

Reaction in eine schwer lösliche Säure über, die, durch Lösen in kohlen-saurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt, alle Eigenschaften reiner Alphenatolylsäure zeigte.

Diese Reactionen scheinen mir für die chemische Natur meiner Säure völlig beweisend; sie charakterisiren dieselbe als eine wahre Ketonsäure und lassen für sie keine andere Constitution zu wie jene, die auch Hübner und Buchka für ihre Phenoxyssäure:



in Anspruch nehmen.

Im Anschluss an die zur Zeit üblichen Benennungen „Phenyl-essigsäure“ und „Phenylglycolsäure“ sei sie vorläufig als Phenylglyoxyssäure bezeichnet.

Bonn, 26. April 1877.

217. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. April.)

I. Veranlaßt durch die für eine Reihe von Silbersalzen von mir wahrgenommenen Regelmässigkeiten (d. Ber. IX, 1888—90) habe ich mehrere organische Silbersalze dargestellt und auf ihre Dichtigkeit bestimmt. Die Bestimmungen sind in Benzol gemacht, auf Wasser von 4° als Einheit bezogen und auf den leeren Raum reducirt nach der in Poggendorff's Annalen Bd. 106, S. 226 und den folgenden von mir angegebenen Methode.

- 1) Für Silberacetat = $C_2 Ag H_3 O_2$; $m = 167$, hatte ich gefunden: $s = 3.222$ bis 3.259 ; $v = 51.3$ bis 51.8 (Dichtigkeitsmessungen Seite 15).
- 2) Silberbutyrat = $C_4 Ag H_7 O_2$; $m = 195$, stellte ich dar durch Fällung von Silbernitrat mit normal buttersaurem Natrium, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Ich erhielt:
 $s = 2.353$ Schröder; $v = 82.9$.
- 3) Isovaleriansaures Silber = $C_5 Ag H_9 O_2$; $m = 209$. Ich stellte es dar durch Fällen von Silbernitrat mit isovaleriansaurem Natrium, copiöses Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Die Analyse der Substanz gab 51.59 pCt. Silber; die Rechnung verlangt in Uebereinstimmung damit 51.68 pCt. Für diese Substanz erhielt ich:
 $s = 2.110$ Schröder; $v = 99.0$.

In kochendem Wasser ist die Substanz etwas löslich und setzt sich aus der heissfiltrirten Lösung bei der Abkühlung nach mehreren Stunden in kleiner Menge in Krystallfittern ab. Das so dargestellte krystallisirte Isovalerianat des Silbers gab

$s = 2.118$ Schröder; $v = 98.7$ in Uebereinstimmung mit der Messung für das gefällte.

- 4) Oxalsaures Silber = $C_2 Ag_2 O_4$; $m = 304$. Ich stellte es dar durch Fällen von Silbernitrat mit Oxalsäure. Der copiose ausgewaschene Niederschlag über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet gab:

$s = 5.005$ Schröder; $v = 60.7$.

Ein Theil wurde in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst und im Dunkeln der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Flüssigkeit nimmt eine schwach bräunliche Färbung an. Das Salz wird, der Angabe von Souchry und Lessen (Ann. Chem. u. Pharm. 52, 35) entsprechend, in klaren, harten, schwach bräunlich gefärbten Krystallen erhalten. Für diese Krystalle ergab sich:

$s = 5.029$ Schröder; $v = 60.3$.

Als ältere Bestimmung liegt vor:

$s = 4.96$ Husemann; $v = 61.7$ (Jahresber. d. Chem. 18, 17).

- 5) Bernsteinsaures Silber = $C_4 H_4 Ag_2 O_4$; $m = 332$. Ich stellte es dar durch Fällen des Nitrats mit bernsteinsaurem Ammoniak, welches von Merk bezogen war. Der Niederschlag, gut ausgewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, verliert, im Luftbade mehrere Stunden einer Temperatur von 100^0 ausgesetzt, fast nichts an Gewicht. Er gab bei wiederholter Analyse 64.7 pCt. Silber; die Rechnung verlangt 65.06 pCt. Ich erhielt:

$s = 3.833$ Schröder; $v = 86.6$

und $s = 3.807$ $v = 87.2$.

Da für das bernsteinsaure Silber (Jahresber. d. Chem. 13, 17) eine widersprechende Angabe

$s = 3.518$ Husemann; $v = 94.4$

existirt, so stellte ich dasselbe noch einmal dar, und zwar mit Bernsteinsäure, welche von Kahlbaum bezogen war, indem ich das Silbernitrat unmittelbar mit Bernsteinlösung versetzte. Nur ein Theil des Silbers fällt dabei als Succinat krystallinisch und körnig nieder. Der wie oben gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse ebenfalls 64.7 pCt. Silber, während die Rechnung 65.06 pCt. verlangt. Ich erhielt für diese Substanz

$s = 3.858$ Schröder; $v = 86.2$ in Uebereinstimmung mit dem an dem anderen Präparate gefundenen Werthe.

II. Aus diesen Thatsachen ergeben sich bereits mehrere sehr lehrreiche Regelmässigkeiten.

- 1) Isovaleriansaures Silber = $C_5 AgH_9 O_2 = 98.7$ (3)
 Normalbuttersaures Silber = $C_4 AgH_7 O_2 = 82.9$ (2)
 giebt die Volumdifferenz = 15.8 für
 die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 .
- 2) Normalbuttersaures Silber = $C_4 AgH_7 O_2 = 82.9$ (2)
 Essigsäures Silber = $C_2 AgH_3 O_2 = 51.3$ (1)
 giebt die Volumdifferenz = 31.6 =
 2×15.8 für die Zusammensetzungsdifferenz $2 CH_2$.

In den Wiener Akad. Ber. Bd. 73, 2. Abth., S. 97 theilt Topsoe mit, dass Goldchlorid-salzsäures Biäthylamin und Triäthylamin, obwohl das 1te rhombisch, das zweite monoklin krystallisirt, doch in der Prismenzone vollständig isomorph seien. Er bestimmte:

- 3) Goldchlorid-salzsäures Triäthylamin = $AuCl_3 \cdot N(C_2 H_5)_3 \cdot HCl$;
 $m = 440$; $s = 2.197$ Topsoe; $v = 200.3$
 Goldchlorid-salzsäures Biäthylamin = $AuCl_3 \cdot N(C_2 H_5)_2 \cdot H \cdot HCl$;
 $m = 412$; $s = 2.436$ Topsoe; $v = 169.1$
 Differenz für $C_2 H_4 = 31.2 = 2 \times 15.6$.

Die aus diesen Bestimmungen Topsoe's für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 sich ergebende Volumdifferenz 15.6 stimmt völlig mit der aus obigen Silbersalzen sich ergebenden überein.

In analogen Verbindungen entspricht daher der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine Volumdifferenz = 15.6 bis 15.8.

III. Aber es liegen noch mehrere andere interessante Beziehungen vor.

- a. Vertheilt man das Volum $CH_2 = 15.6$ auf die Elemente C und H gleichmässig, so ergibt sich $CH_2 = 15.6 = 3 \times 5.2$ und $C = H = 5.2$.
- b. Nun ist Oxalsaures Silber = 61.0 i. M. = $C_2 Ag_2 O_4$
 Kohlensaures Silber = 46.0 Kremers = $CAg_2 O_3$
 also 15.0 entsprechend CO.
- c. Kohlensaures Silber = $CAg_2 O_3 = 46.0$
 Silberoxyd = $Ag_2 O = 30.8$
 $CO_2 = 15.2$.

Den Zusammensetzungs-differenzen CO und CO_2 entspricht also nahe dieselbe Volumdifferenz wie für $\text{CH}_2 = 15.2 = 3 \times 5.1$.

- d. Für Bernsteinsäurehydrat $= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$; $m = 150$ ist beob.
 $s = 1.55$ Richter; $v = 76.1$ (Gmel. Ang.)
 $s = 1.552$ Husemann; $v = 76.0$ (J. B. d. Ch. 12. 17).
 $s = 1.567$ Schröder; $v = 75.3$.

Für Oxalsäurehydrat $= \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$; $m = 126$ ist beob.
 $s = 1.641$ Joule u. Playfair; $v = 76.8$ (J. B. d. Ch. 1. 59).
 $s = 1.629$ Buignet; $v = 77.4$ (J. B. d. Ch. 14. 15).
 $s = 1.630$ Husemann; $v = 77.3$ (J. B. d. Ch. 13. 17).
 $s = 1.680$ Schröder; $v = 76.4$.

Beide unterscheiden sich um $+\text{O}_2 - \text{C}_2$ und können als völlig isoster erachtet werden; woraus geschlossen werden kann, dass C und O gleichen Raum erfüllen können.

- e Die Weinsäure geht durch Reduction in Bernsteinsäure über. Für Weinsäurehydrat $= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; $m = 150$, ist beob.

$s = 1.75$ Richter; $v = 85.7$ (Gmel. Ang.).
 $s = 1.75$ Pasteur; $v = 85.7$ (J. B. d. Ch. 2. 309).
 $s = 1.764$ Schiff; $v = 85.0$ (J. B. d. Ch. 12. 41).
 $s = 1.739$ Buignet; $v = 86.3$ (J. B. d. Ch. 14. 15).
 $s = 1.754$ Schröder; $v = 85.5$.

Für Bernsteinsäurehydrat $= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$; ist beob. 75.3 (III d.).

Beide unterscheiden sich in der Zusammensetzung um O_2 u. im Volumen um $85.7 - 75.3 = 10.4 = 2 \times 5.2$. Für ein Atom O nimmt also das Volum um 5.2 zu.

Alle hier erwähnten Thatsachen sprechen dafür, dass die Elemente C, H und O in den organischen Verbindungen im Allgemeinen gleiches Volum haben, besondere Expansionen und Condensationen einzelner derselben, wodurch dann eine Verbindungsgruppe charakterisirt wird vorbehalten, und zwar ist im Allgemeinen $\text{C} = \text{H} = \text{O} = 5.0$ bis 5.2 etwa.

IV. Es ist von Interesse zu constatiren, dass das oxalsäure Silber $= \text{C}_2\text{Ag}_2\text{O}_4$ mit selensaurem Silber $= \text{SeAg}_2\text{O}_4$ und chromsaurem Silber $= \text{CrAg}_2\text{O}_4$ vollkommen isoster ist. Für das Selenat ist beobachtet $s = 5.925$ Pettersson; $v = 60.4$.

- - Chromat in zweierlei Zuständen $s = 5.52$ Schröder; $v = 60.3$.
 (Dichtigk.-Mess. S. 11 1873.)

- - Oxalat - - - $s = 5.029$ Schröder; $v = 60.3$. (I. 4.)

V. Das Silberoxyd $= \text{Ag}_2\text{O} = 30.8$ enthält wohl das Silber mit seinem Metallvolum 10.28, also Ag_2 mit dem Volum 20.5 und O

mit dem Volum $10.3 = 2 \times 5.14$. Bezeichnet man die Anzahl der Atome durch eine Ziffer rechts unten wie üblich, und die Anzahl der Volumeinheiten = 5.0 bis 5.2 mit einer Ziffer rechts oben neben dem Zeichen des Elementes, so ist

$$\text{Silberoxyd} = \text{Ag}_2^1 \text{O}_2^1 = 30.8 = 6 \times 5.14.$$

Da sich nun das Silberoxyd mit den Silbersalzen der Fettsäurereihe normal gruppirt, wenn jedes C und H den Raum 5.14 einnimmt, so liegt es nahe, in jeder dieser Säuren Ein Atom Sauerstoff mit doppeltem Volum anzunehmen. Auch im flüssigem Zustande wird das Volum der Alkohole nicht verändert, wenn sie in die Säuren übergehen, indem O an die Stelle von H_2 tritt. Ein O der Säure hat daher das Volum von 2 H (schon 1844 in meiner Schrift „die Siedhitze“ von mir nachgewiesen). Hiernach kann man die Volume dieser organischen Verbindungen darstellen, wie folgt:

$$\text{Silberacetat} = \text{C}_2^1 \text{Ag}_2^1 \text{H}_3^1 \text{O}_3^1 = 51.3 = 10 \times 5.13.$$

$$\text{Silberbutyrat} = \text{C}_4^1 \text{Ag}_2^1 \text{H}_7^1 \text{O}_3^1 = 82.9 = 16 \times 5.18.$$

$$\text{Silberisovalerianat} = \text{C}_5^1 \text{Ag}_2^1 \text{H}_9^1 \text{O}_3^1 = 98.7 = 19 \times 5.19.$$

Da hier die Normalbuttersäure und die Isovaleriansäure sich im Volum von der Essigsäure normal unterscheiden, so ist wahrscheinlich, dass wie im flüssigen, so auch im festen Zustande die isomeren Arten dieser Säuren gleiche Volume einnehmen.

VI. Ich will hier nur bemerken, dass sich die Volume der weinsäuren Salze und oxalsäuren Salze der Alkalien, das Krystallisationswasser mitgerechnet, mit der Beobachtung in Uebereinstimmung ergeben mit den bekannten Volumen $\text{K} = 18$, $\text{Na} = 9$; $\text{Am.} = 23$, und mit dem Volum 5.0 bis 5.2 für jedes $\text{O} = \text{H} = \text{C}$, und zwar für die Tartrate mit $n \times (5.0 \text{ bis } 5.2)$, wenn n die Anzahl der Elementaratomate C, H und O ist, und für die Oxalate mit $(n + 1) \times (5.0 \text{ bis } 5.2)$, wenn n die Anzahl der Elementaratomate C, H und O bedeutet.

Ebenso befriedigend erklären sich die Volume des ameisensäuren Bleies und Bariums; denn vergleicht man sie mit den entsprechenden Carbonaten, mit welchen sie gleiche Winkel haben, so ergibt sich:

$$\text{Pb}_2 \text{C}_2 \text{O}_6 = 82.2 = 2 \text{ At. Bleicarbonat}$$

$$\text{Pb C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 = 64.3\text{—}65.2 \text{ Schröder}$$

$$\text{Differenz} = 17.0 \text{ bis } 18.0 = 1 \text{ Vol. Blei.}$$

$$\text{Ba}_2 \text{C}_2 \text{O}_6 = 2 \times 45.8 = 91.6 = 2 \text{ At. Bariumcarbonat.}$$

$$\text{Ba C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 = 70.5 \text{ bis } 71.1 \text{ Schröder}$$

Differenz = 20.5 bis 21.1, nahe = 1 Vol. Barium, wie im Carbonat, woraus hervorgeht, dass $\text{C}_2 \text{O}_6$ und $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4$ oder CO_3 und CHO_2 nahe gleichen Raum erfüllen, worauf ich schon (diese Berichte VIII, S. 200) aufmerksam gemacht habe.

Dass O in der Regel mit dem Volum 5.0 bis 5.6 in Verbindungen eingeht, habe ich schon 1840 (Pogg. Annal. Bd. 40) richtig wahrgenommen.

VII. Die vorstehend motivirte Auffassung der Volumconstitution einer Reihe organischer Verbindungen ist eine so überaus einfache, dass sie sich zu weiterer Prüfung sicherlich geeignet erweist. Ich bin nicht der Meinung, dass damit das Wesen der Sache erschöpfend erfasst sei; aber es ist dadurch wenigstens ein Anlass gegeben, über die allfällige Condensation oder Expansion einzelner Elemente in verschiedenen chemischen Gruppen bestimmte Fragen durch das Experiment zu prüfen und zu weiterer Forschung anzuregen.

Auch in den Salzen der Fettsäurereihe prägt das Silber seine Stere 5.14 sehr genähert der ganzen Verbindung auf, wie ich dies für eine Reihe von Silberverbindungen in diesen Berichten (IX, 1889) dargelegt habe. Da auch der Kohlenstoff für sich als Graphit nach Poggendorff's Bestimmung $s = 2.316$ und $v = 5.14$ hat, so prägt sich demnach diesen organischen Verbindungen die gemeinschaftliche Stere des Silbers und Graphits auf. Sie waltet auch, wie ich schon hervorgehoben habe, im Chlorsilber $= Ag_1^2 Cl_1^3 = 25.7 = 5 \times 5.14$; im Jodsilber $= Ag_1^2 J_1^6 = 41.3 = 8 \times 5.14$; im Tellursilber $= Ag_1^2 Te_1^4 = 41.1 = 8 \times 5.14$ u. s. w.

Dass sich auch die flüssigen Verbindungen bei entsprechenden Temperaturen in ganz analoger Weise auffassen lassen, darauf werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Ich spreche schliesslich Hrn. Birnbaum meinen aufrichtigsten Dank aus, der mir zu diesen Untersuchungen die Hülfsmittel des Laboratoriums freundlich zur Verfügung stellte.

Karlsruhe, den 7. April 1877.

218. Oscar Jacobsen: Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. April.)

I. Ueber die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation.

Dass das Benzol und seine Homologen, soweit sie in den Theerölen vorkommen, hier nicht direct durch Spaltung der durch Hitze zerstörten Substanzen, sondern durch Wiederaufbau aus einfacheren Zersetzungsprodukten entstanden sind, wird schon durch die Mannigfaltigkeit der Materialien, welche bei der trocknen Destillation jene Kohlenwasserstoffe liefern, ausser Frage gestellt.

Für das Benzol selbst ist es nach der Berthelot'schen Synthese sehr wahrscheinlich, dass es auch bei der trocknen Destillation aus zunächst gebildetem Acetylen entsteht, von welchem ein der Condensation entgangener Rest unter den begleitenden Produkten thatsächlich auftritt.