

Nur Amylalkohol mit dem Produkt 17954.64 ( $88 \times 204.03$ ) schliesst sich an keine Gruppe an; dagegen dürfte vielleicht noch Brom mit der Zahl 7963.2 ( $160 \times 49.77$ ) zu den bei Aceton stehenden Verbindungen zu zählen sein.

Diese Beziehungen der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten zu den Molekulargewichten derselben sind meines Wissens noch nirgends ausgesprochen worden.

Zürich, December 1883. Universitätslaboratorium.

### 528. O. Hesse: Salzsaures Trimethylamin-Goldchlorid.

(Eingegangen am 14. December.)

Mit Bezug auf die neuliche Mittheilung von Zay über salzsaures Trimethylamin-Goldchlorid <sup>1)</sup> bemerke ich, dass ich die Formel dieser Verbindung schon vor längerer Zeit zu  $(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$  ermittelte und darüber 1857 im Journal f. prakt. Chemie 71, 480 berichtete. Auch findet man daselbst Angaben über einige Eigenschaften dieses Salzes. In der Folge habe ich dann an der Hand jener Ermittlungen das Trimethylamin in Form des Golddoppelsalzes aus Gemengen von flüchtigen Basen abgeschieden, die bei verschiedenen Untersuchungen erhalten wurden, und glaube beifügen zu sollen, dass neuerdings Guareschi und Mosso bei ihrer Untersuchung über Ptomaine <sup>2)</sup> das Gleiche gethan haben. Bei alledem dürfte man aber Aufzeichnungen über fragliches Salz in den chemischen Lehr- und Handbüchern vergeblich suchen.

### 529. T. E. Thorpe: Ueber das Atomgewicht des Titans.

(Eingegangen am 16. December.)

Die stöchiometrischen Gewichtsmengen, welche gewöhnlich Atomgewichte genannt werden, sind nicht nur die fundamentalen Constanten für chemische Berechnungen, sondern ihre Beziehungen zu einander als blosse Zahlenwerthe sind von der höchsten Bedeutung für die Erkenntniss der eigentlichen Natur der Materie.

Die neuesten Veröffentlichungen von Becker und Clarke in Amerika und von Lothar Meyer und Seubert in Deutschland haben gezeigt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2918.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 27, 425.

auf welchen geringen experimentalen Grundlagen eine grosse — ja man kann sagen die grössere Zahl der angenommenen Werthe dieser Constanten wirklich beruhen.

Ein bemerkenswerthes Beispiel derart bietet uns das Titan. Bei der Bestimmung des Atomgewichts erhielten Rose und Pierre folgende Werthe:

Rose (1829)	48.13—49.48
Pierre (1847)	50.25

Gewöhnlich wird der von Pierre ermittelte Werth als Atomgewicht des Titans angenommen, während Mendelejeff in seinem natürlichen System der Elemente, welches auf das periodische Gesetz gegründet ist, die Zahl 48 vorzieht, die auch in Rose's Versuchen eine Stütze findet. Sonst ist aber kein Grund vorhanden, welcher darauf hindeutet, dass Rose's Zahl der Wahrheit näher käme als die von Pierre.

Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, das Atomgewicht dieses Elements durch Analysen des Tetrachlorids, Tetra-bromids und Dioxyds zu ermitteln. Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate, die sich aus der Analyse des Chlorids ergaben. Aus diesem ergeben sich drei unabhängige Werthe für Titan, welche sich auf folgende Verhältnisse gründen:

- I.  $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ Ag}$ ,
- II.  $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ AgCl}$ ,
- III.  $\text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2$ .

Erste Reihe:  $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ Ag}$ .

Gewogene Mengen von Tetrachlorid wurden durch Wasser in verschlossenen Gefässen zersetzt, das Chlor durch Silber gefällt, wobei ich die von Stas modificirte Methode Gay-Lussac's benutzte.

	Titanchlorid	Angewandtes Silber	Ti(H = 1)
I.	2.43275	5.52797	48.06
II.	5.42332	12.32260	48.07
III.	3.59601	8.17461	47.99
IV.	3.31222	7.52721	48.05
V.	4.20093	9.54679	48.05
VI.	5.68888	12.92686	48.06
VII.	5.65346	12.85490	47.95
VIII.	4.08247	9.28305	47.94
	<hr/> 34.39004	<hr/> 78.16399	<hr/> 48.021

Zweite Reihe:  $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ AgCl}$ .

Gewogene Mengen von Tetrachlorid wurden nach ihrer Lösung in Wasser mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und das Silberchlorid gewogen.

	Titanchlorid	Silberchlorid	Ti(H = 1)
IX.	3.31222	10.00235	47.99
X.	4.20093	12.68762	47.98
XI.	5.68888	17.17842	48.00
XII.	5.65346	17.06703	48.06
XIII.	4.08247	12.32442	48.06
	<u>22.93796</u>	<u>69.25983</u>	<u>48.018</u>

Die Totalmenge des auf diese Art gewonnenen Silberchlorids war 69.25983 g, welches aus 52.13881 g desselben Silbers, das in der vorhergehenden Reihe benutzt wurde, dargestellt war. Das Gewicht des Silberchlorids, das so aus einem gegebenen Gewichte von Silber und Titanchlorid gewonnen wurde, ergibt nicht nur einen weiteren Werth für Titan, sondern es dient auch als genaue Controle für die Genauigkeit des Arbeitens. Denn wenn das Verhältniss von Ag zu AgCl dasselbe ist wie das, welches wir aus der direkten Verbindung von Chlor mit Silber erhalten, so ist sofort die Möglichkeit eines Irrthums ausgeschlossen, welcher durch Mitfällen von Titansäure entstehen könnte und wir haben zugleich eine Garantie für die Reinheit des angewandten Silbers:

$$52.13881 : 69.25983 = \text{Ag} : \text{AgCl} = 1 : 1.3284.$$

Stas fand aus sieben Versuchen, in welchen 969.3548 g Silber 1287.7420 g Silberchlorid ergaben, dass

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 1 : 1.32845.$$

Diese zwei Verhältnisse sind, wie wir sehen, beinahe identisch.

#### Dritte Reihe: $\text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2$ .

Das Tetrachlorid wurde in Wasser gelöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand stark erhitzt:

	Titanchlorid	Titansäure	Ti(H = 1)
XIV.	6.23398	2.62825	47.93
XV.	8.96938	3.78335	48.00
XVI.	10.19853	4.30128	47.95
XVII.	6.56894	2.77011	47.96
XVIII.	8.99981	3.79575	47.98
XIX.	8.32885	3.51158	47.94
	<u>49.29948</u>	<u>20.79032</u>	<u>47.970</u>

Im Vorhergehenden habe ich sämmtliche Bestimmungen von Chlor und Titanoxyd, welche überhaupt vorgenommen worden sind, mit Ausnahme von zweien, angegeben; der eine wurde mit einer kleinen Menge von Material gemacht und blos als Vorversuch betrachtet; der andere misslang.

Um eine Ansicht über die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen zu gewinnen, habe ich den Werth für Titan, welcher sich aus jedem Experiment ergab, berechnet. Wahrscheinlich jedoch würden sich die genauesten Werthe aus den Gesamtgewichten des Tetrachlorids, Silbers, Silberchlorids und Titanoxyds ergeben, da man voraussetzen darf, dass die Anwendung von grossen Quantitäten Material die Genauigkeit des Resultats befördere, indem man die Endwerthe aus den Gesamtgewichten berechnet, anstatt als Hilfsmittel die verschiedenen Beobachtungen zu nehmen.

Indem ich mit Lothar Meyer und Seubert annehme, dass das wahrscheinlichste Verhältniss von Ag, Cl, O und H wie folgt, ist:

Ag	6.7456
Cl	2.21586
O	1
H	0.06265

so zeigen die verschiedenen Versuche die folgenden Werthe für Titan:

$$\begin{aligned} \text{I. } \text{TiCl}_4 : 4 \text{ Ag} &= 34.39004 : 78.16999 \\ &= 1.75989 : 4 \\ \text{TiCl}_4 : \text{O} &= 11.8715 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0081 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 48.014 : 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II. } \text{TiCl}_4 : 4 \text{ AgCl} &= 22.93796 : 69.25983 \\ &= 1.32475 : 4 \\ \text{TiCl}_4 : \text{O} &= 11.8716 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0082 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 48.016 : 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{III. } \text{TiCl}_4 : \text{TiO}_2 &= 48.29948 : 20.79032 \\ &= 2.37124 : 1 \\ \text{Ti} : \text{O} &= 3.0053 : 1 \\ \text{Ti} : \text{H} &= 47.969 : 1 \end{aligned}$$

Indem ich annehme, dass diese Werthe das gleiche Gewicht haben, so entsteht der Endwerth:

I.	48.014
II.	48.016
III.	47.969
	<hr/>
Mittel	48.000

Aus diesen Beobachtungen darf daher gefolgert werden, dass das Titan der sich fortwährend vergrössernden Liste der Elemente, deren Atomgewichte einfache Multiplen des Wasserstoffs sind, zugerechnet werden muss.

Bei diesen Beobachtungen habe ich versucht, solche Irrthümer auszuschliessen, die mir bekannt waren. Es ist allerdings möglich, dass trotz der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe die Resultate durch nicht beobachtete und constante Fehler afficirt sind. Die Erfahrung lehrt uns, dass keine Bestimmung des einen Atomgewichts, wie gut auch die einzelnen Beobachtungen unter einander übereinstimmen, für ganz zufriedenstellend angesehen werden kann, wenn sie von einem einzelnen Reagens abhängt oder sich auf ein einzelnes Verhältniss bezieht. Aus diesem Grunde habe ich mich bestrebt, meine Beobachtungen auf andere Verbindungen des Titans auszudehnen, um den Charakter der Reaktion zu ändern. Leider finden wir, dass sich verhältnissmässig wenige Körper, welche Titan enthalten, für den Zweck der Bestimmung des Atomgewichts darbieten.

Ich stelle jetzt Versuche mit dem Tetrabromid an, welches einigermassen dem Tetrachlorid vorzuziehen ist; die Resultate, welche sich aus seinen Analysen ergeben, werde ich für eine andere Mittheilung vorbehalten, welche auch Einzelheiten über die Darstellung der angewandten Substanzen, der Wägemethode, die Ausführung der Versuche, den Einfluss von Irrthümern u. s. w. enthalten wird.

In Beziehung auf das Tetrabromid möchte ich hier noch bemerken, dass es sehr leicht aus Bromwasserstoffsäure und Tetrachlorid hergestellt werden kann und dieses als eine bequemere Art der Darstellung erscheint, als die zuerst von Duppa benutzte.

**530. F. Krafft: Zur Darstellung höherer Olefine, insbesondere über Dodecylen  $C_{12}H_{24}$ , Tetradeccylen  $C_{14}H_{28}$ , Ceten oder Hexadecylen  $C_{16}H_{32}$  und Octadecylen  $C_{18}H_{36}$ .**

(Eingegangen am 18. December.)

Bei Beschreibung der Reihe von höheren Normalparaffinen  $C_nH_{2n+2}$  wurde bereits (diese Berichte XV, 1722) die Absicht ausgesprochen, auch für die Darstellung der entsprechenden noch unbekanntem Aethylenhomologen  $C_nH_{2n}$  ein brauchbares Verfahren auszuarbeiten. Die vor Kurzem einlässlich durch mich charakterisirten normalprimären Alkohole (diese Berichte XVI, 1714) bilden nun ein bequemes Ausgangsmaterial, das unter anderem gestattet, solche Kohlenwasserstoffe rein zu bereiten und ihre Eigenschaften mit einer für weitere Studien ausreichenden Sicherheit festzustellen.

Eine vorläufige Kenntniss von diesem Gebiet hat maß bis jetzt hauptsächlich durch die Beobachtungen, welche Dumas und Péligot (Ann. Chim. Phys. [2], 62, 8. — 1836) gelegentlich ihrer Unter-