

Ausgangs- menge in g Molen			ccm abgeles. Gas- Vol.	bei mm	°	ccm reduz. Gas- Vol.	% d. Th.	Ausbeute an Oxy- säure Schmp. %		
g	Molen							in g	°	d. Th.
0.28	0.06	2-Oxymethyl-4-methyl-6-formyl-phenol (I)	120	746	18	108	96.4	0.3	286	92
0.51	0.03	2-Formyl-5-oxymethyl-phenol	220	743	13	202	90.1	0.45	310	75
0.68	0.02	4-Methyl-2-formyl-phenol	122	735	20	107	95.6	0.65	151	85.5
0.68	0.02	2-Methyl-4-formyl-phenol	112	747	18	101	90.0	0.65	172	85.5
0.68	0.02	2-Methyl-6-formyl-phenol	110	743.5	21	97.2	86.8	0.6	163	79

79. Albert Wassermann: Molvolumen und Kohäsionskräfte einiger geometrisch- und stellungs-isomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Januar 1930.)

Man hat mit Erfolg versucht, außer aus dem chemischen Verhalten auch aus einem Vergleich physikalischer Konstanten die relativen Abstände von Substituenten in isomeren Verbindungen zu ermitteln¹⁾. So wurden unter anderem auch die Dichten bestimmt, wobei es nahelag zu erwarten, daß einer dichteren Packung der Atome oder Atomgruppen ein kleineres Molvolumen entsprechen würde. Da aber mit einer Änderung der Dichte jeweils auch eine Änderung der Siedepunkte (Verdampfungswärmen) verbunden ist und diese eine Funktion der zwischen-molekularen Entfernungen sind, deutet das darauf hin²⁾, daß bei einem Vergleich der Molvolumina isomerer Verbindungen zwischen-atomare und zwischen-molekulare Abstände gleicherweise berücksichtigt werden müssen. In dieser Mitteilung soll das an wenigen typischen Beispielen dargelegt werden.

Für einen qualitativen Vergleich der zwischen-molekularen Abstände bedienen wir uns der verschiedenen Kohäsionskräfte, wobei wir, gestützt auf die Arbeiten einer Anzahl von Autoren³⁾, annehmen wollen, daß höheren Kohäsionskräften kürzere zwischen-molekulare Abstände entsprechen. An Stelle eines exakten Maßes der Kohäsionskräfte (Sublimationswärme bei tiefer Temperatur bzw. Temperatur-Abhängigkeit der Verdampfungswärme) begnügen wir uns für diese Notiz, bei festen Körpern mit einem Vergleich

¹⁾ vergl. z. B. K. v. Auwers, A. **410**, 287 [1915], **419**, 84 [1919]; K. v. Auwers und B. Ottens, B. **57**, 437 [1924]; K. v. Auwers, Sitzungsber. Fortschr. ges. Naturw. Marburg **62**, Nr. 4, 113 [1927]; A. Skita, B. **53**, 1792 [1920], **55**, 144 [1922], **56**, 1014 [1923]; A. **427**, 255 [1922], **481**, 1 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **34**, 230 [1921].

²⁾ vergl. K. v. Auwers und L. Harres, Ztschr. physikal. Chem. **143**, 1 [1929], und zwar S. 7.

³⁾ z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes [1923]; W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1926**, 51; F. Ephraim, Helv. chim. Acta **7**, 298 [1924]; V. M. Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. **34**, 453 [1928], Transact. Faraday Soc. **25**, 253 [1929]; T. W. Richards, Transact. Faraday Soc. **24**, 111 [1928]; Journ. Chim. Phys. **25**, 83 [1928].

der Schmelzpunkte⁴⁾ und Löslichkeiten⁵⁾, bei Flüssigkeiten mit einem Vergleich der Siedepunkte⁶⁾ (Verdampfungswärme beim Siedepunkt).

Vom hier vertretenen Standpunkt werden wir zwei Fälle unterscheiden:

I. Zwischen-molekulare Abstände (Kohäsionskräfte) und Dichten ändern sich in demselben Sinne⁷⁾. Dann ist es zwar denkbar, daß außerdem die Raum-Beanspruchung der isomeren Moleküle auch verschieden ist, aber es wird uns nicht möglich sein, aus Dichte-Messungen allein darüber eine Aussage zu machen.

II. Eine Änderung der zwischen-molekularen Abstände bewirkt entweder keine oder eine gegenläufige Änderung der Dichten. Hier werden wir vermuten, daß eine meßbare Änderung der Molekül-Volumina stattgefunden hat.

Zur Verdeutlichung der Möglichkeiten, die mit diesen beiden Fällen verbunden sind, betrachten wir das Schema 1:

Schema 1.

Kohäsionskräfte und Dichten geometrisch- und stellungs-isomerer Verbindungen.

I.	II.
<i>ortho</i> → <i>meta</i> oder <i>para</i>	<i>ortho</i> → <i>meta</i> oder <i>para</i>
1) ———D————→	a) ←——D————
—————K————→	—————K————→
2) ←——D————	b) ———D————→
←——K————	←——K————
<i>cis</i> → <i>trans</i>	<i>cis</i> → <i>trans</i>
3) ———D————→	c) ←——D————
—————K————→	—————K————→
4) ←——D————	d) ———D————→
←——K————	←——K————

Das Symbol —K→ sagt, daß die Kohäsionskräfte, in der Reihenfolge *ortho*, *meta* oder *para*, bzw. *cis*, *trans* zunehmen. Dem *ortho*-(*cis*-)Derivat entspricht ein tieferer Schmelzpunkt oder Siedepunkt und größere Löslichkeit. Die zwischen-molekularen Abstände sind in der *meta*- oder *para*-(*trans*-)Verbindung kleiner. Durch ←K— soll ausgedrückt werden, daß den *ortho*- oder *cis*-Verbindungen stärkere Kohäsionskräfte (kleinere zwischen-molekulare Abstände) entsprechen, als *meta*-, *para*- oder *trans*-Körpern. n—D→ (←D—) bedeutet ebenso, daß die Dichten in der Reihe *ortho*- *meta*- oder *para*- bzw.

) Da wir im allgemeinen keine Kenntnis von der Größe der Krystall-Moleküle haben, dürfen wir bei einem Vergleich keine Versuche anstellen, die die Kräfte zwischen den Krystall-Molekülen messen (Härte, Kompressibilität usw.), sondern müssen jeweils bis zum chemischen Molekül aufspalten; vergl. A. Reis, Ztschr. Physik 1, 204 [1920], Ztschr. Elektrochem. 26, 412 [1920].

⁴⁾ Die Löslichkeit eines Stoffes ist, außer von den Kohäsionskräften, auch noch von der Solvatationswärme abhängig: K. Fajans, Naturwiss. 9, 729 [1921]; N. Bjerrum, B. 62, 1091 [1929]. Für vorliegende Mitteilung wollen wir die verschiedenen Solvatationswärmen isomerer Verbindungen nicht berücksichtigen.

⁶⁾ vergl. auch M. Dunkel, Ztschr. physikal. Chem. 138, 44 [1928].

⁷⁾ Auch wäre es denkbar, daß eine Änderung der Dichten mit keiner Änderung unseres Maßes der zwischen-molekularen Abstände verbunden ist.

cis-trans zunehmen (abnehmen). $\begin{smallmatrix} \text{---D---} \\ \text{---K---} \end{smallmatrix}$ sagt aus, daß sowohl Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt, als auch Dichte im *meta*- oder *para*-(*trans*-)Derivat höher ist als in der *ortho*-(*cis*-) Verbindung. Zu den Fällen $\begin{smallmatrix} \text{---D---} \\ \text{---K---} \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} \text{---D---} \\ \text{---K---} \end{smallmatrix}$ rechnen wir auch Verbindungen, in denen Unterschiede der Dichten zwischen *ortho*-(*cis*-) und *meta*- oder *para*-(*trans*-)Isomeren mit keiner meßbaren Änderung der Siedepunkte oder Schmelzpunkte verbunden sind. $\begin{smallmatrix} \text{---D---} \\ \text{---K---} \end{smallmatrix}$ bedeutet: Der Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt ist im *ortho*-(*cis*-)Derivat höher als im *meta*- oder *para*-(*trans*-)Körper, und die Dichte ist in der *meta*- oder *para*-(*trans*-)Verbindung größer als im *ortho*-(*cis*-)Derivat⁸⁾. Die entsprechende Bedeutung hat das Zeichen $\begin{smallmatrix} \text{---D---} \\ \text{---K---} \end{smallmatrix}$.

I.

1). Es gibt viele Fälle, in denen den höher schmelzenden und schwerer löslichen *para*-Derivaten eine größere Dichte als den *ortho*-Verbindungen zukommt⁹⁾. Wir haben als Beispiel die drei Fluor-benzoesäuren untersucht.

Tabelle 1.

Schmelzpunkte, Löslichkeiten¹⁰⁾ und Dichten der Fluor-benzoesäuren.

	<i>ortho</i> -	<i>meta</i> -	<i>para</i> -
Schmelzpunkt.....	126°	123°	186°
Löslichkeit Millimol pro Ltr. bei 25°.....	51.6	15.7	8.7
d_4^{25}	1.460	1.474	1.479

Es ist wahrscheinlich, daß auch flüssige Isomere sich ähnlich verhalten, aber in den allermeisten Fällen siedet das *ortho*-Derivat höher, trotzdem fast immer der Schmelzpunkt im Vergleich zur *meta*- oder *para*-Verbindung tiefer liegt¹¹⁾.

2). Flüssigen *ortho*-Verbindungen entspricht sehr häufig ein höherer Siedepunkt und eine höhere Dichte als den *meta*- oder *para*-Körpern¹²⁾.

3). W. Biltz¹³⁾ hat betont, daß das kleinere Molvolumen der Fumarsäure im Vergleich zur Maleinsäure auf einer dichteren Packung der Moleküle der höher schmelzenden und schwerer löslichen Fumarsäure beruhen muß¹⁴⁾. Ganz ähnlich verhalten sich auch die festen Dimethyl-ester der beiden Säuren¹⁵⁾, *cis*- und *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure¹⁵⁾, *cis*- und *trans*-Hexahydro-phthalsäure¹⁵⁾ und andere Verbindungen.

Im flüssigen Zustande siedeten z. B. die meisten *trans*-Derivate der Zimtsäure-ester höher und haben zugleich eine größere Dichte als die *cis*-

⁸⁾ Hierher wird auch der Fall gezählt, daß die Kohäsionskräfte sich meßbar ändern, nicht aber die Dichten (Zimtsäure-ester).

⁹⁾ vergl. z. B. P. Groth, Chem. Krystallogr., 4. Teil, Leipzig 1917. ¹⁰⁾ In Wasser.

¹¹⁾ s. z. B. die Siedepunkte und Schmelzpunkte der *ortho*- und *para*-Dihalogenebenzole bei J. Errera, Physikal. Ztschr. 27, 764 [1926].

¹²⁾ vergl. die zitierten Arbeiten von K. v. Auwers und A. Skita.

¹³⁾ A. 458, 259 [1927].

¹⁴⁾ Die röntgenographische Untersuchung hat das bestätigt. K. Yardley, Journ. chem. Soc. London 127, 2207 [1925], und A. Reis u. W. Schneider, Ztschr. Krystallogr. 69, 566 [1928].

¹⁵⁾ Über die Kohäsionskräfte und Dichten dieser Verbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Verbindungen¹⁶⁾. Hierher gehören scheinbar auch die beiden α, β -Chlorjod-äthylene¹⁷⁾.

4). Andererseits gibt es auch viele flüssige *cis*-Verbindungen, die höher siedeln und spezifisch schwerer sind als die entsprechenden *trans*-Körper. Außer den von K. v. Auwers¹⁸⁾ und A. Skita¹⁸⁾ untersuchten Beispielen möchten wir noch die *cis*- und *trans*- α, β -Dichlor- und -Dibrom-äthylene erwähnen¹⁹⁾. Auch die flüssigen Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure gehören hierher²⁰⁾. Das ist deswegen bemerkenswert, weil im festen Zustande der *trans*-Ester spezifisch schwerer ist. Die mit den Räumigkeiten Hand in Hand gehende Umkehrung der zwischen-molekularen Abstände (Kohäsionskräfte) ist aus Tabelle 2 zu ersehen. Die größere Bedeutung der gegenseitigen Anordnung der Moleküle im Vergleich zum inner-molekularen Bau wird an diesem Beispiel sehr deutlich²¹⁾.

Tabelle 2²²⁾.

Kohäsionskräfte und Dichten der festen und flüssigen Fumar- und Maleinsäure-dimethylester.

	Sdp. (760 mm)	Verdampfungs- wärme bei 102° in Cal/Mol	Schmp.	Schmelz- wärme beim Schmp. in Cal/Mol	$d + 102$ 4	$d - 33$ 4
<i>cis</i> -Ester ...	205°	—8.5	—19°	—3.5	1.068	1.22
<i>trans</i> -Ester .	192°	—8.1	+102°	—8.4	1.054	1.34

II.

a) *para*- oder *meta*-Verbindungen, die im Vergleich zum *ortho*-Derivat weiträumiger sind und höher schmelzen (schwerer löslich sind), gibt es ebenfalls in großer Zahl²³⁾. Als Beispiel bringen wir in Tabelle 3 die Schmelz-

¹⁶⁾ R. Stoermer, F. Grimm u. E. Laage, B. 50, 959 [1917]; R. Stoermer, K. Sandow u. H. Kirchner, B. 53, 1283, 1289 [1920]; K. v. Auwers u. E. Schmellenkamp, B. 54, 624 [1921].

¹⁷⁾ H. v. d. Walle u. A. Henne, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 11, 360 [1925], siehe J. Estermann, Leipziger Vorträge 1929, S. 38.

¹⁸⁾ I. c.

¹⁹⁾ Beilstein, 4. Aufl., Ergänzungsbd. I.

²⁰⁾ Dichte-Messungen über ein größeres Temperatur-Gebiet bei S. Sugden u. H. Whitacker, Journ. chem. Soc. London 127, 1868 [1925].

²¹⁾ Die auffallende Umkehrung der relativen Größe der Schmelzpunkte und Siedepunkte, die auch bei einer Anzahl anderer geometrisch- und stellungs-isomerer Verbindungen beobachtet wurde, ist nicht allein für die Theorie der übereinstimmenden Zustände beachtenswert. Es liegt nahe, an die Untersuchungen von J. Errera zu denken über die Änderung des dielektrischen Verhaltens beim Übergang fest-flüssig: Journ. Phys. [6] 5, 304 [1924]; Physikal. Ztschr. 27, 764 [1926]; Transact. Faraday Soc. 24, 162 [1928]; s. a. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 118ff., und W. H. Keesom, Physikal. Ztschr. 22, 129, 643 [1921], 23, 225 [1922].

²²⁾ Nähere Angaben über die Zahlen sollen in der Ztschr. physikal. Chem. gegeben werden. Die Verdampfungswärmen wurden nach Messungen von S. Sugden u. H. Whitacker, I. c., berechnet. Die Schmelzwärme des Fumarsäure-esters hat M. Padoa, Rend. R. Accad. Lincei. [5] 28, II 239 [1919], bestimmt.

²³⁾ vergl. z. B. P. Groth, I. c.

punkte, Löslichkeiten und Dichten der Chlor-, Brom- und Jod-benzoesäuren. Man sieht, daß die Moleküle der *meta*- oder *para*-Verbindungen durch stärkere Kräfte zusammengehalten werden, also näher beisammen sind, als die Moleküle der *ortho*-Körper.

Tabelle 3.

Schmelzpunkte, Löslichkeiten in Wasser und Dichten der Chlor-, Brom- und Jod-benzoesäuren.

		<i>ortho</i> -	<i>meta</i> -	<i>para</i> -
	Schmelzpunkt ²⁴⁾	139 ⁰	154 ⁰	236 ⁰
Chlor-benzoesäuren	Löslichkeit ²⁵⁾	13.3 ²⁶⁾	2.6	0.49
	Dichte ²⁷⁾	1.544	1.496	1.541
	Schmelzpunkt	148 ⁰	156 ⁰	251 ⁰
Brom-benzoesäuren	Löslichkeit ²⁵⁾	9.24 ²⁶⁾	2.00 ²⁶⁾	0.28 ²⁶⁾
	Dichte	1.929	1.845	1.894
	Schmelzpunkt	162 ⁰	186 ⁰	266 ⁰
Jod-benzoesäuren	Löslichkeit ²⁵⁾	3.84 ²⁶⁾	0.47	0.14
	Dichte	2.249	2.171	2.184

Dies bewirkt nicht wie bei den Verbindungen, die unter I. 1) besprochen wurden, eine Zunahme der Dichte von *ortho* nach *para*, sondern eine Abnahme. Hier vermuten wir also im Sinne von K. v. Auwers, daß die Raumbeanspruchung der *meta*- oder *para*-substituierten Moleküle größer ist als die der *ortho*-Verbindung, entsprechend einer zunehmenden Entfernung der Substituenten (Carboxyl, Halogen) voneinander²⁸⁾. Es ist möglich, daß das Halogen eine gewisse Größe haben muß²⁹⁾, damit die Zunahme des Molekül-Volumens die Abnahme der zwischen-molekularen Abstände überkompensieren kann. Der Vergleich von Tabelle 3 mit Tabelle 1 und auch mit den drei Oxy-benzoesäuren³⁰⁾ scheint das anzudeuten.

In Tabelle 4 finden wir die Schmelzpunkte, Löslichkeiten und Dichten der *Ortho*- und *Terephthalsäure*. Auch hier entspricht dem *ortho*-Derivat eine größere Dichte als der *para*-Verbindung. Vergleichen wir

²⁴⁾ Die spezif. Wärmen und Schmelzwärmen der drei Chlor-benzoesäuren wurden bestimmt von D. H. Andrews, G. Lynn u. J. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1274 [1926]. Die Autoren haben auch andere *o*-, *m*- und *p*-Derivate des Benzols untersucht und gefunden, daß zwar keine Proportionalität zwischen Schmelzpunkt und Schmelzwärme besteht, daß der höher schmelzenden *p*-Verbindung jedoch immer im Vergleich zum *o*-Körper eine größere Schmelzwärme entspricht. *m*-Derivate zeigen manchmal Unregelmäßigkeiten.

²⁵⁾ In Millimol/Liter bei 25.0°.

²⁶⁾ Löslichkeits-Bestimmung von T. Paul, Ztschr. physikal. Chem. 14, 105 [1894].

²⁷⁾ Mit Ausnahme der *m*-Chlor-benzoesäure wurden die Dichten dem zitierten Werk von P. Groth entnommen.

²⁸⁾ Die *para*-ständigen Substituenten sind nur bei Annahme einer ebenen Benzol-Formel am weitesten voneinander entfernt. Eine Reihe von Arbeiten machen es auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte wahrscheinlich, daß der Benzol-Kern annähernd eben ist, s. z. B. K. Höjendahl, Physikal. Ztschr. 80, 391 [1929].

²⁹⁾ Nach W. Biltz, A. 458, 1. c., betragen die Nullpunkts-Räume der Halogene in organischen Verbindungen 12.4, 16.5, 19.5 und 24.3 ccm.

³⁰⁾ P. Groth, 1. c., S. 493 ff.

Ortho- und Terephthalsäure mit Malein- und Fumarsäure³¹⁾, so sehen wir, daß einmal die verschiedene Raum-Beanspruchung der *ortho*- und *para*-substituierten Moleküle, das andere Mal die verschiedenen zwischen-molekularen Abstände für das Molvolumen maßgebend sind.

Tabelle 4.

Schmelzpunkte, Löslichkeiten und Dichten der Ortho- und Terephthalsäure und der Malein- und Fumarsäure.

	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Dichte
Orthophthalsäure	193 ^{0 32)}	0.54 ³³⁾	1.593 ³⁵⁾
Terephthalsäure	> 333 ^{0 32)}	0.0014 ³³⁾	1.510
Maleinsäure	135 ⁰	78.8 ³⁴⁾	1.590 ³⁵⁾
Fumarsäure	302 ⁰	0.70 ³⁴⁾	1.625 ³⁵⁾

b) und d). Höher siedende oder schmelzende *ortho*-(*cis*-)Verbindungen, die im Vergleich zum *meta*- oder *para*-(*trans*-)Derivat eine kleinere Dichte haben, würden auf eine kleinere Raum-Beanspruchung der *meta*- oder *para*-(*trans*-)Moleküle deuten. Derartige Verbindungen sind mir nicht bekannt.

c) Wenn die *trans*-Verbindung höher siedet oder schmilzt (dichtere Packung der Moleküle) als der *cis*-Körper und zugleich eine kleinere oder zumindest keine größere Dichte hat, dann nehmen wir an, daß für das Molvolumen die kleinere Raum-Beanspruchung des *cis*-Moleküls (im Sinne von K. v. Auwers) mehr ausmacht, als die kleineren zwischen-molekularen Abstände der *trans*-Derivate. Hierher gehören z. B. die beiden Zimtsäure-äthylester³⁶⁾ und die *cis*- und *trans*- α , β -Dijod-äthylene³⁷⁾. Daß der Unterschied des Raum-Bedarfs der Moleküle sich hier im Gegensatz zu den Verbindungen, die wir unter I. 3) besprochen haben, zu erkennen gibt, kann zwei Ursachen haben: Entweder die relative Verschiedenheit der zwischen-molekularen Abstände ist dort größer, oder das Umklappen der Phenyl- bzw. Jodgruppe macht prozentisch im Eigenraum-Bedarf der Moleküle mehr aus als eine Lagen-Verschiedenheit kleinerer Substituenten.

Quantitative Aussagen und Bestätigungen unserer Annahmen bleiben in allen besprochenen Fällen der röntgenographischen Untersuchung vorbehalten.

³¹⁾ Der Vergleich von *ortho*-*para*-Derivaten mit *cis*-*trans*-Verbindungen stammt von A. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, Jena 1904. Später hat A. Langseth, Ztschr. physikal. Chem. 118, 49 [1925], den Wernerschen Gedanken aufgenommen, um durch einen Vergleich physikalischer Konstanten die Konstitutions-Ermittlung fraglicher Äthylen-Derivate zu versuchen; vergl. dazu K. v. Auwers u. L. Harres, l. c.

³²⁾ vergl. R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta 11, 46 [1928].

³³⁾ In g anhydr. Substanz pro 100 g Wasser. Zitiert nach Beilsteins Handbuch, IV. Aufl., S. 792 u. 842.

³⁴⁾ J. M. Weiß u. C. R. Downs, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1003 [1923]. g anhydr. Substanz in 100 g Wasser bei 25°.

³⁵⁾ Vergl. die Tabellen von Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 371, 372 u. 374.

³⁶⁾ J. W. Brühl, Ztschr. physikal. Chem. 21, 386 [1896]; K. v. Auwers und E. Schmellenkamp, B. 54, 631; K. v. Auwers u. H. Wissebach, B. 56, 715 [1923]. u. zw. S. 726.

³⁷⁾ J. Errera u. M. Lepingle, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 1925, S. 155.

Anhang.

Die Reinigung der Präparate (Tabelle 1, 3 und 4) ist an anderer Stelle beschrieben worden³⁸⁾. Die in Tabelle 1 und 3 mitgeteilten Löslichkeits-Bestimmungen wurden in der üblichen Weise ausgeführt³⁹⁾. Zur Sättigung wurde 1 bis 2 Tage im Thermostaten bei 25.0° geschüttelt (Kontroll-Titration in Abständen von 6—8 Std. zeigten, daß das Gleichgewicht eingestellt war). Um die gesättigte Lösung vom Niederschlag zu entfernen, wurde die von R. Flatt⁴⁰⁾ beschriebene Pipette benützt. Die Gehalts-Bestimmung erfolgte durch Titration mit $n/10$ -Lauge. Die Bestimmung der Dichten in etwa 10 ccm fassenden Ostwaldschen Pyknometern erlaubte die Umrechnung auf Mol/Liter.

Die Dichte-Bestimmungen der festen Säuren erfolgten pyknometrisch⁴¹⁾. Als Sperrflüssigkeit wurden die gesättigten wäßrigen Lösungen verwendet, die aus ausgekochtem Wasser unter Vermeidung von Luft-Zutritt hergestellt waren. Um auch die festen Körper möglichst weitgehend von Luft zu befreien, wurde bei —50° mehrere Stunden an das Vakuum einer Hg-Pumpe angeschlossen. Die Sperrflüssigkeiten wurden im Vakuum durch den G. F. Hüttigschen Aufsatz⁴²⁾ eingefüllt. In Spalte 1 der Tabelle 5 findet man die Namen der untersuchten Substanz, in Spalte 2 die Versuchs-Temperatur, in Spalte 3 g Wasser, die das leere Pyknometer bis zur Marke aufnahm (Mittelwert aus mindestens 2 Bestimmungen), in Spalte 4 die Einwaage in g, in Spalte 5 die g Sperrflüssigkeit, in Spalte 6 die Dichte der Sperrflüssigkeit (bezogen auf Wasser von 4°), ebenfalls ein Mittelwert aus mindestens 2 Bestimmungen, in Spalte 7 die Dichten der in Spalte 1 angegebenen Körper, und in Spalte 8 die wahrscheinlichsten Werte, die in die Tabellen 1, 3 und 4 aufgenommen wurden.

Tabelle 5.
Dichte-Bestimmungen.

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>o</i> -Fluor-benzoe-säure.....	25.0 25.0	20.608 20.608	1.876 1.876	19.304 19.303	0.99930 0.99930	1.462 1.458	1.460
<i>m</i> -Fluor-benzoe-säure.....	25.0 25.0	20.608 20.608	1.423 1.423	19.595 19.604	0.99810 0.99810	1.468 1.481	1.474
<i>p</i> -Fluor-benzoe-säure.....	25.0 25.0 25.0	6.7130 6.7130 6.7130	0.8252 0.8252 0.8252	6.1404 6.1405 6.1406	0.9974 0.9974 0.9974	1.4785 1.4787 1.4789	1.479
<i>m</i> -Chlor-benzoe-säure.....	19.0 19.0	20.602 20.602	2.6800 2.6800	18.792 18.792	0.9990 0.9990	1.496 1.496	1.496
Terephthalsäure..	18.0 18.0	11.547 20.602	2.9257 3.9695	9.5829 17.957	0.9986 0.9986	1.500 1.515	1.510

Ich danke Hrn. Prof. R. Kuhn für sein liebenswürdiges Interesse und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für ein Stipendium.

Zürich, Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule.

³⁸⁾ Helv. chim. Acta 11, 33, 46 [1928].

³⁹⁾ vergl. z. B. T. Paul, l. c.

⁴⁰⁾ Dissertat., Zürich 1923.

⁴¹⁾ Die verwendeten Pyknometer waren konstruiert nach den Angaben von W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. 150, 11 [1925].

⁴²⁾ Beschrieben bei W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. 121, 260 [1922].