

des Aethers wurde aus dem Rückstande durch Destillation über Natrium eine bei 154 — 160° siedende Portion abgeschieden.

Das so erhaltene Metaäthyltoluol, $C^6 H^4 (C^2 H^5) CH^3$, ist eine farblose, bei 158 — 159° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.869 bei 20°.

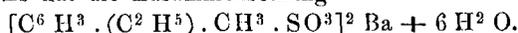
Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes durch ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kalium und $H^2 SO^4$ entsteht Isophthalsäure.

Die erhaltene Säure war in Wasser sehr schwer löslich und schmolz bei circa 300°. Ihr Bariumsalz löste sich leicht in Wasser und hatte die Zusammensetzung

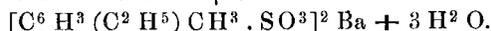


Es wird hierdurch die Meinung von V. Meyer von der Zugehörigkeit der Oxybenzoësäure zu der Reihe der Isophthalsäure vollkommen bestätigt.

Bei der Einwirkung von $H^2 SO^4$ auf Metaäthyltoluol entstehen gleichzeitig zwei Sulfosäuren, α und β . Das Bariumsalz der α Säure ist in Wasser schwer löslich und bildet grosse, schön ausgebildete Krystalle. Es hat die Zusammensetzung



Die Mutterlaugen enthalten das leicht lösliche, in kleinen Prismen krystallisirende Bariumsalz der β Sulfosäure



Von den übrigen Derivaten werde ich bald berichten. — Die Reaction zwischen $C H^3 . J$ und Bromtoluol vollzieht sich, wie auch V. Meyer angiebt, sehr schwierig. Jedoch hoffe ich, auf diesem Wege das Isoxytol zu erhalten.

484. H. Baumhauer: Ueber die Verdichtung bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen.

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Bekanntlich ist die Bildung fester oder flüssiger Verbindungen in den meisten Fällen mit einer mehr oder weniger grossen Verdichtung verbunden. Die Summe der Atomvolumina der Bestandtheile ist grösser als das beobachtete Molecularvolum der Verbindung. Dies zeigt sich sehr deutlich bei den Oxyden der meisten leichten Metalle, deren Molecularvolum selbst kleiner ist als das Atomvolum des Metalles allein. Das Molecularvolum des Calciumoxyds z. B. ist 18.1, das Atomvolum des Calciums 25.5. So finden wir für das Strontium und Baryum die entsprechenden Zahlen 26.3 resp. 34.4, und 32.3 resp. 33.4. Auch bei den Schwefel- und Chlorverbindungen sind sehr häufig Contractionen zu beobachten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Verbindung.	Ber. Molecularvolum.	Beobachtetes Molecularvol.	Differenz.
As ₂ S ₃	25.8 + 46.8 = 72.6	71.3	1.3
Sb ₂ S ₃	36.4 + 46.8 = 83.2	73.1	10.1
Bi ₂ S ₃	42.4 + 46.8 = 89.2	77.5	11.7
Zn S	9.4 + 15.6 = 25.0	24.3	0.7
Pb S	18.1 + 15.6 = 33.7	31.9	1.8
Hg S	14.7 + 15.6 = 30.3	28.3	2.0
Ag Cl	10.2 + 25.7 (Cl flüssig) = 35.9	25.6	10.3
Si Cl ₄	11.2 + 102.8 = 114.0	112.0	2.0
Sn Cl ₄	16.2 + 102.8 = 119.0	114.0	5.0
Sb Cl ₃	18.2 + 77.1 = 95.3	85.5	9.8

Bei der chemischen Verbindung zweier verschiedener Atome fester oder flüssiger Elemente ziehen dieselben vermöge der zwischen ihnen herrschenden Affinität einander an, und zwar mit gleicher Kraft. Diese Anziehungskraft und der in Folge derselben ausgeübte Druck hat eine Compression der beiden Atome, also eine Verkleinerung der Atomvolumina in der Verbindung zur Folge. Doch werden die beiden Atome verschieden stark comprimirt, da sie im Verhältniss ihrer Dichte dem auf sie ausgeübten Druck ungleichen Widerstand entgegensetzen. Ausserdem hängt die absolute Grösse der Volumverringerng von dem Atomvolumen ab. Ich glaube nun, dass man, ohne allzu sehr von dem wirklichen Verhältnisse abzuweichen, folgende Proportion aufstellen darf:

$$C : C_1 = \frac{V}{S} : \frac{V_1}{S_1}$$

wobei C und C_1 die absolute Volumverringerng, V und V_1 die Grösse, und S und S_1 die Dichte (spec. Gewicht) der beiden Atome ausdrücken. Die Summe der Compression beider Atome ist gleich der Differenz des berechneten und des beobachteten Molecularvolumens der Verbindung, wovon das erste mit M , das andere mit M_1 bezeichnet werde:

$$C + C_1 = M - M_1$$

Aus obiger Proportion und Gleichung lassen sich nun C und C_1 berechnen. Man findet:

$$C = V \cdot S_1 \cdot \frac{M - M_1}{V \cdot S_1 + V_1 \cdot S}, \quad C_1 = V_1 \cdot S \cdot \frac{M - M_1}{V \cdot S_1 + V_1 \cdot S}$$

Einen relativen Ausdruck für die Grösse der zusammendrückenden Kraft K , also auch wohl für die Affinität zwischen beiden Atomen leitet man aus der genannten Proportion ab. Es ist danach:

$$K = \frac{C \cdot S}{V} = \frac{C_1 \cdot S_1}{V_1}$$

oder, indem man für C und C_1 die gefundenen Werthe einsetzt:

$$K = S \cdot S_1 \cdot \frac{M - M_1}{V \cdot S_1 + V_1 \cdot S}$$

Im Folgenden sind die obigen Formeln auf mehrere der vorhin angeführten Fälle angewandt.

Für das Schwefelblei, bei welchem $M - M_1 = 1.8$ ist, berechnet sich:

$$(\text{Schwefel}) C = 1.48 \quad (\text{Blei}) C_1 = 0.32 \quad K = 0.194.$$

Hieraus findet man den Verdichtungscoëfficienten des Schwefels für diesen speciellen Fall zu 0.0948, des Bleies zu 0.0177, denn

$$15.6 - 0.0948 \cdot 15.6 = 15.6 - 1.48 = 14.12$$

$$\text{und } 18.1 - 0.0177 \cdot 18.1 = 18.1 - 0.32 = 17.78.$$

Das Schwefelatom hat im Schwefelblei das Volumen 14.12, das Blei das Volumen 17.78:

$$14.12 + 17.78 = 31.9 \text{ (s. oben).}$$

In der folgenden Tabelle sind die für Pb S, Zn S und Hg S berechneten Werthe von C (Schwefel), C_1 (Metall), $V - C$, $V_1 - C_1$ und K zusammengestellt:

Verbindung.	C	C_1	$V - C$	$V_1 - C_1$	K
Pb S	1.48	0.32	14.12	17.78	0.194
Zn S	0.59	0.11	15.01	9.29	0.0144
Hg S	1.75	0.25	13.85	14.45	0.229.

In ganz ähnlicher Weise berechnet man dieselben Werthe bei Verbindungen, in welche von den einzelnen Elementen mehr als ein Atom eintritt, wie bei $\text{As}_2 \text{S}_3$, $\text{Sb}_2 \text{S}_3$, $\text{Bi}_2 \text{S}_3$, Si Cl_4 , Sn Cl_4 . Für diese Verbindungen sind im Folgenden die betreffenden Zahlen zusammengestellt, wobei C (für S oder Cl) und C_1 , $V - C$ und $V_1 - C_1$ sich immer auf ein Atom beziehen:

Verbindung.	C	C_1	$V - C$	$V_1 - C_1$	K
$\text{As}_2 \text{S}_3$	0.36	0.11	15.24	12.79	0.0473
$\text{Sb}_2 \text{S}_3$	2.72	0.98	12.88	17.22	0.357
$\text{Bi}_2 \text{S}_3$	3.28	0.94	12.32	20.26	0.430
Si Cl_4	0.47	0.11	25.23	11.09	0.0254
Sn Cl_4	1.21	0.15	24.49	16.05	0.0651.

Ich verkenne nicht, dass die obige Betrachtung nur relativen Werth als Versuch, der Frage nach der Contraction bei der chemischen Verbindung fester oder flüssiger Körper näher zu treten, beanspruchen kann. Das Verhältniss ist jedenfalls nicht so einfach, als es oben dargestellt wurde. Selbst wenn die in die Rechnung eintretenden specifischen Gewichte unter gleichen Umständen, z. B. für entsprechende physikalische Zustände (Modificationen) der Körper und bei derselben Temperatur, bestimmt wären, so müsste doch noch der Abstand dieser Temperatur von dem Schmelzpunkte der sich verbindenden Substanzen, und anderseits ihr Abstand von der Dissociationstemperatur der ganzen Verbindung in Betracht gezogen werden. Von dem ersten Punkte hängt die Zusammendrückbarkeit der Körper,

von dem zweiten die auf sie wirkende comprimirende Kraft mit ab. Ist aber einmal auch auf diese Verhältnisse in richtiger Weise Rücksicht genommen, so zweifle ich nicht, dass es gelingen werde, für die in den einzelnen Fällen herrschende chemische Anziehungs- resp. Compressionskraft absolute Werthe (etwa in Atmosphären ausgedrückt) zu finden.

485. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. December, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einigen früheren Mittheilungen habe ich versucht, Angaben, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol gemacht worden waren, zu widerlegen, und ich glaube, dass meine Bemühungen in dieser Hinsicht nicht erfolglos waren. Allerdings bleibt der Beweis der Nichtexistenz eines Körpers stets eine missliche Sache, selbst wenn ein solcher mit Anwendung aller zu Gebote stehenden Mitteln geführt wird, und selbst wenn der Gegner durch ein beredtes Schweigen seine früheren Angaben verläugnet.

Aber auch durch den Beweis der Nichtexistenz eines zweiten Pentachlorbenzols war nur eine Thatsache gegen die Hypothese der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol aus dem Wege geräumt, die Hypothese selbst aber noch nicht bewiesen. Nun habe ich schon im Jahre 1869 einen solchen Beweis zu geben versucht¹⁾, konnte dies aber nur theilweise, da mir damals sowohl experimentelles wie theoretisches Material fehlte. Diese Lücken kann ich jetzt ausfüllen.

Der Beweis gründet sich auf folgende 4 Punkte:

1. Die Carboxylgruppe in der Benzoëssäure vertritt dasselbe Wasserstoffatom *a* wie das Hydroxyl im Phenol.
2. In den 3 Oxybenzoëssäuren stehen die OH-Gruppen in 3 von *a* und untereinander verschiedenen Wasserstoffatomen *b*, *c* und *d* des Benzols.
3. Die aus den Oxybenzoëssäuren gewonnenen Phenole sind untereinander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit der 4 Wasserstoffatome *a*, *b*, *c* und *d* folgt.
4. Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome *e* und *f* mit den übrigen 4 ergibt sich aus dem früher von mir bewiesenen Satz, dass im Benzol zu jedem Wasserstoffatom 2 mal 2 andere symmetrisch liegen.

1. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich mit Hülfe der bekannten Thatsachen nahezu erweisen, doch habe ich geglaubt bei der Wichtigkeit der Consequenzen, das Postulat über jeden Zweifel erheben zu müssen.

¹⁾ Diese Berichte II, 274.