

Die Resultate meiner Untersuchungen über Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, habe ich mir vorerst für fernere Mittheilungen vorbehalten.

Karlsruhe, den 7. November 1881.

467. H. Schröder: Ermittelung der Volumconstitution fester Verbindungen, wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist.

[Mittheilung aus dem Chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Der Freundlichkeit des Herrn Professor Engler verdanke ich die folgenden festen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, nebst dem Thymol, deren Dichtigkeit ich bestimmt habe. Meine Beobachtungen sind:

1) Diphenyl = $C_{12}H_{10} \cdot m = 154$. In klaren, blättrigen Krystallen von Prof. Engler rein dargestellt. Die Substanz wird gewogen in mit Weingeist nur so weit versetztem Wasser, dass die gepulverte Substanz darin benetzt wird. Sie ist darin nur sehr wenig löslich. Ich erhielt

$$\begin{aligned} s &= 1.169; v = 131.7 \\ s &= 1.160; v = 132.8 \end{aligned} \} \text{ im Mittel } s = 1.165; v = 132.2.$$

2) Triphenylbenzol = $C_{24}H_{18} \cdot m = 306$. Bekanntlich von Prof. Engler zuerst aus Acetophenon und Salzsäure erhalten, und von ihm in grossen, klaren Krystallen rein dargestellt. Wird ebenfalls in sehr verdünntem Weingeist, worin es fast absolut unlöslich ist, gewogen. Ich erhielt für die gepulverte Substanz:

$$\begin{aligned} s &= 1.206; v = 253.8 \\ s &= 1.205; v = 253.9. \end{aligned}$$

3) Tetraphenyläthan = $C_{26}H_{22} \cdot m = 334$. Von Prof. Engler aus Benzhydrol rein dargestellt. Ebenfalls in sehr verdünntem Alkohol gewogen. Ich erhielt

$$\begin{aligned} s &= 1.184; v = 282.1 \\ s &= 1.179; v = 283.4 \end{aligned} \} \text{ im Mittel } s = 1.182; v = 282.8.$$

4) Thymol = $C_{10}H_{14}O \cdot m = 150$. In grossen, klaren und anscheinend völlig dichten Krystallen aus der Fabrik von Schimmel und Comp. in Leipzig. Ein grosser Krystall, in mit Weingeist bis zur Benetzung versetztem Wasser, worin er aber doch schon löslich ist, an einem Haar hängend rasch gewogen, ergab:

$$s = 1.029: v = 145.8.$$

Im Platintiegel gewogen, mit obiger Flüssigkeit benetzt, dann rasch in viel destillirtes Wasser gesenkt, und nun in destillirtem Wasser gewogen, ergab:

$$s = 1.034; v = 145.0.$$

Im Mittel: $s = 1.032$ und $v = 145.4$.

Ich werde nun an diesen Beispielen, und namentlich den drei reinen Koblenwasserstoffen, den Nachweis führen, dass ihre Volumconstitution im festen Zustande aus der bekannten Volumconstitution entsprechender Flüssigkeiten mit grosser Wahrscheinlichkeit, wenn nicht Sicherheit, festzustellen ist.

§ 2. Die Volumconstitution der flüssigen Verbindungen, wie ich bereits vorläufig mehrfach dargelegt, und in einer demnächst in Wiedeman's Annalen der Physik und Chemie erscheinenden Abhandlung ausführlich erwiesen habe, steht in so innigem Zusammenhange mit ihrer chemischen Constitution, dass, wenn die letztere richtig erkannt ist, die erstere in vielen Fällen unmittelbar gegeben ist. Es ist das bei einigen hinreichend untersuchten Gruppen und Verbindungsklassen, z. B. bei den gesättigten Verbindungen, bei den Phenylverbindungen u. s. w. so sicher, dass, wenn in irgend einem Falle das beobachtete Volum einer Verbindung der aus den Volumgesetzen folgenden Volumconstitution nicht entspräche, man in diesem Falle sicher wäre, dass entweder die Beobachtung fehlerhaft sein müsste, oder dass die bis dahin für wahrscheinlich gehaltene, chemische Constitution, aus welcher jene Volumconstitution folgt, nicht haltbar wäre. Dass es auch Gruppen und ganze Klassen von Verbindungen giebt, deren Verständniss noch lange nicht so weit gediehen ist, habe ich wohl kaum zu erwähnen nöthig.

Es lässt sich demnach von Substanzen gewisser Verbindungsklassen, auch wenn sie nicht in flüssiger Form beobachtet sind, deren chemische Constitution aber ausser Zweifel steht, die Volumconstitution der flüssigen Verbindung nach den von mir ermittelten einfachen Gesetzen mit voller Sicherheit angeben.

§ 3. Die auf den vorliegenden Fall zunächst anwendbaren Volumgesetze, welche ich l. c. bewiesen habe und auf welche ich mich hier berufen muss, sind:

I. Die, wie in den sogenannten gesättigten Verbindungen, einwertig an andere Atome oder Radikale geketteten Elementaratomy Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haben in jeder einzelnen Verbindung die gleiche, und zwar eine Stere Raumersfüllung; das zweiwertig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom des Carbonyls = CO hat jedoch zwei Stere Raumersfüllung.

II. Die mehrfach untereinander in besonderer Art und Weise verketteten sechs Atome Kohlenstoff des Phenyls in der aromatischen Reihe haben die Volumconstitution C_6^6 , also acht Steren Raumfüllung; die Volumconstitution des Phenyls ist demnach ausgedrückt durch die Formel $C_6^6 H_5^5 = 13$ Steren.

Nach diesen mit voller Sicherheit festgestellten Volumgesetzen lässt sich nunmehr ermitteln, welche Volumconstitution den erwähnten vier Verbindungen, deren chemische Constitution ausser Zweifel steht, im flüssigen Zustande zukommen würde.

§ 4. Um das klar zu legen, will ich jedoch zunächst hier reproduciren, welche phenylhaltige Kohlenwasserstoffe bei ihrer respektiven Kochhitze wirklich flüssig beobachtet sind, und welche Volumconstitution l. c. für dieselben nachgewiesen ist. Es sind diess:

- 1) Benzol = $C_6^6 H_6^6 \cdot v_s = 96.0$; Kopp = 14×6.86 .
- 2) Toluol (Methylbenzol) = $C_6^6 H_5^5 \cdot C_1^1 H_3^3 = C_7^7 H_8^8 \cdot v_s = 120.5$; Ramsay = 17×7.09 .
- 3) Xylol (Aethylbenzol) = $C_6^6 H_5^5 \cdot C_2^2 H_5^5 = C_8^8 H_{10}^{10} \cdot v_s = 144.5$; Ramsay = 20×7.22 .
- 4) Cymol (Methylpropylbenzol) $C_6^6 H_4^4 \left\{ \begin{array}{l} C_1^1 H_3^3 \\ C_3^3 H_7^7 \end{array} \right\} = C_{10}^{10} H_{14}^{14} \cdot v_s = 184.3$; Kopp = 26×7.09 .

Die Sterengrösse, im Durchschnitt bei Kochhitze etwa 7.00, wächst, wie ich dargelegt habe, in homologen Reihen in der Regel mit dem Atomgewicht. Das von Ramsay beobachtete Volum des Xylols ist übrigens wohl ein wenig zu gross ausgesunken, da es, wie Ramsay selbst bemerkt, nicht rein war.

Nach diesen Vorbildern und den oben erwähnten Volumgesetzen ist es nun leicht, die Volumconstitution der vier Körper für den flüssigen Zustand anzugeben, welche oben § 1 im festen Zustande beobachtet sind. Sie ergiebt sich unmittelbar aus ihrer chemischen Constitution nach den erwähnten Volumgesetzen und ist demnach ausgedrückt durch die Formeln:

- 1) Diphenyl = $C_6^6 H_5^5 \cdot C_6^6 H_5^5 = C_{12}^{12} H_{10}^{10} = 26$ Steren.
- 2) Triphenylbenzol = $C_6^6 H_5^5 \left\{ \begin{array}{l} C_6^6 H_5^5 \\ C_6^6 H_5^5 \end{array} \right\} = C_{24}^{24} H_{10}^{10} = 50$ Steren.
- 3) Tetraphenyläthan = $C_2^2 H_2^2 (C_6^6 H_5^5)_4 = C_{26}^{26} H_{10}^{10} = 56$ Steren.
- 4) Thymol-Methylpropylphenol = $C_6^6 H_5^5 \left\{ \begin{array}{l} C_1^1 H_3^3 \\ C_3^3 H_7^7 \\ O_1^1 H_1^1 \end{array} \right\} = C_{10}^{10} H_{14}^{14} O_1^1 = 27$ Steren.

Würden diese drei Kohlenwasserstoffe und das Thymol im flüssigen Zustande beobachtet, so würde sich ihre Sterenzahl ganz unzweifelhaft mit diesen Formeln in Uebereinstimmung erweisen.

§ 5. Nun habe ich an verschiedenen Thatsachen, z. B. der festen Ameisensäure und Essigsäure und ihrer Ester und Salze, dann der Silbersalze der Fettsäurereihe u. s. w. nachgewiesen, dass die Volumconstitution der festen Körper, falls sie nicht gegen die flüssigen, polymere Verbindungen sind, in der Regel mit derjenigen der nämlichen Körper im flüssigen Zustande vollkommen übereinstimmt, und durch die nämliche Formel ausgedrückt ist; nur die Grösse der Stere ist in diesen Fällen im festen Zustande eine andere als im flüssigen.

Entspricht nun die Volumconstitution der drei obigen Kohlenwasserstoffe im festen Zustande derjenigen, welche ihnen im flüssigen Zustande eigen ist, so ist demnach ihre Volumconstitution durch die Formeln ausgedrückt:

1) Diphenyl = $C_6^6 H_5^5 \cdot C_6^6 H_5^5 = C_{12}^{12} H_{10}^{10} \cdot v = 131.7 - 132.8$; Schröder = $26 \times (5.07 - 5.11)$.

2) Triphenylbenzol = $C_6^6 H_5^5 (C_6^6 H_5^5)_3 = C_{24}^{24} H_{18}^{18} \cdot v = 253.8$; Schröder = 50×5.07 .

3) Tetraphenyläthan = $C_6^6 H_5^5 (C_6^6 H_5^5)_4 = C_{24}^{24} H_{22}^{22} \cdot v = 282.1$ bis 283.4; Schröder = $56 \times (5.04 - 5.06)$.

Die nahe Uebereinstimmung des Volummaasses oder der Stere für diese drei Kohlenwasserstoffe, welche sich hiernach zu 5.04 bis 5.11, im Mittel etwa zu 5.07, ergiebt, ist sehr merkwürdig, und macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass denselben im festen und flüssigen Zustande in der That die nämliche Volumconstitution angehört, so wie dass ihre Volumconstitution in obigen Formeln richtig erkannt ist.

Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen der Ableitung der Volumconstitution fester Körper aus ihrer bekannten Volumconstitution im flüssigen Zustande, und behalte mir die Anwendung des gleichen Princips zur Ermittelung der Volumconstitution anderer Gruppen fester Körper für andere Gelegenheiten und im Zusammenhang durchzuführende Untersuchungen vor.

Ich will hier nur noch bemerken, dass die Stere 5.0 bis 5.1 dieser festen Verbindungen mit der Stere des Kohlenstoffs im Zusammenhang zu stehen scheint; denn, wie ich an anderer Stelle darlegen werde, der Kohlenstoff als Graphit hat das Volum 5.1, und auch dem Diamant liegt die Stere 5.1 zu Grunde; ebenso dem Silicium und einer Reihe seiner Verbindungen.

§ 6. Nur mit einiger Wahrscheinlichkeit ergiebt sich nach der gleichen Methode die Volumconstitution des festen Thymols nach der Formel:

Thymol = $C_{10}^{14} H_{14}^{14} O_1^1$. v = 145.0 — 145.8: Schröder = $27 \times (5.37 - 5.40)$.

Die Stere 5.3 bis 5.4 entspricht, was ich hier nur erwähnen kann, sehr vielen sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen im festen Zustande. Hier kann ich darauf jedoch nicht näher eingehen.

Das Erntefeld ist jetzt ein sehr grosses und weites, doch kann die Ernte nur Garbenweise eingehemst werden.

Karlsruhe, den 6. November 1881.

468 Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der folgenden Abhandlung habe ich noch einige Beobachtungen zusammengestellt, welche die früheren Mittheilungen bezüglich der aus aromatischen Aldehyden und tertiären aromatischen Aminen entstehenden Condensationsprodukte ergänzen.

Bittermandelölgrün.

Seit meiner letzten Notiz¹⁾ über diesen Farbstoff habe ich noch die folgenden Salze analysirt, welche die gebräuchlichsten Formen sind, unter denen der Körper in den Handel gebracht wird.

Oxalat. Dieses Salz entsteht entweder beim Zusammenbringen der Farbbase mit Oxalsäure, oder auch direkt aus der Leukobase, wenn letztere in oxalsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein oxydiert wird. Es krystallisiert in cantharidenglänzenden, grossen Tafeln, löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab für

C	67.5 pCt.
H	6.2 -

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Doebner (diese Beichte XIII, 2224) für das Oxalat des „Malachitgrüns“ erhaltenen überein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 129.