

achtete Isomerie scheint (vorausgesetzt, daß es sich hier um wirkliche Isomerie, nicht um Dimorphie handelt) von derselben Art wie die bei vielen anderen Reihen von Platinverbindungen bekannte zu sein; insbesondere erinnert die leichte Umwandelbarkeit der Isomeren an die analogen Verhältnisse der entsprechenden Platosulfidverbindungen.

### 349. Ludwig Ramberg: Notiz über die Äthyl-thioglykolsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Klason<sup>1)</sup> gewann diese Säure durch Verseifen ihres Äthylesters, der aus Chloressigester und Natriumäthylmercaptid in ziemlich schlechter Ausbeute dargestellt wurde. Wegen Mangels an Material war er nicht in der Lage, die Darstellung aus Natriumchloracetat und Mercaptid zu versuchen, die nach seiner Vermutung ergiebiger sein sollte. Da ich für eine Untersuchung über die Platinverbindungen der Äthylthioglykolsäure<sup>2)</sup> größere Mengen dieser Säure brauchte, so habe ich versucht, sie durch Einwirkung von Natriummercaptid (durch Auflösen von Äthylmercaptan in konzentrierter Natronlauge gewonnen) auf Natriumchloracetat in konzentrierter, wäßriger Lösung darzustellen, und dabei, wie zu erwarten war, fast quantitative Ausbeute erhalten. Durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch wird die Säure als farbloses Öl ausgeschieden<sup>3)</sup>. Sie wird mit Äther aufgenommen und die Lösung einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wird die Säure unter vermindertem Druck rektifiziert.  $K_{p_{83}}.164^{\circ}$ ,  $K_{p_{11}}.117-118^{\circ 4)}$ . Um mich von der Reinheit des Produkts zu überzeugen, ließ ich es bei etwa  $-12^{\circ}$  teilweise krystallisieren (durch Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  kann die Säure leicht zum Erstarren gebracht werden) und bestimmte den Schmelzpunkt und das spez. Gewicht sowohl des krystallisierten wie auch des flüssig gebliebenen Teiles. Es wurde für beide übereinstimmend gefunden: Schmp.  $-8.7^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20} = 1.1518$ ,  $D_4^{20} = 1.1497$ . Die Leitfähigkeit der

1) Lunds Univ. Årsskrift, Tom X [1873]; diese Berichte 8, 121 [1875]; Bull. Soc. Chim. 23, 441.

2) Ztschr. für anorgan. Chem. 50, 440 [1906].

3) Entgegen der Angabe Klasons ist die Säure mit Wasser mischbar, in konzentrierten Salzlösungen aber wenig löslich.

4) Bei niederen Drucken ist der scheinbare Siedepunkt in ungewöhnlich hohem Grade von der Flammengröße abhängig.

wäßrigen Lösung der Säure wurde nach der Methode von Kohlrausch-Ostwald bei 25.0° bestimmt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit etwas zunimmt, wahrscheinlich infolge Zersetzung der Säure durch die platinieren Elektroden. Durch möglichst schnelles Arbeiten gelang es indessen, eine gute Konstanz des Affinitätskoeffizienten zu erhalten, wie die folgenden Tabellen zeigen, in welchen  $v$  die Verdünnung in Litern,  $\mathcal{A}$  das molekulare Leitvermögen in  $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Ohm} \times \text{Mol}}\right)$ ,  $100 \alpha$  den Dissoziationsgrad in Prozenten und  $K$  den Affinitätskoeffizienten  $\frac{100 \alpha^2}{v(1-\alpha)}$  bezeichnen. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit  $\frac{1}{50}$ -Chlorkaliumlösung bestimmt, für welche  $\kappa_{25} = 0.002768$  angenommen wurde. Für die Leitfähigkeit des Wassers ( $2 \times 10^{-6}$ ) ist keine Korrektion angebracht.  $\mathcal{A}_\infty = 380$ .

Tabelle I.

$v$	$\mathcal{A}$	$100 \alpha$	$K$
15.73	20.01	5.265	0.0186
31.46	27.83	7.323	0.0184
62.92	38.64	10.17	0.0183
125.8	53.71	14.13	0.0185
251.7	73.62	19.37	0.0185
503.4	99.14	26.09	0.0183

Tabelle II.

$v$	$\mathcal{A}$	$100 \alpha$	$K$
15.40	19.66	5.173	0.0183
30.80	27.49	7.234	0.0183
61.60	37.95	9.986	0.0180
123.2	52.70	13.87	0.0181
246.4	72.36	19.04	0.0182
492.8	98.14	25.83	0.0183

Mittel  $K = 0.0183$ .

### 350. N. Demjanow und M. Dojarenko: Beiträge zur Aufklärung der Frage über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethyldiamin.

(Eingegangen am 18. Mai 1907.)

Die gegenwärtige Untersuchung stellt die Erweiterung und Vervollständigung einer schon vor längerer Zeit von dem einen von uns<sup>1)</sup> ausgeführten Arbeit dar. Die Ursache zu ihrer Wiederholung war die Tatsache, daß die Frage über die Konstitution der bei dieser Reaktion sich bildenden Produkte bis jetzt nicht völlig gelöst ist und einige Widersprüche in der Literatur vorhanden sind über die Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Gustavson und Demjanoff, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 542 [1899]. N. Demjanow: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure usw., Moskau 1895, (russisch) Dissertation.