

III. Diazoverbindungen.

Noch ziemlich stabile Diazoverbindungen, wie z. B. Diazosalicylsäure und Paradiazobenzolsulfonsäure (aus Sulfanilinsäure dargestellt), lieferten bei der Verbrennung mit dem Reduktionsgemische entweder kein oder nur geringe, einige Zehntelprocent nicht übersteigende Mengen Ammoniak. Die Diazoverbindungen verhalten sich also auch in dieser Beziehung vollkommen verschieden von den Azoverbindungen und dürfte zugleich damit bewiesen sein, dass der nach der Verpuffung der Diazokörper bleibende voluminöse Rückstand stickstofffrei ist.

Chemnitz, chemisches Laboratorium der höheren Gewerbeschule.

454. C. Bender: Dichteregelmässigkeiten normaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. August.)

Eine grössere Untersuchung solcher Salzlösungen, welche in einem Liter bei 15° C. eine ganze Anzahl von Grammmolekülen enthalten, führte mich zu einem allgemeinen Gesetz, nach welchem die Dichte einer Salzlösung berechnet werden kann, wenn ihre Molekülzahl gegeben ist, d. h. wenn ihre Concentration ausgedrückt wird durch die Anzahl von Grammmolekülen des wasserfreien Salzes, welche in 1 L der Lösung bei 15° C. resp. 18° C. enthalten sind. Diese Berechnung setzt voraus, dass die Atome der Elemente oder auch gewisse Atomgruppen mit constanten, sogenannten Modularwerthen in Lösung gehen, welche für diese speciell gelten und von der Natur des zweiten Atomes oder der zweiten Atomgruppe unabhängig sind, mit welchem erstere Atome (Atomgruppen) zu einem Salze vereinigt erscheinen.

Für mässig concentrirte Lösungen und zwar für solche, welche neben 1 L Wasser 1 Aequivalent eines wasserfreien Salzes enthalten, hat C. A. Valson¹⁾ bereits solche Modulareigenschaften der Dichte und auch des Brechungsexponenten²⁾ nachgewiesen.

Diese Modulareigenschaften der Dichte finden sich bei den concentrirten Lösungen wieder und treten daselbst in einem allgemeineren (approximativen) Gesetze auf, für welches das C. A. Valson'sche nur ein specieller Fall ist.

Bezeichnet man mit μ die Molekülzahl einer beliebigen Salzlösung, mit $d_{\mu(\sigma)}$ die Dichte einer Salmiaklösung, welcher die gleiche Molekül-

¹⁾ Compt. rend. 77, 806.

²⁾ Compt. rend. 76, 224.

zahl μ zukommt, mit m_b den Modul des Metall-, mit m_s denjenigen des Säureradikals, so ist das allgemeine approximative Gesetz der Dichte d_μ der Salzlösungen dargestellt durch:

$$d_\mu = d_{\mu(\sigma)} + \mu (m_b + m_s) \dots \dots \dots 1),$$

wobei sich sämtliche Grössen auf beiden Seiten nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen, von welcher ihr Zahlenwerth abhängig ist. Die aus den Modularwerthen berechneten Dichten gelten theils für die Temperatur von 15° C., theils für 18° C., Wasser von 4° C. = 1 gesetzt.

Für $\mu = 1$ geht vorstehender Ausdruck in den einfacheren

$$d = d_{(\sigma)} + (m_b + m_s) \dots \dots \dots 2)$$

über, durch welchen das ebenfalls approximative Gesetz von C. A. Valsön defnirt ist.

Als Moleküle sind stets diejenigen relativen Mengen anzusehen, welche bei der galvanischen Zersetzung elektrolytisch abgeschieden werden, da bei dieser Wahl die physikalischen Beziehungen der Lösungen einfacher hervortreten.

Die Anwendbarkeit der Formel 1) will ich an zwei Beispielen zeigen.

Es soll die Dichte einer Kupfernitratlösung bei 15° C. bestimmt werden, deren Molekülzahl $\mu = 3$ ist.

Aus der später folgenden Tabelle geht hervor, dass

der Modul des Kupfers ($\frac{1}{2}$ Cu), m_b	= 0.0437
» » » Salpetersäure-Radikals (NO ₃), m_s	= 0.0163
	<u>$(m_b + m_s) \cdot \mu = 0.0600 \cdot 3 = 0.1800$</u>

Die Dichte der Salmiaklösung mit gleicher Molekülzahl $d_{\mu(\sigma)}$	= 1.0451
---	----------

Dichte der Kupfernitratlösung d_μ	= 1.2251 ber. 1.2250 gef.
	<u>1</u>

Es soll die Dichte einer Bromcadmiumlösung bei 18° C. bestimmt werden, deren Molekülzahl $\mu = 2$ ist.

Modul des Cadmiums ($\frac{1}{2}$ Cd), m_b	= 0.0606
» » Broms (Br), m_s	= 0.0370
	<u>$\mu (m_b + m_s) = 0.0976 \cdot 2 = 0.1952$</u>

Dichte der Salmiaklösung mit gleicher Molekülzahl $d_{\mu(\sigma)}$	= 1.0299
---	----------

	<u>$d'_\mu = 1.2251$ ber. 1.2247 gef.</u>
	<u>4</u>

Die hier angeführten Beispiele schliessen sich dem durch 1) ausgedrückten Gesetz vollständig an. Weniger gut passen solche, deren vorhandene Dichteangaben entweder nicht ausreichen die Modularwerthe genau festzustellen oder nicht fehlerfrei sind. Die von verschiedenen Forschern für die nämlichen Lösungen gefundenen specifischen Gewichte weichen oft schon in der 3. Decimale beträchtlich von einander ab und eine gleiche Unsicherheit wird den nach 1) berechneten Werthen selbstverständlich anhaften. Eine eingehende Vergleichung solcher berechneter Werthe mit denjenigen, welche für die Dichte gleich concentrirter Lösungen aus vorhandenen Tabellen ermittelt wurden, zeigt durchweg eine Uebereinstimmung in der 2. Decimale, während die 3. Decimale im Durchschnitt um mehrere Einheiten unsicher ist.

Die nachfolgenden Modularwerthe sind daher auch nur angenäherte Zahlen, welche in dem Maasse eine Korrektion erfahren werden, als zuverlässige Dichtebestimmungen für Lösungen mit den Molekülzahlen $\mu = 1, 2, 3$ u. s. w. direkt ausgeführt werden.

Module (in $\frac{1}{10000}$ Einheiten).

a) Metalle.		
Chem. Zeichen	Modul bei 15° C.	Modul bei 18° C.
NH ₄	0	0
K	289	296
Na	238	235
Li	78	77
$\frac{1}{2}$ Ba	735	739
$\frac{1}{2}$ Sr	500	522
$\frac{1}{2}$ Ca	—	282
$\frac{1}{2}$ Mg	210	221
$\frac{1}{2}$ Mn	356	—
$\frac{1}{2}$ Zn	410	410
$\frac{1}{2}$ Cd	—	606
$\frac{1}{2}$ Pb	1087	—
$\frac{1}{2}$ Cu	437	413
Ag	—	1069

b) Säureradikale.		
Chem. Zeichen	Modul bei 15° C.	Modul bei 18° C.
Cl	0	0
Br	373	370
J	—	733
NO ₃	163	160
$\frac{1}{2}$ (SO ₄)	206	200
C ₂ H ₃ O ₂	—15	—

Die Tabelle der Module lässt sich selbstverständlich auch verwenden, wenn nur der Procentgehalt einer Lösung angegeben ist, doch muss zu diesem Zweck der Salzgehalt auf die Raumeinheit der Lösung bezogen sein.

Da die Module aus einer grösseren Reihe von Salzlösungen abgeleitet wurden und die sorgfältigst untersuchten Salzlösungen über die Existenz der Modulareigenschaften der Atome und Atomgruppen keinen Zweifel lassen, so bieten die nach 1) berechneten Werthe oft mehr Sicherheit, als viele Dichtebestimmungen, welche ohne besondere Sorgfalt ausgeführt werden.

Vorstehende Notiz bildet den Auszug aus einem grösseren Aufsatz, welcher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

Speyer, im August 1883.

455. Werner Kelbe und Albert Baur: Ueber zwei in der (Harzessenz vorkommende Butyltoluole. ¹⁾)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 15. Octbr.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit fand W. Kelbe ²⁾ in der Harzessenz einen Kohlenwasserstoff auf, der die Zusammensetzung C₁₁H₁₆ und die Eigenschaften eines Benzolderivates zeigte. Derselbe liess sich zu Isophtalensäure oxydiren, woraus Kelbe schloss, dass er zwei Seitenketten enthalte, welche sich zu einander in der Metastellung befinden. Demnach musste der Kohlenwasserstoff entweder ein Methylbutyl- oder ein Aethylpropylbenzol sein.

¹⁾ Auszug aus Hrn. A. Baur's Inauguraldissertation, Tübingen.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1240.