

Uebrigens werde ich, nachdem ich ein Jahr lang auf die Erwiderung von Seiten des Hrn. Dunstan gewartet habe, nunmehr nicht länger zögern, durch weiteren Abbau des Aconitins und seiner Derivate nach neuen Stützpunkten für unsere Formeln zu suchen.

**49. Konstantin Thaddéeff: Ueber gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmässigkeiten.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Als ich neuerdings zum Titriren des Eisens Zink granulirte und die von einer und derselben Stange herrührenden Tropfen wog, fiel mir die Constanz ihres Gewichtes auf, welches in einigen Fällen eine Differenz von nur 0.0002 g erreichte. Dies erweckte bei mir den Gedanken, ähnliche Versuche im Rohen auch mit anderen Metallen anzustellen, um zu erfahren, welche Beziehungen zwischen den Molecularkräften, denen die Grösse der Tropfen zuzuschreiben ist, und anderen physikalischen Eigenschaften dieser Metalle bestehen.

Für die ersten Versuche dienten Zink, Zinn und Blei. Die Metalle wurden in einer und derselben roh gearbeiteten eisernen Röhre geformt. Das obere Ende der Stange wurde darauf eingeklemmt und das freie untere Ende vorsichtig geschmolzen, was bei Blei und Zinn mit Hülfe des Bunsen'schen Brenners, bei Zink mittels der Gebläseflamme geschah. Die Tropfen wurden in einer weiten mit Wasser gefüllten Porcellanschale aufgefangen. Bei Zink und z. Th. bei Zinn verlief der Versuch vollkommen glatt, da die Tropfen beim Hineinfallen ins Wasser nicht zersprangen; bei Blei mussten hingegen ganze Tropfen ausgelesen werden. Wenn das Gewicht der einzelnen Tropfen auch schwankte, so ergaben die Mittelwerthe dennoch bemerkenswerthe Zahlen. Es wogen:

26 Tropfen Zink	36.6202 g also ein Tropfen	1.4085 g,
50    »    Zinn	36.4627   »   »   »   »	0.7292   »,
167   »    Blei	75.7630   »   »   »   »	0.4537   ».

Das Product aus dem Gewichte eines Tropfens und dem Atomgewichte der betreffenden Metalle lieferte annähernd eine und dieselbe Zahl:

Zink	. .	$1.4085 \times 65.4 = 92.11,$
Zinn	. .	$0.7292 \times 118 = 86.04,$
Blei	. .	$0.4537 \times 207 = 93.91.$

Bei derselben Versuchsreihe wurde in dieselbe Form auch Schnellloth gegossen und ergab als Gewicht von

17 Tropfen 1.1264 g also eines Tropfens 0.6626 g, ein Gewicht, welches dem Mittel aus denen für Zinn und für Blei nahekommt:

$$(0.7292 + 0.4537) : 2 = 0.5914$$

mit einer Abweichung nach dem Zinn zu. Eine von Hrn. stud. Appelrath ausgeführte Bestimmung des Zinns in diesem Schnellloth ergab 56 pCt.

Um ähnliche Versuche auch auf andere Metalle auszudehnen, liess ich Stangen von Zink, Zinn Blei, Wismuth, Cadmium und Antimon anfertigen. Sie fielen aber leider von nicht vollkommen gleichem Durchmesser aus, sodass sie nachträglich abgedreht werden mussten, wobei eine erste Reihe etwa 6.8 mm und eine zweite nahezu 6.9 mm Durchmesser erhielt.

Bevor mit allen diesen Metallen Versuche angestellt wurden, war es mir von Interesse, zu entscheiden, ob es nicht einfacher werden würde, bei dem Versuche zwar die Tropfenzahl zu zählen, dabei aber nicht ihr Gewicht, sondern dasjenige der Stange vor und nach dem Versuch zu bestimmen. Hierfür wurden Stangen von Blei und Zinn (von 6.8 mm Durchmesser) verwendet und der Controle wegen sowohl die Tropfen als auch die Stange gewogen. Einmal wurde das Gewicht der Tropfen also »direct«, das andere Mal »aus der Differenz« bestimmt.

#### Versuche mit einer Bleistange:

	a. d. Diff.	direct
1. 20 Tropfen	6.3319	6.3097,
2. 22 »	7.9363	7.9310,
3. 20 »	7.1050	7.0989,
4. 20 »	7.1909	7.1892,
5. 20 »	6.7262	6.7250,
6. 20 »	6.7101	6.7017.

Zur Beurtheilung des Einflusses der Schwankung im Gewichte der Tropfen auf das Product aus demselben und dem Atomgewicht mögen nachstehende Zahlen dienen:

a. d. Diff.	direct
1. $0.3165 \times 207 = 65.41$	$0.3154 \times 207 = 65.29,$
2. $0.3612 \times 207 = 74.76$	$0.3605 \times 207 = 74.62,$
3. $0.3552 \times 207 = 73.52$	$0.3549 \times 207 = 73.46,$
4. $0.3595 \times 207 = 74.41$	$0.3594 \times 207 = 74.39,$
5. $0.3363 \times 207 = 69.61$	$0.3362 \times 207 = 69.59,$
6. $0.3355 \times 207 = 69.45$	$0.3351 \times 207 = 69.36,$
Mittel: $0.3440 \times 207 = 71.20$	$0.3436 \times 207 = 71.12.$

## Versuche mit einer Zinnstange:

	a. d. Diff.	direct
1. 20 Tropfen	11.1797	11.1757,
2. 20    >	11.4397	11.4149,
3. 10     >	6.2524	6.2502.

Die Producte, wie oben, sind:

	a. d. Diff.	direct
1. $0.5589 \times 118 = 65.95$		$0.5588 \times 118 = 65.94,$
2. $0.5719 \times 118 = 67.49$		$0.5707 \times 118 = 67.34,$
3. $0.6252 \times 118 = 73.78$		$0.6250 \times 118 = 73.75,$
Mittel: $0.5853 \times 118 = 69.06$		$0.5848 \times 118 = 69.00.$

Mit Hülfe des vereinfachten Verfahrens wurden darauf auch Versuche mit Stangen (6.8 mm Durchmesser) von Wismuth, Cadmium und Antimon ausgeführt. Sie ergaben nachstehende Werthe, welchen die oben für Blei und Zinn gewonnenen des Vergleiches halber beigefügt sind:

Blei . . . .	$0.3440 \times 207 = 71.20,$
Zinn . . . .	$0.5853 \times 118 = 69.06,$
Wismuth . .	$0.3050 \times 210 = 64.05,$
Cadmium . .	$0.6888 \times 112 = 77.14,$
Antimon . .	$0.3900 \times 120 = 46.80.$

Die Stangen der zweiten Serie von 6.9 mm Durchmesser lieferten:

Blei . . . .	$0.4133 \times 207 = 85.55,$
Zinn . . . .	$0.6699 \times 118 = 79.05,$
Wismuth . .	$0.3999 \times 210 = 83.98,$
Cadmium . .	$0.7508 \times 112 = 84.09,$
Antimon . .	$0.4183 \times 120 = 50.19,$
Zink . . . .	$2.2499 \times 65 = 146.24,$

Beide Versuchsreihen wurden mit dem Bunsen'schen Brenner ausgeführt. Wie aus den Tabellen ersichtlich, haben Blei, Zinn Wismuth und Cadmium mehr oder weniger übereinstimmende Werthe ergeben, während die für Antimon und Zink erhaltenen Zahlen sich beiläufig wie 1:3 verhalten und zugleich von den anderen stark abweichen. Die Ursache dieses Verhaltens wurde indessen schon bei der Ausführung der Versuche klar. Achtet man nämlich auf die Bildung der Tropfen und ihre Ablösung von den Stangen, so kann man leicht wahrnehmen, dass bei den Stangen der ersten vier Metalle, wenn sie eine gewisse, nicht unbeträchtliche Dicke haben, sich am unteren Ende Abschmelzkegel bilden, die in allen vier Fällen nahezu gleiche Grösse und Gestalt besitzen, sodass die folgenden Tropfen sich nicht mehr von dem ursprünglichen Querschnitte, sondern von einem viel kleineren ablösen; bei Zink war hingegen der be-

treffende Kegel sehr klein und auf die Mitte des Stangenquerschnitts beschränkt, sodass die Tropfen vom Gesamtquerschnitt herrührten. Bei Antimon verlief der Versuch noch glatter; eine Kegelbildung fand nach Ablösung eines Tropfens kaum statt und das Ende der Stange zeigte sich nur schwach gewölbt. Die bisherige Versuchsweise musste infolge dessen dahin abgeändert werden, dass das Ende der Stangen nicht nur oberflächlich, sondern auch im Innern rasch erwärmt werden konnte und der Tropfen dem Stangenquerschnitte entsprach. Zu diesem Zwecke verwendete ich die sogen. Stichflamme einer Gebläselampe, und zwar in der Weise, dass die Spitze der Flamme lediglich das Ende der Stange berührte. Zu der neuen Versuchsreihe wurden Stangen von 7 mm Durchmesser gegossen und in je drei Theile zerschnitten. Die unteren Enden wurden dazu verwendet, um die beste Versuchsweise auszuprobieren, wobei sich die Benutzung der Stichflamme als sehr brauchbar erwies, zumal wenn man nach jedem hinabgefallenen Tropfen die Stange erkalten liess, den entstandenen Kegel durch Schmelzen sorgfältig ausbnete, darauf die Stange wieder erkalten liess und erst dann zur Erzeugung eines weiteren Tropfens erhitzte.

Im Nachstehenden sind die Ergebnisse der Versuche an den mittleren und oberen Theilen der zerschnittenen Stangen angeführt. Bei der ersten Reihe wurde die Stange nach Ablösung jedes einzelnen Tropfens, bei der zweiten erst am Schlusse des Versuches, unter Zählung der hinabgefallenen Tropfen gewogen.

	Mitte der Stange			Oberes Ende der Stange		
	Tropfen- zahl	Gew. 1 Tropfens	Pro- duct	Tropfen- zahl	Gew. 1 Tropfens	Pro- duct
Zink . . .	5	2.2071	143.4	5	2.1065	136.9,
Blei . . .	20	0.7664	158.6	23	0.8029	166.2,
Zinn . . .	9	1.3172	155.4	10	1.1954	141.0,
Wismuth . .	17	0.7266	152.6	30	0.5402	113.4?
Cadmium . .	10	1.2378	138.6	9	1.2702	142.2,
Antimon . .	12	0.5112	61.3	20	0.4954	59.4.

Somit behalten Zink und Antimon, wie ich es auch erwartet hatte, die Grösse ihrer Tropfen bei, während bei den anderen Metallen die Tropfengrösse zugenommen hat und zwar so gleichmässig, dass das Product aus der Grösse des Tropfens und dem Atomgewicht wiederum nahezu den gleichen Werth ergiebt. Am schwierigsten gestaltet sich bei dieser Versuchsanordnung die Beobachtung bei Blei und Wismuth, da wegen ihrer Leichtschmelzbarkeit ihrer Tropfen ausserordentlich starken Schwankungen unterworfen sind. Es fielen manchmal zwei Tropfen so rasch nach einander, dass es nicht möglich war mit Sicherheit anzugeben, ob sie in der That zwei oder nur einem Tropfen entsprachen; gelang es aber, einen einzigen Tropfen

zu erhalten durch Regulirung (Verminderung) der Hitze der Flamme, so folgte auf diesen dennoch unmittelbar ein zweiter, kleinerer, der sich von der Spitze des Kegels ablöste. Am gleichmässigsten, es sei dies hier nochmals betont, geht das Tropfen bei Antimon vor sich. Zieht man nun in Betracht, dass bei allen übrigen Metallen in Folge der an dem Stangenende zurückgehaltenen Substanz durchweg zu niedrige Werthe für das Gewicht des Tropfens erhalten werden müssen, so darf angenommen werden, dass das Product aus dem Gewichte des Tropfens und dem Atomgewichte für Antimon und die übrigen Metalle eher dem Verhältniss 1:3 als 1:2 entspricht. Dies könnte vielleicht aus Versuchen hervorgehen, bei welchen die Tropfen sich von einer geschmolzenen Metallmasse ablösten, wobei sich die Erscheinung mit einer solchen bei tropfbar flüssigen Körpern vergleichen liesse. Ich gedenke weitere Versuche in dieser Weise anzustellen.

Nicht nur aus diesen meinen vorläufigen Versuchen ergibt sich übrigens eine Beziehung zwischen den Tropfen und dem Atomgewichte, sondern auch aus denjenigen von Quincke<sup>1)</sup>. Es ist begreiflich, dass zwischen den Angaben dieses Forschers, der auf die Capillariitätsconstante hinausging und mit dünnen Drähten von höchstens 1 mm Durchmesser arbeitete, und den meinigen eine vollkommene Uebereinstimmung zu finden nicht erwartet werden darf, allein seine mittleren Werthe für  $\alpha$  (d. h. das Gewicht eines Tropfens dividirt durch  $2\pi r$ ) ergeben für einige Metalle bei der Multiplication mit den entsprechenden Atomgewichten ebenfalls constante Werthe. So hat er für

$$\text{Wismuth} \quad . \quad . \quad 0.0389 \times 210 = 8.17,$$

$$\text{Cadmium} \quad . \quad . \quad 0.0706 \times 112 = 7.91.$$

Andere Metalle gaben ihm Abweichungen bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung. Antimon nimmt auch bei ihm anderen Metallen gegenüber nahezu dieselbe Stelle ein (1:3), wie es auf Grund meiner Versuche besitzt; Platin und Gold lieferten zwar ausserordentlich hohe Werthe, sie waren indessen verhältnissmässig einfache Multipla gegenüber den von mir verwendeten Metallen.

Wir haben in diesen Erscheinungen wohl eher mit Moleculargewichten, als mit Atomgewichten zu thun. Einfache Verhältnisse in den Gewichten der Tropfen kommen nur in den Fällen zum Vorschein, wenn die Zahl der Atome in der Molekel die gleiche ist. Demnach sind die Gewichte der Tropfen den Atomgewichten nur bei solchen Metallen umgekehrt proportional, die dieser Bedingung genügen. Dieser letztere Gedanke wird durch Quincke's Versuche mit Verbindungen angeregt: Verbindungen von gleicher Constitution geben

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. 1868, 134, 356; 135, 621 und 1869, 138, 141.

fast gleiche Producte aus dem Gewichte des Tropfens und dem Moleculargewicht:

Kaliumcarbonat, ( $K_2CO_3$ ) . . .  $0.0163 \times 138 = 2.25$ ,

Natriumcarbonat, ( $Na_2CO_3$ ) . . .  $0.0209 \times 106 = 2.21$ .

Kaliumchlorid, ( $KCl$ ) . . .  $0.0095 \times 74 = 0.70$ ,

Natriumchlorid, ( $NaCl$ ) . . .  $0.0116 \times 58 = 0.67$ .

Auch mit Hülfe eines anderen Verfahrens (Messung der beim Ausgiessen eines geschmolzenen Metalles oder einer chemischen Verbindung auf eine Platin- oder eine Porzellanplatte sich bildenden und erstarrten Tropfen) hat Quincke das  $\alpha$  bei einer Reihe von Verbindungen beobachtet:

Natriumsulfat, ( $Na_2SO_4$ ) . . .  $0.0185 \times 142 = 2.63$ ,

Kaliumsulfat, ( $K_2SO_4$ ) . . .  $0.0167 \times 174 = 2.90$ .

Natriumnitrat, ( $NaNO_3$ ) . . .  $0.0080 \times 85 = 0.68$ ,

Kaliumnitrat, ( $KNO_3$ ) . . .  $0.0071 \times 101 = 0.72$ .

Natriumbromid, ( $NaBr$ ) . . .  $0.0050 \times 103 = 0.51$ ,

Kaliumbromid, ( $KBr$ ) . . .  $0.0049 \times 119 = 0.58$ ,

Kaliumchlorid, ( $KCl$ ) . . .  $0.0071 \times 74 = 0.52$ ,

Natriumchlorid, ( $NaCl$ ) . . .  $0.0068 \times 58 = 0.39$ .

Bekanntlich ist Quincke selbst zu folgenden Schlüssen gelangt:

»1. Ein Zusammenhang der Capillaritätsconstante mit anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welchen man (Dupré) wohl vermuthet hat, wie z. B. dem Aequivalent, ist aus diesen Beobachtungen nicht zu entnehmen.« (Pogg. Ann. 185, 644).

»2. Die Werthe der Constante  $a^2 \left( = \frac{2\alpha}{s} \right)$  für die Metalle und z. Th. auch für die übrigen Substanzen ordnen sich in Gruppen von nahezu gleicher Grösse, die durch ganze Vielfache der Zahl 4,3 bestimmt sind.« (Pogg. Ann. 185, 642).

Bei dem zweiten Punkt möchte ich nicht unterlassen hervorzuheben, dass die Zahl 4,3 nichts anderes sein dürfte als  $\frac{\alpha}{2}$  für Wasser, d. h.  $\frac{8.79}{2} = 4.39$ . Und da das Wasser als Einheit der Dichte angenommen wird, so lässt sich die Constante des zweiten Satzes ungezwungen auf die des Wassers zurückführen.

Aus seinem zweiten Satze hat Quincke selbst gefolgert:

»Tropfen verschiedene Substanzen in geschmolzenem Zustande bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, aus Röhren von demselben Durchmesser, so verhalten sich die Volumina der Tropfen wie die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w.« Auch meine Beobachtungen bestätigen diese Erscheinung und zeigen, dass je ge-

nauer die Gewichte der Tropfen der von mir beobachteten Gesetzmässigkeit entsprachen, umso deutlicher sie für die Volume entsprechende Zahlen ergaben. Unter Zugrundelegung der Gewichte der Tropfen aus meinen Beobachtungen mit den Stangen von 6.9 mm Durchmesser (G) und der specifischen Gewichte der Metalle im flüssigem Zustande<sup>1)</sup>.

(s), erhält man die Volume (V) aus  $V = \frac{G}{s}$ .

	G	s	V
Blei . . .	0.4128	10.5	0.0393,
Wismuth .	0.4026	10.0	0.0403.
Zinn . . .	0.6537	7.0	0.0934,
Cadmium .	0.7499	8.0	0.0937.

Eine ebensolche Gleichheit der Volume von Blei und Wismuth einerseits und Zinn und Cadmium andererseits fand auch Quincke (Pogg. Ann. 135, 643).

Dupré, dessen Arbeiten<sup>2)</sup> mit denen von Quincke fast gleichzeitig ausgeführt wurden, findet im Gegentheil eine Beziehung zwischen den capillaren Kräften und den Aequivalenten. Stellt man seine Schlussfolgerungen zusammen:

»1. Les forces de réunion des corps simples ramenées à l'unité de poids spécifique sont inversement proportionnelles aux équivalents chimiques« (Ann. de chim. et de phys. 337),

$$\frac{F}{A^2} = f; \quad \frac{f}{f_1} = \frac{P^1}{P},$$

wobei F = la force de réunion; A = poids spécifique; f = F ramenée à l'unité de poids spécifique; P = équivalent.

»2. La force de réunion d'un liquide, multipliée par la racine cubique de la cinquième puissance de la densité et par la racine cubique du carré de l'inverse du poids d'une goutte donne un produit constant.« (Ann. de chim. et de phys. 347):

$$f \sqrt[3]{\frac{A^5}{Q^2}} = f_1 \sqrt[3]{\frac{A_1^5}{Q_1^2}} = N. \quad (Q = \text{Gewicht des Tropfens});$$

woraus:

$$\frac{f}{f_1} = \sqrt[3]{\frac{A_1^5 \cdot Q^2}{A^5 \cdot Q_1^2}} = \frac{P^1}{P},$$

so ergibt sich, dass auch bei ihm die Gewichte der Tropfen den Atomgewichten umgekehrt proportional sind, obwohl dieses Verhalten aus meinen Versuchen in einer einfacheren Gestalt hervortritt. Bei Umrechnung der von mir und von Quincke herrührenden Werthe mit Hilfe der zweiten Formel von Dupré erhielt ich so auffallende

<sup>1)</sup> Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl. 1894, S. 117 ff.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. [4], 9, 328, 1866.

und so sehr ausserhalb der Fehlergrenzen meiner Beobachtungen liegende Abweichungen von irgend einer Constante, dass angenommen werden muss, die zweite Dupré'sche Formel sei für geschmolzene Metalle nicht anwendbar.

Von weiteren Versuchen erhoffe ich eine genauere Beantwortung der angeregten Frage.

Aachen, Mineralogisches Institut, 29. Januar 1895.

### 50. Victor Meyer: Ueber Natriumnitroäthan.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

J. U. Nef<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, dass die Natriumderivate der Nitroparaffine nicht wirkliche Salze dieser Körper seien, sondern einen ganz anders constituirten Rest enthalten. Er schliesst dies aus der von ihm gemachten Beobachtung, dass dieselben mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen die Nitroparaffine regeneriren, sondern in Stickoxydul und Aldehyde bzw. Ketone zerfallen.

Ich habe schon in einer gelegentlichen Beantwortung<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass die Schlussfolgerung Nef's nicht zutreffend ist, da er selbst angiebt, unter Umständen aus den Natriumsalzen nicht unerhebliche Mengen Nitroparaffins beim Ansäuern zurückgewonnen zu haben. Hätte sich der organische Rest der Nitroparaffine beim Umwandeln in ihre Natriumverbindung wirklich zu einem ganz anders constituirten umgelagert, welcher beim Ansäuern zerfällt, so hätte überhaupt gar kein Nitroparaffin zurückgebildet werden können.

Ich weise ferner darauf hin, dass die Anschauung Nef's sehr wenig harmonirt mit der Thatsache, dass eine ganze Reihe von Nitrofettkörpern — alle nicht flüchtigen nämlich — nur dadurch rein erhalten worden sind, dass man sie in ihre Natriumsalze umwandelte und die letzteren durch Ansäuern wieder zersetzte. So allein war es möglich, den Nitroäthylalkohol<sup>3)</sup>, das 1,3-Dinitropropan<sup>4)</sup>, das Nitropropylen<sup>5)</sup> rein zu gewinnen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3156.

<sup>3)</sup> Demuth und V. Meyer, Ann. d. Chem. 256, 28.

<sup>4)</sup> Keppler und V. Meyer, diese Berichte 25, 2638.

<sup>5)</sup> Askenasy und V. Meyer, diese Berichte 25, 1701.

<sup>6)</sup> Mit der Niederschrift dieser Notiz beschäftigt, erhalte ich die Untersuchung von Hollemann (Rec. d. tr. ch. pays bas XIII, 403), welcher das Phenylnitromethan nur isoliren konnte, indem er seine Natriumverbindung rein darstellte und es aus dieser mit der berechneten Menge Eisessig in Freiheit setzte.