

	$(C_3H_7)_2S_2$			$(C_4H_9)_2S_2$		$(C_5H_{11})_2S_2$	
	primär	secundär					
	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.
C	48.05	48.00	47.81	53.97	53.92	58.30	58.25
H	9.40	9.44	9.34	10.10	10.12	10.72	10.68
S	42.87 (Diff.)	42.56	42.84 (Diff.)	35.93 (Diff.)	35.96	30.98 (Diff.)	31.07
Siede- punkt	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	192.5 ^o		174.5 ^o	220 ^o		250 ^o	

Diese Körper sind flüssig und zeigen den widerlichen Geruch, der allen organischen Sulfiden mehr oder weniger zukommt; das Orthopropylbisulfid zeichnet sich gleichwohl durch seinen Geruch aus, in so fern dieser auffallend an den Geruch des Winterlauchs (*Allium parrum*) erinnert. Was die sonstigen Eigenschaften dieser Bisulfide anbelangt, ist nichts besonderes zu erwähnen, sie gleichen im Ganzen alle dem wohlbekannten Aethylbisulfid.

Lüttich, Universitätslaboratorium.

388. W. Spring: Ueber die Ausdehnung isomorpher Salze.

(Eingegangen am 7. August.)

Im Anschluss an die Bestimmungen der Alaunausdehnungen¹⁾, erlaube ich mir die Resultate, die ich heute mit anderen Salzen gewonnen habe, kurz mitzuthellen; das Nähere findet sich in der ausführlichen Arbeit in den Bulletins de l'Académie de Belgique, t. IV, No. 8, 1882.

Es wurden jetzt die Sulfate von Kalium, Ammonium und Rubidium, sowie das Kaliumchromat untersucht; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Diese Berichte XV, 1254.

Temperatur	Kaliumsulfat		Ammoniumsulfat		Rubidiumsulfat		Kaliumchromat	
	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit
0	1.000000	2.6651	1.000000	1.7763	1.000000	3.6438	1.000000	2.7403
10	1.000878	2.6627	1.000846	1.7748	1.000976	3.6402	1.001064	2.7374
20	1.001904	2.6603	1.001667	1.7734	1.001952	3.6367	1.002114	2.7345
30	1.002768	2.6577	1.002463	1.7719	1.002872	3.6333	1.003140	2.7317
40	1.003767	2.6551	1.003391	1.7703	1.003820	3.6299	1.004228	2.7288
50	1.004631	2.6522	1.004413	1.7685	1.004761	3.6256	1.004816	2.7258
60	1.006022	2.6492	1.005431	1.7667	1.006012	3.6220	1.006439	2.7227
70	1.007376	2.6456	1.006910	1.7641	1.007004	3.6181	1.007729	2.7169
80	1.008768	2.6420	1.008289	1.7617	1.008194	3.6142	1.009023	2.7110
90	1.010521	2.6366	1.009692	1.7593	1.009644	3.6089	1.010263	2.7102
100	1.012645	2.6311	1.011191	1.7567	1.011148	3.6036	1.011344	2.7095

Wie leicht zu ersehen, ist die Ausdehnung der Ammonium- und Rubidiumsulfate von 0° bis 100° innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze eine gleiche; die vom Kaliumchromat weicht nur wenig von der letzten ab; die Ausdehnung des Kaliumsulfats ist aber ungefähr 10 pCt. grösser und fällt also ganz aus den Grenzen der Beobachtungsfehler. Das einfache Resultat, welches die Alaune geliefert hatten in Bezug auf ihre Ausdehnung, drückt sich also hier nicht mehr aus. Es stellt sich die Frage, ob die Ausdehnung des Kaliumsulfats wirklich eine verschiedene ist und mit der der anderen isomorphen Salze nichts gemein hat, oder ob sich doch eine Beziehung zwischen diesen Grössen auffinden lässt. Diese Frage ist leicht zu beantworten.

Dividirt man das spezifische Gewicht obiger Salze durch das resp. molekulare Gewicht, so findet man:

für K_2SO_4	0.015316	}	(N).
» Am_2SO_4	0.013664		
» Rb_2SO_4	0.013657		
» K_2CrO_4	0.014120		

Diese Zahlen lehren, dass ein gleiches Volumen K_2SO_4 mehr Moleküle als die anderen Salze enthält. Bestimmt man aber, in welchem Verhältniss die Anzahl der K_2SO_4 Moleküle zu denen der Am_2SO_4 , oder — was sich gleich bleibt — der Rb_2SO_4 Moleküle sich befindet, so bekommt man:

$$\frac{0.015316}{0.013664} = 1.121;$$

man ist aber das Verhältniss der Ausdehnungen derselben Salze:

$$\frac{0.012645}{0.011191} = 1.129,$$

also sehr annähernd dasselbe.

Dieses Ergebniss kann man auch auf eine anschaulichere Weise wiedergeben.

Das Molekularvolumen der in Betracht kommenden Salze wird durch den reciproken Werth der Zahlen (N) ausgedrückt; es er giebt sich:

für K_2SO_4	65.28
» Am_2SO_4	73.13
» Rb_2SO_4	73.22
» K_2CrO_4	70.86.

Bestimmt man nun, wie sich die Volumina 65.28 und 73.13 von 0° bis 100° vergrössern, so findet man:

$$65.28 \times 1.012645 = 66.12,$$

$$73.13 \times 1.011191 = 73.95;$$

ferner, die Differenz zwischen dem Kaliumsulfatvolumen und dem Ammoniumsulfatvolumen ist: $73.13 - 65.28 = 7.85$, und bei 100° : $73.95 - 66.12 = 7.83$, d. h.: die Ausdehnung auf das Molekularvolumen bezogen, ist dieselbe für Kalium- und Ammoniumsulfat.

Es ergibt sich ferner auch, dass man im Stande ist, mittelst des Ausdehnungscoefficienten von vornherein die relativen Volumina, die eine gleiche Anzahl K_2SO_4 - und Am_2SO_4 -Moleküle enthalten, zu bestimmen. Multiplicirt man nämlich das specifische Gewicht von Am_2SO_4 mit dem Verhältniss des Ausdehnungscoefficienten des Kalium- und Ammoniumsulfats, so bekommt man:

$$1.7763 \times \frac{0.012645}{0.011191} = 2.0072,$$

und weiter, dividirt man letzte Zahl mit dem Molekulargewicht von Am_2SO_4 , so findet man:

$$\underbrace{2.0072 : 130 = 0.01544,}_{\text{Molekulargewicht von } Am_2SO_4.}$$

was ganz genügend mit der oben gefundenen Zahl 0.01531 übereinstimmt.

Noch will ich hinzufügen, dass, von diesem Resultate ausgehend, die Ausdehnung der Alaune vielleicht nicht absolut eine gleiche ist: da die Differenzen, die sich ergeben haben, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, so kann man bis jetzt noch nicht zu einem strengen Schluss kommen. Auffallend ist aber, dass auch die Zahlen (N) — und also auch ihre reciproken Werthe — für die Alaune wenig verschieden sind, und zwar am höchsten um 4 pCt. differirén. Ich werde mich auf optischem Wege versichern, ob in einem Alaunkrystall, der auf einem Kern eines anderen Alauns gewachsen ist, Spannungen bei Wechsel der Temperatur wahrzunehmen sind: dies wird wohl die Frage entscheiden.

Endlich sei es mir noch gestattet, zu erwähnen, dass Fizeau die Ausdehnung einiger isomorphen Haloïdsalze bestimmt hat. Wenn er auch für KBr und KI ungefähr dieselbe Ausdehnung gefunden hat, und zwar 0.0000420 und 0.0000426, so steht doch bei den Haloïdsalzen die Ausdehnung nicht in einem einfachen Verhältniss zum Molekularvolumen; es ergibt sich vielmehr, dass diese Körper sich um so stärker ausdehnen, je loser die Verbindung und die Anziehung zwischen den Molekülen. Ist dieser Schluss begründet und lässt er sich verallgemeinern, so ist leicht zu ersehen, dass, wie ich schon früher angedeutet habe, der Ausdehnungscoefficient und die Zusammenziehung, welche bei der Entstehung der Körper stattfindet, zusammenhängen müssen. Ich werde meine Versuche in dieser Richtung fortsetzen und meine Resultate, im Falle sie es werth sind, der chemischen Gesellschaft vorlegen.

— Anhang. — Vorstehende Zeilen waren bereits einige Tage geschrieben, als mir der Aufsatz, den Hr. O. Pettersson in dem soeben erschienenen 12. Hefte (S. 1739) dieser Berichte gegen meine Abhandlung über die Ausdehnung der Alaune veröffentlicht hat, zukam. Da Hr. Pettersson mich auf jeden Fall schlecht verstanden, wenn er meint, meine Resultate wären mit den seiner früher veröffentlichten Untersuchungen über die Molekularvolumina der Alaune im Widerspruch, sowie, wenn er glaubt, ich hätte ein »Gesetz« über die Beziehungen der Gase zu den isomeren Körpern ausgesprochen, so wird es mir wohl erlaubt sein, ihn hier auf folgende Punkte aufmerksam zu machen:

Das thatsächliche Resultat meiner Untersuchungen war allein, dass innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen die Alaune sich gleich ausdehnen. Dies schwächt auf keinen Fall die Resultate des Hrn. Pettersson. Hätte Hr. Pettersson meine ausführliche Abhandlung in den »Bulletins de l'Académie de Belgique« gelesen, so hätte er sich überzeugt, dass ich selbst seine Resultate als Probestein der meinigen benutzt habe, insofern ich die letzteren als um so exakter betrachtete, je mehr sie mit den Bestimmungen des Hrn. Pettersson zusammenfielen.

Ferner sehe ich nicht ein, wie Hr. Pettersson dazu gekommen ist, den hypothetischen Vergleich, den ich zwischen den Gasen und isomorphen Körpern gemacht habe, als ein von mir »ausgesprochenes Gesetz« zu betrachten. Ich habe ausführlich gesagt, als ich die vermuthliche Gleichheit der Zusammendrückbarkeitscoëfficienten der Alaune erwähnte: »Nimmt man jedoch diesen Schluss selbstverständlich nur als Hypothese an . . .«. Meint vielleicht Hr. Pettersson, dass ich einen Satz als begründet erachte, wenn er sich auf eine Hypothese stützt, wie er auch zu glauben scheint, dass ich die reciproken Werthe ungleicher Zahlen als gleich betrachte? Wenn ich ausgesprochen habe: Der Quotient aus dem Molekulargewicht der Alaune in das specifische Gewicht sei innerhalb gewisser Grenzen derselbe, so habe ich nur die Aufmerksamkeit auf eine Thatsache zu richten gewünscht, aus welcher »wohl eines Tages« ein Zusammenhang der Gase mit den festen Körpern zu finden sein wird.

Ein Jeder weiss ja auch, dass selbst für Gase die specifischen Gewichte nicht ganz streng mit den Molekulargewichten zusammenfallen, und doch haben Chemie und Physik grossen Nutzen aus dieser Annahme gezogen.

Lüttich, den 28. Juli 1882.