schröder; $v = 59.3$ (D. M.). Die Bestimmung ist nicht scharf, aber doch geeignet, die Bödeker'sche zu bestätigen, welcher fand $v = 58.0$ Bödeker.

54) Bei den nachfolgenden Verbindungen kann ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen.

6. Ammoniumtellurat = Am_2TeO_4 ; $m = 228$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.75} = \underline{74.75}$. Beob. $v = 75.4$ bis 75.7 Clarke.

7. Ammoniumselenat = Am_2SeO_4 ; $m = 179$. Ber. $v = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$. Beob. $v = 81.8$ bis 82.8 Topsö; 81.4 Pettersson.

8. Ammoniumjodat = AmJO_3 ; $m = 193$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$. Beob. $v = 57.8$ bis 58.3 Fullerton.

β. Talliumverbindungen.

9. Tallium = Tl ; $m = 204$. Ber. $v = 3 \times \overline{5.75} = \underline{17.25}$. Beob. $v = 17.2$ bis 17.3 De La Rive; $v = 17.3$ Werther.

10. Thalliumsulfat = Tl_2SO_4 ; $m = 504$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.75} = \underline{74.75}$. Beob. $v = 74.7$ Lamy; $v = 73.7$ bis 74.1 Pettersson.

11. Thalliumselenat = Tl_2SeO_4 ; $m = 551$. Ber. $v = 14 \times 5.75 = 80.50$. Beob. $v = 77.9$ bis 78.4 Pettersson. Bedarf wohl einer wiederholten Bestimmung.

12. Thalliumnitrat = $TlNO_3$; $m = 266$. Ber. $v = 8 \times 5.75 = 46.0$. Beob. $v = 46.0$ Lamy.

Das Thalliumcarbonat hat nicht die Thalliumstere. Die Phosphate, Arsenate und Vanadate des Ammoniums oder Thalliums gehören nicht hierher, denn sie enthalten die Phosphor-, Arsen- oder Vanadstere. Die Oxalate des Kaliums, Ammoniums und Thalliums haben zwar respective die Kalium-, Ammonium- und Thalliumstere, aber ich gehe hier nicht darauf ein, weil ich noch mit ein paar Bestimmungen beschäftigt bin und die Oxalate im Zusammenhang behandeln möchte. Ebenso lasse ich alle sogenannten Doppelsalze des Ammoniums und des Thalliums vorerst unberücksichtigt.

55) Das Thallium stimmt sehr nahe mit dem halben Strontiumvolum überein. Das metallische Thallium erfüllt den Raum von 3 Steren und hat das Volummolekül:

9. Thallium = $Tl_1^3 = 3 \times 5.75 = 17.25$ w. beob. Aus dem beobachteten Metallvolum des Thalliums ist die Thalliumstere abgeleitet.

Schon vor mehreren Jahren habe ich zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die isomorphen Thallium- und Ammoniumverbindungen in der Regel völlig isoster sind. Ich schliesse daraus, dass auch dem Ammonium die Thalliumstere = 5.75 eigen ist. Häufig isomorph vorkommende Elemente haben nicht selten auch gleiche Steren; wie Pb und K; Li und Na; Ba und Sr; Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn u. s. w. Es bestätigt sich die Thalliumstere = 5.75 auch für das Ammonium zunächst dadurch, dass die Volume aller im Vorstehenden angeführten Verbindungen unmittelbar durch die Stere 5.75 ohne Rest theilbar sind; und es erweisen sich dabei, worauf ich ebenfalls schon vor mehreren Jahren zuerst aufmerksam gemacht habe, die Chromate und Selenate vollkommen isoster.

Da nun die Sulfate, Chromate und Selenate des Ammoniums und Thalliums mit den entsprechenden Salzen des Bleis, Kaliums, Bariums, und Strontiums isomorph sind, so enthalten sie nothwendig die Säureelemente mit der nämlichen Volumconstitution, wie die Salze der genannten Radicale, und es ergeben sich hiernach unmittelbar die durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Volummoleküle:

1. Ammoniumsulfat = $Am_2^6 S_1^2 O_4^3 = 13 \times 5.75 = 74.75$
genau w. beob.

10. Thalliumsulfat = $Tl_2^4 S_1^2 O_4^3 = 13 \times 5.75 = 74.75$
genau w. beob.

2. Ammoniumchromat = $\overline{\text{Am}}_3^2 \text{Cr}_1^3 \text{O}_3^2 = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$
genau w. beob.

7. Ammoniumselenat = $\overline{\text{Am}}_3^2 \text{Se}_1^4 \text{O}_3^2 = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$

11. Thalliumselenat = $\overline{\text{Tl}}_3^2 \text{Se}_1^4 \text{O}_3^2 = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$

56) Es ist von hohem Interesse, dass das Ammoniumtellurat nach Clarkes Bestimmung sich als mit dem Sulfat isoster erweist. Es ergibt sich hiernach das Volummolekül:

6. Ammoniumtellurat = $\overline{\text{Am}}_3^2 \text{Te}_1^4 \text{O}_3^2 = 13 \times \overline{5.75} = \underline{74.75}$
w. beob. Das Tellur ist darin auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums = $\overline{\text{Te}}_1^4 = 4 \times \overline{5.14} = \underline{20.56}$ w. beob. condensirt.

Derartige Isosterismen von Elementen, namentlich solchen, welche eine Triade bilden und für sich oder in anderen Verbindungsgruppen verschiedene Volume haben, kommen sehr häufig vor. So ist z. B. das Jod in den Jodaten auf das Chlorvolum condensirt, während es in den Jodiden meist das doppelte Chlorvolum hat, wie ich nachgewiesen habe.

Dieser schon mehrfach von mir nachgewiesene Isosterismus der Jodate und Chlorate bestätigt sich auch wieder für das Ammoniumjodat, dessen Volummolekül ist:

8. Ammoniumjodat = $\overline{\text{Am}}_1^4 \text{J}_1^3 \text{O}_3^2 = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$ genau wie beob. Ich erinnere daran, dass sich die Moleküle ergeben haben: Bleijodat = $\overline{\text{Pb}}_1^3 \text{J}_2^6 \text{O}_6^6$; Bariumjodat = $\overline{\text{Ba}}_1^4 \text{J}_2^6 \text{O}_6^6$; Bariumbromat = $\overline{\text{Ba}}_1^4 \text{Br}_2^6 \text{O}_6^6$; Bariumchlorat = $\overline{\text{Ba}}_1^4 \text{Cl}_2^6 \text{O}_6^6$; beide letztere als gewässerte Salze.

57) Für das Kaliumnitrat habe ich S. 2025 das Volummolekül nachgewiesen $\overline{\text{K}}_1^4 \text{N}_1^3 \text{O}_3^2 = 8 \times \overline{6.0} = \underline{48.0}$ exact wie beob. Ganz analog sind die Volummoleküle der mit dem Kaliumsalz isomorphen Nitrate des Ammoniums und Thalliums.

3. Ammoniumnitrat = $\overline{\text{Am}}_1^4 \text{N}_1^3 \text{O}_3^2 = 8 \times \overline{5.75} = \underline{46.0}$ exact wie beob.

12. Thalliumnitrat = $\overline{\text{Tl}}_1^4 \text{N}_1^3 \text{O}_3^2 = 8 \times \overline{5.75} = \underline{46.0}$ exact wie beob.

Es ist von Interesse zu bemerken, dass sie alle drei mit dem Witherit isomorph sind, dessen Volummolekül sich ergeben hat als $\overline{\text{Ba}}_1^4 \text{Cl}_1^3 \text{O}_3^2$.

Jede einzelne schöne Gruppe der Art würde fast für sich allein schon genügen, das Volumgesetz, das Condensationsgesetz und das Sterengesetz ausser Zweifel zu stellen.

58) Auch das Ammoniummolybdat, welches ich mit grosser Sorgfalt bestimmt habe, reiht sich hier an. Bei Behandlung der Mo-

lybdate und Wolframate stellt sich heraus, dass die Complexion MoO_4 und WO_4 als $\text{Mo}_1^4\text{O}_4^3$ und W_1^4O_4^3 , oder vielleicht als $\text{Mo}_1^3\text{O}_4^4$ und W_1^3O_4^4 zu betrachten ist. Damit übereinstimmend ergibt sich sofort:

$$4. \text{ Ammoniummolybdat} = \overline{\text{Am}}_2^8\text{Mo}_1^4\text{O}_4^3 = 14 \times \overline{5.75} = \underline{86.25}$$

genau wie beob. Vielleicht muss dafür geschrieben werden: $\text{Am}_2^8\text{Mo}_1^3\text{O}_4^4$, was ich vorerst noch nicht mit Sicherheit entscheiden kann.

59) In Liebig's Annalen 192, S. 297 u. d. f. habe ich nachgewiesen, dass Jodkalium, Jodnatrium und Jodlithium die Volummoleküle haben: K_1^1J_1^6 ; $\text{Na}_1^2\text{J}_1^6$; $\text{Li}_1^1\text{J}_1^6$ mit herrschender Jodstere = $\overline{5.4}$.

Das Jodammonium reiht sich hier mit der nämlichen Condensation des Jods als J_1^6 an, aber mit waltender Ammoniumstere und dem Volum

$$5. \text{ Jodammonium} = \overline{\text{Am}}_1^4\text{J}_1^6 = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5} \text{ wie beob.}$$

60) In den vorstehend mitgetheilten 8 Ammoniumsalzen und 3 Thalliumsalzen ist ausnahmslos $\overline{\text{Am}}_1^4$ und $\overline{\text{Tl}}_1^4$ enthalten, und ich werde nachweisen, dass sie mit der nämlichen Condensation als Am_1^4 und Tl_1^4 in der Regel auch in solchen Salzen vorkommen, welche die Säurestere enthalten, wie z. B. in mehreren Phosphaten und Arsenaten u. s. w. Dass beide Radicale jedoch auch mit anderer Condensation auftreten können, ergibt sich für das Thallium schon aus seinem Metallvolum = $\overline{\text{Tl}}_1^3$; und für das Ammonium habe ich in Liebig's Ann. l. c. bereits nachgewiesen, dass das Chlorammonium = $\overline{\text{Am}}_2^7\text{Cl}_2^6$, und das Bromammonium = $\overline{\text{Am}}_2^7\text{Br}_2^8$ ist.

61) Das Ammonium hat nach Vorstehendem in der Regel die Volumconstitution Am_1^4 und ist ohne Zweifel aufzufassen als N_1^1H_3^4 . Es fragt sich nun: gehört die Stere = $\overline{5.75}$ des Ammoniums dem Stickstoff oder dem Wasserstoff an? Dass sie dem Stickstoff angehört, folgt nicht nur daraus, dass sich aus anderweiten Beziehungen für den Wasserstoff eine andere Stere ergibt, sondern auch daraus, dass die Stickstoffstere = $\overline{5.75}$ sich sofort für mehrere Nitrate und ebenso für mehrere Cyanverbindungen zu bewähren scheint. Ich will davon wenigstens ein Beispiel geben. Ich habe nämlich die Dichtigkeit des Rhodankaliums und Rhodanammoniums bestimmt und diese in völliger Uebereinstimmung mit Bödeker einerseits und Dudley andererseits erhalten, so dass die Volume dieser Körper nun sehr gut verbürgt sind.

13. Rhodankalium = KCyS ; $m = 97$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.75} = \underline{51.75}$. Beob. $s = 1.891$ Schröder; $v = 51.3$; $v = 51.4$ Bödeker.

14. Rhodanammonium = AmCyS ; $m = 76$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$. Beob. $s = 1.316$ Schröder; $v = 57.8$; $v = 57.8$ bis 58.5 Dudley in Clarke's Laboratorium.

Die Volummoleküle beider Verbindungen sind wohl:

13. Rhodankalium = $K_1^3 \overline{Cy}_1^4 S_1^2 = 9 \times \overline{5.75} = \underline{51.75}$ genau wie beob.

14. Rhodanammonium = $Am_1^4 \overline{Cy}_1^4 S_1^2 = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$ genau wie beob.; und es haben darin K_1^3 , Am_1^4 und S_1^2 die Condensationen, mit welchen sie in der Regel in ihren Verbindungen vorkommen.

Karlsruhe, 10. December 1878.

584. W. von Miller: Ueber Dimethylacrylsäure.

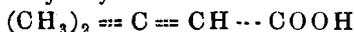
(Eingegangen am 12. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 1526) habe ich eine Angelicasäure beschrieben, die ich durch Oxydation von Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol erhalten habe, und die sich von den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Krystallwassergehalt des Barytsalzes unterscheidet.

Zur Feststellung ihrer Constitution war nun zunächst zu ermitteln, welcher der beiden Säuren, die man als Gemengtheile der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol annimmt, die Angelicasäure ihre Entstehung verdanke, der Isobutylameisensäure oder der Aethylmethyl-essigsäure. Ihre Verschiedenheit von der Methylcrotonsäure, die man in ungezwungener Weise von der Methyläthylessigsäure ableiten könnte, machte es von vornherein unwahrscheinlich, dass ein Derivat der letzteren Säure vorliege. Ich oxydirte deshalb die Isobutylameisensäure, die ich mir nach den Angaben von Erlenmeyer und Hell (Ann. d. Chem. u. Pharm. 160, 264) und Schmidt und Sachtleben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 193, 91) synthetisch aus Isobutylcyanür dargestellt habe, mit übermangansaurem Kali.

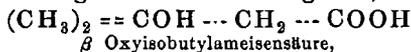
Bei der Destillation des Oxydationsproductes mit Schwefelsäure ging Anfangs unveränderte Valeriansäure über, dann aber destillirte bei 121° (Therm. in der Flüssigkeit) eine Säure, die im Kühler alsbald krystallinisch erstarrte und sich durch ihren Schmelzpunkt von $69.5 - 70^\circ$ als identisch mit der Angelicasäure erwies, welche ich früher aus gewöhnlicher Valeriansäure erhalten hatte.

Durch diese Entstehungsweise aus Isobutylameisensäure wird die neue Säure als Dimethylacrylsäure



charakterisirt.

Die in erster Linie bei der Oxydation entstehende Hydroxysäure, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, ist offenbar die



β Oxyisobutylameisensäure,