

von etwa acht Monaten nicht in allen Einzelheiten zu erinnern vermochte; das Versehen selbst wird aber vor allem dadurch auf ein sehr geringes Maass reducirt, dass wir den Wortlaut der Lossen-schen Briefe vor uns haben, in deren letztem sich folgender Passus befindet:

»Ihre theoretische Betrachtungsweise haben Sie vollständig unabhängig von mir aufgestellt; warum sollte etwas im Wege stehen, wenn Sie zur Prüfung derselben Versuche mit den nämlichen Verbindungen machen wollten?«

Aus diesem Satze dürfte wohl Niemand etwas anderes herauslesen, als das, was Lossen jetzt Werner zum Vorwurf zu machen scheint; dass uns nämlich die Prüfung unserer Theorie an den von ihm entdeckten Verbindungen freistehé. Nur innerhalb dieses Rahmens haben sich die Untersuchungen von Werner gehalten, durch welche die »physikalisch-isomeren« Aethylbenzhydroximsäuren — unter Widerlegung der Einwände Lossen's — als stereoisomere Oxime erkannt worden sind.

Würzburg und Zürich im August 1893.

**396. Lothar Meyer: Ueber die Köhnlein'sche Darstellung der Paraffine.**

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich hat vor zehn Jahren im hiesigen Laboratorium B. Köhnlein<sup>1)</sup> bei dem Versuche, Aluminiumchlorid mit Propyljodid zu Aluminiumjodid und Propylchlorid umzusetzen, einen ganz anderen Umsatz erhalten. Das Aluminiumchlorid schied aus einem Theile des Jodides Jodwasserstoff ab, welcher den anderen Theil zu Propan reducirte. Ganz analog verhielten sich Isobutyl- und Aethyljodid. Diese Reaction ist später hier von C. Kerez<sup>2)</sup> weiter untersucht und dabei ermittelt worden, dass nur das Aluminiumchlorid, und auch dieses nur bei höherer Temperatur, die Jodide in Paraffine zu verwandeln im Stande ist, während das Bromid und Jodid desselben Metalles nur die Abspaltung des Jodwasserstoffes bewirken. Es wurde zugleich gezeigt, dass die Bildung der Paraffine aus keiner sehr glatten Reaction hervorgeht, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt, dagegen unter Umständen bis zu drei Vierteln des Propyljodids zu Propan reducirt wurde. Die

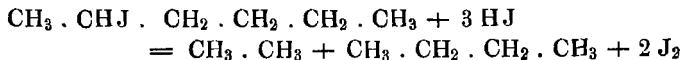
<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen, 1883; diese Berichte **16a**, 560; an letzterem Orte S. 562, Z. 11 v. o. ist statt 0.88 g zu lesen: 9.88 g.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen, 1885; Ann. d. Chem. **231**, 285.

Natur der dickflüssigen Verbindung, welche das nicht reducirete Viertel mit dem Aluminiumchlorid bildet, hat bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden können.

Der in Rede stehende Umsatz ist seither im hiesigen Laboratorium wiederholt zur Darstellung von Paraffinen benutzt worden, mit deren Untersuchung gegenwärtig Hr. stud. Ad. Hainlen aus Geisslingen beschäftigt ist.

Vor einiger Zeit hat derselbe auf meine Veranlassung versucht, aus dem aus Mannit dargestellten Hexyljodide Hexan darzustellen. Wir erhielten jedoch statt desselben beim Oeffnen des Rohres ein mit grosser Gewalt ausströmendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas und eine in Folge der starken Abkühlung zunächst zurückbleibende, dann aber ebenfalls lebhaft siedende Flüssigkeit. Von letzterer wurde eine Probe im Gaszustande gesammelt und durch die Analyse als Butan erkannt. Demnach wird das zuerst entwickelne Gas Aethan gewesen und das secundäre Hexyljodid nach der Gleichung:



gespalten sein. Diese Spaltung wäre analog derjenigen, welche ungesättigte Verbindungen an der Stelle der Doppelbindung erleiden.

Ich lasse gegenwärtig untersuchen, ob allgemein alle secundären Jodide unter denselben Umständen neben dem das Jodatom bindenden Kohlenstoffatome gespalten werden. Wäre dies der Fall, so hätten wir damit ein bequemes Mittel, den Ort des Jods und folglich auch die Atomverkettung secundärer Alkohole zu bestimmen.

Die Eigenschaften des Propans sind von Hrn. Hainlen eingehend untersucht worden, worüber er später berichten wird.

Hier will ich nur anführen, dass dieses Gas sich durch feste Kohlensäure leicht schon bei dem Drucke einer Atmosphäre verdichten lässt. Es siedet unter dem Drucke von 760 mm bei — 38 bis 39° C. Um diesen Siedepunkt zu bestimmen, wurden etliche Cubikcentimeter Propan in einem engen, langen, mit fester Kohlensäure umgebenen Destilliergefäße verdichtet und dann die Kohlensäureumhüllung von dem unteren, mit Flüssigkeit gefüllten Theile des Gefäßes entfernt, am oberen aber beibehalten. Durch die Wärme der umgebenden Luft oder auch der Hand kam jetzt die Flüssigkeit zum Sieden; ihr Dampf aber verdichtete sich im oberen Theile des Gefäßes und floss zurück, sodass die Beobachtung beliebig lange fortgesetzt werden konnte. Der Siedepunkt wurde an einem in die Flüssigkeit tauchenden Quecksilberthermometer beobachtet und dieses nachher mit dem Luftthermometer verglichen.

Das Propan lässt sich leicht in Glasröhren im flüssigen Zustande einschmelzen. Es erscheint hier etwas weniger beweglich als Kohlensäure.

Beim Erhitzen verschwindet der Meniscus der Flüssigkeit bei  $+101^{\circ}$ . Bei  $109^{\circ}$  ist noch ein Unterschied der Dichte des Gases und der Flüssigkeit an der unregelmässigen Lichtbrechung in der Gegend der Grenze wahrzunehmen, der bei  $110^{\circ}$  verschwindet. Beim Abkühlen tritt die bekannte Nebelbildung bei  $102^{\circ}$  C. ein.

Die Dampfspannung des Propans wurde bei niedrigen Temperaturen mittelst eines U-förmigen Rohres bestimmt, in dessen einem, mit Theilung versehenem und calibrirtem Schenkel eine gemessene Menge trockener Luft durch Quecksilber abgesperrt war, während der andere ebenfalls geschlossene Schenkel flüssiges und gasförmiges Propan enthielt. Der Druck wurde aus dem Volumen der Luft und dem Unterschiede des Quecksilberstandes in beiden Schenkeln berechnet und so gefunden:

Temp.	Druck m	Temp.	Druck m
$-33^{\circ}$ C.	1.43	$-2^{\circ}$ C.	3.71
$-19$	2.08	$+1$	3.89
$-15$	2.41	$+5.5$	4.53
$-11$	2.78	$+12.5$	5.41
$-5$	3.16		

Da bei höheren Temperaturen die Messungen dieser Art wegen der Kleinheit des Luftvolumens zu ungenau ausfielen, so wurden hier die Ablesungen an dem Manometer einer Cailletet'schen Pumpe gemacht, während das Gas durch diese bei verschiedenen Temperaturen theilweise verdichtet wurde.

Temp.	Druck m	Temp.	Druck m
$+22^{\circ}$ C.	7.6	$+85^{\circ}$ C.	35.0
$+34$	10.5	$+103$	45.6
$+53$	18.9		

Demnach ist der kritische Druck etwa 45 m oder 59 Atm. bei  $102^{\circ}$  C.

Die Dichte des flüssigen Propans wurde in engen, mit einer Millimetertheilung versehenen und calibrirten zugeschmolzenen Glasröhren von etwa 4 mm lichter Weite gemessen. Zwei solche Röhren wurden vor und nach der Füllung mit verschiedenen Mengen Propan gewogen und dadurch das Gewicht des Inhalts gefunden. Dieser wurde so bemessen, dass in dem einen Rohre die Flüssigkeit, im anderen aber der gasförmig bleibende Theil die weitaus grössere Hälfte des Raumes erfüllte. Aus dem bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Volumen der Flüssigkeit und des Gases in beiden Röhren

lässt sich nun die Dichtigkeit der ersteren auf zwei verschiedene Arten berechnen.

Zunächst kann man annehmen, das Gas habe die normale, aus dem Molekulargewichte nach der Formel

$$\delta = \frac{m}{28.87}$$

zu berechnende, auf Luft bezogene Dichte, und kann weiter mittels dieser das Gewicht  $g$  des gasförmigen Theiles nach der Formel

$$g = \frac{v \delta p}{0.76 m (1 + \alpha t)} \cdot 0.001293$$

berechnen. Der Druck  $p$  wird dazu aus den Spannungsmessungen interpolirt. Die Temperatur  $t$  und das Volum des Gases  $v$  sind unmittelbar beobachtet. Zieht man dieses Gewicht des Gases vom Gesamtweg ab, so bleibt das der Flüssigkeit, das man nur durch deren gemessenes Volumen zu dividiren braucht, um die Dichte zu erhalten.

Man kann aber zweitens auch von der Ueberlegung Gebrauch machen, dass in beiden Röhren das gesammte Gewicht gleich der Summe der Gewichte des Gases und der Flüssigkeit ist, die Dichtigkeiten aber in beiden Röhren bei gleicher Temperatur gleiche sind. Bezeichnen wir die für die Flüssigkeit geltenden Grössen durch grosse, die für die Gase durch kleine Buchstaben, und geben wir den an der zweiten Röhre gemessenen Grössen einen Index, so haben wir die Gleichungen:

$$D \cdot V + d \cdot v = G$$

$$D \cdot V_1 + d \cdot v_1 = G_1$$

aus denen nach Elimination von  $d$  (d. i. der auf Wasser bezogenen Dichte des Gases) sich  $D$  berechnen lässt.

Von den in nachstehender Tafel verzeichneten Zahlen ist je die mittlere auf diesem, die erste und letzte auf dem zuerst besprochenen Wege aus den an den beiden einzelnen Röhren gemachten Messungen berechnet.

Temperatur . . .	0°	6.2°	11.5°	15.9°
Röhre I . . .	0.535	0.526	0.519	0.513
> I u. II .	0.537	0.528	0.520	0.514
> II . . .	0.531	0.524	0.517	0.509
Mittel . . .	0.535	0.526	0.519	0.512

Wie man sieht, ist der auf dem zweiten Wege berechnete, in der Mitte stehende Werth überall der grösste, der mit dem zweiten Rohre bestimmte der kleinste. Letzteres Ergebniss röhrt unzweifelhaft von einem kleinen constanten Fehler in Rechnung oder Beobachtung her. Die Mittelwerthe werden aber der Wahrheit sehr nahe kommen.

Tübingen, 7. August 1893.