

Wasserdampf oder durch Alkoholdampf oder durch Wasser von 15°, in welcher Reihenfolge man auch die Temperaturen 100°, 78°, 15° nach einander wechseln liess.

Ebenso verhielt sich das Naphtalin. Dasselbe war selbstverständlich bei 100° flüssig, blieb aber hierauf beim Abkühlen auf 78° noch geschmolzen und schlug sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vakuums nieder, während es bei 78° fest blieb, wenn die Temperatur bis dahin aufstieg.

Es erfordert demnach unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Herstellung der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Dampfspannung fester Körper kaum längere Zeit als die Temperaturänderung selbst in Anspruch nimmt, sowohl beim Steigen als bei Abnahme der Temperatur und somit auch der Spannung. Die Verdampfungs- und die Rückverdichtungszeiten fester Körper im Vakuum sind sehr kurz.

Zugleich zeigt sich am Naphtalin, dass die Dämpfe derselben Substanz bei derselben Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen.

Aus den für die verschiedenen Versuchstemperaturen beobachteten Höhen der Quecksilbersäule berechnen sich unter Berücksichtigung des Barometerstandes und einiger Fehlerquellen folgende annähernde Dampfspannungen für Aenderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin

	bei 15°.	bei 78°.	bei 100°.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
$C_2 Cl_6$	< 1 ^{mm}	13,5 ^{mm}	31 ^{mm}	182°	160°
$C_{10} H_8$	2 ^{mm}	9 ^{mm}	20,5 ^{mm}	218°	79,2°

Giessen, 9. Juli 1871.

194. H. L. Buff: Ueber das specifische Volum des Allylkohols.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kürzlich hat Hr. Tollens*) das spec. Gewicht des Allylkohols bestimmt und gefunden, dass dasselbe sehr genau mit dem nach Kopp berechneten übereinstimmt. Die Zahl des Hrn. Tollens stützt sich aber nur auf einen einzigen Versuch, der mit einer geringen Menge Material ausgeführt ist und durch keine anderweitige Bestimmung auf seine Zuverlässigkeit geprüft erscheint. Dadurch scheint diese jedoch über allen Zweifel gestellt zu sein, dass das Resultat des Versuches mit der Berechnung nach Kopp übereinstimmt. Kopp hat seine

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLVIII. 104.

Zahlen für die Berechnung des spec. Volums flüssiger Verbindungen nun aber zu einer Zeit gegeben, in der die Hypothese vom Wechsel in der Valenz in ihrem jetzigen Sinne der Betrachtung noch nicht unterlag. Seitdem habe ich versucht diese Hypothese in Beziehung zu setzen mit der beobachteten Thatsache, dass das spec. Volum gewisser Verbindungen abweicht von demjenigen, welches man mit Hilfe der Zahlen von Kopp berechnen kann.*) Solche Abweichungen finden sich, wie ich hier nochmals bemerke, auch zwischen dem von Kopp beobachteten spec. Volum und dem nach seinen Zahlen berechneten bei einigen Verbindungen, in welchen bivalente Kohlenstoffatome angenommen werden. Dieser Umstand spricht für die Genauigkeit der Versuche von Kopp und für die Wahrscheinlichkeit, dass die Verschiedenheit in der Raumerfüllung des bivalenten und quadrivalenten Kohlenstoffs nicht sehr gross ist, indem sonst die Abweichung Hr. Kopp wohl aufgefallen sein würde.

Zu den Verbindungen, welche, wie es scheint, bivalenten Kohlenstoff enthalten, gehören nun auch die des Allyls, und habe ich im Jahre 1865*) das spec. Volum des Diallyls zu 126,7—127,0 bestimmt, während sich dasselbe nach den Zahlen von Kopp zu 121 berechnet.

Die hierdurch aufgeworfene Frage, welche von jeder Hypothese unabhängig ist, ob die Zahlen von Kopp auch für die Berechnung des spec. Volums der Allylverbindungen zulässig sei, hat Hr. Tollens unbeachtet gelassen.

Selbstverständlich hatte ich unter den angegebenen Verhältnissen ein grosses Interesse für weitere Bestimmungen des spec. Volums des Allylalkohols und habe ich daher solche ausgeführt. Zunächst aber habe ich auch jetzt wieder die Zuverlässigkeit meiner Dilatometer (E. u. II. l. c.) und die Genauigkeit meiner Arbeit dadurch geprüft, dass ich Wasser auf die Ausdehnung bis zum Siedepunkt untersucht habe, und nachdem ich so die unerlässliche Controle erlangt hatte, habe ich zahlreiche Bestimmungen mit Allylalkohol ausgeführt. Nach demselben ist das spec. Volum eines zwischen 96,5 und 96°,8 siedenden Allylalkohols bei 96,5 = 74,6, also in der That etwas grösser, als sich nach den Zahlen von Kopp berechnet. Enthält der Allylalkohol noch Wasser, so sinkt das spec. Volum: bei 93° siedender, wasserhaltiger Alkohol ergab beim Siedepunkt das spec. Volum von 72,3. Da es nun sehr schwer ist, vollkommen absoluten Allylalkohol darzustellen und der von mir untersuchte, zwischen 96,5 und 96°,8 siedende, auch noch etwas Wasser enthielt, so erachte ich das spec. Volum von 74,6 auch noch für etwas zu gering und behalte ich mir vor dasselbe zu berichtigen, wenn ich aus einer dargestellten grösseren

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., IV. Suppl. 129.

Quantität gänzlich wasserfreien Allylalkohol erhalten und diesen einer erneuerten Untersuchung unterworfen habe. *)

Prag, 7. Juli 1871.

Chem. techn. Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

195. Max Ascher: Vorläufige Mittheilung über Bioxybenzoesäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Von den sechs nach Kekulé's Benzoltheorie möglichen Modificationen der Bioxybenzoesäure kannte man bisher drei, nämlich die Protocatechusäure, deren Identität mit der Carbohydrochinonsäure Barth nachwies, die Oxysalicylsäure, und die Hypogallussäure, deren Auffassung als Dioxybenzoesäure indessen kürzlich von Liechti in Zweifel gezogen worden ist. —

Die Constitution dieser Säuren kann nicht dadurch ermittelt werden, dass man denselben Kohlensäure entzieht, und die entstehenden Bioxybenzole untersucht, da — abgesehen davon, dass hierdurch ein Aufschluss über die Stellung der Carboxylgruppe zu den OH-Gruppen überhaupt nicht erwartet werden konnte — die entstehenden Producte, Brenzcatechin und Hydrochinon, die Fähigkeit besitzen, in einander überzugehen und daher nicht festzustellen erlauben, ob der erhaltene Körper direkt das Product einer Kohlensäureabspaltung, oder einer darauf folgenden Umlagerung der Seitenketten sei.

Es musste daher zur Feststellung der Constitution der Bioxybenzoesäuren ein anderer Weg betreten werden, und es war zuerst V. Meyer, der, gestützt auf seine Versuche, welche die 1,3 Stellung der Oxybenzoesäure feststellten, und auf die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxybenzoesäure als in die Paraoxybenzoesäure, die Constitution der Protocatechusäure als entsprechend der Stellung 1,3,4 bezeichnete.

*) Wenn ich bei dieser Gelegenheit erwähnen musste, dass Hr. Tollens meine Arbeit über das spec. Volum verschiedener Flüssigkeiten nicht beachtet habe, so muss ich eine Bemerkung über diese Arbeit von anderer Seite als nicht zur Sache gehörend bezeichnen. Hr. Schultz-Sellack berichtet nämlich in seiner Abhandlung über die Modificationen des Schwefelsäureanhydrids (d. Ber. III. 216), ich hätte die Angaben Marignac's hierüber nicht bestätigt. Dieses ist nun allerdings ganz richtig, aber ich habe auch nicht daran gedacht, diese Angaben zu prüfen. Meine Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung des Siedepunktes und der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefelsäureanhydrids und meine Angaben über Erstarrungs- und Schmelzpunkt beziehen sich auf das Verhalten des Anhydrids in zugeschmolzenen Röhren. Dieses hätte Hr. Schultz-Sellack beachten sollen. Da ich hierbei die von Marignac beobachteten Erscheinungen nicht wahrgenommen habe, so hatte ich auch keine Veranlassung, darüber zu berichten.