

#### 45. Friedr. Mohr: Optischer Beweis über die Natur des Hydratwassers.

(Verlesen in der Sitzung vom 13. Februar von Hrn. C. A. Knop.)

Bei der Bestimmung der Brechungsindices durchsichtiger Körper hat sich herausgestellt, dass bei gleicher Dichtigkeit von allen Körpern Wasserstoff die grösste und Sauerstoff die kleinste brechende Kraft besitzt. Diese Qualität lässt sich auch durch die Verbindungen dieser beiden Körper und selbst in organischen Stoffen verfolgen. Ueberall haben die wasserstoffreichsten Verbindungen den grössten, und die sauerstoffreichsten den kleinsten Index. Das Wasser verdankt seinen sehr kleinen Index von 1,3311 seinem Gehalt von 89 pCt. Sauerstoff, und er würde noch viel kleiner sein, wenn nicht der Rest Wasserstoff wäre. Die meisten Brechungsquotienten organischer Stoffe sind von Landolt (Pogg. Bd. 117, 122 u. 123) mit der grössten Sorgfalt und unter Anwendung der besten Mittel bestimmt worden. Darunter finden wir einige, welche ganzgleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Indices haben. Landolt rechnet das Wasser der Hydrate von Säuren, wie die neuere Chemie es thut, zu den Bestandtheilen des organischen Körpers, und da ist denn sehr auffallend, dass organische Körper so verschiedene Wirkung auf das Licht ausüben, wenn sie gleichartig zusammengesetzt sind. Die natürlichen Indices werden auf gleiche Dichtigkeit, jene des Wassers, reducirt, wenn man sie durch das specifische Gewicht des Körpers dividirt. Eine Vergleichung der Indices im natürlichen Zustande kann zu keinem Resultate führen, da die Dichtigkeit der Körper auf den Lichtstrahl eine so mächtige Wirkung ausübt. Wir ziehen nun aus den Landolt'schen Tafeln eine Anzahl Gruppen isomerer Körper mit den dazu gehörigen Daten über Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex (s. nebenstehende Tabelle) aus, um daran unsere Schlüsse zu knüpfen.

Betrachten wir nun diese 6 Gruppen von isomeren Verbindungen, so zeigt sich überall,

- 1) dass die Säurehydrate, welche fertiges Wasser enthalten, das man durch jede schwache oder starke Basis austreiben kann, einen niedrigeren Brechungsquotient haben, als die isomeren Aether. Die letzte Columne enthält diejenigen Grössen, welche man bei den nebenstehenden Aethern abziehen muss, um auf den Quotienten der Säurehydrate zu kommen.
- 2) dass, wenn Sauerstoff und Wasserstoff bereits zu Wasser verbunden sind, ein viel höherer Siedepunkt daraus hervorgeht, als wenn diese Körper nicht als Wasser, sondern als Bestandtheile des organischen Körpers vorhanden sind. Die vierte Columne, welche die Siedepunkte enthält, zeigt bei der 1. Gruppe für die

Säure einen um 86°, bei der 2. Gruppe um 70°, bei der 3. Gruppe um 85°, bei der 4. um 86°, bei der 5. Gruppe um 142,8° höheren Siedepunkt;

- 3) dass das spezifische Gewicht der Säurehydrate in allen Fällen weit höher ist, als das der isomeren Aether. Eine Durchsicht der fünften Columnne zeigt überall die erste Zahl in jeder Gruppe als die entschieden höchste.

N a m e n.	Formel.	Atomgewicht.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Reducirter Index.	Weniger im Hydrat.
<b>1. Gruppe.</b>						
Propionsäure . . .	$C_6 H_8 O_3, HO^*)$	74	140° C.	0,9963	1,390	
Essigsäures Methyl .	$C_6 H_8 O_4$	74	56,5	0,9053	1,501	— 0,111
Ameisensäures Aethyl	$C_6 H_8 O_4$	74	54	0,9078	1,495	— 0,105
<b>2. Gruppe.</b>						
Valeriansäure-Hydrat	$C_{10} H_{14} O_3, HO$	102	174	0,9343	1,505	
Buttersäures Methyl .	$C_{10} H_{14} O_4$	102	104	0,8976	1,545	— 0,040
<b>3. Gruppe.</b>						
Capronsäure-Hydrat .	$C_{12} H_{18} O_3, HO$	116	199	0,9252	1,525	
Valeriansäures Methyl	$C_{12} H_{18} O_4$	116	113—116	0,8809	1,581	— 0,056
Buttersäures Aethyl .	$C_{12} H_{18} O_4$	116	114,1	0,8906	1,545	— 0,020
Ameisensäures Amyl .	$C_{12} H_{18} O_4$	116	118	0,8816	1,583	— 0,058
<b>4. Gruppe.</b>						
Oenanthylsäure-Hydrat	$C_{14} H_{20} O_3, HO$	130	219	0,9175	1,546	
Valeriansäures Aethyl	$C_{14} H_{20} O_4$	130	132—133	0,8674	1,608	— 0,062
Essigsäures Amyl . .	$C_{14} H_{20} O_4$	130	133—134	0,8574	1,634	— 0,088
<b>5. Gruppe.</b>						
Buttersäure-Hydrat .	$C_8 H_{12} O_3, HO$	88	162	0,9610	1,452	
Aldehyd . . . . .	$C_4 H_4 O_2$	44	20,8	0,7810	1,703	— 0,251
<b>6. Gruppe.</b>						
Butylalkohol . . . .	$C_8 H_{16} O_2$	74	108	0,8074	1,726	
Aethyläther . . . . .	$C_8 H_{16} O_2$	74	35	0,7810	1,885	— 0,159

In wenigen Worten lassen sich die Resultate dahin zusammenfassen, dass wenn in einer Verbindung der Wasserstoff schon zu Wasser verbunden ist, er

- 1) den Brechungsindex erniedrigt,
- 2) den Siedepunkt und
- 3) das spezifische Gewicht erhöht.

\*) C = 6; O = 8.

Das sind nun Thatsachen, und wir suchen nach einer Erklärung. Wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff unter Verbrennungsercheinung verbindet, so tritt die grösste Wärmeentwicklung ein, welche wir kennen, sowohl der Temperatur nach als der Wärmemenge. Diese als Wärme ausgetretene Summe von lebendiger Kraft fehlt nun in der neuen Verbindung, und giebt sich als höherer Siedepunkt und höheres specifisches Gewicht zu erkennen. Da nun die Ablenkung des Lichtstrahls einmal durch die Dichte der Substanz, dann aber auch durch die chemische Natur des Körpers bedingt wird, so muss die Ablenkung geringer werden, wenn die Elemente bei dem Acte ihrer Verbindung viel Molecularbewegung verloren haben. Die Dichtigkeit des Körpers ist durch den reducirten Index beseitigt, es bleibt also die ganze Wirkung nur dem Verluste an chemischer Bewegung zuzuschreiben. Alle diese Säurehydrate sind viel weniger verbrennlich als die isomeren Aether, in denen der Wasserstoff noch nicht mit Sauerstoff zu Wasser verbunden ist. Es steht also der Wasserstoff in den organischen Körpern in einem ganz andern Verhältniss zum Sauerstoff als im Wasser. Dies geht auch daraus hervor, dass man aus einer Menge wasserleerer Stoffe durch blosse Erhitzung neugebildetes Wasser austreiben kann, wodurch aber der organische Körper zersetzt ist, und dass er dieses Wasser nachher nicht wieder aufnimmt. Holzfaser, Zucker, viele organischen Säuren, und alle flüchtigen Verbindungen in erhitzten Röhren zeigen diese innere Verbrennung, veranlasst durch die hohe Temperatur, wodurch die Beziehung des Wasserstoffs zum Sauerstoff, wie bei der freien Verbrennung, wesentlich erhöht wird. Es handelt sich hierbei nicht um Lagerung der Atome, wovon man nichts weiss, sondern um wirkliche Summen von lebendiger Kraft, die in den Verbindungen stecken und sich, wie wir gesehen haben, als Qualitäten zu erkennen geben. Alle die Körper mit niederem Siedepunkte geben für 1 Grm. verbrannter Substanz mehr Verbrennungswärme als die isomeren mit höherem, obgleich dabei von beiden gleich viel Kohlensäure und Wasser gebildet wird. Ein schönes Beispiel giebt uns die 6. Gruppe: Butylalkohol und Aethyläther. Ersterer kocht bei  $108^{\circ}$ , der Aether bei  $35^{\circ}$ . Aber ganz entsprechend unterscheiden sich die specifischen Gewichte wie 0,8074 und 0,7810 und die Brechungsindices wie 1,726 und 1,885. Hier ist kein Hydratwasser vorhanden, und der blosse Unterschied des Siedepunktes zieht die beiden andern Qualitäten so wie die Verbrennungswärme, die bei dem Aethyläther höher ist, nach sich. Die neuere Chemie bat für das Zusammenwerfen der Bestandtheile des Wassers mit den Bestandtheilen des organischen Körpers auch nicht den Schein eines Grundes anzuführen, während obige vier Thatsachen, Index, Siedepunkt, specifisches Gewicht und Verbrennungswärme dagegen sprechen.

Die Verbindung des Wassers mit Oxyden und Säuren geschieht

unter denselben Erscheinungen, womit bei vielen Verbindungen die Dissociation wieder eintreten kann. Die Flüssigkeit des Wassers im Hydrate hängt von der Wärmeentwicklung ab, die bei der Bildung des Hydrates stattfindet. Wasserleerer Baryt und 1 Aeq. Wasser verbinden sich unter Glühhitze; das Wasser im Barythydrat hat seine Flüchtigkeit verloren. Die moleculare Bewegung, welche dem reinen Wasser den Gefrierpunkt bei  $0^{\circ}$  und den Siedepunkt bei  $100^{\circ}$  giebt, tritt dabei aus, und das Wasser wird feuerbeständig. Ebenso verhält sich die verbrennende Kaliumkugel, die zuletzt als wasserleeres Kali unter Explosion im Wasser untersinkt. Kalk giebt mit Wasser eine hohe Temperatur, das Wasser kann aber unter Glühhitze ausgetrieben werden.

Wasserleere Schwefelsäure, welche bei  $35^{\circ}$  Dämpfe giebt, und Wasser vereinigen sich unter Explosion, und der Siedepunkt beider ist auf  $360^{\circ}$  gestiegen. Gyps bindet Wasser unter geringer Wärmeentwicklung; eine Gypsfigur zerfällt auch schon auf einem geheizten Ofen. Das Wasser befindet sich als binäre Verbindung in allen Hydraten, welche durch ein Oxyd oder eine Säure zersetzt werden können. Seine neuen Eigenschaften sind eine Function der Verbindungserscheinung. Wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit dem ersten Atom Wasser eine sehr hohe Temperatur, mit den sechs andern eine mässige Wärmeentwicklung. So wird denn auch das eine Atom erst durch Glühhitze ausgetrieben.

#### 46. Aug. Faust: Verhalten der gechlorten Phenole gegen Salpetersäure.

(Eingegangen 16. Febr.)

Im vorigen Jahrgange (III) dieser Berichte, S. 646, theilt Hr. P. Weselsky eine neue Bildungsweise der Chinone mit, die auf der Umsetzung des Trichlorphenols in Dichlorchinon durch salpetrige Säure beruht. W. führt weiter an, dass Auflösen obigen Chlorphenols in salpetrigsaurem Aethyl unter Zusatz von Salpetersäure, oder Eintragen des Trichlorphenols in rauchende Salpetersäure denselben Erfolg habe.

Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, dass ich bereits vor 4 Jahren (Zeitschr. f. Chem. 1867, 727; ausführlicher Ann. Chem. Pharm. 1869) die Umsetzung des Trichlorphenols in Dichlorchinon durch rothe Salpetersäure beschrieben und dabei auf das verschiedene Verhalten des Mono- und Dichlorphenols gegen rothe Salpetersäure aufmerksam gemacht habe. Ich habe auch hervorgehoben, dass sich namentlich Trichlorphenol-Silber beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salpetersäure mit grösster Leichtigkeit in Dichlorchinon und Chlorsilber zersetzt.