

Säure noch reducirende organische Verbindungen auftreten können, welche im Verein mit jener dieselbe Wirkung ausüben können, wie Jodwasserstoff für sich allein. Dass solche reducirende organische Verbindungen auftreten, erscheint sehr wahrscheinlich, wenn man beachtet, dass selbst höher oxydirte Harnsäurederivate bei Behandlung mit Säuren theilweise reducirt werden können. So liefert Alloxan bei Spaltung mit Säuren neben andern Produkten Alloxantin, und dieses giebt bei gleicher Behandlung noch weiter reducirte Produkte. Auch der Harnsäure selbst kommt ein gewisses Reducionsvermögen zu, wie aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung hervorgeht.

Fortgesetzte Versuche werden hoffentlich zur Entscheidung dieser wichtigen Frage führen.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins.

372. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

Neunte Mittheilung: Methode der Dampfdichten; Berechnung von Siedepunkten.

(Eingegangen am 22. October.)

1) Die vorliegende Mittheilung wird von den Siedepunkten handeln, und es sollen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Körper in Betracht gezogen werden.

2) Unter den homologen Reihen zeichnet sich eine besondere sehr zahlreiche Art aus, welche ich regelmässige Reihen nennen will.

(In meinen früheren Mittheilungen hatte ich sie als vollständige Reihen aufgeführt).

3) Ich habe in diesen Berichten dargethan, dass die Dichten D und D' zweier Körper im flüssigen Zustande bei entsprechenden Temperaturen proportional den Summen der Atome des C, H und O und umgekehrt proportional den Werthen von m sind:

$$\frac{D}{D'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{m'}{m}.$$

Die Werthe von m entsprechen denstellungsindices der Körper in den Reihen, zu welchen sie gehören, und sind bezüglich gleich 1, 2, 3, 4 u. s. w. (Reihe der natürlichen Zahlen).

4) Ich will in der folgenden Mittheilung zeigen, dass die Dichten der den regelmässigen Reihen angehörenden Körper, bei $0^{\text{m}}.76$ und den Siedepunkten (d. h. bei gleichem Druck und entsprechenden, mithin ungleichen Temperaturen) gemessen, ebenso proportional den Atomsummen ($p + q + r$) und umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Werthen von m sind.

5) Bezeichnet man diese Dichten mit d und d' , so ist

$$\frac{d}{d'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{\sqrt{m'}}{\sqrt{m}},$$

woraus sich (wenn man das Avogadro'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz bei den Siedepunkten gelten lässt) ergibt:

$$s = -273 + 27.801 \frac{a}{n} \sqrt{m}.$$

s bedeutet den Siedepunkt, a das Atomgewicht eines Körpers, n ist $= p + q + r$.

Aus der Formel folgt, dass für die Körper der regelmässigen Reihen gilt:

$$27.801 = \frac{n \cdot (273 + s)}{a \cdot \sqrt{m}}.$$

Der genaue Werth (der Constanten) lässt sich nur aus den Eigenschaften des Wassers berechnen. Für das Wasser hat man den Ausdruck \sqrt{m} durch $\sqrt{5}$ zu ersetzen, weil dieser Körper nicht zu einer regelmässigen Reihe gehört; es ist also:

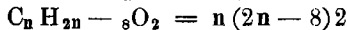
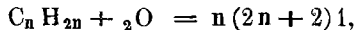
$$27.801 = \frac{3 \cdot 373}{18 \cdot \sqrt{5}}.$$

373 ist $= 100$ (Siedepunkt des Wassers) $+ 273$; 18 ist sein Molekulargewicht und 3 die Anzahl seiner H- und O-Atome.

6) Der Kürze halber will ich mir die Freiheit gestatten, die folgende Bezeichnung anzuwenden, welche mir eine naturgemässe Vereinfachung der empirischen Formeln auszumachen scheint.

Ich werde in den chemischen Formeln die Zeichen C, H und O fortlassen, so zum Beispiel, um Körper von der Formel $C_p H_q O_r$ zu benennen, einfach schreiben:

$p \cdot q \cdot r$ und ebenso:



und in derselben Weise weiterhin. Um bestimmte Einzelbeispiele herauszugreifen, so soll der Aethyläther durch: 4.10.1 und das Benzol durch: 6.6 ausgedrückt werden.

7) Um die verschiedenen Isomeren eines Körpers zu unterscheiden, will ich die Werthe, welche die Anzahl der C- und H-Atome in den Atomgruppen, die man in irgend einem Isomeren annimmt, bezeichnen, getrennt schreiben. So kann z. B. der Aether von der Formel 4.8.1 sein:

(3.7) (1.1) Ameisensäurepropyläther,

(2.5) (2.3) Essigsäureäthyläther,

(1.3) (3.5) Propionsäuremethyläther.

8) In den 8 Tafeln habe ich mich der folgenden Abkürzungen bedient:

Tafel 1.

Kp. für H. Kopp.
Pi. - J. Pierre.
Lin. - Linnemann.
Pu. - Puchot.
Fe. - Fehling.
Scho. - Schorlemmer.
Cah. - Cahours.
Zin. - Zincke.

Tafel 2.

Reg. für Regnault.
Wil. - Williamson.
Mar. - Markownikoff.
Cha. - Chancel.
Ga. - Gaultier.

Tafel 3.

Du. Pe. für Dumas u. Peligot.
Erl. für Erlenmeyer.

Tafel 4.

Car. für Carius.
Hen. - Henry.
No. - Noad.
Ger. - Gerhardt.
Fi. - Fittig.

Tafel 5.

Lie. R. für Lieben und Rossi.
Rie. für Rieckher.
Fa. - Faget.

Tafel 7.

Pel. Cah. für Pelouze u. Cahours.

Tafel 8.

Lie. für Liebig.
Del. - Delffs.
Fran. - Franchimont.

Tafel 1. Aether von der Formel: $n.2n.2.$

Formel.	a	n	m	s berech.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichniss der Isomeren.
1. 2. 2	46	5	1	-17.2				
2. 4. 2	60	8	2	21.8	39.0	32.7	Kp.	(1. 3) (1. 1)
3. 6. 2	74	11	3	51.0	29.2	52.9	Pi.	(2. 5) (1. 1)
4. 8. 2	88	14	4	76.6	25.6	77.0	Lin.	(2. 5) (2. 3)
5. 10. 2	102	17	5	100	23.4	100	Pn.	(2. 5) (3. 5)
6. 12. 2	116	20	6	122.0	22.0	122.4	Lin.	(3. 7) (3. 5)
7. 14. 2	130	23	7	142.7	20.7	143.4	Lin.	(3. 7) (4. 7)
8. 16. 2	144	26	8	162.5	19.8	162	Fe.	(2. 5) (6. 11)
9. 18. 2	158	29	9	181.5	19.0			
10. 20. 2	172	32	10	199.6	18.1	200	Scho.	(8. 17) (2. 3)
11. 22. 2	186	35	11	217.0	17.4	217	Cah.	(2. 5) (9. 17)
12. 24. 2	200	38	12	233.9	16.9			
13. 26. 2	214	41	13	250.3	16.4	250.1	Zin.	(8. 17) (5. 9)
14. 28. 2	228	44	14	266.1	15.8	269.5	Zin.	(8. 17) (6. 11)
15. 30. 2	242	47	15	281.4	15.3			
16. 32. 2	256	50	16	296.7	15.3	298	Zin.	(8. 17) (8. 15)

9) Für die Fettsäureallyläther, denen die Formel: $n(2n - 2)2$ zukommt, gelten dieselben Werthe von m , wie für die Aether $n \cdot 2n \cdot 2$, und drückt man die beiden Arten durch die allgemeine Formel: $p \cdot q \cdot r$ aus, so hat man für alle Aether:

$$m = \frac{q}{2}$$

			a	n	m	Siedepunkt	
						berech.	beob.
Essigsäureallyläther	5.8.2	100	15	4	97.7	98	
Buttersäureallyläther	7.12.2	128	21	6	142.1	140	
Baldriansäureallyläther	8.14.2	142	24	7	162.3	162.	

Sämmtliche Siedepunkte sind von Cahours und Hofmann beobachtet.

10) Der erste Körper aus der Reihe der Aether von der allgemeinen Formel: $n \cdot 2n \cdot 2$ wäre (wenn er überhaupt existiren könnte) CH_2O_2 , ein der Ameisensäure isomeres Gas, das bei -17.2° flüssig werden würde.

Betrachtet man die Werthe von m als die Stellung der Körper anzeigend, so wird man nothwendigerweise zu dem Begriffe der ersten Körper in den homologen Reihen geführt. Ein solcher Körper lässt sich als eine Art Kern ansehen, an welchen sich die folgenden Körper der Reihe durch einen Zuwachs von CH_2 , 2CH_2 u. s. w. anschliessen.

Für die Rechnung darf man die ersten Körper nicht vernachlässigen, ohne dass man sich übrigens mit der Frage zu beschäftigen braucht, ob sie in Wirklichkeit existiren könnten. Vielleicht wird es hie und da gelingen, einige von ihnen aufzufinden.

11) Was die beobachteten Siedepunkte anbelangt, so glaubte ich die Angaben wählen zu sollen, welche am besten mit den Ergebnissen der Rechnung in Einklang standen.

Tafel 2. Aether von der Formel: $n(2n + 2)1$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichniss der Isomeren.
2.1	18	3	1	-106	—	—	—	—
1. 4.1	32	6	2	-63	43	—	—	—
2. 6.1	46	9	3	-26.9	36	-23.6	Reg.	(1.3) ₂
3. 8.1	60	12	4	5.0	32	11	Wil.	(1.3)(2.5)
4. 10.1	74	15	5	33.6	28.6	34.9	Kp.	(2.5) ₂
5. 12.1.	88	18	6	59.9	26.3	54.5	Mar.	C(1.3) ₄
6. 14.1	102	21	7	84.4	24.5	85.5	Cha.	(3.7) ₂
7. 16.1	116	24	8	107.2	22.8	112	Wil.	(2.5)(5.11)
8. 18.1	130	27	9	128.5	21.3	127.5	Cha.	(3.7)(5.11)
9. 20.1	144	30	10	149.0	20.5	—	—	—
10. 22.1	158	33	11	168.5	19.5	170	Ga.	(5.11) ₂

Der erste Körper dieser Reihe würde, wenn er existiren könnte, ein dem Wasser isomeres Gas sein.

12) Tafel 3. Benzoësäureäther des Methyls und seiner Homologen; Aether von der Formel: $n(2n - 8)2$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichniss der Isomeren.
4—2	80	6	1	97.7	—	—	—	—
5.2.2	94	9	2	137.7	40.0	—	—	—
6.4.2	108	12	3	160.4	22.7	—	—	—
7.6.2	122	15	4	179.2	18.8	—	—	—
8.8.2	136	18	5	196.7	17.5	198.5	Du. Pe.	(1.3)(7.5)
9.10.2	150	21	6	213.4	16.7	212.9	Kp.	(2.5)(7.5)
10.12.2	164	24	7	229.6	16.2	229.5	Lin.	(3.7)(7.5)
11.14.2	178	27	8	245.4	15.8	247	Erl.	(2.5)(9.9)
12.16.2	192	30	9	260.8	15.4	260.7	Kp.	(5.11)(7.5)
13.18.2	206	33	10	275.8	15.0	—	—	—
14.20.2	220	36	11	290.5	14.7	—	—	—
15.22.2	234	39	12	304.9	14.4	305.5	Zin.	(8.17)(7.5)

13) Für den Benzoësäureallyläther, 10.10.2, ist $m = 6$, wie für den Benzoësäureäthyläther, 9.10.2. Der für 10.10.2 berechnete Siedepunkt ist = 228.5°.

Was die Beobachtungen anbelangt, so findet sich angegeben: 228° (Cabours und Hofmann), 226° (Berthelot und Luca), 242° (Zinin).

14) Die Aether $n(2n - 8)3$ haben dieselben Werthe von m , wie die Aether $n(2n - 8)2$.

Ich will von ihnen nur einen einzigen anführen:

Salicylsäuremethyläther, 8.8.3; $a = 152$, $n = 19$, $m = 5$, berechneter Siedepunkt = 222.3, beobachteter 223.3 (H. Kopp).

Tafel 4. Benzol und Homologe. $n(2n - 6)$.

Name der Körper.	Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.
—	3	36	3	1	60.7	—	—	—
—	4.2	50	6	2	54.7	—	—	—
Pentol	5.4	64	9	3	69.8	—	60	Car.
Benzol	6.6	78	12	4	88.5	18.7	85	Hen.
Toluol	7.8	92	15	5	108.4	19.9	108	No.
Xylol	8.10	106	18	6	128.1	19.7	129	Cah.
Cumol	9.12	120	21	7	147.5	19.4	152	Ger.
Cymol	10.14	134	24	8	166.2	18.7	171	No.
Lauroil	11.16	148	27	9	184.2	18.0	188	Fi.

15) Die Beobachtung von Hrn. Henry bezieht sich auf das mit dem Benzol isomere Dipropargyl.

Der erste Körper der Reihe, C_3 , würde ein besonderes Interesse bieten, wenn seine Existenz möglich wäre: er würde eine allotrope Modification des Kohlenstoffs und zwar unter der Form einer bei 60.7^0 siedenden Flüssigkeit ausmachen.

16) Für jeden chemischen Körper lässt sich der Siedepunkt nach der Formel:

$$s = -273 + \frac{a}{n} \cdot \sqrt{x}$$

berechnen, in welcher man x als ganze Zahl anzufassen hat.

Vielleicht besteht irgend ein allgemeines Gesetz, nach dem man x bestimmen könnte.

Die regelmässigen Reihen machen einen besonderen Fall aus, indem für die Körper dieser Reihen $x = m$ ist.

Ein anderer besonderer Fall kann in der folgenden Weise ausgedrückt werden:

Es sei für irgend einen Körper einer homologen Reihe $x = p$, so gilt für jeden anderen Körper der Reihe, dessen Zusammensetzung sich um $q(CH_2)$ unterscheidet:

$$x = p + q.$$

Als Beispiel will ich die Alkohole wählen.

Tafel 5. Alkohole von der Formel: $n(2n + 2)1$.

Name der Körper.	Formel.	a	n	s berech.	Diff.	s beob.	Name.
Methylalkohol	1.4.1	32	6	58.6		65	
Aethyl -	2.6.1	46	9	75.2	16.6	78	
Propyl -	3.8.1	60	12	94.8	19.6	96	Cha.
Butyl -	4.10.1	74	15	115.0	20.2	115	Lie. R.
Amyl -	5.12.1	88	18	134.8	19.8	134	Rie.
Capryl -	6.14.1	102	21	154.2	19.4	151	Fa.
Heptyl -	7.16.1	116	24	172.8	18.6		
Octyl -	8.18.1	130	27	190.7	17.9	191	Zin.

17) Vielleicht bilden die isomeren Alkohole (secundäre, tertiäre u. s. w.), welche im Allgemeinen bei etwas niedrigeren Temperaturen sieden, als die normalen Alkohole, zusammen eine andere homologe Reihe, deren Werthe von x für jeden Körper um eine Einheit (zum mindesten) im Vergleich mit den normalen Alkoholen abweichen.

18) Die Alkoholradicale $n(2n + 2)$ scheinen zwei verschiedene isomere Reihen zu bilden:

1) eine regelmässige Reihe, für deren sämtliche Körper gilt:

$$x = m,$$

2) eine Reihe, in welcher für jeden Körper (mit Bezug auf die regelmässige Reihe) ist:

$$x = m + 1.$$

Tafel 6. Radicale von der Formel: $n(2n + 2)$; $x = m$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Beobachtungen.
4.10	58	14	5	- 15.4	- 14 Faraday.
5.12	72	17	6	+ 15.4	9.5 Low für C(1.3) ₄ .
6.14	86	20	7	43.3	45 Goriainow.

Tafel 7. Radicale von der Formel: $n(2n + 2)$; $x = m + 1$.

Formel.	a	n	x	s berechn.	Beobachtungen.
5.12	72	17	7	38.5	30 Pel. u. Cah.
6.14	86	20	8	65.1	62 Wurtz, 68 - - -
7.16	100	23	9	89.6	88 - 93 - - -
8.18	114	26	10	112.5	106 - 117 - - -

u. s. w.

19) Vielleicht bilden die Säuren von der Formel $n.2n.2$ ebenfalls zwei verschiedene isomere Reihen; so könnte man die Lücken für die Werthe von x in dieser Reihe erklären.

Tafel 8. Säuren von der Formel: $n.2n.2$.

Name der Körper.	Formel.	a	n	x	s berech.	Beobachtungen.
Ameisensäure	1.2.2	46	5	2	88.7	98.5 Liebig.
Essig -	2.4.2	60	8	3	88.2	116.9 Kp.
				4	144.0	
Propion -	3.6.2	74	11	5	145.2	141.6 Kp.
Butter -	4.8.2	88	14	6	155.1	156 Kp.
Baldrian -	5.10.2	102	17	7	168.3	174 Delffs.
Capron -	6.12.2	116	20	9	210.8	205 Lie. R.
Heptyl -	7.14.2	130	26	10	223.9	223.5 Franch.
Octyl -	8.16.2	144	29	11	237.7	233 Zinke.

20) Für die Essigsäure, 2.4.2, ist der Werth von x unbestimmt zwischen 3 und 4.

Da die Formel, welche zur Berechnung von s dient, auf der Hypothese beruht, dass das Avogadro'sche Gesetz auf die Siedepunkttemperatur anwendbar ist, so kann dieselbe für solche Fälle, in welchen das Avogadro'sche Gesetz nicht zuzutreffen scheint, keine mit den Beobachtungen stimmende Resultate liefern.

Man könnte sagen, dass die gewöhnliche Essigsäure ein Gemenge zweier isomerer Körper von der Formel 2.4.2 sei, deren einer bei 88.2° und der andere bei 144.0° sieden würde, und für welche x bezüglich = 3 und = 4 wäre.

21) Für die Propionsäure, 3.6.2, ist $x = 5$, für ihr Anhydrid, 6.10.3, desgleichen $x = 5$.

Die Anhydride $n(2n - 2)3$ bilden eine regelmässige Reihe.

Rotterdam, im October 1873.

373. L. Schad: Darstellung von Meta-Toluidin aus käuflichem Anilin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Alle bis jetzt veröffentlichten Methoden zur Darstellung von Meta-Toluidin sind für Beschaffung grösserer Quantitäten dieses Körpers zu umständlich und theuer.

Das von mir wiederholt und mit gleich gutem Erfolg angewendete Verfahren ermöglicht es dagegen, beliebige Quantitäten von Meta-Toluidin leicht und verhältnissmässig billig aus käuflichem Anilin abzuscheiden.

Die Abscheidung beruht zunächst auf der Schwerlöslichkeit des salpetersauren Meta-Toluidins gegenüber dem salpetersauren Anilin und Para-Toluidin und weiter in der Schwerlöslichkeit des salzsauren Meta-Toluidins im Vergleich zu den salzsauren Salzen der höher siedenden Basen.

Als Ausgangspunkt benutze ich käufliches Anilin von ungefähr folgenden Siedepunkten:

196°	—	27 pCt.
198	—	60 -
200	—	77 -
202	—	85 -
204	—	90 - .

10 Pfd. dieses Oels werden mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht in das Nitrat verwandelt; die heisse Lösung wird kalt gerührt, das Krystallmehl abfiltrirt und stark gepresst.

Der Presskuchen wird in so viel kochendem Wasser gelöst, dass die heisse Lösung 1.1 spec. Gewicht zeigt; dann rührt man kalt, filtrirt und presst die Krystalle.

Letztere werden nun in so viel kochendem Wasser gelöst, bis die heisse Lösung 1.075 spec. Gewicht zeigt, dann kalt gerührt, filtrirt und die Krystalle gepresst.

Dieser Presskuchen wird wieder in kochendem Wasser gelöst, auf 1.05 spec. Gewicht gebracht, kalt gerührt und die Krystalle gepresst.

Der zuletzt erhaltene Presskuchen liefert bei Zersetzung mit kaustischer Soda und Rectification ein Oel, das hauptsächlich nur noch mit höher siedenden Basen verunreinigt ist.