

II. Durch Amidirung mit Eisenhydroxyd erhalten:

- α -Metachloramidosulfobenzol. β -Metachloramidosulfobenzol.
- 1) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2OH$, farblose, seidenglänzende Nadeln, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.
 - 1) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2OH$, schwach braun gefärbte Blättchen, in Wasser schwer löslich.
 - 2) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Ba$, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Ba$, $7\frac{1}{2}H_2O$, derbe, farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol leichtlöslich.
 - 3) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot ClSO_2OH \cdot 2H_2O$, kleine, farblose Nadeln.

III. Durch Sulfurirung von $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot Cl$ erhalten.

- 1) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2OH$, röthliche Krystalle, in Wasser schwer löslich.
- 2) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Ba$, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Ba$, H_2O , kleine gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, in Alkohol löslich (verwittert).
- 3) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Sr$, $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \cdot Sr$, $9H_2O$, lange farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln (verwittert).
- 4) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2ONa$, $\frac{1}{2}H_2O$, schwach gelbe, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.
- 5) $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_2ONa$, $2H_2O$, farblose Nadeln, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

297. H. Schröder: Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger essigsaurer Salze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Im Anschluss an meine Untersuchungen über eine Reihe von ameisensauren Salzen¹⁾ lege ich nun eine Reihe solcher über essigsaure Salze vor.

Meinen eigenen Beobachtungen füge ich die von anderen Beobachtern mitgetheilten Thatsachen an. Meine Bestimmungen sind, wenn ich nichts anderes angebe, in Petroleumäther gemacht. Die Beobachtungen sind:

1. Zwei Moleküle Essigsäure = $C_4H_8O_4$; $m = 120$. Für die feste Säure bestimmte Pettersson²⁾ $s = 1.231$ bei 0° ; $v = 97.52$.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 21—27.

²⁾ Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. Ser. III.

2. Natriumacetat = $C_2H_3NaO_2 \cdot H_6O_3$; m = 136. Ein krystallisiertes Präparat der Sammlung, von Marquart dargestellt, gab mir gepulvert

s = 1.456 bis 1.450; v = 93.4 bis 93.8.

Buignet fand s = 1.420; v = 95.8.

Boedeker fand s = 1.40; v = 97.2.

I. M. ist beobachtet: s = 1.431; v = 95.0.

3. Entwässertes Natriumacetat = $C_2H_3NaO_2$; m = 82.

Obige Substanz verlor bei 100° an Gewicht 39.0 pCt.; die Rechnung verlangt 39.8 pCt. Die entwässerte Substanz gab mir gepulvert s = 1.529; v = 53.9.

Ein durch Schmelzung von Michaëlis dargestelltes Präparat der Sammlung gab mir

s = 1.528; v = 53.7.

I. M. erhielt ich s = 1.524; v = 53.8

4. Silberacetat = $C_2H_3AgO_2$; m = 167. Ich habe früher bestimmt¹⁾ s = 3.259 bis 3.222; v = 51.3 bis 51.8.

Liebig und Redtenbacher fanden s = 3.128; v = 53.4.

5. Bariumacetat = $C_4H_6BaO_4 \cdot H_6O_3$; m = 309. Ein Präparat von Kahlbaum gab mir in Benzol

in ganzen Krystallen s = 2.014; v = 153.4

gepulvert s = 2.026; v = 152.5.

Ein von K. Däschner, der mich bei diesen Untersuchungen mehrfach unterstützt hat, dargestelltes Präparat gab mir in klaren, ganzen Krystallen im Petroleumäther s = 2.024; v = 152.7.

I. M. erhielt ich s = 2.021; v = 152.9.

6. Entwässertes Bariumacetat = $C_4H_6BaO_4$; m = 255. Das Däschnersche Präparat verlor bei 100° an Gewicht 17.71 pCt.; die Rechnung verlangt 17.24 pCt. Die Substanz behält die Form. Die entwässerte Substanz, gepulvert, gab s = 2.480; v = 102.8.

Ein Kahlbaum'sches Präparat, entwässert, gab mir früher s = 2.486 bis 2.440; v = 102.6 bis 104.5²⁾.

I. M. erhielt ich s = 2.468; v = 103.3.

7. Strontiumacetat. Es wird gewöhnlich die Zusammensetzung $C_4H_6SrO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ angenommen. Es wurde nur einmal in kleiner Menge gut krystallisiert erhalten, aber der Wasserverlust, selbst bei 140° , war viel geringer, als er hätte sein müssen, wenn die Substanz ein halbes Molekül Wasser enthielte. Diese Substanz gab mir gepulvert s = 1.981.

Ein in Nadeln von mir erhaltenes Präparat, welches ebenfalls nur viel weniger Wasser verlor, als einem halben Molekül entspricht, gab mir s = 2.018.

¹⁾ Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1873, 15.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2129.

Die bei 115° entwässerte und dann gepulverte Substanz, das wasserfreie Strontiumacetat = $C_4H_6SrO_4$; $m = 205.5$ gab mir $s = 2.099$; $v = 97.9$.

8. Bleiacetat = $C_4H_6PbO_4 \cdot H_2O_4$; $m = 379$. Es war von Th. v. Donimirsky dargestellt. Unmittelbar aus der Mutterlauge entnommene Krystalle, gepulvert und rasch zwischen Filtrerpapier gepresst, gaben mir $s = 2.540$; $v = 149.2$.

An der Luft getrocknete Krystalle, mit Spuren von beginnender Verwitterung gaben $s = 2.560$; $v = 148.0$. Ebenso hatte ich früher erhalten¹⁾ $s = 2.599$; $v = 148.1$.

Buignet fand $s = 2.496$; $v = 151.9$.

I. M. ist beobachtet $s = 2.539$; $v = 149.3$.

9. Entwässertes Bleiacetat = $C_4H_6PbO_4$; $m = 325$. Obige Substanz verlor im Vacuum alles Wasser. Für die entwässerte Substanz bestimmte v. Donimirsky den Bleigehalt und fand 63.64 pCt.; die Rechnung verlangt 63.69 pCt. Die entwässerte Substanz, längere Zeit auf 80° erwärmt, verlor nichts mehr an Gewicht. Das gepulverte entwässerte Bleiacetat ergab

$s = 3.264$ bis 3.238 ; $v = 99.6$ bis 100.4 .

I. M. erhielt ich $s = 3.251$; $v = 99.96$.

10. Quecksilberacetat = $C_4H_6HgO_4$; $m = 318$.

Hagemann bei Clarke fand $s = 3.286$ bis 3.254 ; $v = 96.8$ bis 97.7 .

I. M. $s = 3.270$; $v = 97.2$.

11. Für das neutrale Kupferacetat wird die Formel angenommen $C_4H_6CuO_4 + H_2O$; $m = 199.5$. Ein Präparat der Sammlung in grossen Krystallen enthielt nach K. Däschner's Analyse 31.70 pCt. Kupfer; die Rechnung verlangt 31.82 pCt. Dasselbe gab mir in 6 Bestimmungen $s = 1.890$ bis 1.875 ; $v = 105.6$ bis 106.4 .

I. M. $s = 1.882$; $v = 106.1$.

Gehlen fand $s = 1.914$; $v = 104.2$.

12. Entwässertes Kupferacetat = $C_4H_6CuO_4$; $m = 181.5$. Obige Substanz verlor bei $130-140^{\circ}$ an Gewicht 8.96 pCt.; die Rechnung verlangt 9.02 pCt. Das Aussehen deutet an, dass sich die Substanz nicht ohne theilweise wenigstens oberflächliche Zersetzung entwässern lässt.

Die entwässerte Substanz gab mir

$s = 1.939$ bis 1.920 ; $v = 93.6$ bis 94.5 .

13. Nickelacetat = $C_4H_6NiO_4 \cdot H_2O_4$; $m = 249$. Von Däschner in Krystallen dargestellt, gab es mir gepulvert

$s = 1.753$ bis 1.734 ; $v = 142.0$ bis 143.6 .

I. M. $s = 1.747$; $v = 143.0$.

¹⁾ Dichtigkeitsmessungen, S. 15.

Miss Stallo bei Clarke fand $s = 1.744$ bis 1.735 ; $v = 142.8$ bis 143.5 .

14. Entwässertes Nickelacetat = $C_4H_6NiO_4$; $m = 177$. Obige Krystalle bei 135° bis zu constantem Gewicht entwässert zerfallen zu einem äusserst feinen Pulver. Dieses ergab
 $s = 1.799$ bis 1.797 ; $v = 98.4$ bis 98.5 .

15. Cobaltacetat = $C_4H_6CoO_4 \cdot H_8O_4$; $m = 149$.

Miss Stallo bei Clarke fand $s = 1.704$ bis 1.703 ; $v = 146.1$ bis 146.2 .

16. Magnesiumacetat = $C_4H_6MgO_4 \cdot H_8O_4$; $m = 214$. Es krystallisierte im Exsiccator erst nach Monaten. K. Däschner fand bei der Analyse 11.53 pCt. Magnesium; die Rechnung verlangt 11.21 pCt. Die gepulverte Substanz gab mir
 $s = 1.455$ bis 1.453 ; $v = 147.1$ bis 147.4 .

17. Entwässertes Magnesiumacetat = $C_4H_6MgO_4$; $m = 142$. Obiges Präparat bei 134° bis zu constantem Gewicht entwässert verlor an Gewicht 33.4 pCt.; die Rechnung verlangt 33.64 pCt. und gab gepulvert $s = 1.422$ bis 1.419 ; $v = 99.8$ bis 100.1 .

I. M. $s = 1.420$; $v = 99.9$.

18. Zinkacetat = $C_4H_6ZnO_4 \cdot H_4O_2$; $m = 219$. Ein älteres Präparat der Sammlung in tafelförmigen Krystallen gab
 $s = 1.735$; $v = 126.2$.

Bödeker fand $s = 1.718$; $v = 127.5$.

19. Entwässertes Zinkacetat = $C_4H_6ZnO_4$; $m = 155$. Es gab mir $s = 1.869$; $v = 97.9$.

Ein anderes Präparat entwässert gab mir $s = 1.810$; $v = 101.1$.

I. M. beobachtete ich $s = 1.840$; $v = 99.5$.

20. Manganacetat = $C_4H_6MnN_4 \cdot H_8O_4$; $m = 245$. Die entstehenden Krystalle hielten bartnäckig freie Essigsäure zurück. Durch Auflösen und längeres Stehen der Lösung über Schwefelsäure und Kalk im Exsiccator wurde endlich das neutrale Salz erhalten. Däschner fand darin 22.38 pCt. Mangan; die Rechnung verlangt 22.44 pCt. Gepulvert gab es mir
 $s = 1.590$ bis 1.588 ; $v = 154.1$ bis 154.3 .

21. Entwässertes Manganacetat = $C_4H_6MnO_4$; $m = 173$. Obige Verbindung verlor bei 137° an Gewicht 29.8 pCt.; die Rechnung verlangt 29.4 pCt. Es gab mir, bei wiederholten Präparationen erhalten in 4 Versuchen $s = 1.753$ bis 1.737 ; $v = 98.7$ bis 99.6 .

I. M. $s = 1.745$; $v = 99.1$.

22. Cadmiumacetat = $C_4H_6CdO_4 \cdot H_4O_2$; $m = 266$. Auch von dem Cadmiumsalz bildeten sich Krystalle mit überschüssiger Essigsäure. Ohwohl anscheinend trocken und gut ausgebildet, lieferten sie beim Zerdrücken einen nach freier Essigsäure riechenden Brei. Nachdem sie wiederholt abgepresst, aufgelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk behandelt waren, schieden sich endlich

Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung aus. Gepulvert gaben sie $s = 2.021$ bis 1.998 ; $v = 131.6$ bis 133.7 .

I. M. $s = 2.009$; $v = 132.6$.

23. Entwässertes Cadmiumacetat = $C_4H_6CdO_4$; $m = 230$.

Obige Substanz verlor bei 130° an Gewicht 12.84 pCt.; die Rechnung verlangt 12.53 pCt. Das specifische Gewicht der entwässerten und gepulverten Substanz ergab sich mir

$s = 2.352$ bis 2.329 ; $v = 97.5$ bis 98.8 .

I. M. $s = 2.341$; $v = 98.2$.

§ 2. Ich habe für die ameisensauren Salze¹⁾ die merkwürdige Thatsache constatirt, dass das Calcium, Blei und Strontium, und ebenso die Metalle der Magnesiumreihe, kleine Modifikationen des Volummaasses abgerechnet, den Wasserstoff der Säure ohne Volumänderung ersetzen. Ganz die nämliche Thatsache stellt sich nun auch für die essigsauren Salze heraus. Nach den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen hat man:

1. Zwei Moleküle Essigsäure = $C_4H_8O_4$; $v = 97.52$
Pettersson (No. 1).
2. Strontiumacetat = $C_4H_6SrO_4$; $v = 97.9$
Schröder (No. 7).
3. Bleiacetat = $C_4H_6PbO_4$; $v = 99.6-100.4$
Schröder (No. 9).
4. Quecksilberacetat = $C_4H_6HgO_4$; $v = 96.8-97.7$
Hagemann (No. 10).
5. Nickelacetat = $C_4H_6NiO_4$; $v = 98.4$
Schröder (No. 14).
6. Magnesiumacetat = $C_4H_6MgO_4$; $v = 99.8-100.1$
Schröder (No. 17).
7. Zinkacetat = $C_4H_6ZnO_4$; $v = 97.9-101.1$
Schröder (No. 19).
8. Manganacetat = $C_4H_6MnO_4$; $v = 98.7-99.6$
Schröder (No. 21).
9. Cadmiumacetat = $C_4H_6CdO_4$; $v = 97.5-98.8$
Schröder (No. 23).

Die Volume aller dieser Verbindungen sind offenbar im Wesentlichen als gleich zu erachten. Dass die Quecksilbersalze mit den Salzen der Metalle der Magnesiumreihe häufig isoster sind, darauf habe ich schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht.

Das Kupferacetat = $C_4H_6CuO_4$; $v = 93.6-94.5$ (No. 11) schliesst sich nicht genau an; vielleicht wegen unvermeidlicher Beobachtungsfehler; doch kommen die Kupferverbindungen, z. B. der Kupfervitriol, das Kupferchlorid mit $2H_2O$, und andere, unzweifelhaft mit relativ erniedrigtem Volummaass vor.

§ 3. Das Volummaass der Acetate stimmt merkwürdigerweise sehr nahe mit dem Volummaass der Sulfate überein. Es geht

¹⁾ Diese Berichte XIV, 21—27.

dies daraus hervor, dass sich für die Volume fast aller Acetate Isosterismen unter den Sulfaten finden. Solche Isosterismen sind:

1. Für $\text{FeSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ und das monokline $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ist beobachtet $v = 97.6 - 100.6$.¹⁾ Genau in den nämlichen Grenzen liegen die beobachteten acht Volume für $\text{C}_4\text{H}_6\text{RO}_4$. (§ 2.)

2. Das Nickelacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot \text{H}_8\text{O}_4$ (No. 13); $v = 143.0$ im Mittel, hat genau das Volum des Nickelvitriols = $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$.²⁾

3. Für das Cobaltacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot \text{H}_8\text{O}_4$ (No. 15) und das Magnesiumacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{MgO}_4 \cdot \text{H}_8\text{O}_4$ (No. 17) sind die nämlichen Volume $v = 146 - 147$ beobachtet, wie für den Eisenvitriol und Cobaltvitriol, den Zinkvitriol und das Bittersalz = $\text{RSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$.³⁾

4. Für das Kupferacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 11) ist beobachtet $v = 104.2 - 106.4$. Ebenso ist für das rhombische Manganulfat = $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ beobachtet $v = 104.8 - 106.6$.⁴⁾

5. Für das Zinkacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnO}_4 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$ (No. 18) ist beobachtet $v = 126.2 - 127.5$. Das nämliche Volum $v = 126.7$ hat Topsoe beobachtet für das tetragonale Nickelsulfat = $\text{NiSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$.⁵⁾

6. Für das Cadmiumacetat = $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$ (No. 22) habe ich beobachtet $v = 132.6$. Eben dieses Volum hat sich auf indirektem Wege aus den Doppelsalzen ergeben für die Sulfate mit 6 H_2O von R = Mg, Zn, Cu, Fe und Co.⁶⁾

Das Volummaass oder die Stere der Acetate stimmt also mit der Stere der Sulfate in der Regel sehr nahe genau überein. Nun habe ich l. c. die Thatsache festgestellt, dass die Molekularvolume der Sulfate, Chromate und Selenate der Magnesiumreihe alle Multipla mit ganzen Zahlen von der Stere 5,47—5,55, im Mittel der Stere 5,52 sind. Auch für die Molekularvolume der Acetate ist hiernach die Thatsache festgestellt, dass sie als Multipla der Stere 5,47—5,55 erscheinen.⁷⁾

§ 4. Für die Selenate ist von mir ausser Zweifel gestellt⁸⁾, dass die Stere, von welcher sich die Molekularvolume als Multipla mit ganzen Zahlen ergeben, um einen geringen Werth grösser ist, als die Stere der entsprechenden Sulfate. Obwohl sich nun die durch Entwässerung erhaltenen Verbindungen im Allgemeinen nicht sehr scharf bestimmen lassen, so scheint doch ein geringes Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht auch bei den entsprechen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 22, S. 448.

²⁾ L. c. S. 451.

³⁾ L. c. S. 452.

⁴⁾ L. c. S. 417.

⁵⁾ L. c. S. 451.

⁶⁾ L. c. S. 450.

⁷⁾ Clarke hat die gleiche Wahrnehmung gemacht.

⁸⁾ L. c. S. 455—457.

den Formiaten und Acetaten angezeigt. Vergleichbar sind die wasserfreien Formiate und Acetate von Strontium, Blei, Mangan und Zink. Drückt man ihre Molekularvolume als Multipla der gemeinschaftlichen Stere aus, so ergiebt sich die letztere für die Formiate im Mittel = 5.48; für die Acetate = 5.51.

§ 5. Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, dass Cadmiumformiat = $C_3H_9CdO_4 \cdot H_4O_2$; v = 96.1—98.4¹⁾ und Cadmiumacetat = $C_4H_6CdO_4$; v = 97.5—98.8 (No. 23) nahe isoster sind; dass also C_2H_4 im Acetat und H_4O_3 im Formiat gleiche Raumerfüllung darbieten. Das Gleiche ergiebt sich, wenn man anerkennt, dass Kupfer und Zink in ihren Salzen gleiche Raumerfüllung haben, aus dem genügenden Isosterismus von Kupferformiat = $C_2H_2CuO_4 \cdot H_8O_4$; v = 124—126²⁾ und Zinkacetat = $C_4H_6ZnO_4 \cdot H_4O_2$; v 126.2—127.5 (No. 18).

§ 6. Im Vorstehenden habe ich lediglich Thatsachen constatirt, welche sich unmittelbar aus den mitgetheilten Beobachtungen ergeben. Dass die Volume vieler Elemente nicht nur in Gasform und im flüssigen Zustande, sondern ebenso auch im festen Zustande gesetzmässig in einfachen Verhältnissen stehen, ist durch die mitgetheilten Thatsachen wiederholt ausser Zweifel gestellt. Das Sterengesetz, wie ich es vorgelegt habe, ist der theoretische Ausdruck, welcher dieser Thatsache gegeben werden kann. Es ist mir kein von irgend einer Seite kommender Vorschlag bekannt geworden, dasselbe durch eine bessere theoretische Auffassung zu ersetzen. Es wird noch lange währen, ehe es gelingen kann, dasselbe mit sicherem Erfolge auf alle Verbindungsklassen anzuwenden. Eine Summe sorgfältiger Beobachtungen für jede einzelne Körpergruppe wird erst noch vorausgehen müssen. Doch für manche organische Verbindungsgruppen, und insbesondere für die Salze der Fettsäuren scheint mir eine genügende theoretische Auffassung ihrer Volumconstitution schon jetzt ermöglicht.

Ich habe³⁾ nachgewiesen, dass in den Salzen der Fettreihe, sowohl im flüssigen als im festen Zustande jedes Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atom, und ebenso das Sauerstoffatom des Hydroxyls den Raum Einer Stere erfüllt. Das zweifach an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom im Kohlenoxyd erfüllt jedoch den Raum von zwei Sternen, und den zwei Sauerstoffatomen des Carboxyls und der Salze entsprechen daher drei Sternen Raumerfüllung. Es ergiebt sich biernach die Volumconstitution (wobei die Zahlen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 22.

²⁾ Diese Berichte XIV, 28.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1560—1570; XIV, 15—27; Wiedemann's Annal. B. 11, 997—1015.

rechts oben neben dem Zeichen des Elementes die Anzahl der Steren seiner Raumerfüllung bezeichnen):

a) Für zwei Moleküle Essigsäure als $C_4H_8O_4 = 97,52 = 18 \times 5.42$ (No. 6).

b) Für die wasserfreien Acetate von R = Sr, Pb, Hg, Ni, Co, Mg, Zn, Mn und Cd (§ 2) als $C_4H_6R_1^2O_4 = 97.5 - 99.4 = 18 \times 5.42 - 18 \times 5.52$.

§ 7. Für die Sulfate, Chromate und Selenate habe ich l. c. ausführlich dargelegt, dass das Wasser theils als condensirtes Wasser mit der Volumconstitution $H_2O_1^1$, theils als nicht condensirtes mit der Volumconstitution $H_2O_1^2$ in den gewässerten Salzen enthalten ist; und dass von den bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisirenden Verbindungen das Nickelsalz in der Regel mehr condensirtes Wasser enthält, als die entsprechenden Salze von R = Mg, Zn, Cu, Fe und Co; dass aber das Mangan- und Cadmium-Salz in der Regel weniger Wasser in condensirtem Zustande enthalten, als die entsprechenden Salze von R = Mg, Zn, Cu, Co, Fe. Es ergiebt sich diese Schlussfolgerung mit Nothwendigkeit, wenn man von der Annahme ausgeht, dass die wasserfreien Salze als solche in ihren gewässerten Verbindungen enthalten sind.

Ganz Analoges ergab sich für die Formiate, und findet auch bei den gewässerten Acetaten statt.

a) Von den Acetaten mit 4 H₂O enthält das

Nickelacetat = $C_4H_6Ni_1^2O_4 \cdot H_2O_4^1 = 26 \times 5.52 = 143,52$ (No. 13), alles Wasser in condensirtem Zustande.

Das entsprechende Cobalt- und Magnesiumsalz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser ohne Condensation als $C_4H_6R_1^2O_4^1 \cdot H_2O_4^1 = 26,5 \times 5.52 = 146.28$ (No. 15 und 16).

Im entsprechenden

Manganacetat = $C_4H_6Mn_1^2O_4^1 \cdot H_2O_4^1 = 28 \times 5.52 = 154,6$ (No. 20) findet sich nur die Hälfte des Wassers in condensirtem Zustande.

b) Von den Acetaten mit 2 H₂O ist im

Zinkacetat = $C_4H_6Zn_1^2O_4^1 \cdot H_2O_1^1 \cdot H_2O_1^2 = 23 \times 5.52 = 126.92$ (No. 18) die Hälfte des Wassers condensirt. In dem entsprechenden

Cadmiumacetat = $C_4H_6Cd_1^2O_4^1 \cdot H_2O_1^2 = 24 \times 5.52 = 132.44$ (No. 22) findet sich gar kein condensirtes Wasser.

§ 8. Das Natriumacetats scheint die tStere 5.3 zu haben. Entwässertes Natriumacetat = $C_2H_3Na_1^2O_3^1 = 10 \times 5.3 = 53.0$ (No. 3) und Natriumsulfat = $Na_2S_1^2O_4^1 = 10 \times 5.3 = 53.0$ sind

isoster. Das gewässerte Natriumacetat ergiebt sich hiernach als $C_2H_3Na^2O_2 \cdot H_2O \cdot H_4O_2 = 18 \times 5.3 = 95.4$, wie von mir beobachtet (No. 2).

§ 9. Das Siberacetat = $C_2H_3Ag^2O_2 = 10 \times 5.14 = 51.4$, wie von mir beobachtet (No. 4), enthält die Stere des metallischen Silbers = $Ag^2 = 2 \times 5.14 = 10.28$, wie auch die übrigen Silbersalze der Fettsäurerreihe, die ich ausführlich schon 1877¹⁾ mitgetheilt habe.

§ 10. Der Bleizucker = $C_4H_6PbO_4 \cdot H_6O_3$ verliert bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator das Wasser vollständig. Schon diese Thatsache lässt vermuten, dass alles Wasser darin ohne Condensation als H_6O_3 enthalten ist, denn condensirtes Wasser entweicht vollständig erst bei höherer Temperatur. Da das entwässerte Salz (§ 2) mit den Salzen der Magnesiumreihe isoster ist, und daher das Blei als Pb^2 enthält, so berechnet sich hiernach mit der für die Acetate in der Regel beobachteten Stere 5.52 das Molekularvolum des Bleizuckers als:

$C_4H_6Pb^2O_4 \cdot H_6O_3 = 27 \times 5.52 = 149.04$. Damit völlig übereinstimmend habe ich beobachtet $v = 149.2$ (No. 8).

§ 11. Das dem Bleizucker isomorphe Bariumacetat (No. 5) ist hiernach wahrscheinlich aufzufassen als

$C_4H_6Ba^2O_4 \cdot H_6O_3 = 152.5 = 28 \times 5.45 - 153.4 = 28 \times 5.48$ mit etwas erniedrigter Stere, wie sie sich auch für das entwässerte Bariumacetat = $C_4H_6Ba^2O_4 = 102.6 - 104.5 = 19 \times (5.4 - 5.5)$ herauszustellen scheint.

§ 12. Die überaus grosse Einfachheit und Gesetzmässigkeit, welche sich unter Anwendung des Sterengesetzes für alle auf ihre Dichtigkeit genügend untersuchten Salze ergiebt, dürfte wohl geeignet sein, dem Sterengesetze selbst eine grössere Beachtung zuwenden.

Man hat bisher sehr häufig, aber irrtümlich angenommen, dass die Körper im festen Zustande als polymer gegen die nämlichen Verbindungen im flüssigen zu betrachten seien. Die von mir ermittelten Thatsachen stellen jedoch ausser Zweifel, dass die Volumconstitution der Körper im festen und flüssigen Zustande in der Regel völlig übereinstimmt, und dass nur die waltende Stere der festen Körper von derjenigen der flüssigen verschieden ist. Polymerien sind ebensowohl im festen als flüssigen Zustande durch eine Abweichung von der normalen Volumconstitution zu erkennen.

¹⁾ Diese Berichte X, 848—858 u. 1871—1875.

Die festen Salze der Ameisensäure und Essigsäure erklären sich genügend mit der normalen Volumconstitution des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, wie sich dieselbe auch für die flüssigen Säuren der Fettreihe, ihre Derivate und Aetherarten ergeben hat. Polymerien sind bis jetzt nicht angedeutet.

Karlsruhe, den 8. Juli 1881.

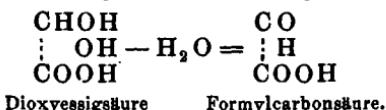
298. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 12. Juli.)

Hinsichtlich der Constitution der von Debus unter den Produkten der Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure entdeckten und zuerst auch von diesem Forscher sorgfältig untersuchten Glyoxylsäure sind bekanntlich die Ansichten der Chemiker getheilt. Während die Einen die Säure, wie das anfänglich auch Debus gethan, entsprechend der Formel $C_2H_4O_4$, als Dioxyessigsäure:



auffassen, nehmen die Anderen an, dass sie die Elemente eines Moleküles Wasser weniger, als Dioxyessigsäure, beherberge, und halten sie für die einfachste Aldehydsäure für Formylcarbonsäure.



Da es bekannter Maassen nicht möglich ist, der Säure die letzten Reste Wasser zu entziehen, ohne sie zu zersetzen, so lässt sich die Controverse direkt, d. h. auf dem Wege der Analyse der freien Verbindung, nicht entscheiden. Wenn auch ihre chemischen Reaktionen, abgesehen von dem beide Auffassungsweisen zulassenden Verhalten gegen Phosphorpentabromid, sie als Aldehydsäure erscheinen lassen, so spricht doch zu Gunsten der anderen Ansicht ihre Bildungsweise aus Dibromessigsäure, bei Einwirkung von Kalilauge oder Silberoxyd, sowie namentlich die Thatsache, dass nur ihr Ammonsalz wasserfrei kry stallisiert und allein auf die Formylcarbonsäure bezogen werden kann, während alle anderen bislang untersuchten Salze, da sie Wasser enthalten und nicht ohne Zersetzung in wasserfreie Salze, d. h. Salze der letzteren Säure, verwandelt werden können, es zweifelhaft erscheinen