selwirkung getreten sein. Die Bedingungen zur Oxydation des Eisenchlorürs auf Kosten des Wassers sind uns ebenfalls unklar, aus anderen Gründen ¹) glaubt man, dass das Salzlager eine vorübergehende Temperaturerhöhung erlitten hat, welche allerdings auch auf die hier betrachtete Zersetzung fördernd einwirken konnte.

Ich möchte durch die hier mitgetheilte Hypothese eine Anregung zur weiteren Discussion gegeben haben, hoffentlich wird dann die Wissenschaft durch nähere Forschung in den Besitz eines exacten Beweises über die Entstehung des Wasserstoffs gelangen.

148. H. Schröder: Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.] (Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Ich habe im Laufe des verflossenen Jahres die Dichtigkeit einer grösseren Zahl organischer Körper bestimmt, deren Resultate ich hier mittheile. Die Methode der Bestimmung ist die in Pogg. Annal. Bd. 106, S. 226 bis 240 von mir beschriebene. Die Wägungen sind in der Regel auf den leeren Raum reducirt. Die Dichtigkeiten sind auf Wasser von 4°C. bezogen.

Die Dichtigkeitsbestimmung organischer Körper ist oft recht schwierig wegen ihrer Auflöslichkeit in allen zur Bestimmung verwendbaren Flüssigkeiten. Es gelingt nicht immer leicht, durch die Wägung in gesättigten Lösungen völlig übereinstimmende Resultate zu erhalten. In den meisten Fällen, wenn Alkohol, Benzol, Aether, Petroleumäther u. s. w. nicht anwendbar sind, bat sich die Wägung in fettem Oel am besten bewährt. Ich wäge, wie l. c. beschrieben, in einem an einem Haar hängenden Glasröhrchen. Nach dem Rühren mit fettem Oel muss man noch 24 Stunden stehen lassen, weil das Absetzen und das Aufsteigen der Luftblasen sehr langsam stattfindet, ehe man die Wägung unter Oel vornehmen kann. Das Lästigste bei der Wägung in fettem Oel ist die Schwierigkeit der Reinigung aller Gefässe.

Musste ich in gesättigten Lösungen wägen, so habe ich nur, wenn ich nicht Substanz genug hatte, um eine grössere Menge gesättigter Lösung darzustellen, die Wägung im Picnometer vorgenommen. In diesen Fällen habe ich nicht auf den leeren Raum reducirt.

Wenn ich von einem Präperate nichts über seine Quelle weiter angebe, dann habe ich es von Kahlbaum bezogen.

§ 2. Meine Messungen sind:

¹⁾ Bisch of: Steinsalzlager bei Stassfurt, S. 71.

- 1. Reiner farbloser Candiszucker der Apotheken = $C_{12}H_{22}O_{11}$; m = 342. In Benzol. In ganzen Krystallen s = 1.588; v = 215.4; gepulvert s = 1.588; v = 215.4. Joule und Playfair haben erhalten s = 1.593; v = 214.8.
- 2. Reinster Milchzucker der Materialhandlungen = $C_{12}H_{24}O_{12}$; v = 360. In Benzol; s = 1.525; v = 236.1. Joule und Playfair fanden s = 1.534; v = 234.8.
- 3. Man hit = $C_6 H_{14} O_6$; m = 182. Feine Nadeln. Ein reines Präparat der Karlsruber Sammlung gab gepulvert in Benzol s = 1.489; v = 122.2. Ein Präparat von Kahlbaum gab mir ebenso: In Krystallnadeln s = 1.486; v = 122.5; gepulvert: s = 1.485; v = 122.6. Prunier bestimmte s = 1.521; v = 119.7; eine beträchtliche Differenz, deren Ursache mir unbekannt ist.
- 4. Erythrit = $C_4H_{10}O_4$; m = 122. In Benzol, gepulvert s = 1.452 bis 1.449; v = 84.0 bis 84.2.
- 5. Carbamid (Harnstoff) = $CO.N_2H_4$; m = 60. Gepulvert: In Benzol s = 1.333; v = 45.0. In Olivenöl s = 1.323; v = 45.3. Proust fand s = 1.35; v = 44.4.
- 6. Sulfocarbamid, Thioharnstoff = $CS.N_2H_4$; m = 76. Gepulvert in Benzol s = 1.406; v = 54.1.
- 7. Oxamid = $C_2 O_2$. $N_2 H_4$; m = 88. In gesättigter alkoholischer Lösung s = 1.657 bis 1.627; v = 53.1 bis 54.1. In Benzol s = 1.667; v = 52.8.
- 8. Acetamid = $C_2H_3O.NH_2$; v = 59. Wird, weil es sehr hygroskopisch ist, nach Trocknen über H_2SO_4 , unmittelbar in vorher abgewogenes Mohnöl gebracht. In Mohnöl s = 1.159; v = 50.9. Mendius fand s = 1.13 bis 1.11 und v = 52.2 bis 53.2.
- 9. Propionamid = C_3H_5O . NH_2 ; m = 73. Wie Acetamid behandelt. In Olivenöl s = 1.037 bis 1.030; v = 70.4 bis 70.9.
- 10. Chloralhydrat = $C_2HCl_3O.H_2O$; m = 165.5. Gepulvert in Benzol s = 1.818; v = 91.0. In Krystallen s = 1.848; v = 89.6.
- 11. Butylchloralhydrat = $C_4 H_5 Cl_3 O \cdot H_2 O$; m = 193.5. Dünne Blättchen. In Benzol s = 1.695 bis 1.693; v = 114.2 bis 114.3.
- 12. Tetramethylammoniumjodid = $(CH_3)_4$. NJ; m = 201. In Benzol s = 1.844 bis 1.838; v = 109.1 bis 109.4. Miss Owens fand s = 1.831 bis 1.827; v = 109.8 bis 110.0.
- 13. Teträthylammoniumjodid = $(C_2H_5)_4$. NJ; m = 257. In Benzol in 3 Wägungen s = 1.561; s = 1.559 und s = 1.556 entsprechend: v = 164.6; v = 164.9 und v = 165.1.
- 14. Benzoësäure = $C_7H_6O_2$; m = 122. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.297 bis 1.288; v = 94.1 bis 94.7. In Olivenöl s = 1.291; v = 94.5. Kopp fand v = 94.6.

- 15. Hydrochinon = C_6H_4 (OH)₂; m = 110. (1,4 Parastellung.) In gesättigter wässriger Lösung in ganzen Krystallnadeln: s = 1.328 bis 1.324; v = 82.6 bis 83.1.
- 16. Brenzcatechin = $C_6H_4(OH)_2$; m = 110. (1, 2 Orthostellung.) Oxyphensäure. In Petroleumäther, worin es sehr schwer löslich ist s = 1.348 bis 1.340; v = 81.6 bis 82.1.
- 17. Resorcin = C_6H_4 .(OH)₂; m = 110. (1, 3 Metastellung.) Ebenso in Petroleumäther; gepulvert s = 1.289 bis 1.276; v = 85.3 bis 86.2. Calderon fand v = 86.4.
- 18. Pyrogallussäure = $C_6 H_6 O_3$; m = 126. Gepulvert: In Mohnöl s = 1.463 bis 1.443; v = 86.1 bis 87.3.
- 19. Orthonitrophenol = $C_6 H_5 NO_2.O$; m = 139. Nach Wägung in gesättigter wässeriger Lösung geschmolzen, und nach dem Erstaren in solcher gewogen; s = 1.451 bis 1.443; v = 95.8 bis 96.3.
- 20. Paranitrophenol = C_6H_5 . NO₂. O; m = 139. Ebenso behandelt: s = 1.469 bis 1.467; v = 94.5 bis 94.7.
- 21. Trinitrophenol, Pikrinsäure = $C_6 H_3 \cdot N_3 O_6 \cdot O$; m = 229. Gepulvert. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.777 bis 1.750; v = 129.0 bis 130.9.
- 22. Paradichlorbenzol = $C_6 H_4 Cl_2$; m = 147. Nach Wägung unter Wasser geschmolzen, und nach dem Erstarren unter Wasser gewogen: s = 1.467; v = 100.2. Gutfleisch fand s = 1.458; v = 100.9.
- 23. Paradibrombenzol = $C_6H_4Br_2$; m = 236. Ebenso behandelt: s = 2.222 bis 2.218; v = 106.2 bis 106.4.
- 24. Paranitranilin = C_6H_4 . NH_2 . NO_2 ; m = 138. Giebt ein sehr feinkörniges Pulver. In Olivenöl s = 1.433; v = 96.3. In Benzol, welches davon schwach gelb gefärbt wird, s = 1.415; v = 97.5.
- 25. Metanitranilin = C_6H_4 . NH_2 . NO_2 ; m = 138. Giebt ein feinfasriges Pulver. In Olivenöl s = 1.430; v = 96.5.
- 26. Azobenzol = $(C_6 H_5)_2$. N_2 ; m = 182. In gesättigter weingeistiger Lösung: In 4 nicht scharf stimmenden Versuchen: s=1.223; v=148.8; s=1.180; v=154.3; s=1.212; v=150.2 und s=1.196; v=152.2; i. M. s=1.202; v=151.4
- 27. Diphenylamin = $(C_6H_5)_2$. NH; m = 169. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.161 bis 1.156; v = 145.6 bis 146.3.
- 28. Kaliumisocyanat = CNOK; m = 81. Gepulvert in Benzol s = 2.056; v = 39.4. Mendius fand v = 2.048; v = 39.5.
- 29. Quecksilbermethylchlorid = $HgCH_3Cl$; m = 250.5. In Olivenöl: In Blättchen s = 4.063; v = 61.7; fein gepulvert s = 4.063; v = 61.7.
- 30. Queck silber äthylchlorid = HgC_2H_5Cl ; m = 264.5. In Alkohol, gepulvert s = 3.503; v = 75.5. In Krystallen s = 3.461; v = 76.4.

- 31. Quecksilberdiphenyl = $Hg(C_6H_5)_2$; m = 354. In Olivenöl s = 2.340 bis 2.324; v = 151.3 bis 152.3. Ein anderes Präparat in Petroleumäther s = 2.290; v = 154.7.
- 32. Quecksilberdinaphthyl = $Hg(C_{10}H_7)_2$; m = 454. Ich verdanke das Präparat Hrn. Dr. Kelbe. Gepulvert in Alkohol s = 1.944; v = 233.6. In Benzol s = 1.926 bis 1.918; v = 235.7 bis 236.7.
- 33. Phenylphosphinsäure (Phosphenylsäure) = $C_6H_7PO_3$; m = 158. Ich verdanke das Präparat Hrn. Prof. Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1.475; v = 107.1; gepulvert s = 1.475; v = 107.1.
- 34. Phenylarsinsäure = $C_6H_7AsO_3$; m = 202. Ebenfalls von Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1.760; v = 114.8. Gepulvert: s 1.805 bis 1.803; v = 111.9 bis 112.1.
- 35. Diphenylphosphinsäure = $C_{12}H_{11}PO_2$; m = 218. Von Michaëlis. In Olivenöl. In Krystallen s = 1.331; v = 163.8. Gepulvert: s = 1.347; v = 161.9.
- 36. Diphenylarsinsäure = $C_{12}H_{11}AsO_2$; m = 262. Von Michaëlis. Gepulvert in Wasser s = 1.545; v = 169.6.
- 37. Naphthylphosphinsäure = $C_{10} H_9 PO_3$; m = 208. Von Kelbe. In Olivenöl. In Krystallen s = 1.435; v = 145.0; gepulvert in Benzol s = 1.445; v = 144.0.
- 38. Naphthylphosphorige Säure = $C_{10}H_9PO_2$; m = 192. Von Kelbe. Gepulvert in Benzol s = 1.377; v = 139.5.

Nach dem Schmelzen und Erstarren gepulvert in Olivenöls = 1.441; v = 133.3. Hat also durch Schmelzen eine Veränderung erlitten.

- 39. Oxalsaures Calcium = $\text{Ca C}_2 \, \text{O}_4$. $\text{H}_2 \, \text{O}$; m = 146. Das bei 110^0 getrocknete Salz hat nach Fresenius diese Zusammensetzung. Ein eigenes Präparat gab in Benzol s = 2.200; v = 65.0. Ein Präparat des Hrn. Philipp gab s = 2.182 bis 2.181; v = 66.9.
- 40. Benzoësaures Barium = Ba $(C_7 H_5 O_2)_2$. $3H_2O$; m = 433. Eigenes Präparat. Lufttrocken in Benzol s = 1.808 bis 1.792; v = 239.6 bis 241.6.
- 41. Bariumacetat = $\text{BaC}_4 \, \text{H}_6 \, \text{O}_4$; m = 255. Scheint bei 105° noch nicht alles Wasser zu verlieren. Bei 105 bis 110° entwässertes gab i. M. s = 2.316. Bei 130 bis 140° entwässertes gab ein schneeweisses, hartes Pulver. In Benzol s = 2.440; v = 104.5.
- 42. Zimmtsaures Silber = C₉ H₇ Ag O₂; m = 255. Ich verdanke es Hrn. Prof. Erlenmeyer. Umkrystallisirt gab dasselbe bei der Analyse 42.35 pCt. Silber; die Rechnung verlangt 42.25 pCt. In Alkohol i. M. aus 2 Versuchen s = 2.073; v = 123.1.
- § 3. Aus diesen Beobachtungen stellen sich nun einige Regelmässigkeiten schon jetzt heraus.

Ich habe zuerst für die Silbersalze der Fettsäurereihe, dann für die ätherschwefelsauren Salze des Kaliums und Bariums u. s. f. nachgewiesen, dass für jedes CH₂ in der Zusammensetzung das Volum um 3 Steren, entsprechend C₁¹H₂² zunimmt, und dass überhaupt die Elemente C, H, O und N im festen Zustande im Allgemeinen mit gleicher Raumerfüllung einer Stere vorkommen. Es bestätigt sich nun die gleiche Thatsache aus vorstehenden Wägungen auch für die nachfolgenden Beziehungen:

- 1. Acetamid und Propionamid differiren, der Zusammensetzungsdifferenz $C_1^1 H_2^2$ entsprechend, normal um 3×5 bis 3×6 im Volum, also um 3 Steren.
- 2. Naphthylphosphinsäure = $C_{10}H_9PO_3$ und Naphthylphosphorige Säure = $C_{10}H_9PO_2$ unterscheiden sich, dem O_1^1 entsprechend, um eine Stere.
- 3. Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure scheint zur Benzoësäure in normaler Volumbeziehung zu stehen, denn ich habe erhalten: Zimmtsaures Silber = C₉H₇AgO₂=123.1

Benzoësaures Silber = C_7H_5 Ag O_2 = 101.5-102.7 (d. Ber. IX, 1889) giebt C_2H_2 = 21.6 = 4×5.4 .

Die Differenz beträgt also 4 Steren, der Zusammensetzungsdifferenz C₂ H₂ normal entsprechend.

4. Für das Barium habe ich nachgewiesen, dass seine Stere $= \overline{5.85}$, und dass es in der Regel in seinen Salzen als Ba⁴ vorkommt. Nun ergiebt sich für wasserfreies Bariumacetat $\overline{\text{Ba}_{1}^{4}}$ C⁴ H⁶ O⁴ $= 18 \times \overline{5.85} = 105.30$ nahe w. beob.

Die Elemente der Essigsäure nehmen also alle normal den Raum einer Stere ein. Direct ergiebt sich aus dem Acetat und Formiat

Ba C₄ H₆ O₄ = 104.5 (41)
Ba C₂ H₂ O₄ = 70.3 (diese Berichte XI, 2079)
also
$$C_2$$
 H₄ = 34.2 = $6 \times \overline{5.7}$,

- d. i. 6 Steren entsprechend C2 H4.
- § 4. Es stellen sich ausserdem einige sehr lehrreiche Isosterismen heraus. Isoster sind:
- 1. Oxamid = $C_2O_2N_2H_4$ und Sulfocarbamid = CSN_2H_4 = 53 bis 54.
- 2. Benzoësäure = $C_7 H_6 O_2$ und Paranitrophenol = $C_6 H_5 NO_2 O = 94.6$.
- 3. Paranitranilin = $C_6 H_4 N H_2 N O_2$ und Orthonitrophenol = $C_6 H_5 N O_2 O$ = 96 etwa.
- 4. Resorcin = $C_6H_6O_2$ und Pyrogallussäure = $C_6H_6O_3$ = 86 etwa.
- 5. Azobenzol = $(C_6H_5)_2N_9$ und Quecksilberdiphenyl = $(C_6H_5)_2Hg$ = 151 bis 152.

Ebenso scheinen isoster:

- Paranitranilin = C₆ H₄ NH₂ NO₂ und Metanitranilin $= C_6 H_4 NH_2 NO_3 = 96.5$ etwa.
- 7. Hydrochinon = C₆ H₄ (OH)₂ und Brenzcatechin $= C_6 H_4 (OH)_2 = 82 \text{ bis } 83.$
- § 5. Weitere Schlüsse sind aus den vorgelegten Beobachtungen Eine Ausnahme macht nur die nachvorerst noch nicht zu ziehen. folgende Gruppe von Verbindungen mit dem Benzolkern oder von Benzolderivaten, für welche sich eine sehr merkwürdige Regelmässigkeit ergiebt.

In der That hat man die Reihe:

- $Hydrochinon = C_6 H_6 O_2 = 82.8$ Paranitrophenol = $C_6H_5NO_2O = 94.6$ $\{11.8 = 2 \times \overline{5.9}\}$
- Benzoësäure = $C_7 H_6 O_2 = 94.6$
- Paradichlorbenzol = $C_6H_4Cl_2 = 100.5$
- 5. Paradibrombenzol = $C_6H_4Br_2 = 106.4$ $\{23.6 = 4 \times \overline{5.9}\}$ $\{23.6 = 4 \times \overline{5.9}\}$

Die Volumdifferenzen dieser Verbindungen erscheinen stets als Multipla von 5.9. Es könnte dies als Zufall erscheinen, wären nicht die ganzen Volume selbst alle genau mit 5.91 ohne Rest theilbar. Wirklich ist:

- Hydrochinon = $C_6 H_6 O_2 = 14 \times \overline{5.91} = 82.74$ w. beob.
- Benzoësäure = $C_7 H_6 O_2 = 16 \times \overline{5.91} = 94.56$
- Paranitrophenol= $C_6H_5NO_2O = 16 \times \overline{5.91} = 94.56$
- Paradichlorbenzol = $C_6H_4Cl_2 = 17 \times \overline{5.91} = 100.47$ wie beob.
- 5. Paradibrombenzol = $C_6 H_4 Br_2 = 18 \times \overline{5.91} = 106.38$
- Trinitrophenol = $C_6 H_3 N_3 O_6 O = 22 \times \overline{5.91} = 130.02$ wie beob.
- § 6. Es reihen sich hier noch an die von Gutfleisch beobachteten Chlorbenzole:
- Trichlorbenzol = $C_6H_3Cl_3 = 19 \times \overline{5.91} = 112.29$ beob. 115.3 bei 10° Gutfleisch; Schmp. 17°.
- 8. Tetrachlorbenzol = $C_6 H_2 Cl_4 = 21 \times \overline{5.91} = 124.11$ beob. 124.6 Gutfleisch.
- Pentachlorbenzol = $C_6 H_1 Cl_5 = 23 \times \overline{5.91} = 135.93$ beob. 136.6 Gutfleisch.

Die Siedepunkte dieser Chlorbenzole schreiten bekanntlich regelmässig um etwa 33°, um ein geringes mit steigendem Chlorgehalt abnehmend, fort, so oft Cl an die Stelle von H tritt. Aus Vorstehendem ergieht sich, dass auch die Volume regelmässig um 2 Steren $= 2 \times \overline{5.91}$ zunehmen, so oft Cl an die Stelle von H tritt; nur das beobachtete Volum des Trichlorbenzols ist etwas grösser als die Rechnung verlangt, und ich muss dahingestellt sein lassen, ob dies daher rührt, weil dies Volum bei 10° , also ganz nahe am Schmelzpunkt 17° , beobachtet ist, oder ob eine Isomerie mit dem in obige Reihe gehörigen Trichlorbenzol vorliegt.

Wir haben hier 9 einer Gruppe angehörige Körper, deren Volume sich alle als Multipla von 5.91 ergeben, und drei derselben nehmen regelmässig um 2 Steren zu, wenn Chlor an die Stelle von H tritt. Es ist wohl sehr unwahrscheinlich, dass diese Regelmässigkeit ein blosser Zufall sei.

Gleichwohl enthalte ich mich vorerst, weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Karlsruhe, 14. März 1879.

149. J. M. Stillman: Ueber Bernadinit, ein harzartiges Mineral aus San Bernardino, Californien.

(Eingegangen am 24. März.)

Ich erhielt kürzlich ein neues Mineral aus San Bernardino in Californien, welches ein sehr interessantes Mineralharz darstellt, und ganz verschieden von jedem anderen bis jetzt beschriebenen organischen Mineral zu sein scheint. Die Stücke, die in meinen Besitz gekommen sind, sind homogene Massen von fünf bis zwanzig oder dreissig Cubikcentimeter Grösse und scheinen von noch grösseren Massen abgebrochen zu sein, da sie alle reine und frische Bruchfläche zeigen. In dem Lager soll das Mineral in grossen Mengen vorkommen. Es bildet eine leichte, porose, leicht zerreibbare Masse von einer weissen bis hellgelblich weissen Farbe und schwimmt auf Wasser wie Kork. Beim Zerbrechen zeigt es eine undeutliche, faserige Structur und ist etwas zähe. Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Structur zu bemerken, sondern eine Menge ganz dünner Fasern, die in jeder Richtung die Masse durchziehen. Die Hauptmenge besteht jedoch aus zerreibbaren, ganz kleinen, nicht krystallisirten Stückchen, die wie gepulvertes Colophonium aussehen. Das specifische Gewicht des luftfreien Minerals ist 1.166.

Unter 100° C. erweicht die Substanz, wird aber nicht flüssig bei 140°.

Mit Wasser gekocht, bildet sie eine Emulsion, löst sich aber nicht. In absolutem Alkohol ist sie ziemlich löslich. Heisser, absoluter Alkohol löst 86.6 pCt. davon. Der Rest (13.4 pCt.) scheint ganz un-