

des Tannins, welches sich wesentlich anders gegen Brom, gegen Alkalien¹⁾ und gegen Schimmel¹⁾ verhält. Doch lässt sich über die Constitution der Eichenholzgerbsäure zur Zeit nichts Bestimmteres aussagen.

Worms, den 10. März 1887.

164. A. Horstmann: Ueber den Einfluss der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolum.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ findet J. W. Brühl das Ergebniss seiner früheren Untersuchungen von Neuem bestätigt, dass die Molecularrefraction der Kohlenstoffverbindungen durch jede sog. doppelte Bindung um einen constanten Betrag erhöht werde, und er hebt gleichzeitig besonders hervor³⁾, dass ringförmige Bindungen keinen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen ausüben. Es scheint unbeachtet geblieben zu sein, dass die Art der Kohlenstoffbindungen auch auf das Molecularvolum in demselben Sinne einwirkt. Der Nachweis ergibt sich aus den Beobachtungen von Lossen und Zander über die Molecularvolumina der Hydrüre aromatischer Kohlenwasserstoffe⁴⁾. Die genannten Forscher haben sich selbst schon über die Frage, wenn auch mit einiger Zurückhaltung, ausgesprochen. Nachdem ich aber gezeigt habe⁵⁾, dass man berechtigt ist, die Molecularvolumina ebensowohl bei gleichen Temperaturen als bei den Siedepunkten zu vergleichen, steht ein reicheres Beobachtungsmaterial zu Gebote, welches jene Folgerung in weiterem Umfange bestätigt. Das analoge Brühl'sche Ergebniss veranlasst mich, die betreffenden Thatsachen, welche ich für einen anderen Zweck übersichtlich zusammengestellt hatte, hier mitzutheilen und näher zu besprechen.

Man erkennt den Einfluss der Bindungsart des Kohlenstoffes auf das Molecularvolum, wenn man das Augenmerk auf den Volumzuwachs richtet, welcher durch die Aufnahme von Wasserstoff in ungesättigte

¹⁾ Es bildet sich Gallussäure.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 65.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 109.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1579.

Verbindungen verschiedener Art bedingt wird. Dieser Volumzuwachs würde das »Atomvolum« des Wasserstoffes angeben, wenn die veränderte Bindung der Kohlenstoffatome keinen Einfluss auf das Molecularvolum hätte. Bekanntlich hat H. Kopp das Atomvolum des Wasserstoffes unter dieser Voraussetzung zu bestimmen versucht, indem er Benzolderivate und Grenzverbindungen nebeneinander stellte, deren Molecularformel durch Vertauschung von 2C gegen 4H in einander übergeht; er fand das Volum von H_2 durchschnittlich gleich 11. Zu demselben Werthe gelangt man auf etwas anderem Wege, wenn man aromatische und Grenzverbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalte vergleicht. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um $4H_2$, und die Differenz ihrer Molecularvolums, bei den Siedepunkten genommen, beträgt durchschnittlich 44. Die Tabelle I enthält die wichtigsten Beispiele. Es sind darin, wie in allen folgenden Tabellen, die Molecularvolums für die Siedepunkte und für Null Grad angegeben. Bei Null Grad beträgt die fragliche Volumdifferenz in den angeführten Beispielen zwischen 35.6 und 40.6, im Mittel 38.0 oder 9.5 für H_2 .

(Hiernach folgt Tabelle I auf Seite 768.)

Es kann nun aber keinem Zweifel unterliegen, dass diese Zahlenwerthe abhängig sind von der besonderen Natur der verglichenen Verbindungen¹⁾. Wenn man Verbindungen anderer Art vergleicht, ohne Rücksicht auf die Constitution, so kann man weit abweichende Volumdifferenzen für denselben Unterschied in dem Wasserstoffgehalte finden. In der Tabelle II sind die Molecularvolums einiger Kohlenwasserstoffe mit 8C, geordnet nach dem Wasserstoffgehalt, zusammengestellt. Die Volumdifferenzen der aufeinanderfolgenden Verbindungenschwanken, wie man sieht, bei den Siedepunkten zwischen 5.5 und 21.5 für je ein H_2 , und bei 0°, wo noch eine weitere Verbindungsstufe (C_8H_{14}) eingeschaltet werden konnte, zwischen 1.2 und 15.3. Unten wird man noch grösseren Werthen begegnen. Diese Zahlen gehen weiter auseinander, wie diejenigen, welche man für das Atomvolum des Hydroxylsauerstoffes unter verschiedenen Bedingungen gefunden hat²⁾. In dem vorliegenden Falle jedoch lässt sich leichter eine gewisse Gesetzmässigkeit herausfinden, indem man die Bindungsart der Kohlenstoffatome berücksichtigt.

(Hiernach folgt Tabelle II auf Seite 769.)

Vergleicht man nämlich zunächst nur solche Verbindungen, welche durch Lösung einer doppelten Kohlenstoffbindung in

¹⁾ Vergl. Lossen, Ann. Chem. Pharm. 233, 319.

²⁾ Vergl. diese Berichte XIX, 1592.

Tabelle I.
Benzolderivate und Grenzverbindungen¹⁾.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Benzol	C_6H_6	86.7	40.6	80°	95.9	43.9	BH.
Hexan	C_6H_{14}	127.3		69°	139.8		Z.
Toluol	C_7H_8	104.4	38.3	109°	117.9	44.7	BHS.
Norm. Heptan	C_7H_{16}	142.7		98°	162.6		Th.
Aethylbenzol	C_8H_{10}	120.0	38.6	136°	138.9	47.4	W.
Oktan Norm.	C_8H_{18}	158.6		125°	186.3		Th.
Propylbenzol	C_9H_{12}	136.1	38.5				S.
Nonan	C_9H_{20}	174.6					Kft. ²⁾
Cymol	$C_{10}H_{14}$	153.6	36.9				S.
Dekan	$C_{10}H_{22}$	190.5					Kfft. ²⁾
Phenol	C_6H_6O	87.0	35.6	194°	103.6	42.4	Kp.
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	122.6		157°	146.0		Z.
Benzylalkohol	C_7H_8O	101.9	37.1	213°	123.7	44.3	Kp.
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	139.0		176°	168.0		Z.
Methylbenzoat	$C_8H_8O_2$	123.3	37.0	190°	149.4	46.8	Kp.
Methylheptylat	$C_8H_{16}O_2$	160.3		172°	196.2		G.
Anilin	C_6H_7N	89.6	39.7	183°	106.1		Kp.
Hexylamin	$C_6H_{15}N$	129.3		—	—		BH. ³⁾

Mittel der Differenzen — 38.0 bei 0°

— 44.9 beim Sdpt.

¹⁾ Die Daten, nach welchen diese und die folgenden Tabellen zusammengestellt und berechnet wurden, sind zum grössten Theil den bekannten Abhandlungen über Molecularvolume von H. Kopp (Kp.), von Lössen (L.) und dessen Schülern Weger (W.), Zander (Z.) und Gartenmeister (G.), von R. Schiff (S.) und von Thorpe (Th.) entnommen, zu einem anderen Theil auch aus Beilstein's Handbuch (BH.) und aus den Tabellen von Landolt und Börnstein (LB.). Andere Quellen sind besonders genannt. — Einige spezifische Gewichte habe ich benutzt, die nicht bei 0° bestimmt und auch wegen mangelnder Ausdehnungsbeobachtungen nicht genau auf 0° reducirt werden konnten. Zur annähernden Reduction wurde nach Analogien angenommen, dass die Ausdehnung für jeden Grad zwischen 0 und 20° etwa 0.001 betrage. Der Fehler, welcher dabei begangen sein kann, verschwindet, wie man sich leicht überzeugt, gegenüber diejenigen Volumdifferenzen, auf welche im Texte dieser Mittheilung allein Gewicht gelegt ist. Allerdings wäre es wünschenswerth, in einigen Fällen das spezifische Gewicht genauer zu kennen.

²⁾ Krafft, diese Berichte XV, 1687.

³⁾ Specificsches Gewicht 0.768 bei 17°.

Tabelle II.
Verschiedene Volumdifferenzen für H₂.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Oktan Norm.	C ₈ H ₁₈	158.6	15.3	125°	186.3	21.5	Th.
Isoxylohydrür	C ₈ H ₁₆	143.3	1.2	118°	164.8		L. u. Z.
Oktin	C ₈ H ₁₄	142.1	2×10.9	—	—	3×8.4	BH.
Isoxylo	C ₈ H ₁₀	120.2	7.8	140°	139.7	8.6	BH.
Styrol	C ₈ H ₈	112.4	4.6	146°	131.1		W.
Phenylacetylen	C ₈ H ₆	107.8		142°	125.8	5.5	W.

einer offenen Kette, unter Wasserstoffaufnahme, in einander übergehen, so findet man die fragliche Volumdifferenz in viel engeren Grenzen eingeschlossen. Die Tabelle III enthält eine Anzahl von Beispielen dieser Art, die leicht vermehrt werden könnten. Es sind zunächst einige Grenzkohlenwasserstoffe angeführt, verglichen mit den entsprechenden Verbindungen der Olefinreihe, ferner je ein Beispiel aus der aromatischen und der Pyridinreihe, wo die betreffende Umwandlung in der Seitenkette vor sich geht, und endlich auch einige Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, welche sich in der bezeichneten Art von einander unterscheiden. Unter allen diesen möglichst mannigfaltigen Beispielen ergibt keines mehr die extremen Werthe, welche in der Tabelle II vorkommen. Die Volumdifferenzen für H₂ schwanken jetzt nur noch zwischen 5.7 und 9.1 bei den Siedepunkten, und zwischen 4.0 und 9.4 bei 0°, und die Mehrzahl der Einzelwerthe entfernt sich nicht allzu weit von dem Mittel (7.1 resp. 6.4). Man kann freilich nicht behaupten, dass die Aufnahme von H₂ in allen Fällen einen constanten Volumzuwachs hervorbringe, auch unter den jetzt beschränkteren Voraussetzungen nicht. Nach allen heute vorliegenden Erfahrungen kann das Bestehen einer solchen einfachen Gesetzmässigkeit überhaupt nur in grober Annäherung erwartet werden. Doch erscheint die Grösse jener Volumdifferenzen bei gleicher Aenderung der Constitution in gewisse Grenzen eingeschlossen und es ist wohl schon zu erkennen, dass die Sättigung der Verbindungen mit offener Kette (Tabelle III) durchschnittlich einen relativ kleineren Volumzuwachs bedingt als die Umwandlung der Benzolderivate in Grenzverbindungen (Tabelle II).

Tabelle III.
Doppelbindungen in offener Kette.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Pentan	C_5H_{12}	112.4	8.2	30 ⁰	117.2	7.2	S.
Amylen	C_5H_{10}	104.2		36 ⁰	110.0		S.
Hexan	C_6H_{14}	127.3	7.3	69 ⁰	139.8	7.4	Z.
Hexylen	C_6H_{12}	120.0		—	132.4		BH. ¹⁾
Diallyl	C_6H_{10}	115.9	4.1	59 ⁰	126.1	6.3	Z.
Heptan	C_7H_{16}	142.7		98 ⁰	162.6		Th.
Heptylen	C_7H_{14}	135.9	6.8	—	154.8	7.8	BH. ¹⁾
Okтан	C_8H_{18}	158.6		125 ⁰	186.3		Th.
Oktylen	C_8H_{16}	151.5	9.4	123 ⁰	177.2	9.1	S.
Okтин	C_8H_{14}	142.1		—	—		BH. ²⁾
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	222.1	4.8	—	—		K. ³⁾
Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	217.3		—	—		K. ³⁾
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	254.3	4.7	—	—		K. ³⁾
Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	249.6		—	—		K. ³⁾
Phenyläthan	C_8H_{10}	120.0	7.6	136 ⁰	138.9	7.8	W.
Phenyläthylen	C_8H_8	112.4		146 ⁰	131.1		W.
Propylpyridin	$C_8H_{11}N$	130.0	6.0	—	—		Lg. ⁴⁾
Allylpyridin	C_8H_9N	124.0		—	—		Lg. ⁵⁾
Dibromäthan	$C_2H_4Br_2$	84.9	4.0	131 ⁰	97.1	5.7	Th.
Dibromäthylen	$C_2H_2Br_2$	80.9		109 ⁰	91.4		W.
Propylchlorid	C_3H_7Cl	86.8	7.2	66 ⁰	91.5	6.7	Z.
Allylchlorid	C_3H_5Cl	79.6		46 ⁰	84.8		Z.
Propylalkohol	C_3H_8O	73.4	6.9	97 ⁰	81.2	7.2	Z.
Allylalkohol	C_3H_6O	66.5		96 ⁰	74.0		Z.
Tripropylamin	$C_6H_{21}N$	185.7	3×6.3	156 ⁰	222.1	3×7.3	Z.
Triallylamin	$C_6H_{15}N$	166.9		156 ⁰	200.3		Z.
Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	111.8	5.4	98 ⁰	128.0	6.3	W.
Aethylacrylat	$C_5H_8O_2$	106.4		98 ⁰	121.7		W.
Mittel der Differenzen für $H_2 = 6.4$ bei 0 ⁰				—		7.1 b. Sdpt.	

¹⁾ Bei dem Siedepunkt berechnet aus Amylen und Oktylen.

²⁾ $CH_2 : CH . CH_2 : C(C_2H_5) : CH . CH_3$ nach Reformatzky.

³⁾ Krafft, Diese Berichte XV, 1687 (Paraffine) und XVI, 3018 (Olefine).

⁴⁾ Spec. Gewicht 0.9341 bei 0⁰ nach gütiger Privatmittheilung von Prof. Ladenburg.

⁵⁾ Ladenburg, diese Berichte XIX, 2578.

Ein sicherer Schluss wird jedoch erst möglich, wenn man die Hydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe in die Betrachtung hereinzieht. Diese Hydrüre entstehen bekanntlich durch direkte Wasserstoffaufnahme, und sie enthalten nach aller Wahrscheinlichkeit sechs Kohlenstoffatome noch in ringförmiger Verbindung, während die zur Ringbildung überflüssigen Bindungen des Benzolkerns zum Zwecke der Aufnahme von Wasserstoff gelöst sind. Die Vergleichung der Molecularvolume ergibt nun, dass der Volumzuwachs für je ein H_2 unter diesen Umständen nicht wesentlich verschieden ist von den Werthen, welche an den Beispielen der Tabelle III beobachtet wurden. Dieser Volumzuwachs beträgt nämlich nach Tabelle IV durchschnittlich etwa 8.2 bei den Siedepunkten und 7.5 bei Null Grad. Diese Thatsache stimmt mit der Hypothese Kekulé's überein, wonach die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns durch drei doppelte und drei einfache Bindungen zu einem Ringe zusammengehalten sind.¹⁾

Tabelle IV.
Benzol der Kohlenwasserstoffe und Hydrüre derselben.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Benzol	C_6H_6	86.7	23.8	—	—	23.9	BH.
Benzolhydrür	C_6H_{12}	110.5		—	—		BH.
Toluol	C_7H_8	104.4	22.2	109°	117.9	23.9	BH. S
Toluolhydrür	C_7H_{14}	126.6		96°	141.8		L. u. Z.
Isoxylol	C_8H_{10}	120.2	21.1	139°	139.7	25.1	S.
Isoxylolhydrür	C_8H_{16}	143.3		118°	164.8		L. u. Z.

Mittel der Differenzen für $3H_2=22.4$ } bei 0° = 24.5 } beim
oder für $H_2=7.5$ } } 8.2 } Sdpt.

Eine zweifellos verschiedene, viel grössere Volumdifferenz findet man aber, wenn man jene Hydrüre mit den entsprechenden Grenzverbindungen vergleicht. Die Tabelle V (S. 772) ergiebt den Unterschied der Molecularvolume solcher Verbindungen durchschnittlich = 20.7 bei den Siedepunkten und = 16.5 bei Null Grad, obgleich die Zusammensetzung sich nur um ein H_2 unterscheidet. Diese Zahlen überschreiten weit die Grenzen, welche in der Tabelle III eingehalten werden und sie betragen mehr als das Doppelte der dort berechneten Mittelwerthe. Dieselben sind bei 0° ungefähr so gross wie die Volum-

¹⁾ Vergl. Lossen, Ann. Chem. 225, 119.

Tabelle V.
Hydrüre der Benzolreihe und Grenzverbindungen.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Benzolhydrür	C_6H_{12}	110.5	16.9	—	—	20.8	BH.
Hexan	C_6H_{14}	127.3		—	—		BH.
Toluolhydrür	C_7H_{14}	126.6	16.5	97°	141.8	20.8	L.u.Z.
Heptan	C_7H_{16}	142.7		98°	162.6		Th.
Isoxylohydrür	C_8H_{16}	143.3	15.3	118°	164.8	21.5	L.u.Z.
Oktan	C_8H_{18}	158.3		125°	186.3		Th.

Mittel der Differenz für H_2 = 16.2 bei 0° = 21.1 b. Sdpt.

differenz für CH_2 in homologen Reihen. Daher besitzen auch die Grenzkohlenwasserstoffe nahe gleich grosses Molecularvolum mit denjenigen Hydrüren, welche gleichviel Wasserstoff, aber ein C mehr enthalten.

Nun begleitet diese erheblich grössere Volumzunahme eine zweifellos verschiedene Aenderung der Constitution. Denn um von den Hydrüren zu den entsprechenden Grenzverbindungen zu gelangen, muss die ringförmige Bindung der Atome gelöst und eine offene Kette hergestellt werden. Diese Umwandlung ist es offenbar, welche die bedeutend grössere Volumzunahme bedingt, obgleich ebensoviel Wasserstoff zur Sättigung aufgenommen wird, als bei der Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung.

Dasselbe Resultat tritt vielleicht noch augenfälliger hervor, wenn man die Hydrüre mit den Verbindungen der Olefinreihe vergleicht, welche bei gleicher Zusammensetzung statt der ringförmigen eine offene Atomkette, dafür aber eine Doppelbindung mehr in dem Molekül enthalten. Das Molecularvolum der letzteren steht (nach Tabelle III) von dem der Grenzverbindungen nur um ca. 6—8 ab, dasjenige der Hydrüre aber um 20.7 resp. um 16.5. Demgemäss ist das Molecularvolum der Hydrüre um ca. 13 resp. um 9 kleiner als das der isomeren Olefine, wie in der Tabelle VI ersichtlich ist. Lossen hat bereits hervorgehoben¹⁾, dass dieser Unterschied weit grösser ist, als er bei andersartiger Verschiedenheit der Constitution bisher beobachtet wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 114.

Tabelle VI.

Hydrüre der Benzolreihe und Isomere mit offener Kette.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Benzolhydrür	C_6H_{12}	110.5	9.5	—	—	13.0	BH.
Hexylen	C_6H_{12}	120.0		—	—		BH.
Toluolhydrür	C_7H_{14}	126.6	9.3	97°	141.8	12.4	L.u.Z.
Heptylen	C_7H_{14}	135.9		—	154.8		BH.
Isoxylohydrür	C_8H_{16}	143.3	8.2	118°	164.8	12.4	L.u.Z.
Oktylen	C_8H_{16}	151.5		123°	177.2		S.
Xyloltetrahydrür	C_8H_{14}	135.1	7.0	—	—		BH.
Oktin	C_8H_{14}	142.1		—	—		BH.

Man kann nun erkennen, dass die extremen Werthe der Volumdifferenz für H_2 in Tabelle II durch das dort aufgeführte Hexahydroxylol mit ringförmiger Bindung hervorgebracht sind, weil eben dieses gegenüber den danebenstehenden Verbindungen mit offener Atomkette ein relativ sehr kleines Molecularvolum besitzt. Aber auch der weniger deutliche Unterschied zwischen den Volumdifferenzen der Tabellen I und III erklärt sich jetzt durch den Einfluss der ringförmigen Bindung in den Benzolderivaten. Bei dem Uebergang z. B. von dem Toluol zu dem Heptan werden 3 doppelte und eine ringförmige Bindung unter Aufnahme von $4H_2$ gelöst und die Volumzunahme beträgt dementsprechend $3 \times 8 + 20.6 = 44.6$ bei den Siedepunkten, oder $3 \times 7.4 + 16.5 = 38.7$ bei 0°. Die Durchschnittswerthen für H_2 , welche aus diesen Zahlen sich bilden lassen, haben demnach keine einfache Bedeutung.

Alle bekannten Thatsachen bezüglich der Benzolderivate stehen also im Einklang mit der Schlussfolgerung, dass das Molecularvolum durch die Ringschliessung erheblich mehr vermindert wird, als durch eine gewöhnliche Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome.

Diese Erscheinung ist nun aber keineswegs auf die Benzolderivate beschränkt; man kann sie auch bei andern Verbindungen verfolgen, in deren Molekül eine ringförmige Bindung der Atome angenommen wird. Lossen und Zander haben noch bezüglich des Naphtalins Beobachtungen mitgetheilt. Aus den Daten, welche in der Tabelle VII

Tabelle VII. Naphtalin.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Naphtalin	C ₁₀ H ₈	—		217°	147.2		L. u. Z.
Naphtalinhydrür	C ₁₀ H ₁₄	140.1	11.1	200°	171.2	24.0	L. u. Z.
Cymol	C ₁₀ H ₁₄	151.2		175°	284.5	13.3	S.
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	190.5	39.3	—	—		K. ¹⁾

zusammengestellt sind, ergibt sich auch in diesem Falle der besprochene Einfluss der Ringbindung mit voller Deutlichkeit. Das Naphtalinmolekül besteht nach der herrschenden Ansicht aus zwei Atomringen, welche beide erhalten bleiben, wenn durch Aufnahme von 3 H₂ ein Hydrür, das Hexahydronaphtalin, gebildet wird. Diesem Uebergang entspricht eine Zunahme des Molecularvolums von ca. 3×8 (bei den Siedepunkten), d. i. ebensoviel als bei den Hydrüren der Benzolreihe. Vergleicht man andererseits das Naphtalinhydrür mit dem isomeren Cymol, welches nur noch einen Ring enthält, so findet man das Molecularvolum des letzteren um 13 bei den Siedepunkten, resp. um 11 bei 0°, grösser, was wieder annähernd übereinstimmt mit dem Unterschiede zwischen den Hydrüren der Benzolreihe und den gleich zusammengesetzten Olefinen (Tabelle VI). Von dem Cymol zu dem Dekan endlich wächst das Molecularvolum um dieselbe Grösse ungefähr, wie zwischen den andern Benzolderivaten und den entsprechenden Grenzverbindungen (39.3 bei 0°). Die Oeffnung eines jeden der beiden Ringe des Naphtalinmoleküls bewirkt demnach einen annähernd gleichgrossen Zuwachs des Molecularvolums.

Ferner liegen Beobachtungen über das Thiophen vor. Es ist zwar kein Derivat des Thiophens bekannt, welches durch Wasserstoffaufnahme bei geschlossener Atomkette gebildet wird, aber man kann dasselbe mit dem völlig gesättigten Diäthylsulfid vergleichen (Tabelle VIII). Die Sättigung mit Wasserstoff geschieht in diesem Falle, indem zwei doppelte und eine ringförmige Kohlenstoffbindung gelöst werden und der gesammte Unterschied der Molecularvolums beträgt 30.4, bei 0° und 36.6 bei den Siedepunkten. Diese Differenzen stimmen sehr gut überein mit den Beobachtungen in der Benzolreihe. Denn wenn man die in den Tabellen IV und V berechneten Mittelwerthe zu Grunde legt, so müsste der Unterschied zwischen Thiophen und Diäthylsulfid bei 0°: $2 \times 7.5 + 16.5 = 31.5$,

¹⁾ Krafft, Diese Berichte XV, 1687.

Tabelle VIII. Thiophen.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volumen bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Thiophen	C_4H_4S	77.2	30.4	84°	84.9	36.6	S. ¹⁾
Diäthylsulfid	$C_4H_{10}S$	107.6		91°	121.5		BH.
Methylthiophen	C_5H_6S	94.4	27.2	—	—		BH. ²⁾
Amylmercaptan	$C_5H_{12}S$	121.6	—	—	—		Kp.

und bei den Siedepunkten $2 \times 8.2 + 20.7 = 37.1$ betragen. Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, dass die Lösung der ringförmigen Bindung des Thiophenmoleküls gleichfalls eine erheblich grössere Volumzunahme bewirkt als die Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung.

Von besonderem Interesse sind endlich die zahlreichen Verbindungen, deren Molekül eine ringförmige Atomkette mit eingeschaltetem Stickstoffatom enthält. Die Erscheinungen sind jedoch in diesem Falle etwas verwickelter als in den bisher betrachteten Beispielen. Denn einmal ist zu beachten, dass das Molecularvolum ungleichgross sein kann, je nachdem ein Stickstoffatom mit einem oder mit mehreren Kohlen-

Tabelle IX.

Stickstoffverbindungen mit offener Kette.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	100.5	2×5.7	55°	109.0	2×3.5	BH. S ³⁾
Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	97.7		65°	106.2		BH. S
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	136.1		—	—		BH. S ⁴⁾
Hexylamin	$C_6H_{15}N$	129.3		—	—		BH. ⁵⁾
Capronitril	$C_6H_{11}N$	118.0	2×5.8	—	—	2×3.7	BH.
Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	113.3		95°	126.8		BH. S
Valeronitril	C_5H_9N	101.7	2×6.2	129°	119.7	2×3.7	BH. S
Propylamin	C_3H_9N	81.0		49°	85.6		BH. S
Propionitril	C_3H_5N	68.6		98°	78.3		BH. S

¹⁾ R. Schiff, Diese Berichte XVIII, 1601.

²⁾ Spec. Gewicht 1.0194 bei 18°.

³⁾ Diese und die folgenden Angaben über Stickstoffverbindungen bei den Siedepunkten von R. Schiff sind diese Berichte XIX, 565 veröffentlicht.

⁴⁾ Specifische Gewichte 0.7277 bei 20° nach Brühl.

⁵⁾ Specifisches Gewicht 0.768 bei 17°.

stoffatomen direct verbunden ist; primäre Amine scheinen bei gleicher Zusammensetzung kleineres Molecularvolum zu haben als secundäre oder tertiäre. Die Tabelle IX (S. 775) zeigt dies an Diäthylamin verglichen mit Isobutylamin, und an Triäthylamin verglichen mit Hexylamin; ein Unterschied in demselben Sinne besteht auch zwischen Picolin und Anilin (vergl. Tabelle I und X). Auf diese Verschiedenheit muss bei der Vergleichung von Stickstoffverbindungen Rücksicht genommen werden.

Ferner ist es möglich, dass nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Stickstoff mehr mit Wasserstoff gesättigt wird. Man muss sich daher zunächst darüber zu orientiren suchen, welchen Volumzuwachs die Wasserstoffaufnahme unter diesen Umständen bewirken kann, wenn keine ringförmigen Bindungen ins Spiel kommen. Dies kann geschehen durch Vergleichung von Nitrilen und Aminen. In der Tabelle IX sind zu diesem Zwecke einige Beispiele verzeichnet, aus welchen hervorgeht, dass der fragliche Volumzuwachs jedenfalls nicht grösser sein wird, als wenn Kohlenstoff allein sich sättigt. Es ergibt sich im Durchschnitt für die Aufnahme von H_2 bei 0° ein Zuwachs von 5.9 und bei den Siedepunkten von nur 3.6. Der Einfluss ringförmiger Bindungen kann dennoch durch gleichzeitige Sättigung von Stickstoff kaum verdeckt werden.

Dieses Ergebniss wird nun auch bestätigt durch die vorliegenden Beobachtungen an einigen Abkömmlingen des Pyridins, welche durch Wasserstoffaufnahme bei geschlossenem Ringe entstehen. Nach der Tabelle X (S. 777) beträgt der Unterschied der Molecularvolumen bei 0° von Piperidin gegen Pyridin 14.5, von Pipecolin gegen Picolin 18.8 und von Coniin gegen Propylpyridin (Conyryn) 17.2 für 3 H_2 ; im Durchschnitt ergibt sich daraus ein Zuwachs von 5.6 für jedes H_2 , welches in den Pyridinring aufgenommen wird, ohne dass derselbe sich öffnet. — Bei den Siedepunkten ist nur ein Beispiel untersucht, nämlich Piperidin-Pyridin; die Volumdifferenz beträgt hier 19.5 oder 6.5 für H_2 .

Viel grösser erscheint dagegen wieder der Volumzuwachs, wenn man von den reducirten Pyridinderivaten weiter zu Verbindungen mit offener Kette übergeht. In der Tabelle X ist Piperidin mit Amylamin, Pipecolin mit Triäthylamin und Coniin mit einem Octylamin verglichen. Ueber passende secundäre Amine, welche nachobiger Bemerkung strenggenommen zur Vergleichung heranzuziehen wären, liegen leider keine ausreichenden Beobachtungen vor. Aus diesem Grunde erscheinen die Volumdifferenzen weniger zuverlässig. Im Durchschnitt aber sind dieselben trotzdem von ähnlicher Grösse, wie zwischen Benzolderivaten und entsprechenden Grenzverbindungen, und es bleibt kein Zweifel darüber, dass auch die Oeffnung des stickstoffhaltigen Pyridinringes einen Volumzuwachs bedingt, der mehr wie zweimal so

Tabelle X.
Pyridinderivate und Pyrrol.

		Molek.- Volum bei Null Grad	Diffe- renz	Siede- punkte	Molek.- Volum bei den Siedepkt.	Diffe- renz	
Pyridin	C_5H_5N	81.9	3×4.8	116°	89.3	3×6.5	LB. S
Piperidin	$C_5H_{11}N$	96.4		104°	108.8		Lg. ¹⁾ S
Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	113.3	16.9	95°	126.8	18.0	BH. S
Picolin (β)	C_6H_7N	95.2	3×6.3	133°	111.5	42.3	H. ²⁾ Th
Pipecolin (β)	$C_6H_{13}N$	114.0		—	—		H. ²⁾
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	136.1	22.1	89°	153.8		BH. S
Propylpyridin	$C_8H_{11}N$	130.0	3×5.8	—	—		Lg. ¹⁾
Coniin	$C_8H_{17}N$	147.2		—	—		Lg. ¹⁾
Oktylamin	$C_8H_{19}N$	164.1	16.9	—	—		BH.
Pyrrol	C_4H_5N	67.9	32.6	—	—		LB.
Diäthylamin	C_4H_5N	100.5		—	—		BH. ³⁾

gross ist, als bei der Lösung einer gewöhnlichen Doppelbindung, sei es zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder auch zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Die vollständigeren Beobachtungen bei 0° beweisen dies am deutlichsten. Bei den Siedepunkten ist nur die Reihe Pyridin-Piperidin-Amylamin vollständig untersucht, und sie ergibt dasselbe Resultat. Zwischen Picolin und Triäthylamin fehlt das Molecularvolum des Pipecolins. Man darf aber wohl annehmen, dass der Unterschied zwischen Pipecolin und Picolin ungefähr ebensogross sein werde, als zwischen Piperidin und Pyridin. Das Molecularvolum des Pipecolins bei dem Siedepunkt ergibt sich alsdann zu ca. 131 und die Differenz gegen das Triäthylamin mit offener Kette wird = 22.8

In der Tabelle X ist ausserdem noch das Pyrrol mit dem Diäthylamin zusammengestellt. Von den dazwischen fallenden hydrogenisirten Abkömmlingen des Pyrrol ist leider kein spezifisches Gewicht bekannt. Dürfte man wieder annehmen, dass die Wasserstoffaufnahme in den geschlossenen Ring annähernd denselben Volumzuwachs bedingt wie in der Pyridinreihe, so würde das Molecular-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XIX, 2578. Conyryn siehe Tabelle III.

²⁾ Hesekei, diese Berichte XVIII, 3092.

³⁾ Spezifisches Gewicht 0.975 bei 12.5°.

volum eines Pyrrolhydrürs von der Zusammensetzung C_4H_5N bei 0° etwa $67.9 + 2 \times 6 + 79.9$ sein, und die Differenz gegen das Diäthylamin mit offener Kette würde ungefähr 20.6 betragen, das ist wieder annähernd ebenso viel, als in der Pyridin- und in der Benzolreihe.

Aus der Gesamtheit der besprochenen Thatsachen darf man wohl mit Recht schliessen, dass allgemein die ungesättigten Verbindungen mit ringförmiger Atomkette ein beträchtlich kleineres Molecularvolum besitzen als diejenigen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome. Auf den numerischen Betrag des Unterschiedes lege ich absichtlich kein grosses Gewicht, da derselbe wahrscheinlich auch Schwankungen unterliegen wird, welche von besonderen Einflüssen im einzelnen Falle herrühren. Die ganze neuere Entwicklung der Lehre von den Molecularvolumen lässt dies erwarten. Es genügt daher zu constatiren, dass der hier besprochene Unterschied in der Raumerfüllung grösser ist als jeder andere, der bisher auf eine Verschiedenheit der Constitution zurückgeführt werden konnte.¹⁾

Man kann sich nun leicht direct von der Richtigkeit der Behauptung überzeugen, dass das Molecularvolum in demselben Sinne durch die Art der Atombindung beeinflusst werde, wie die Molecularrefraction. Stellt man z. B. das Cymol mit dem isomeren Hexahydronaphtalin zusammen, so sieht man, dass das erstere, dessen Molekül eine ringförmige Bindung weniger und dafür eine Doppelbindung mehr enthält, sowohl grösseres Molecularvolum als auch grössere Molecularrefraction besitzt, als das Naphtalinhydrür:

	Molecularvolum		Molecularrefraction ²⁾
	bei 0°	beim Spkt.	
Cymol . . .	151.2	184.5	45.50
Hydronaphtalin	140.1	171.2	43.12

Der allgemeine Satz bezüglich der Molecularvolumen, wie er oben gefasst wurde, ist allerdings nicht gleichlautend mit dem im Eingang erwähnten Ausspruche Brühl's über die Molecularrefraction. Der Unterschied rührt jedoch allein daher, dass Brühl bei seinen Betrachtungen einen bestimmten Werth für die »Atomrefraction« des Wasserstoffs zu Grunde gelegt hat, während ich es vermieden habe, über das »Atomvolum« eine feste Annahme zu machen. Um ein völlig gleichlautendes Ergebniss zu erzielen, müsste man annehmen, dass das Atomvolum des Wasserstoffs durch den Unterschied der Molecularvolumen von Verbindungen mit ringförmiger Atomkette ohne mehrfache Bin-

¹⁾ Vergl. Lossen, Liebig's Ann. Chem. Pharm. 225, 114; 233, 316.

²⁾ $\left(\frac{n\alpha^2 \cdot 1}{n\alpha^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ nach Brühl's Angaben, Ann. Chem. Pharm. 235, Tafel Ib und II b.

dungen und von entsprechenden Grenzverbindungen gegeben sei. Alsdann würde jede Doppelbindung das Molecularvolum um einen nahe constanten Betrag zu gross erscheinen lassen, während eine ringförmige Bindung keinen Einfluss zeigen würde, wie bezüglich der Molecularrefraction. Dies ist indessen nicht sehr wahrscheinlich. Eher könnte man sich vorstellen, dass durch eine Doppelbindung das Molecularvolum nicht beeinflusst, durch eine Ringbildung dagegen erheblich vermindert würde.

Die »Atomvolumen« müssen aber heute als unbekannte Grössen¹⁾ angesehen werden, nachdem man erfahren hat, dass nicht nur die Aenderung der chemischen Zusammensetzung, sondern auch jede Aenderung der Constitution auf die Raumerfüllung mehr oder weniger grossen Einfluss haben könne. Beide Einflüsse liessen sich bisher nicht von einander trennen.

In meiner früheren Mittheilung²⁾ habe ich auf einen Weg hingewiesen, der direct zur Ermittlung derjenigen Volumänderung zu führen schien, welche durch die Umwandlung einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome in eine einfache bewirkt wird. Es wurde nämlich das Molecularvolum der Olefine C_nH_{2n} mit dem n -fachen der Volumdifferenz für CH_2 in homologen Reihen verglichen, oder auch das Molecularvolum des Octylalkohols $C_8H_{18}O$ mit der Summe der Molecularvolumen von Amylen C_5H_{10} und Propylalkohol C_3H_8O , oder von Pentan C_5H_{12} und Allylalkohol C_3H_6O , und es fand sich nach diesen Beispielen, dass das Molecularvolum durch jene Umwandlung bei 0° um 22 bis 24 verkleinert wird. Da man nun eine Zunahme des Molecularvolums von ca. 6 bis 8 beobachtet, wenn eine Doppelbindung unter Aufnahme von Wasserstoff gelöst wird, so würde folgen, dass das Volum von H_2 an sich etwa 30 betragen müsse. — Zu demselben Ergebniss kann man auch unmittelbar gelangen, indem man die Molecularvolumen gesättigter Verbindungen in gleicher Weise zusammenstellt. Es ist z. B. die Summe der Molecularvolumen von Pentan C_5H_{12} und von Propylalkohol C_3H_8O bei 0° um 31.1 grösser, als das Molecularvolum des Octylalkohols $C_8H_{18}O$. Diese Differenz giebt die Volumverminderung an, welche durch die Vereinigung von Pentan und Propylalkohol unter Austritt von Wasserstoff bewirkt wird. Die Zahl 31.1 könnte also nach der bisherigen Uebung gleichfalls als das Volum von H_2 angesehen werden. — Annähernd denselben Werth erhält man auch, wenn man von dem Molecularvolum der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} n -mal die Volumdifferenz für CH_2 abzieht. Diese Differenz beträgt in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe bei 0° im Durch-

¹⁾ Vergl. Lossen, Liebig's Ann. 233, 325.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1591.

schnitt 15.8,¹⁾ und da z. B. das Molecularvolum von $C_{14}H_{30}$ gleich 254.3 ist, so bleibt für das Volum von H_2 : $254.3 - 14 \times 15.8 = 33.1$.

Diese Zahlen betragen nahezu das Doppelte von dem höchsten Werth, der in der Tabelle II für das Volum von H_2 erhalten wurde. Wollte man das Atomvolum des Wasserstoffs so gross annehmen, so würde sich ergeben, dass nicht nur die doppelte Bindung, sondern auch die Ringbildung das Molecularvolum beträchtlich vergrößert, da durch die Ringbindung bei gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff das Volum nur um ca. 16 abnimmt.

Indessen erheben sich hinsichtlich der Bedeutung jener Zahlen gleichfalls bedenkliche Zweifel. Dieselben sind durch Vergleichung der Summe mehrerer Molecularvolumen mit einem dritten gewonnen, und sie stellen demnach wiederum nicht allein den Volumunterschied dar, welcher durch den Unterschied der Zusammensetzung bedingt ist, sondern sie enthalten möglicherweise noch diejenige Volumänderung, welche durch die Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen veranlasst wird. — Auch ist zu beachten, dass durch Aenderung der Zusammensetzung um CH_2 in homologen Reihen das Molecularvolum nur um ca. 16 bei 0° vergrößert wird; solange man in dieser Volumdifferenz das Volum von CH_2 sieht, kann man das Volum von H_2 nicht ungefähr gleich 30 setzen.

Endlich kommt noch hinzu, dass die entsprechende Vergleichung der Molecularvolumen bei den Siedepunkten in dem jetzigen Falle zu ganz entgegengesetzten Resultaten führt. Bei den Siedepunkten scheint die Auflösung einer Doppelbindung keinen erheblichen Einfluss auf die Raumerfüllung auszuüben.²⁾ Das Volum von H_2 müsste daher bei den Siedepunkten gleich der Volumdifferenz gesetzt werden, welche bei der Lösung einer Doppelbindung unter Aufnahme von Wasserstoff beobachtet wird, d. h. in runder Zahl etwa gleich 8, und für die Lösung einer Ringbindung müsste eine Vergrößerung des Molecularvolums um ca. 12 angenommen werden, während sich bei 0° unter derselben Voraussetzung eine bedeutende Verminderung ergab.

Diese und andere ähnliche Widersprüche drängen offenbar zu einer veränderten Auffassungen der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Raumerfüllung. Es geht daraus nach meiner Ansicht mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Volumdifferenzen, welche wir bei verschiedener Zusammensetzung beobachten, weit mehr von der Configuration der Atome und Moleküle abhängen, als von dem ungleich grossen Volum, welches die Masse der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1589.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1591.

Moleküle selbst ausfüllt¹⁾. Bei dieser Auffassung erklärt sich alsdann auch leicht der grosse Einfluss, welchen die Ringbildung auf das Molecularvolum auszuüben vermag.

Heidelberg, März 1887.

165. A. Hanssen: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Aethylen- und Trimethyldiphenyldiamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Das Aethyldiphenyldiamin, welches für obengenanntes Studium zur Verwendung gelangte, wurde nach der Vorschrift von H. F. Morley²⁾ bereitet. Auf dieselbe Weise liess sich auch das bis jetzt noch nicht dargestellte Trimethyldiphenyldiamin leicht gewinnen, dessen Eigenschaften und Verhalten hier kurz erwähnt werden mögen.

Wurden 4 Moleküle Anilin mit 1 Molekül Trimethylenbromid auf einem Wasserbade erhitzt, so trat bald heftige Reaction ein, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt zu einer halbfesten Masse erstarrte. Nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsäuren Anilins mit Wasser hinterblieb das Trimethyldiphenyldiamin als ein dickes nicht erstarrendes Oel von brauner Farbe, dessen Siedepunkt über dem Quecksilberfaden hinauslag. Dasselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum von den bei der Reaction gebildeten Nebenproducten zu befreien, gelang nicht, weil hierbei Zersetzung eintrat. Es wurde daher zur Reinigung das schwefelsaure Salz der Base dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Benzols, welches zur Aufnahme des Trimethyldiphenyldiamins gedient hatte, versetzte man den öligen Rückstand mit etwas absolutem Alkohol und fügte darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erstarrte die Flüssigkeit bald zu einer festen Masse. Dieselbe, mit Alkohol abgespült und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, lieferte das Sulfat in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°, während eine braune harzige Substanz, in der Krystallisationsflüssigkeit gelöst, zurückblieb. Um durch die Analyse festzustellen, dass hier in der That

¹⁾ Vergl. auch F. Exner, diese Berichte XVIII, Ref. 355 und J. W. Brühl, diese Berichte XIX, 2557.

²⁾ Diese Berichte XII, 1793.