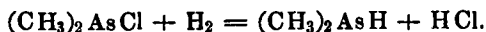


Dimethylarsin, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, hat den charakteristischen Kakodylgeruch und entzündet heftig, wenn man es in Berührung mit der Luft kommen lässt. Wenn man zu der Mischung seiner Dämpfe mit Wasserstoff Luft hinzutreten lässt, so werden dichte weisse Nebel gebildet, welche sich bald an den Wänden des umgebenden Gefässes als ein krystallinischer Niederschlag absetzen, der sich leicht in Wasser löst. Aus seiner Mischung mit Wasserstoff wird es durch Silbernitratlösung vollständig absorbiert unter Bildung eines Niederschlags von metallischem Silber und eines sauren Products, welches Kakodylsäure zu sein scheint. Die Bildung des Dimethylarsins aus dem Chlorid lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Wenn das Kakodylchlorid zu rasch in das Reactionsgefäss eingeführt wird oder wenn die Quantität der vorhandenen Säure gering ist, so ist das Hauptproduct der Reaction Kakodyl, $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$, welches jedoch wegen seines hohen Siedepunktes in dem Entwicklungsgefäss zurückbleibt oder in den Waschwässern zurückgehalten wird.

Untersuchungen über das noch unbekanntes Monomethylarsin, CH_3AsH_2 , und über das Pentamethylarsin, $(\text{CH}_3)_5\text{As}$, von Cahours sind im Gange und sollen den Gegenstand vollständigerer Mittheilungen bilden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Illinois.

Champaign, Illinois, U. S. A., 8. April 1894.

258. Spencer Umfreville Pickering: Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.

(Eingeg. am 10. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

III. Dichten und Discussion der Resultate¹⁾.

Dichten.

Die Dichtigkeitsbestimmungen der Lösungen dieses Salzes besaßen einen sehr hohen Grad von Genauigkeit, da der durchschnittliche Fehler, wie er sich aus der graphischen Methode ergibt, 0.0000828 betrug. Bei der Aufzeichnung bilden die Werthe (Tabelle I) eine Linie, welche bis zu 33 pCt. beträchtlich aufwärts gekrümmt ist darüber hinaus jedoch nicht viel von der geraden Richtung abweicht.

¹⁾ Theil I und II siehe diese Berichte 26, 2786 und 27,67.

Tabelle I. Spezifische Gewichte von Chlorcalciumlösungen bei $17.925^{\circ} \pm 0.002$.
 Mittlerer experimenteller Fehler = 0.000828 . $y = 0.008218 p + 0.0000383 p^2$.

pCt. CaCl_2 p	Spec. Gewicht	Sp. Gew. $-(1+y) \cdot 10^5$	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch 8 Curven; Knicke bei 48.5, 42.6, 7 Curven; Knicke bei 46, 38.75, 6 Curven; Knicke bei 44.36, 32.3, 26.75, 17.6 u. 8.4 pCt.	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch 6 Curven; Knicke bei 44.36, 30.22 und 12 pCt.
51.006	1.51784	- 102	0	+ 1.5
49.659	1.50291	31	+ 17.0	- 5.0
48.784	1.49331	120	+ 15.5	+ 10.5
48.278	1.48762	156	+ 7.5	0
46.974	1.47300	241	- 20.5	- 16.5
46.278	1.46549	311	- 1.0	+ 2.5
(239.10) ¹⁾	(163.16) ²⁾			+ 4.0
45.127	1.45266	377	0	- 14.0
43.615	1.43583	451	+ 5.5	- 8.0
43.290	1.43230	474	+ 15.5	+ 0.5
42.914	1.42800	476	+ 3.0	+ 11.5
42.193	1.41982	486	+ 6.0	+ 4.5
41.484	1.41185	498	- 5.0	- 3.0
40.275	1.39833	519	+ 8.5	- 3.5
40.137	1.39649	491	- 14.5	+ 6.0
39.085 } 39.073	1.38496 } 1.38482	522	+ 16.5	+ 10.0
39.060 }	1.38468 }			+ 21.5
37.988	1.37223	481	- 10.5	- 7.5
37.005	1.36118	460	- 4.0	- 3.0
35.913	1.34857	402	- 13.0	+ 3.5
34.857	1.33702	400	+ 28.0	- 12.0
33.700	1.32350	308	- 26.0	+ 29.5
32.689	1.31240	281	- 8.5	+ 16.5
32.502	1.31012	254	- 26.5	+ 10.0
31.833	1.30275	232	- 17.5	- 6.5
31.428	1.29862	250	+ 18.0	0
30.696	1.29032	195	+ 24.5	+ 32.0
29.947	1.28213	166	+ 1.0	- 26.0
29.489	1.27710	144	+ 0.5	+ 1.5
28.427	1.26550	92	- 4.5	- 2.0
27.575	1.25649	74	+ 8.5	- 11.0
26.866	1.24883	39	- 4.5	+ 4.0
26.496	1.24498	34	- 4.5	+ 1.5
			0	- 7.0
				+ 2.0
				- 12.5
				- 7.5

26.378	1.24355	12	- 17.5	- 18.5	- 27.0
25.0655	1.23014	7	+ 7.5	- 1.5	- 1.5
25.005	1.22946	1	+ 10.0	8.0	- 8.0
23.791	1.21730	10	+ 29.5	+ 22.0	+ 25.5
22.6615	1.20568	28	+ 4.0	+ 1.5	+ 1.0
21.320	1.19209	53	0	+ 1.0	0
19.995	1.17905	59	+ 14.5	+ 12.0	+ 13.0
19.033	1.16937	92	- 6.0	- 5.5	- 6.0
17.518	1.15463	109	- 6.5	- 1.0	- 7.0
16.207	1.14214	110	+ 4.0	+ 4.0	+ 3.5
15.060	1.13123	122	- 1.5	- 5.0	+ 1.0
13.791	1.11937	125	- 1.0	- 1.5	+ 1.0
12.3944	1.10649	125	+ 1.5	+ 3.0	+ 5.5
(876.76) ¹⁾	(792.46) ²⁾				
10.213	1.08659	134	- 3.0	+ 0.5	- 3.0
8.234	1.06941	139	- 10.5	- 2.0	- 12.5
6.5154	1.05399	118	+ 6.0	+ 1.0	+ 2.5
(16.66) ¹⁾	(1580.6) ²⁾				
5.339	1.04381	116	+ 1.5	- 5.0	- 1.5
3.3450	1.02679	113	+ 4.5	- 4.0	0
(3.242) ¹⁾	(3157) ²⁾				
1.6957	1.01232	113	+ 2.0	+ 3.5	+ 5.5
0.8538	1.00583	122	- 1.0	- 1.0	+ 0.5
12696	(12623) ²⁾				
0	0.99869	131			
0.706	1.00460	122		+ 179.0	+ 199.5
0.549	1.00335	115	+ 205.0	- 187.5	- 233.5
0.5444	1.00334	115	- 213.5	.0000723	.0000849
0.4312	1.00222	130	c ₁ = .0000842	1.071	1.408
0.4284	1.00229	130	c ₂ = 1.405	1	1.392
0.4284	1.00222	130	c ₃ = 1.259	0.000774	.0001664
0.3066	1.00119	131	E = .0001482		
0.2960	1.00115	131			
0.2147	1.00049	127	Rel. Fehler} = 1.80	0.94	2.01
0.2137	1.00065	127			
(50709) ¹⁾	(50672) ²⁾				
0.2137	1.00034	128			
0.1419	0.99989	128			
0.1082	0.99968	128			
1.1081	0.99954	128			

¹⁾ Moleculargewicht der Lösungen. ²⁾ Molecularvolumen.

Es mag erwähnt werden, dass das erste Differential dieser Dichten einen gradlinigen Charakter aufweist, während es bei der Schwefelsäure zweifellos krummlinig war; möglicherweise würde eine genauere Bestimmung auch bei dem Salz eine Krümmung aufweisen.

Die Dichte einer Lösung von der Zusammensetzung des Hexahydrats ergab sich zu 1.497 bei ihrem Schmelzpunkt, 29.44°.

Discussion der Resultate.

Die Resultate mit Chlorcalciumlösungen sind den bei der Schwefelsäure erhaltenen, welche schon publicirt¹⁾ sind, analog. Sie sind jedoch nicht so vollständig wie die letzteren und, was die Dichten anbetrifft, auch nicht so genau. Trotzdem werde ich zeigen, dass sie eine fernere wichtige Bestätigung für die Schlüsse bieten, welche aus dem Studium der Schwefelsäure bezüglich der Natur der Lösungen gezogen wurden.

Die numerischen Einzelheiten der Prüfung der Eigenschaften sind schon in den Tabellen I und II in diesen Berichten 26, 2768—2771, Tabelle III, diese Berichte 27, 71—73 und Tabelle I der vorliegenden Abhandlung gegeben, es bleibt daher nur übrig, die erhaltenen Resultate zu erklären.

Die experimentellen Werthe wurden auf eine zur Aufzeichnung geeigneter Form gebracht, indem die Werthe einer Parabel (y in den Tabellen) davon in Abzug gebracht wurden. Der mittlere experimentelle Fehler wurde nach der graphischen Methode bestimmt, und die Fehler der verschiedenen Zeichnungen wurden in der bei den früheren Fällen in diesen Berichten beschriebenen Weise festgestellt.

Die Zeichnungen bestanden einerseits aus solchen, welche Krümmungswechsel an den Stellen aufwiesen, wo man dieselben bei der Betrachtung als wirklich existirend annehmen konnte, und andererseits aus solchen, in welchen Krümmungswechsel an Punkten dargestellt wurden, wo man keine Knicke erwarten durfte.

Die Resultate lassen sich in der folgenden Weise zusammenfassen:

Relativer Fehler (Experimenteller Fehler = 1)			
der Zeichnungen, welche aufweisen			
	richtige Knicke	falsche Knicke,	
		zu wenige	zu viele
Gefrierp., Wasser krystallisirt	0.76	{ 1.37	1.80
		{ 9.05	
Gefrierp., CaCl ₂ , 6H ₂ O kryst.	{ 1.18	3.93	{ 1.32
	{ 1.06		{ 1.96
Lösungswärme	1.30	4.42	2.24
Dichte	0.94	2.01	1.80
Mittel	1.05	4.16	1.82

¹⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 64, 331.

Diejenigen Zeichnungen, welche die Knicke aufweisen, die ich die »richtigen« genannt habe, stimmen sehr gut mit dem experimentellen Fehler überein, indem der scheinbare Fehler dieser Punkte nach ihnen im Durchschnitt das 1.05 fache dieses Fehlers beträgt. Anders dagegen verhält es sich mit denjenigen Zeichnungen, welche Knicke an irgend welchen anderen Punkten enthalten, denn gleichgültig, ob diese Zeichnungen weniger complex sind und weniger Knicke aufweisen oder ob sie complexer sind und mehr Knicke zeigen, immer lassen sie den Fehler der Punkte so viel über den Werth des bekannten experimentellen Fehlers anwachsen, dass man sie nicht als correct acceptiren kann.

Die Resultate der Gefrierpunktsbestimmungen, bei welchen Wasser bezw. das Hexahydrat krystallisirt, sind, wie wir sehen werden, getrennt behandelt worden, und die letzteren mussten gleichfalls in zwei gesonderten Theilen behandelt werden, da der experimentelle Fehler, je nachdem die Temperatur hoch oder niedrig ist, eine sehr verschiedene Grösse besitzt. Die Zeichnungen, welche weniger Knicke aufweisen, als der richtigen Anzahl entsprechen, sind in den verschiedenen Fällen ziemlich verschieden. Bei den Gefrierpunkten, wo Wasser auskrystallisirt, wurden 2 von den 4 richtigen Knicken dargestellt, die andern zwei aber überbrückt, und die beiden verschiedenen, so erhaltenen Viercurven-Zeichnungen zeigen die Wirkung dieses Ueberbrückens der zwei verschiedenen Paare von Knicken. Bei den Gefrierpunkten, wo das Hexahydrat auskrystallisirt, wurde einer von den vier richtigen Knicken überbrückt. Bei den Lösungswärmen und Dichten habe ich Knicke an solchen Punkten eingeführt, welche etwa in der Mitte zwischen den richtigen Knicken lagen. In allen Zeichnungen, welche mehr als die wirklich vorhandene Anzahl von Knicken zeigen, wurden die Knicke immer in die Mitte zwischen zwei richtige Knicke oder zwischen einen richtigen Knick und das Ende der Figur verlegt.

Tabelle II. Lage der Knicke in Procenten CaCl_2 .

Gefrierpunkte	Lösungswärme	Dichte	Mittel	Moleculare Zusammensetzung
—	[45] (45.73)	46 (46.62)	46.0	CaCl_2 7.23 H_2O
43.2	— (43.46)	— (43.1)	43.2	» 8.10 »
39.0	38.5 (38.52)	38.75 (38.52)	38.75	» 9.74 »
32.7	33 (32.7)	32.3 (31.8)	32.43	» 12.8 »
26.0	25.6 (26.35)	26.75 (25.85)	26.12	» 17.4 »
18	17.5 (17.52)	17.6 (18.75)	17.70	» 28.7 »
10	— (6.51)	8.4 (7.4)	9.2	» 60.8 »
4.5	3.5	—	4.0	» 145 »
2.4 ¹⁾	—	—	2.41	» 249 »
0.40 ¹⁾	[0.40] (0.42)	[0.31] (0.49)	0.40	» 1534 »

¹⁾ Aus den in diesen Berichten 25, 1590 publicirten Werthen abgeleitet.

Die Lage der Knicke ist in Tabelle II wiedergegeben; diejenigen in eckigen Klammern sind sehr unbestimmt. Die Resultate bei den Lösungswärmen sind von 17 pCt. abwärts zu spärlich, um irgend welche sicheren Resultate zu liefern, und ebenso sind es auch die Dichten von 8 pCt. abwärts; auch sind in allen drei Fällen die Knicke bei einem Procentgehalt von mehr als 39 unbestimmt. In der übrigen Region haben wir vier oder fünf Knicke, und die bei den verschiedenen Eigenschaften hervortretende Uebereinstimmung in der für diese Knicke angezeigten Lage ist ein weiterer gewichtiger Beweis für das thatsächliche Vorhandensein der Krümmungswechsel. Die grösste beobachtete Abweichung beträgt nur 1.6 pCt.

Die Zahlen in den runden Klammern bezeichnen die Lage der Knicke, welche sich bei einer früheren Prüfung der Dichten und Lösungswärmen, die ich an den Resultaten vor einigen Jahren ausführte¹⁾, ergaben. Diese Prüfung bestand lediglich aus einer Untersuchung der die Eigenschaften oder die Schnelligkeit des Wechsels dieser Eigenschaften mit wechselnder Concentration darstellenden Figur mittels eines Drahtes und wurde ausgeführt, bevor ich irgend welche Mittel besass, den experimentellen Fehler oder den Fehler der Zeichnungen zu bestimmen; und dennoch sind, wie man sieht, die damals erhaltenen Resultate durch die gegenwärtige Bestimmungsmethode voll bestätigt worden. Die einzigen Ausnahmen davon sind die bezüglich des Vorhandenseins eines Knickes bei 43 pCt. und bezüglich der Lage des Knickes bei 3.5 bis 6.5 pCt. in der Lösungswärme. Ich führte früher auch einen Knick bei 50.4 pCt. ein, glaube jedoch jetzt, dass derselbe sich kaum rechtfertigen lässt, obgleich einige Anzeichen für einen solchen vorliegen.

Die Resultate der Dichten bei sehr schwachen Lösungen sind in die in Tabelle I gegebene Prüfung nicht mit einbegriffen, die zu ihrer richtigen Behandlung eine andere Skala hätte angewendet werden müssen als die, welche bei den anderen Resultaten zur Verwendung kam. Der Knick bei 0.3 pCt. in der Lösungswärme erscheint auch nur, wenn eine offenere Skala verwendet wird.

Obgleich die ersten zwei oder drei Knicke ziemlich nahe mit einer einfachen Molecularzusammensetzung übereinstimmen, so glaube ich doch, dass der experimentelle Fehler im Vergleich mit der durch Hinzufügung einer weiteren Wassermolekel hervorgerufenen Veränderung zu gross ist, um irgend welche Schlüsse bezüglich der Frage, ob die Knicke mit bestimmten Molecularverhältnissen zusammenfallen oder nicht, zu gestatten.

Tabelle III gibt die Werthe der drei untersuchten Eigenschaften nach den in runden Zahlen dargestellten procentischen Concentrationen²⁾.

¹⁾ Chem. News 57, 116 u. 64, 248.

²⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 84.

Tabelle III. Gefrierpunkte, Lösungswärme bei 17.91° und spezifisches Gewicht bei 17.925° von Chlorcalcium-Lösungen.

Procent CaCl ₂	Gefrier- punkt	Lösung- wärme D $\frac{100}{2}$	Spec. Gewicht	Procent CaCl ₂	Gefrier- punkt	Lösung- wärme D $\frac{100}{2}$	Spec. Gewicht
53	28.55 ⁰	—	—	22	— 22.57 ⁰	261.5	1.19901
52	29.20	3328	—	21	— 20.55	238.0	1.18897
51	29.43	3123	1.51778	20	— 18.57	215.5	1.17910
50	29.34	2915	1.50676	19	— 16.77	194.5	1.16920
49	29.02	2726	1.49573	18	— 15.22	175.0	1.15926
48	28.38	2537	1.48450	17	— 13.60	159.0	1.14969
47	27.46	2349	1.47329	16	— 12.22	148.0	1.14016
46	26.16	2163	1.46238	15	— 10.96	136.0	1.13067
45	24.62	2000	1.45124	14	— 9.78	125.0	1.12130
44	22.76	1814	1.44007	13	— 8.70	114.0	1.11206
43	20.40	1680	1.42882	12	— 7.72	103.0	1.10288
42	17.60	1546	1.41770	11	— 6.78	91.5	1.09373
41	14.47	1412	1.40641	10	— 5.89	80.5	1.08467
40	10.88	1277	1.39489	9	— 5.06	70.0	1.07569
39	6.72	1151	1.38400	8	— 4.31	60.0	1.06680
38	1.45	1051	1.37242	7	— 3.64	50.5	1.05822
37	— 4.00	959	1.36100	6	— 3.03	41.0	1.04951
36	— 9.85	875	1.34956	5	— 2.44	35.1	1.04089
35	— 16.25	799	1.33821	4	— 1.91	26.1	1.03238
34	— 23.25	731	1.32689	3	— 1.43 ¹⁾	18.1	1.02386
33	— 31.77	671	1.31562	2	— 0.95 ¹⁾	10.95	1.01548
32	— 39.60	614.5	1.30461	1.5	— 0.71 ¹⁾	—	1.01127
31	— 46.95	563.5	1.29360	1.0	— 0.46 ¹⁾	4.65	1.00703
30	— 48.00	517.5	1.28271	8	—	—	1.00539
29	— 43.55	474.0	1.27182	6	—	—	1.00371
28	— 39.65	434.5	1.26092	4	—	—	1.00201
27	— 35.9	398.5	1.25030	3	—	—	1.00116
26	— 32.8	371.5	1.23969	2	—	—	1.00037
25	— 29.9	341.0	1.22941	1	—	—	0.99954
24	— 27.27	341.0	1.21913	0	—	—	0.99869
23	— 24.77	287.5	1.20901				

1) Für genauere Werthe siehe diese Berichte 25, 1590.