

Von den zugleich mit dem Sequoien erhaltenen, flüssigen Körpern wollen wir vorläufig nur mittheilen, dass sich aus ihnen durch eine Anzahl von fraktionirten Destillationen isoliren lassen:

- 1) ein farbloses Oel, siedend bei 155°,
- 2) ein schwach gelbliches Oel, Schmelzpunkt 190—200°,
- 3) ein gelbes Oel, Schmelzpunkt 240°,
- 4) ein fester Körper, Schmelzpunkt 290—300° (augenscheinlich Sequoien).

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

406. W. Müller Erzbach; Ueber die Volumverhältnisse und die Verwandtschaft einiger Haloïdsalze.

(Eingegangen am 10. August.)

Ohne irgend eine Ausnahme zu finden, konnte ich in früheren Abhandlungen nachweisen, dass nach der Stufenfolge in der Verwandtschaft des Chlors, Broms und Jods bei sämtlichen Metallverbindungen derselben die Kontraktion (die relative Grösse der durch die Verbindung eintretenden Volumverringerung, nach dem Gesamtvolum der unverbundenen Stoffe berechnet) beim Chlor am grössten, beim Jod am kleinsten ist. Es sind nun neuerdings mehrfach spezifische Gewichte von Haloïdsalzen veröffentlicht, und so konnte ich die früher gefundene Regel von neuem prüfen und zugleich bestätigen, wie die folgende Tabelle ergibt.

Verbindung	A Spezifisches Gewicht	Beobachter	B Verbindungsgewicht	C Berechnetes Volumen	$D = \frac{B}{A}$ Gefundenes Volumen	$E = \frac{C}{D}$ Verdichtung	$\frac{C-D}{C} = F$ Kontraktion
Rb Cl	2.20	Clarke	120,9	81.7	55	1.49	0.32
Rb Br	2.78	Clarke	165.4	81.7	59.8	1.36	0.27
Rb J	3.02	Clarke	212.4	81.7	70.0	1.17	0.14
Li Cl	1.998	Kremer	42.5	37.4	21.2	1.76	0.43
Li Br	3.10	Clarke	87	37.4	28.1	1.34	0.25
Li J	3.49	Clarke	134	37.4	38.5	0.97	-0.03
Cd Cl ₂	3.94	Knight	183	64.2	46.5	1.38	0.27
Cd J ₂	5.98	M. Fullerton	366	64.2	61	1.05	0.05

Die Volumina des festen Chlors und Broms sind dem des Jods 25.6 gleichgesetzt, doch wird an dem Resultat der Reihenfolge in der Kontraktion nichts geändert, wenn die für flüssiges Chlor und flüssiges Brom thatsächlich gefundenen Werthe für die Berechnung von C benutzt werden. Die Reihenfolge nach der Kontraktion oder der Verdichtung ist für Rubidium, Lithium und Cadmium wieder die in allen früheren Fällen gefundene; bei dem Chlormetall sind Verdichtung und Verwandtschaft am grössten, bei dem Jodmetall am geringsten; ein neuer Beweis für den engen Zusammenhang zwischen Kontraktion und chemischer Verwandtschaft da, wo diese Verwandtschaft als eine gut bekannte angesehen werden darf. Vergleicht man ferner die Kontraktionen der Rubidium- und Lithiumsalze mit denen der gleich constituirten Salze der Alkalimetalle Kalium und Natrium, wie es für die Ermittlung der Verwandtschaftsfolge früher ebenfalls vielfach als zulässig gefunden war, so erhält man für die Chlorverbindungen z. B. die Reihe K (Kontraktion 0.46), Na (0.45), Li (0.43), Rb (0.32), und es ergibt sich demnach für Kalium, Natrium und Lithium die allgemein angenommene Verwandtschaftsfolge. Rubidium dagegen ist nach Bunsen ¹⁾ bedeutend elektropositiver als Kalium und zeigt im Vergleich mit demselben merklich stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff, so dass man für Chlorrubidium eine auf grössere Verwandtschaft deutende Kontraktion hätte erwarten sollen, als sie aus der von Clarke angegebenen Zahl für das specifische Gewicht gefolgert werden kann. Bromrubidium zeigt auch eine dem Bromkalium fast gleiche Kontraktion und beim Fluorrubidium muss sie thatsächlich nach der weiter folgenden Ausführung als überwiegend angenommen werden. Chlorcadmium zeigt eine vom Chlorblei (0.29) wenig abweichende Kontraktion (0.27), und es könnte als eine Bestätigung angeführt werden, dass nach Thomsen ²⁾ die Bildungswärmen für Chlorcadmium 93.2 und Chlorblei 82.8 verhältnissmässig wenig von einander abweichen. Doch hat man, wenn auch die Wärmeentwickelungen bei der Beurtheilung der Verwandtschaft als Anhaltspunkte dienen können, sich vorzusehen, dieselben direkt zum Maassstab der chemischen Anziehung zu machen. Ist es für vollkommene Gase, deren Molekülzahl durch den chemischen Process sich nicht ändert, mit Berthelot ³⁾ als zutreffend anzusehen, dass die Umsetzungswärme von der Umsetzungstemperatur unabhängig ist, während die chemische Verwandtschaft in hohem Grade von der Temperatur sich abhängig erweist, so darf man die Verwandtschaft durch die Umsetzungswärme nicht messen.

1) Ann. Chem. Pharm. 125, 367.

2) Diese Berichte VI, 1553.

3) Ann. chim. phys. (4) 6, 316.

Da das Volum des Fluors unbekannt ist, so lässt sich für Fluorverbindungen die Kontraktion direkt nicht bestimmen, aber nach dem aus der Kontraktionstheorie folgenden Satz, dass durch den chemischen Process die Gesamtmasse der Komponenten bei gleicher Zusammendrückbarkeit auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird ¹⁾, muss man erwarten, dass auch bei nicht allzu stark abweichender Zusammendrückbarkeit erhebliche Unterschiede in der Verwandtschaft durch Volumverringerng sich zu erkennen geben. Nimmt man also an, dass die Umsetzung nach derjenigen Richtung erfolgt, in welcher eine Volumverringerng möglich ist, so erhält man folgende Resultate:

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesamtvolum	Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesamtvolum
Rb Fl + K	$33.7 + 45.2 = 78.9$	KFl + Rb	$28 + 56.1 = 84.1$
KFl + Na	$28 + 23.7 = 51.7$	NaFl + K	$16.4 + 45.2 = 61.6$
NaFl + Li	$16.4 + 11.8 = 28.2$	LiFl + Na	$11.3 + 23.7 = 35.0$

Für die Fluorverbindungen sind dabei die von Clarke ²⁾ angegebenen specifischen Gewichte zur Volumberechnung benutzt; nimmt man für Fluorkalium anstatt nach Clarke 2.096 die stark abweichende Zahl 2.46 von Favre und Yalson, so wird die Volumzahl des Fluorkaliums 23.6, das Gesamtvolum aus K, Fl und Rb 79.7, und es bleibt auch dann noch wie in den übrigen Fällen das Gesamtvolum der Elemente nach der ersten Form verbunden das kleinste. Folglich hätte man anzunehmen, dass bei freier Beweglichkeit die Elemente nach der ersten Gruppierung zusammentreten, und es ergibt sich für die Verwandtschaft des Fluors die Reihenfolge Rb, K, Na, Li.

Bremen, im August 1880.

407. E. v. Lippmann und R. Lange: Ueber Oxycuminsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Strecker ³⁾ eine ausführliche Untersuchung der Oxycuminsäure in Aussicht gestellt hat, wollen wir die ersten Resultate derselben hiermit mittheilen.

¹⁾ Programm der Hauptschule in Bremen, 1879, S. 13.

²⁾ Diese Berichte X, 43.

³⁾ Diese Berichte XII, 76.