

werden. Der Grund, weshalb das Glycogen unter den erwähnten Verhältnissen nicht ausfiel, liegt in der Reinheit resp. in dem zu geringen Aschegehalt des Präparates. Wenn den Lösungen, in denen die Ausfällung nicht erzielt werden konnte, eine geringe Menge Kochsalz zugesetzt wurde, so trat sofortige Fällung ein. Es genügte ein Zusatz von 0.002 g Kochsalz.

Die hier mitgetheilte Beobachtung erinnert an das Verhalten des salzfreien, löslichen Serumalbumins von Aronstein.

259. W. Müller-Erbach: Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren Kieselfluorverbindungen.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Nachdem Herr C. Setterberg¹⁾ grössere Mengen von metallischem Cäsium dargestellt und das spezifische Gewicht desselben bestimmt hat, war es für mich von dem grössten Interesse, festzustellen, ob das von Bunsen und Kirchhoff²⁾ als das elektropositivste aller Elemente bezeichnete Metall bei seiner Verbindung mit anderen Elementen eine Kontraktion würde erkennen lassen, welche nach dem für die bekannteren Verbindungsgruppen fester Körper nachgewiesenen Princip des kleinsten Raumes³⁾ das Cäsium ebenfalls den übrigen Metallen voranstellt. Da die Verbindungen des Cäsiums nach ihrem spezifischen Gewicht allgemein nicht bekannt sind, so konnte ich nur an einer Gruppe, den Kieselfluormetallen, jene Prüfung ausführen. Dieselben sind freilich betreffs der Affinität der gebundenen Metalle nicht speziell untersucht, doch scheinen sie mir an die Fluormetalle sich anzuschliessen, und es ist ausserdem für die Alkalimetalle, welche diesmal mit einer Ausnahme ausschliesslich in Betracht kommen, die Reihenfolge in ihrer Verwandtschaft zu anderen Stoffen noch regelmässig konstant gefunden. Es würde deshalb nichts an dieser Verwandtschaftsabstufung geändert, wenn man sie wegen der zweibasischen Natur der Kieselflussäure aus der Analogie mit den schwefelsauren Salzen ableiten wollte.

Weil die Bestandtheile der Silikofluoride nicht sämmtlich ihrem Volum nach bekannt sind, so habe ich, wie in früheren Fällen, jedesmal die Summe der Volume von einem Kieselfluormetall und einem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 100.

²⁾ Pogg. Ann. 113, p. 337.

³⁾ Unter Anderem diese Berichte XIV, 2212.

zweiten unverbundenen Metalle mit dem Volum derselben Elemente in anderer Gruppierung verglichen, so dass im zweiten Fall das vorher unverbundene Metall Bestandtheil des Silikofluorids war. Wo sich dann das kleinere Gesamtvolum ergab, da wurde die Gruppe als durch stärkere Affinität gebunden angesehen.

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter des spezifischen Gewichts
$\text{Cs}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{Rb}_2 \dots$	$120.7 + 112.2 = 232.9$	Cs 1.88 Setterberg $\text{Cs}_2 \text{Si Fl}_6$ Preis
$\text{Rb}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{K}_2 \dots$	$93.7 + 90.3 = 184.0$	
$\text{K}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{Na}_2 \dots$	$82.7 + 47.3 = 130.0$	
$\text{Na}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{Ba} \dots$	$68.4 + 34.0 = 102.4$	Ba nach Clarke

Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter des spezifischen Gewichts
$\text{Rb}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{Cs}_2 \dots$	$93.7 + 141.4 = 235.1$	des Silikofluorids Stolba
$\text{K}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{Rb}_2 \dots$	$82.7 + 112.2 = 194.9$	» » Stolba
$\text{Na}_2 \text{Si Fl}_6 + \text{K}_2 \dots$	$68.4 + 90.3 = 158.7$	» » Stolba
$\text{Ba Si Fl}_6 + \text{Na}_2 \dots$	$65.2 + 47.3 = 112.5$	» » Stolba

Von anderen wasserfreien Kieselfluormetallen liegen Angaben über das spezifische Gewicht nicht vor, die genannten folgen aber sämtlich der früheren Regel. Ueberall ist das Volum auf der linken Seite kleiner als auf der rechten, und man erhält aus der Dichtigkeit der Komponenten demnach für die Verwandtschaft des Komplexes SiFl_6 die Reihenfolge Cs---Rb---Ka---Na---Ba, was nach dem früher Gesagten mit den vorliegenden Erfahrungen vollständig übereinstimmt. Auch Herr Setterberg konnte die grosse Affinität des Cäsiums zum Sauerstoff bestätigen, indem er beobachtete, dass sich das Metall beim Liegen an der Luft von selbst entzündete. Rubidiumamalgam war nach den Mittheilungen von Bunsen und Kirchhoff gegen Kaliumamalgam elektropositiv, gegen Cäsiumamalgam aber elektronegativer, wie es der Stellung in der vorstehenden Reihe entspricht.

Wenn man sich das Baryumsilikofluorid durch Natrium, die Natriumverbindung durch Kalium u. s. w. zersetzt denkt, so würde man unter immer fortgesetzter Kontraktion der Gesamtmasse als Endprodukt Kieselfluoräcium erhalten und bei demselben, mit der Grenze der Möglichkeit weiterer Verdichtung, zugleich die der wei-

teren Umsetzung erreichen. Die Kontraktion ist ebenso wie der Unterschied in der chemischen Verwandtschaft um so grösser, je weiter zwei Glieder in der obigen Reihe von einander abstehen. Dass unter den 120 möglichen verschiedenen Anordnungen der 5 Metalle gerade diejenige für zunehmende Verdichtung gefunden wird, welche der chemischen Affinität entspricht, vermehrt abermals das schon umfangreiche Beweismaterial für den von mir behaupteten engen Zusammenhang beider Erscheinungen, und es verdient besondere Beachtung, dass selbst bei complicirteren Verbindungen, wie den Kieselfluormetallen und den früher zusammengestellten verschiedenen Klassen von Sauerstoffsalzen, jener Zusammenhang deutlich sichtbar bleibt. Wäre die Massenverdichtung nicht eine nothwendige Voraussetzung für die Möglichkeit des chemischen Prozesses, so wäre es vollständig unbegreiflich, dass bei ganz verschiedenartig zusammengesetzten Stoffen die Volumverringering durch den chemischen Prozess regelmässig sich zu erkennen giebt, und es würde mich im Gegentheile gar nicht befremden, wenn bei complicirteren Verbindungen die Volumverringering durch begleitende Erscheinungen der neuen Gruppierung mehr oder weniger verdeckt sein sollte. Dieser Fall ist jedoch bei den bisher von mir untersuchten 11 verschiedenen Klassen von Metallverbindungen noch nicht vorgekommen.

260. W. Will: Beitrag zur Kenntniss der Thiurethane.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Mai 1882 vom Verfasser.)

(Eingegangen am 3. Juni.)

In einer vor Kurzem mitgetheilten Arbeit¹⁾ habe ich die durch Einwirkung von Jodalkylen auf Sulfo-carbanilid erhaltenen Basen²⁾ einer näheren Untersuchung unterworfen und habe daraus durch Einwirkung von Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff Thio- und Dithiocarbaminsäureäther dargestellt, deren Verhalten einige Anhaltspunkte für die Frage der Constitution der Sulfoharnstoffe lieferte.

Die Bildung der so leicht Mercaptan abspaltenden Basen wird danach, auch wenn im Sulfoharnstoff ein doppelt gebundenes Schwefelatom vorhanden ist, ohne Annahme einer Umlagerung leicht verständlich, wenn die Addition des Jodmethyls unter Lösung der doppelten Bindung des Schwefels erfolgt, und die so gebildete unbeständige Verbindung in zweiter Linie unter Abspaltung von Jodwasserstoff zersetzt

¹⁾ Diese Berichte XV, 338.

²⁾ Diese Berichte XII, 1485.