

verdünnter Salzsäure und schliesslich mit kaltem Wasser sorgfältigst aus und trocknet bei 105°. Das Filtrat, welches das Wismuth, Wasserstoffsperoxyd und Salzsäure enthält, wird zur Entfernung der störenden Salzsäure und des Wasserstoffsperoxydes unter Erwärmen mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zersetzt. Hierauf wird nochmals unterphosphorige Säure hinzugefügt und unter beständigem Umrühren über der freien Flamme so lange erwärmt, bis sich die Flüssigkeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlags vollkommen geklärt hat, und auf Wasserzusatz keine weisse Trübung mehr entsteht. Dabei ist es zweckmässig, gleich anfangs den schwammigen Niederschlag durch Druck mit dem Glasstabe in eine metallisch compacte Masse überzuführen, weil sonst der ursprünglich abgeschiedene Niederschlag von schwammig-poröser Beschaffenheit ausserordentlich leicht einer partiellen Oxydation beim Trocknen unterliegt, ein Umstand, den schon Classen bei der electrolytischen Bestimmung der Wismuthsalze beobachtete. Nun filtrirt man auf ein gewogenes Filter oder Gooch, wäscht successive mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 105°.

Resultate der Methode.

Angew. Subst.	1.0337 HgCl <sub>2</sub> u. 0.7947 BiOCl.
Berechnet.	0.8986 HgCl = 73.85 pCt. Hg u. 0.6371 Bi = 80.17 pCt.
Gefunden.	0.8977 » = 73.79 » » » 0.6379 » = 80.27 »
	0.8984 » = 73.84 » » » 0.6369 » = 80.14 »
	0.8986 » = 73.85 » » » 0.6372 » = 80.18 »
	0.8998 » = 73.95 » » » 0.6377 » = 80.24 »
	0.8983 » = 73.83 » » » 0.6364 » = 80.08 »

Die Resultate sind einwandfrei, die Analysen rasch ausführbar. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

18. J. Traube: Ueber Molekulargewichte fester Stoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Januar vom Verf.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro, sowohl für den gasförmigen wie flüssigen Aggregatzustand gültig sind.

Das Volumen der Körper wurde in beiden Zuständen dargestellt durch die Gleichung:

$$V_m = \frac{m}{d} = \sum n C + \psi,$$

d. h. das Molekularvolumen ist gleich der Summe der Atomvolumina (Schwingungsräume) vernebelt um das molekulare Covolumen.

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 28, 3292 (1896) u. Wied. Ann. 61, 380 u. 395 (1897).

Die Atomvolumina sind in beiden Zuständen gleich gross, verschieden ist dagegen das molekulare Covolumen. Dasselbe ist bei 0° und 76 mm Druck für Gase im Mittel = 22300, für Flüssigkeiten = 24.5 ccm. Die Ausdehnung beider Covolumina mit der Temperatur erfolgt nach dem Gesetze von Gay-Lussac. Der kleinere Werth des Covolumens für die Flüssigkeiten ist die Folge der Anziehung der Molekeln, welche bewirkt, dass die — nicht associirten — Flüssigkeiten unter einem Drucke stehen von  $K = \frac{22300}{24.5} = 910$  Atmosphären.

Welches sind nun die Volumverhältnisse bei den festen Stoffen?

Aus Schröder's<sup>1)</sup> Bestimmungen ergeben sich die folgenden specifischen Gewichte  $s$  bei Zimmertemperatur, Molekularvolumina  $V_m$  und deren Mittelwerthe  $M$ .

	$s$	$V_m$	$M$	$CH_2$
Silberacetat . . . . .	3.222—3.259	51.8—51.3	51.55	
Silberpropionat . . . . .	2.714	66.7	66.7	15.15
Silberbutyrat . . . . .	2.353	82.9	82.9	16.2
Silberisovalerianat . . . . .	2.110—2.118	99.0—98.7	98.85	15.95
Silbercapronat . . . . .	2.053—1.877	108.6—118.8	113.7	14.85
Silbercaprylat . . . . .	1.740—1.771	144.2—141.8	143.0	2 × 15.35
Baryumformiat . . . . .	3.233	70.2	70.2	
Baryumacetat . . . . .	2.440—2.486	104.5—102.6	103.55	2 × 16.7
Baryumpropionat . . . . .	1.970	143.7	143.7	2 × 20.1
Baryumisobutyrylat . . . . .	1.799—1.800	174.9—172.8	173.85	2 × 15.1
Kaliummethylsulfat . . . . .	2.057	72.9	72.9	
Kaliumäthylsulfat . . . . .	1.809—1.792	90.7—91.5	91.1	18.2
Baryummethylsulfat . . . . .	2.285—2.375	174.9—173.6	174.25	
Baryumäthylsulfat . . . . .	2.955	205.9	205.9	2 × 15.8
Baryumpropylsulfat . . . . .	1.844	244.6	244.6	2 × 19.35
Baryumisobutylsulfat . . . . .	1.738—1.727	275.6—277.4	276.5	2 × 15.95
Baryumisoamylsulfat . . . . .	1.641—1.638	309.0—309.6	309.3	2 × 16.4
Oxamid . . . . .	1.627—1.667	54.1—52.8	53.55	
Dimethyloxamid . . . . .	1.281—1.307	90.5—88.8	89.65	2 × 18.05
Diäthyloxamid . . . . .	1.164—1.173	123.7—122.8	123.25	2 × 16.8
Harnstoff . . . . .	1.323—1.333	45.3—45.1	45.2	
Diäthylharnstoff . . . . .	1.040—1.043	111.6—111.3	111.45	4 × 16.5
Quecksilbermethylchlorid . . . . .	4.063	61.7	61.7	
Quecksilberäthylchlorid . . . . .	3.461—3.503	76.4—75.5	75.95	1 × 14.25

Das mittlere Volumen der Methylgruppe für den flüssigen Zustand war = 16.2 bei 15°; der Mittelwerth aus obigen festen Salzen ist = 16.66.

Wir gelangen somit zu dem Ergebniss, dass die Atomvolumina in allen 3 Aggregatzuständen gleich oder nahezu gleich

<sup>1)</sup> Schröder, diese Berichte 10, 848 u. 1871 (1877); 11, 2017 u. 2123 (1878); 12, 561 u. 1611 (1879); 13, 1070 (1880).

gross sind, ein Satz, mit welchem auch die zahlreichen weiteren volumetrischen Messungen von Schröder u. A. an organischen und anorganischen festen Stoffen im Einklang stehen.

In folgender Tabelle sind eine Anzahl einfach constituirter organischer Stoffe zusammengestellt. Die specifischen Gewichte und Molekularvolumina sind fast sämmtlich den Angaben von Schröder l. c. entlehnt<sup>1)</sup>. Die Summe der Atomvolumina  $\Sigma nC$  wurde aus den früher<sup>2)</sup> bestimmten Werthen für den flüssigen Zustand berechnet  $\phi = V_m - \Sigma nC$  ist das molekulare Covolumen

	$s$	$V_m$	$M$	$\Sigma nC$	$\phi$	$\alpha$
Ameisensäure, $CH_2O_2$ . . . . .	1.245 bei 0°	36.9	36.9	22.0	14.9	1.9
Essigsäure, $C_2H_4O_2$ . . . . .	1.080 bei 0°	55.5	55.5	38.1	17.4	1.9
Silberacetat, $C_2H_3AgO_2$ . . . . .	3.222—3.259	51.8—51.3	51.55	38.1	13.45	2.0
Silberpropionat, $C_3H_5AgO_2$ . . . . .	2.714	66.7	66.7	54.2	12.5	2.0
Harnstoff, $CH_4ON_2$ . . . . .	1.323—1.333	45.3—45.1	45.2	30.8	14.4	1.9
Sulfoharnstoff, $CH_4SN_2$ . . . . .	1.406	54.1	54.1	40.8	13.3	2.0
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$ . . . . .	1.449—1.452	84.2—84.0	84.1	74.1	10.0	2.0
Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	1.485—1.489	122.5—122.2	122.35	107.1	15.25	1.9
Benzol, $C_6H_6$ . . . . .	1.008 bei 5.3°	77.4	77.4	64.6	12.8	2.0
Phenol, $C_6H_6O$ . . . . .	1.131 bei 28°	83.1	83.1	67.4	15.7	1.8
Chinon, $C_6H_4O_2$ . . . . .	1.307—1.318	85.6—81.9	82.25	69.4	12.85	2.0
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$ . . . . .	1.340—1.348	82.1—81.6	81.85	67.5	14.35	1.9
Resorcin, $C_6H_6O_2$ . . . . .	1.276—1.289	86.2—85.3	85.75	69.4	16.35	1.9
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ . . . . .	1.324—1.328	83.1—82.8	82.95	69.4	13.55	2.0
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ . . . . .	1.443—1.463	87.3—86.1	86.8	67.7	19.1	1.9
Benzoëssäure, $C_7H_6O_2$ . . . . .	1.288—1.297	94.7—94.1	94.4	80.6	13.8	1.9
Salicylsäure, $C_7H_6O_3$ . . . . .	1.482—1.485	93.1—92.9	93.0	81.0	12.0	2.0
<i>m</i> -Oxybenzoëssäure, $C_7H_6O_3$ . . . . .	1.473	93.7	93.7	82.9	10.8	2.2
<i>p</i> -Oxybenzoëssäure, $C_7H_6O_3$ . . . . .	1.460—1.476	94.5—93.5	94.0	82.9	11.1	2.1
<i>m</i> -Amidobenzoëssäure, $C_7H_7NO_2$ . . . . .	1.511	90.7	90.7	77.2	13.5	2.0
Phenyllessigsäure, $C_8H_8O_2$ . . . . .	1.220—1.236	111.5—110.0	110.75	96.7	14.05	1.9
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$ . . . . .	1.246—1.249	118.8—118.6	118.7	104.9	13.8	1.9
Naphtalin, $C_{10}H_8$ . . . . .	1.145	111.9	111.9	99.1	12.8	2.0
$\alpha$ -Naphtol, $C_{10}H_8O$ . . . . .	1.224	117.8	117.8	101.4	16.4	1.7
$\beta$ -Naphtol, $C_{10}H_8O$ . . . . .	1.217	118.2	118.2	101.4	16.8	1.7
Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$ . . . . .	1.156—1.161	146.5—145.6	146.05	128.0	18.05	1.6
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$ . . . . .	1.419—1.438	146.6—144.7	145.65	134.8	10.85	2.2
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$ . . . . .	1.4045	148.1	148.1	134.8	13.3	2.0
Tetraphenyläthan, $C_{26}H_{22}$ . . . . .	1.179—1.148	283.4—282.8	282.3	272.8	10.0	2.2

<sup>1)</sup> Die Werthe für Ameisensäure und Essigsäure vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen 1894, für Benzol und Phenol Heydweiller, Wied. Ann. 61, 533 u. 534 (1897).

<sup>2)</sup> J. Traube, diese Berichte 28, 2924 (1895) und Ann. d. Chem. 290, 120 (1895).

<sup>3)</sup> In den Amidosäuren ist zweifellos ein Ringschluss anzunehmen; vgl. meine Abhandlung Ann. d. Chem. 290, 62 (1895). Das Ringdecrement wurde = 8 gesetzt.

Der normale Werth des molekularen Covolumens für den flüssigen Zustand ist = 25.9 ccm bei 15°; man erkennt, dass für den festen Zustand das Covolumen in den meisten Fällen sich nicht sehr von der halben Grösse dieses Werthes entfernt.

Dass bei der Verflüssigung eines Gases im Allgemeinen eine Verkleinerung des Covolumens stattfinden muss, ist leicht erklärlich, dass aber bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Molekeln sich associiren. Es gilt hier offenbar dasselbe, wie für diejenigen Flüssigkeiten (Hydroxylverbindungen u. s. w.), bei welchen früher ein zu kleines Covolumen gefunden wurde; war es doch bei diesen gelungen, aus dem Covolumen die Associationsfactoren meist in hinreichender Uebereinstimmung mit anderen Methoden<sup>1)</sup> zu berechnen.

Nehmen wir demgemäss an, dass auch für den festen Zustand der Satz von Avogadro gilt, und das molekulare Covolumen gleich demjenigen in flüssigem Zustande ist, so erhalten wir die Associationsfactoren  $x$  bei 15° nach der Gleichung<sup>2)</sup>  $x = 1 + \frac{25.9 - \phi}{12.95}$ .

Die obige Tabelle zeigt, dass die festen organischen Stoffe meist aus Doppelmolekeln bestehen.

Dass diese Annahme nicht zu kühn ist, ergibt sich aus folgender Tabelle: Die Werthe sind den Angaben von Walden<sup>3)</sup> entlehnt.

	$s^{20}/4$	$V_m$	$\Sigma nC$	$\phi$	$x$
<i>i</i> -Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$ . . . . .	1.601	83.7	70.4	13.3	2.0
<i>l</i> -Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$ . . . . .	1.595	84.0	70.4	13.6	2.0
Traubensäure, $C_4H_6O_5$ . . . . .	1.783	84.1	70.8	13.3	2.0
<i>d</i> -Weinsäure, $C_4H_6O_5$ . . . . .	1.755	85.5	70.8	14.7	1.9
<i>l</i> -Weinsäure, $C_4H_6O_5$ . . . . .	1.754	85.5	70.8	14.7	1.9
<i>i</i> -Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$ . . . . .	1.511	97.3	82.7	14.6	1.9
<i>d</i> -Glutaminsäure <sup>4)</sup> , $C_5H_9NO_4$ . . . . .	1.538	95.6	82.7	12.9	2.0
<i>i</i> -Mandelsäure, $C_8H_8O_3$ . . . . .	1.300	116.9	99.0	17.9	1.6
<i>l</i> -Mandelsäure, $C_8H_8O_3$ . . . . .	1.341	113.3	99.0	14.3	1.9

Das Volumen der inactiven Form ist nur wenig verschieden von demjenigen der activen Formen. Hieraus wurde schon früher ge-

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 30, 273.

<sup>2)</sup> J. Traube, l. c. Das molekulare Covolumen normaler Flüssigkeiten ist annähernd =  $(24.5 l + 0.00366 t)$

<sup>3)</sup> Walden, diese Berichte 29, 1699; vgl. auch die weiteren Werthe ibid. Das Decrement für den Pentamethylenring in den Camphersäuren ist annähernd gleich demjenigen für den Hexamethylenring zu setzen.

<sup>4)</sup> In den Glutaminsäuren ist wie in allen Amidosäuren ein Ring anzunehmen, dessen Decrement = ca. 8 zu setzen ist.

<sup>5)</sup> J. Traube, diese Berichte 29, 1394. Die Racemisirung erfolgt nach der Gleichung  $dd + ll = 2 dl$ .

folgt, dass das Molekulargewicht der inactiven und activen Form stets das gleiche ist.

Da nun kaum zu bezweifeln ist, dass solchen Verbindungen, wie der festen Traubensäure, *i*-Aepfelsäure u. s. w., die doppelte Molekularformel zukommt, so ergibt sich, dass in der That das normale Covolumen dieser und damit gewiss auch sämtlicher anderen, festen, organischen Stoffe gleich demjenigen im flüssigen Zustande gesetzt werden darf.

Wollten wir diese Annahme nicht machen, so kämen wir zu dem höchst unwahrscheinlichen Ergebniss, dass diesen festen, activen und racemischen Verbindungen das Covolumen der Flüssigkeiten zukäme, dagegen allen anderen Verbindungen etwa der halbe Werth dieses Covolumens.

Der Satz von Avogadro ist auch auf den festen Zustand auszudehnen. Auch für den festen Zustand gilt bei  $0^{\circ}$  die Gleichung  $V_m = \frac{m}{d} = \Sigma nC + 24.5$ ; und es ist überaus wahrscheinlich, dass hier ebenso wie bei Gasen und Flüssigkeiten das molekulare Covolumen sich bei  $1^{\circ}$  Temperaturerhöhung um  $\frac{1}{273}$  seines Volumens ausdehnt. Ebenso gilt das Gesetz von Boyle, d. h. der innere Druck  $K$  ist dem Covolumen umgekehrt proportional. Für einen aus Doppelmolekeln bestehenden festen Stoff ist der innere Druck  $K$  bei  $0^{\circ} = 22300 : \frac{1}{2} \times 24.5 = 2 \times 910 = 1820$  Atmosphären.

Für die anorganischen festen Stoffe ist die Berechnung der Associationsfactoren und des Molekulargewichts etwas weniger genau durchführbar, da die Atomvolumina noch nicht hinreichend sicher bekannt sind. Aber man hilft sich am besten in folgender Weise:

Das molekulare Lösungsvolumen des Chlornatriums berechnet sich aus verdünntesten wässrigen Lösungen bei  $18^{\circ} = 16.3$  ccm. Addirt man die Ionisationsconstante<sup>1)</sup> im Mittel = 13.5, so erhält man für nichtionisirtes Chlornatrium das molekulare Lösungsvolumen  $v_m = 29.8$  ccm. Nun ist für wässrige Lösungen  $v_m = \Sigma nC + 12.4$ . Das Molekularvolumen  $V_m$  des festen Chlornatriums ist ferner = 27.0 ccm. Da  $V_m = \Sigma nC + \psi$  zu setzen ist, so wird das molekulare Covolumen  $\psi = 12.4 - (29.8 - 27.0) = 9.6$  und der Associationsfactor  $x$  annähernd =  $1 + \frac{25.9 - 9.6}{12.95} = 2.3$ . In dieser Weise sind die folgenden Werthe berechnet.

Die]specificischen Gewichte  $s$  der festen Stoffe sind den Angaben von Retgers sowie Le Blanc und Roland's<sup>2)</sup> entlehnt; die Werthe

<sup>1)</sup> J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 88.

<sup>2)</sup> Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 293, 309; 4, 197—202, 595; 5, 430, 444; 6, 230, 236; Le Blanc und Roland, ibid. 19, 263.

$v_m$  für verdünnteste wässrige Lösungen sind aus früheren<sup>1)</sup> und neueren Versuchen von mir hergeleitet;  $\phi$  und  $x$  haben die Bedeutung wie oben.

	s	$V_m$	$v_m$	$\phi$	x
Kaliumchlorid, KCl . . . . .	1.989	37.5	25.5	10.9	2.2
Kaliumbromid, KBr . . . . .	2.748	44.2	33.5	9.6	2.3
Kaliumjodid, KJ . . . . .	3.091	53.7	44.4	8.2	2.4
Rubidiumchlorid, RbCl . . . . .	2.827	42.8	31.7	10.0	2.2
Natriumchlorid, NaCl . . . . .	2.167	27.0	16.3	9.6	2.3
Kaliumnitrat, KNO <sub>3</sub> . . . . .	2.109	48.0	35.9	11.0	2.1
Thalliumnitrat, TlNO <sub>3</sub> . . . . .	5.500	48.4	40.0	7.3	2.4
Natriumnitrat, NaNO <sub>3</sub> . . . . .	2.265	37.6	26.4	10.1	2.2
Silbernitrat, AgNO <sub>3</sub> . . . . .	4.352	39.1	25.4	13.3	2.0
Natriumchlorat, NaClO <sub>3</sub> . . . . .	2.496	42.6	34.3	7.6	2.4
Natriumbromat, NaBrO <sub>3</sub> . . . . .	3.254	46.4	34.3	11.2	2.1
Silberchlorat, AgClO <sub>3</sub> . . . . .	4.401	43.5	34.6	7.8	2.4
Kaliumsulfat, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2.665	65.4	29.5	21.3	1.3
Natriumsulfat, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2.693	52.8	10.4	27.8	1.0
Strontiumnitrat, Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2.947	71.6	ca. 30	27.0	1.0
Baryumnitrat, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	3.245	80.3	• 40	25.7	1.0
Bleinitrat, Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	4.530	72.9	» 33	25.3	1.0

Die Tabelle hätte noch beliebig vergrößert werden können, doch habe ich mich auf die nach der Schwebemethode bestimmten specifischen Gewichte fester Stoffe beschränkt.

Es scheint nach obiger Tabelle, dass ebenso wie die festen organischen Stoffe, die aus 2 Ionen bestehenden Salze zum grössten Theil bimolekular, dagegen die Salze aus 3 Ionen meist monomolekular sind.

Schlüsse über das Molekulargewicht fester Stoffe konnte man bisher nur durch umständliche Versuche ziehen 1. auf Grund der Theorie der festen Lösungen, 2. aus der Dampfdichte.

Wenn ein fester Körper sich gleichzeitig in einem festen und einem flüssigen Lösungsmittel zu einer homogenen Lösung vertheilt, so stehen nach den Theorien von Nernst, sowie Guldberg und Waage die Concentrationen des gelösten Stoffes in beiden Zuständen dann in einem constanten, von der Concentration unabhängigen Verhältniss, wenn die Molekulargrösse des gelösten Stoffes im Mischkrystall und in der flüssigen Lösung dieselbe ist. Ist  $c_1$  die Concentration in der flüssigen,  $c_2$  in der festen Lösung, so gilt in diesem Falle die Beziehung  $\frac{c_1}{c_2} = \text{constant}$ . Ist dagegen die Molekel in der festen Lösung  $n$ -mal grösser, so gilt die Beziehung  $\frac{c_1}{n \sqrt{c_2}} = \text{con}$

<sup>1)</sup> J. Traube, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 3; 8, 12

stant. Bei Stoffen, welche in der flüssigen Lösung ionisirt sind, gelten anscheinend die Gleichungen  $\frac{c_1(1-\gamma)}{c_2}$  bzw.  $\frac{c_1(1-\gamma)}{n\sqrt{c_2}}$ , wenn  $\gamma$  den Ionisationscoëfficienten bezeichnet.

Küster<sup>1)</sup> hat auf diese Weise die Vertheilung von Naphtol in festem Naphtalin und Wasser untersucht und gelangt zu dem Schlusse: die Krystallmoleküle des Naphtalins und des Naphtols sind von der Grösse  $2 C_{10}H_8$  und  $2 C_{10}H_8O$ , und in den isomorphen Mischungen beider Verbindungen bilden sich die Moleküle  $C_{10}H_8 - C_{10}H_8O$ .

Wie aus der Tabelle auf S. 132 ersichtlich, stehen die Ergebnisse von Küster und mir im besten Einklang.

Bei den Salzen sind die Verhältnisse wegen der Ionisation nicht so einfach. Hier ist vor allem eine umfassende Arbeit von A. Fock<sup>2)</sup> zu erwähnen. Während früher<sup>3)</sup> Fock zu Ergebnissen gelangt war, die mit den meinigen im besten Einklang stehen würden, kommt derselbe neuerdings zu dem Ergebniss, dass die Molekeln aller festen Salze einfach seien.

Es scheint mir aber, dass die Interpretation der gewiss sehr werthvollen Messungen von Fock besser durch die ältere Ansicht von Nernst und Roozeboom ersetzt wird; alsdann würden auch Fock's Ergebnisse mit der molekularvolumetrischen Methode in Einklang zu bringen sein.

Ferner ergibt sich aus den Bestimmungen der Dampfdichte, dass organische Stoffe, wie Ameisensäure, Essigsäure, in festem Zustande grösstentheils bimolekular sein werden. Ebenso wurde die Dampfdichte des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids<sup>4)</sup> sowie des Eisenchlorids<sup>5)</sup> bei niederen Temperaturen den Formeln  $(AlCl_3)_2$ ,  $(AlBr_3)_2$ ,  $(AlJ_3)_2$  und  $(FeCl_3)_2$  entsprechend gefunden. Der Dampf des Kupferchlorürs entsprach der Formel  $(CuCl)_2$ , und die Dampfdichte des Silberchlorids<sup>6)</sup> liess auf einen Gleichgewichtszustand zwischen Molekeln von der Form  $AgCl$  und  $(AgCl)_2$  schliessen. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangt man auf Grund der Dichtebestimmungen der festen Verbindungen. Danach sind alle diese Stoffe im festen Zustande grossentheils oder völlig bimolekular, jedenfalls nicht, wie Fock annimmt, monomolekular.

<sup>1)</sup> Küster, Z. physik. Chem. 17, 357 (1895).

<sup>2)</sup> Fock, Z. Krystall. u. Mineral. 28, 337 (1897).

<sup>3)</sup> Fock, diese Berichte 28, 2734 (1895).

<sup>4)</sup> Nilson u. Pettersson, Z. physik. Chem. 1, 459 (1887).

<sup>5)</sup> V. Meyer, diese Berichte 12, 1199 (1879).

<sup>6)</sup> Biltz u. V. Meyer, diese Berichte 24, 726 (1889)

Betrachten wir endlich die Molekulargewichte fester Stoffe vom Standpunkte der Valenztheorie, so erscheint es mir vorläufig nicht wünschenswerth, unsere bisherigen Anschauungen über die Valenz der Atome zu ändern<sup>1)</sup>.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule, Berlin.

### 19. Rudolf Andreasch: Ueber einige Thioharnstoffderivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

Eine grössere Menge von Methyl- und Aethyl-Amin, die mir zu Gebote stand, wurde benutzt, um die Reihe der bisher bekannten Thiohydantoine und Parabansäuren zu vervollständigen.

Thiohydantoine. Zur Darstellung werden die betreffenden Thioharnstoffe mit Chloressigsäure resp.  $\alpha$ -Brompropionsäureester in alkoholischer Lösung erwärmt und das durch Ammoniak abgeschiedene Thiohydantoin durch Ausschütteln mit Aether extrahirt. Es wurden folgende Verbindungen erhalten: *n*-Aethylthiohydantoin<sup>2)</sup>,  $C_5H_8N_2SO$ , farblose Krystallnadeln vom Schmp. 144°. *n-v*-Diäthylthiohydantoin,  $C_7H_{12}N_2SO$ , sehr leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln.  $\beta$ -Methyl-*n*-Aethylthiohydantoin,  $C_6H_{10}N_2SO$ , Aethylallylthiohydantoin,  $C_8H_{10}N_2SO$ , und Aethylphenylthiohydantoin,  $C_{11}H_{12}N_2SO$ , wurden nur in Gestalt von schwach gelblich gefärbten, dickflüssigen Oelen erhalten; aus letzterem Thiohydantoin entsteht durch Benzaldehyd ein in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirendes Condensationsproduct, das  $\beta$ -Benzylidenäthylphenylthiohydantoin,  $C_{18}H_{16}N_2SO$ .  $\beta$ -Methyläthylphenylthiohydantoin bildet glashelle Nadeln vom Schmp. 101°.

Thioparabansäuren und Parabansäuren. Die geschwefelten Parabansäuren wurden durch Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung des betreffenden Thioharnstoffes und Erhitzen des

<sup>1)</sup> Denjenigen, welche sich mit meinen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung näher bekannt machen wollen, kann ich das bei F. Fischer, Berlin, soeben erschienene, auch nach anderer Richtung vortreffliche kleine Werk: Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von Biltz, sehr empfehlen. Abgesehen von kleinen Einzelheiten bin ich mit Hrn. Biltz in Bezug auf das meinen Methoden gewidmete Capitel durchaus einverstanden.

<sup>2)</sup> Der Bezeichnung wurde das nachfolgende Schema von Hantzsch zu Grunde gelegt:

