

Auftreten der Toluylsäure und Terephthalsäure bei der Oxydation des Terpins.

Es scheint der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ mit besonderer Leichtigkeit aus den Terpenen und damit verwandten Verbindungen zu entstehen. Z. B. ist er von Hrn. Tilden und mir unter den Produkten der Zersetzung des Rohcolophens gefunden worden. Er ist auch ein Bestandtheil der sogenannten Harzessenz, welche durch Destillation des Colophoniums gewonnen wird, und er bildet sich bei der Einwirkung des Natriums auf die Terpentinölbichlorhydrate, wie ich gefunden habe und wie auch neulich Montgolfier beobachtet hat. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

448. H. F. Wiebe: Ueber die absolute Ausdehnung der flüssigen und starren Körper.

(Eingegangen am 26. August.)

Die Gay-Lussac'sche Regel bringt bei der Materie im gasförmigen Zustande die ausdehnende Wirkung der Wärme zur klaren Anschauung; die zwischen den Molekülen wirksame Wärme ändert die Abstände derselben in einfachen Verhältnissen, weil die Moleküle so weit von einander entfernt sind, dass sie aufeinander keine Wirkung mehr ausüben. Die flüssigen und starren Körper bestehen aus Molekülgruppen, die offenbar durch diejenigen besonderen Kräfte, welche von den Molekülen ausgehen, gebildet werden.

Diese molekularen Cohäsionskräfte werden durch die Wärmeausdehnung gemessen und zwar steht die absolute Ausdehnung des Atoms, das ist der auf das Atomvolumen bezogene Ausdehnungskoeffizient, in Beziehung zu der Anzahl Atome, welche sich zu einer flüssigen oder festen Molekülgruppe vereinigen.

Mittelst dieser Anschauung vermögen wir in den Kern der Ausdehnungsgesetze der flüssigen und starren Körper einzudringen und zu zeigen, wie für die ganze Scala der Aggregatzustände ein gemeinsames Ausdehnungsgesetz gilt. Ueberdies ergeben sich noch andere interessante theoretische Folgerungen, von denen wir aber jetzt nur einige kurz andeuten können.

Beim Siedepunkt sowohl als beim Schmelzpunkt haben alle Körper gleiche Cohäsion. Wenn wir daher die absolute Ausdehnung mit den um den umgekehrten Ausdehnungskoeffizienten (0.00365) vermehrten Temperaturen dieser Fixpunkte multipliciren, so erhalten wir vergleichbare Zahlen; diese sind sämmtlich Multipla des Ausdehnungskoeffizienten.

Der Kürze wegen geben wir in den folgenden zwei Tabellen in der ersten Column nach den Elementen gleich die absolute Ausdehnung, wie sie von uns auf Seite 610 des XI. Jahrganges dieser Berichte angegeben ist, die zweite und dritte Column enthält den Siedepunkt oder Schmelzpunkt in gewöhnlicher Zählung oder in sogenannter absoluter Temperatur, die vierte das Produkt aus der absoluten Ausdehnung und der Temperatur und endlich die fünfte den Ausdehnungskoeffizienten und die für jeden Stoff charakteristische Constante m , welche in Beziehung zu stehen scheint mit der Anzahl Atome, welche eine starre oder eine flüssige Molekülgruppe bilden.

1. Tabelle.

Element	I	II	III	• IV	V
	absolute Ausdehnung für 1 Grad	Siedepunkt in gewöhnlicher Zählung	in sog. absol. Temperatur	Produkt III . I	Ausdehnungskoeffizient m
S	0.003015	447	722	2.17683	0.003628 . 600
Se	0.001872	700	975	1.82520	0.003650 . 500
Te	0.001029	1146	1421	1.46221	0.003655 . 400
Zn	0.000795	1040	1315	1.045425	0.003485 . 300
Cd	0.001188	860	1135	1.348380	0.003371 . 400

2. Tabelle.

Element	I	II	III	IV	V
	absolute Ausdehnung für 1 Grad	Schmelzpunkt in gewöhnlicher Zählung	in sog. absol. Temperatur	Produkt III . I	Ausdehnungskoeffizient m
S	0.003015	113.6	388.6	1.171629	0.003905 . 300
Se	0.001872	217	492	0.921024	0.003607 . 250
Te	0.001029	489	764	0.786156	0.003931 . 200
Zn	0.000795	412	687	0.546165	0.003641 . 150
Cd	0.001188	315	590	0.700920	0.003505 . 200
As	0.000222	500	775	0.172050	0.003721 . 50
Sb	0.000630	430	705	0.444150	0.003701 . 120
Bi	0.000864	264	539	0.465696	0.003725 . 125
In	0.001911	176	451	0.861861	0.003834 . 230
Tl	0.001557	290	565	0.879705	0.003665 . 240
Pb	0.001530	334	609	0.931770	0.003728 . 250
Fe	0.000255	1600	1875	0.478125	0.003825 . 125
Co	0.000255	1500	1775	0.452625	0.003621 . 125
Ni	0.000255	1450	1725	0.439875	0.003520 . 125

Bezüglich des Tellurs ist zu bemerken, dass dessen Siedepunkt hypothetisch ist (vgl. darüber Carnelley, Chemical News Vol. 39, p. 286). Die Uebereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten der Elemente der einzelnen Gruppen sowohl als auch überhaupt lässt nichts

zu wünschen übrig, wenn man bedenkt, dass ja auch die Gase etwas verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben und überdies für alle hier aufgeführten Körper von dem Ausdehnungskoeffizienten bei 40° aus gegangen ist.

Es ergibt sich zunächst aus den Tabellen, dass die Temperaturintervalle vom sogenannten absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt und von diesem bis zum Siedepunkt unter sich in Bezug auf die Wärmeausdehnung gleichwertig sind. Ferner: dass wahrscheinlich die Anzahl der zu einer flüssigen oder festen Molekülgruppe sich vereinigenden Atome bei Elementen derselben chemischen Gruppe in einfachen Verhältnissen stehen.

Wenn a das Atomgewicht, d die Dichte, α den mittleren Ausdehnungskoeffizienten innerhalb der durch den Schmelzpunkt und durch den Siedepunkt begrenzten Temperaturintervalle und T die Temperatur des Siedepunktes oder Schmelzpunktes vom sog. absoluten Nullpunkt an gerechnet bedeuten und β den Ausdehnungskoeffizienten im gasförmigen Zustand, so besteht die allgemeine Beziehung

$$\frac{a \alpha}{d} T = \beta \cdot m,$$

in welcher Gleichung m in Beziehung steht zu der Anzahl Atome, welche eine starre oder flüssige Molekülgruppe bilden.

Um die Fruchtbarkeit unserer theoretischen Deutung der absoluten Ausdehnung noch an einem anderen Beispiele zu zeigen, wenden wir dieselbe auf homologe Reihen organischer Körper an, es ergeben sich alsdann überraschend einfache Verhältnisse.

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Columnen nach der Substanz die mittlere absolute Ausdehnung zwischen dem Schmelzpunkt und Siedepunkt oder, wenn der Schmelzpunkt nicht bekannt ist, zwischen 0° und dem Siedepunkt; die Zahlen der übrigen Columnen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Substanz	I mittlere absolute Ausdehnung pro 1 Grad	II Siedepunkt in gewöhnlicher Zählung	III vom abs. Nullpunkt gezählt	IV Produkt III . I	V
Ameisensäure . . .	0.04326	100	375	15.6	5.2 . 3
Essigsäure . . .	0.06828	117.3	392.3	26.2	5.2 . 5
Buttersäure . . .	0.10235	144	421	46.8	5.2 . 9
Methylalkohol . . .	0.05000	66.3	341.3	17.06	8.5 . 2
Aethylalkohol . . .	0.07143	78.3	353.3	25.26	8.5 . 3
Amylalkohol . . .	0.12500	131.8	406.8	50.8	8.5 . 6

Hiernach lassen sich leicht allgemeine Formeln für die Siedepunkte dieser beiden homologen Reihen aufstellen. Für die Säuren wird die Konstante 5.2 mit der um Eins vermehrten Anzahl der im gasförmigen

Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, für die Alkoholreihe die Constante 8.5 mit der halben Anzahl der Wasserstoffatome.

Wir gedenken bald auf diese und noch andere interessante Ergebnisse unserer Betrachtungen über die absolute Ausdehnung ausführlicher zurückzukommen.

Berlin, im August 1879.

449. Thomas Maxwell: Ueber Paranitrophenylessigsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Die Derivate der Phenylessigsäure haben, seitdem Baeyer die nahe Beziehung derselben zum Oxindol nachgewiesen hat und H. Salkowski Phenylessigsäure bei der Pankreasfäuliss der Hornsubstanz und der Wolle auffand, erneutes Interesse gewonnen.

Radziszewski¹⁾ erhielt durch Nitrirung der Phenylessigsäure in vorherrschender Menge eine bei 114° C. schmelzende Nitrophenylessigsäure, welche er als reine Paraverbindung anspricht. Aus der Mutterlauge erhielt er mit Hülfe der Bariumsalze eine bei 98° C. schmelzende Nitrosäure, welche er als Orthonitrophenylessigsäure bezeichnet.

Zur Darstellung des Oxindols konnte Baeyer das Gemenge der rohen Nitrosäuren benutzen, ohne zuvor die Orthosäure zu isoliren, da durch die innere Anhydridbildung des letzteren bei der Reduction zu Oxindol von der zugleich entstandenen Paraamidophenylessigsäure eine leichte Trennung möglich war. Hierbei bemerkte Prof. Baeyer, dass die bei 114° C. schmelzende Paranitrophenylessigsäure eine gewisse Menge Oxindol bei der Reduction gab, so dass die Existenz dieser Säure als chemisches Individuum sehr in Frage gestellt war. Es schien deshalb eine neue Untersuchung der Nitroderivate der Phenylessigsäure für geboten. Schon früher wurde versucht, die isomeren Säuren mit Hülfe der Bariumsalze zu trennen, aber ohne zu einem günstigen Resultat zu gelangen.

Ich habe durch Darstellung der Methyläther der Nitrophenylessigsäuren einen passenden Weg zur Trennung gefunden, und ist es mir bis jetzt gelungen die Paranitrophenylessigsäure rein zu erhalten; dieselbe besitzt durchaus abweichende Eigenschaften von den von Radziszewski angegebenen. Zur Darstellung der Phenylessigsäure verseifte ich das Benzylecyanid mit englischer Schwefelsäure. 20 g Benzylecyanid wurden mit 40 g Schwefelsäure langsam erhitzt. Sobald eine Reaction eintritt, giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser;

¹⁾ Diese Berichte II, 209 und III, 648.