

die Menge des in dem ozonisirten Gase vorhandenen Wasserstoffhyperoxyds in einem nicht unbeträchtlichen Verhältnisse zu der des Ozons selbst steht. Vernachlässigt man für den Augenblick die geringen, in dem Waschwasser zurückgehaltenen Mengen an Wasserstoffhyperoxyd, so stellt sich das Verhältniss von diesem zum Ozon wie 1:3.

Die vom Waschwasser während sämtlicher Versuchsreihen absorbirten Mengen an Wasserstoffhyperoxyd ergaben sich wie folgt: Der Kugelapparat *F*, der 47 ccm Wasser fasste, enthielt nach dem Eindampfen auf $\frac{2}{3}$ seines ursprünglichen Volumens (um etwa gelöstes Ozon auszutreiben) 0.2 mg H_2O_2 . *G*, mit 26 ccm Inhalt, gab nach ähnlicher Behandlung desselben eine Reaktion, die 0.08 mg H_2O_2 entsprach; *H* lieferte 0.01 mg H_2O_2 . Kurz, es wurden im Ganzen nur 0.29 mg H_2O_2 in allen Waschwässern zusammen gefunden. Da ferner Wasserstoffhyperoxyd in so verdünntem, gasförmigen Zustande nicht ganz ohne Einwirkung auf eine reine, neutrale Lösung von Kaliumjodid ist, so sind die in der Tabelle unter der Ueberschrift Ozon gegebenen Werthe um ein Geringes zu hoch.

Um schliesslich entscheiden zu können, ob Voraussetzung 5 richtig war, wurde der Versuch mit dem auf 200^0 erhitzten Rohre *N* wiederholt. Ich will nochmals erwähnen, dass bei allen früheren Versuchen bei dieser Temperatur eine neutrale Jodidlösung angewendet wurde und kein Freiwerden von Jod beobachtet werden konnte, während in diesem Versuche eine Zersetzung stattfand, welche 0.2 mg Ozon entsprach. Hierdurch ist also bewiesen, dass in einem Luftstrom, dem jede Spur von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon durch starkes Erhitzen entzogen ist, durch den vorhandenen Sauerstoff eine scheinbare Ozonreaktion hervorgebracht wird in dem Falle, dass man die zur Titration verwendete Kaliumjodidlösung angesäuert hat.¹⁾

Stevens Technologisches Institut, Hoboken, Vereinigte Staaten.

276. H. Schröder: Neue Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen. 3. Reihe.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Mai.)

§ 1. In der gleichen Weise, wie früher angegeben (diese Berichte XII, 561 und 1612), habe ich die nachfolgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. Chlorkohlenstoff = C_2Cl_6 ; $m = 237$. Von Kahlbaum. In schönen Krystallen schwach und angenehm terpentinartig riechend.

¹⁾ Siehe auch: Phil. Mag. April 1879. Journ. Amer. chem. soc. I, 18.

Wird fein gepulvert und in Mandelöl gewogen. Die Substanz reichte mir nur zu Einer Bestimmung aus:

$$s = 2.011 \text{ und } v = 117.8.$$

2. Phtalsäure = $C_8H_6O_4$; $m = 166$. Von Kahlbaum. Gepulvert in Benzol:

$$s = 1.593; v = 104.2$$

$$\text{und } s = 1.585; v = 104.8.$$

3. Chinon = $C_6H_4O_2$; $m = 108$. Von Kahlbaum. Schöne gelbe Nadeln. Wird fein gepulvert in Mandelöl gewogen:

$$s = 1.307; v = 82.6$$

$$\text{und } s = 1.318; v = 81.9.$$

4. Anthrachinon = $C_{14}H_8O_2$; $m = 208$. Von Kahlbaum. Feine, hellgelbe Nadeln.

In ganzen Nadeln in Olivenöl:	$s = 1.438$;	$v = 144.7$,
gepulvert	-	$s = 1.419$; $v = 146.6$,
-	-	$s = 1.425$; $v = 146.0$.

Nochmals aus Chloroform umkrystallisirt:

$$\text{In ganzen Nadeln in Mandelöl: } s = 1.426; v = 146.1.$$

5. Phenanthrenchinon = $C_{14}H_8O_2$; $m = 208$. Von Kahlbaum. Orangegelbe Nadeln und Prismen.

Gepulvert in Olivenöl:	$s = 1.404$;	$v = 148.2$,
-	-	$s = 1.405$; $v = 148.1$.

6. Metanitrochlorbenzol = $C_6H_4NO_2Cl$; $m = 157.5$. Von Kahlbaum. Durchsichtige klare Tafeln. Riecht an der Luft schwach nach Blausäure; beim Pulvern lebhaft. Ist so zäh, dass es sich nicht eigentlich pulvern lässt. Die Substanz reichte nur zu Einer Bestimmung.

$$\text{In ganzen Krystallen in Mandelöl: } s = 1.534; v = 102.6.$$

7. Sulfo-carbamid = CSN_2H_4 ; $m = 76$. Von Kahlbaum. (Thiobarnstoff.) Ich hatte es nur Einmal bestimmt (diese Berichte XII, 562); und zwar:

$$\text{Gepulvert in Benzol: } s = 1.406; v = 54.1.$$

Ich bestimmte es nochmals:

$$\text{Gepulvert in Olivenöl: } s = 1.450; v = 52.4.$$

8. Diäthylcarbamid (Diäthylharnstoff) = $CO.N_2H_2.C_4H_{10}$; $m = 116$. Von Kahlbaum. Ist hygroskopisch, und wird daher über Schwefelsäure getrocknet, unmittelbar in eine im Platintiegel im Voraus abgewogene Menge Mandelöl eingeführt, und nach Wägen in der Luft, mit einem Glasstab möglichst zerdrückt und gerührt, dann unter Mandelöl gewogen. Ich erhielt:

$$s = 1.040; v = 111.6$$

$$\text{und } s = 1.043; v = 111.3.$$

9. Guanidincarbonat = $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$; $m = 180$.
 Von Kahlbaum. Gut krystallisirt. Gepulvert in Petroleumäther:
 $s = 1.251$; $v = 143.9$
 und $s = 1.238$; $v = 145.4$.

10. Styracin (Zimmtsäures Styryl) = $\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$; $m = 264$.
 Von Kahlbaum. Feine, weisse Nadeln. Den Schmelzpunkt fand ich zu 40 bis 41°. Miller (Rep. der Pharm. 24, 1) bestimmte ihn zu 44°.

Gepulvert in Olivenöl: $s = 1.154$; $v = 228.8$,
 - - - $s = 1.159$; $v = 227.8$.

11. Citraconsäure = $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$; $m = 130$. Von Schuchardt
 An der Luft zerfliesslich, wie ich angegeben finde, war das mir vorliegende Präparat nicht.

Fein gepulvert in Mandelöl: $s = 1.618$; $v = 80.4$,
 - - - Petroleumäther: $s = 1.616$; $v = 80.5$.

12. Itaconsäure = $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$; $m = 130$. Von Schuchardt.
 In Nadeln krystallisirt.

Gepulvert in Mandelöl: $s = 1.632$; $v = 79.7$,
 - - - $s = 1.573$; $v = 82.6$.

Warum beide Bestimmungen so beträchtlich differiren, habe ich nicht ermitteln können.

13. Pyroweinsäure = $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$; $v = 132$. Von Schuchardt.
 Feines, weisses Pulver.

In Petroleumäther: $s = 1.413$; $v = 93.4$,
 - - $s = 1.408$; $v = 93.8$.

14. Harnsäure = $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$; $m = 168$. Von Schuchardt.
 Aeusserst feines, schneeweisses Pulver.

In Alkohol: $s = 1.855$; $v = 90.6$,
 - - $s = 1.893$; $v = 88.8$.

15. Cyanursäure (Tricyansäure) = $\text{Cy}_3\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$; $m = 165$.
 Von Kahlbaum. In grossen Prismen krystallisirt. Giebt ein feines, schneeweisses Pulver. Dieses gab mir:

In Mandelöl: $s = 1.722$; $v = 95.8$,
 - - $s = 1.735$; $v = 95.1$.

16. Camphersäure = $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$; $m = 200$. Von Kahlbaum.
 Der Schmelzpunkt wird zu 175 bis 178° angegeben. Das mir vorliegende Präparat hatte den Schmelzpunkt 177 bis 178°. Gut krystallisirt; giebt ein schneeweisses Pulver.

Gepulvert in Mandelöl: $s = 1.195$; $v = 167.5$,
 - - - $s = 1.191$; $v = 168.0$.

17. Monobromcampher = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$; $m = 231$. Von Kahlbaum.
 Den Schmelzpunkt fand ich normal = 76°. Lange,

durchsichtige Nadeln, die ein schneeweisses Pulver geben, beim Pulvern aber etwas nach Campher riechen. Ist in Mandelöl nicht völlig unlöslich.

gepulvert in Mandelöl: $s = 1.437$; $v = 160.8$,

- - - - - $s = 1.449$; $v = 159.4$.

18. Benzoëssäure = $C_7H_6O_2$; $m = 122$. Für Benzoëssäure habe ich (diese Berichte XII, 562) mitgetheilt:

In Olivenöl: $s = 1.291$; $v = 94.5$.

In gesättigter weingeistiger Lösung: $s = 1.297$ bis 1.288 ; $v = 94.1$ bis 94.7 .

Da ich mich überzeugt habe, wie leicht es bei Wägungen in Lösungen möglich ist, dass diese Lösungen nicht völlig gesättigt sind, so habe ich die Wägung von Benzoëssäure auch in stärkerem Weingeist ausgeführt. Es bildete sich dabei, bis sich die gerührte Substanz im Röhrchen absetzte, durch Verdunstung auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen von abgeschiedener Benzoëssäure, das aber nicht benetzt und beim Einsenken des Röhrchens in die gesättigte Lösung abgeschwämmt wurde. Liegt hier die Möglichkeit, eine zu grosse Dichtigkeit zu erlangen, nicht fern, so hat man doch die Bürgschaft, nicht in ungesättigter Lösung abzuwägen und eine zu kleine Dichtigkeit zu erhalten. Ich fand nach der Reihe steigender Concentrationen des Weingeistes als Lösungsmittel geordnet:

$s = 1.306$; $v = 93.4$,

$s = 1.314$; $v = 92.8$,

$s = 1.307$; $v = 93.4$.

Ich kann aus der Gesammtheit dieser Versuche mit Benzoëssäure nur den Schluss ziehen, dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler gross genug sind, um das Volum zwischen 92.8 und 94.6 als unsicher erscheinen zu lassen.

19. Nitroprussidnatrium = $Na_2FeCy_5 \cdot NO \cdot H_4O_2$; $m = 298$. Ein Präparat der Weltzien'schen Sammlung gab mir in ganzen höhlungenfreien Krystallen in Benzol $s = 1.713$; $v = 173.5$.

Ein Präparat von Kahlbaum gab mir in ganzen dichten Krystallen in Petroleumäther $s = 1.731$; $v = 172.1$.

Dudley in Clarke's Labor. fand $s = 1.687$; $v = 176.7$.

20. Quecksilbercyanid = $Hg Cy_2$; $m = 252$. Von Kahlbaum. Klare quadratische Säulen. Giebt ein feines, schneeweisses Pulver. Ich fand:

gepulvert in Mandelöl: $s = 3.990$; $v = 63.2$,

- - - - - $s = 4.011$; $v = 62.8$.

Bei Clarke fand Creighton: $s = 4.026$; $v = 62.6$,

- - - - - Wittmann: $s = 4.026$; $v = 62.6$,

Clarke selbst fand: $s = 4.036$; $v = 62.4$,

Bödeker fand: $s = 3.77$; $v = 66.9$.

Mit Ausnahme der Beobachtung von Bödeker stimmen alle anderen überein.

21. Silbercyanid = Ag Cy ; $m = 134$. Von Kahlbaum. In krystallinischen Knollen.

Ich fand:

gepulvert in Mandelöl: $s = 3.988$; $v = 33.6$,

Gieseke bei Bödeker fand: $s = 3.943$; $v = 34.0$.

Da das Präparat nicht frisch war, und sich die Silberosalze am Licht allmählig reduciren, bin ich geneigt, die Bödeker'sche Bestimmung für genauer zu halten als die meinige.

22. Protocatechusäure und Gallussäure. In Bezug auf die in diesen Berichten XII, 1612 mitgetheilten Dichtigkeitsbestimmungen dieser beiden Säuren habe ich zu bemerken, dass es, ich weiss nicht durch welchen Umstand, meiner Aufmerksamkeit entgangen ist, dass diese beiden Säuren mit einem Atom Wasser krystallisiren. Man hat daher:

Protocatechusäure = Carbohydrochinonsäure

= $\text{C}_7 \text{H}_6 \text{O}_4 \cdot \text{H}_2 \text{O}$; $m = 172$.

Gepulvert in Benzol: $s = 1.542$ bis 1.541 ; $v = 111.6$ bis 111.7 .

Gallussäure (Trioxybenzoësäure, Dioxysalicylsäure)

= $\text{C}_7 \text{H}_6 \text{O}_5 \cdot \text{H}_2 \text{O}$; $m = 188$.

Gepulvert in Olivenöl: $s = 1.703$ u. $s = 1.685$; $v = 110.4$ u. $v = 111.5$.

Der Schluss, den ich aus dem Isosterismus beider Säuren auf einfache Condensationen des Sauerstoffs gezogen habe, bleibt gültig, denn ihr Isosterismus bleibt bestehen, wenn man den Wassergehalt in Rechnung bringt.

§ 2. Ich habe auch einige Alkaloïde auf ihre Dichtigkeit bestimmt. Ich verdanke sie in grosser Reinheit Hrn. Hesse in Feuerbach bei Stuttgart. Sie sind alle aus Opium gewonnen. Ich erhielt:

1. Morphin = $\text{C}_{17} \text{H}_{19} \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$; $m = 303$. Gut krystallisirt.

In ganzen Krystallen in Petroleumäther: $s = 1.326$; $v = 228.5$,

- - - - - $s = 1.317$; $v = 230.1$.

2. Codeïn = $\text{C}_{18} \text{H}_{21} \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$; $m = 317$. Grössere krystallinische Massen.

Gepulvert in Petroleumäther: $s = 1.323$; $v = 239.6$,

- - - - - $s = 1.311$; $v = 241.8$.

3. Thebaïn = $\text{C}_{19} \text{H}_{21} \text{NO}_3$; $v = 311$. Silberglänzende Blättchen.

In Petroleumäther: $s = 1.305$; $v = 238.3$,

- - - - - $s = 1.282$; $v = 242.6$.

4. Laudanin = $\text{C}_{20} \text{H}_{25} \text{NO}_4$; $m = 343$. In grösseren Krystallen und krystallinischen Knollen.

Fein gepulvert in Petroleumäther: $s = 1.256$; $v = 273.1$,
 - - - - - $s = 1.255$; $v = 273.3$.

5. Cryptotopin = $C_{21}H_{23}NO_5$; $m = 369$. Feine Kryställchen.

In Petroleumäther: $s = 1.351$; $v = 273.1$.

6. Papaverin = $C_{21}H_{21}NO_4$; $m = 351$. Feines Pulver.

In Petroleumäther: $s = 1.337$; $v = 262.5$,

- - - $s = 1.308$; $v = 268.4$,

- Mandelöl: $s = 1.317$; $v = 266.5$.

7. Narkotin = $C_{22}H_{23}NO_7$; $m = 413$. Sehr feine glänzende Nadeln.

Als solche in Petroleumäther: $s = 1.395$; $v = 296.1$,

- - - - - $s = 1.391$; $v = 297.0$,

- - - - - $s = 1.374$; $v = 300.6$.

Die ausserordentlich rasche Verdunstung des Petroleumäthers einerseits, und seine bedeutende Ausdehnung oder Zusammenziehung mit jeder kleinen Temperaturänderung andererseits erschweren genaue Bestimmungen; doch kenne ich keine andere Flüssigkeit, in welcher die erwähnten Alkalöide ebenso unlöslich oder schwer löslich sind.

§ 3. Durch vorstehende Messungen ist wieder eine Reihe lehrreicher Beziehungen festgestellt.

Für Pyrocatechin = $C_6H_6O_2$ habe ich beobachtet:

$v = 81.6 - 82.1$ (diese Berichte XII, 563);

Für Hydrochinon = $C_6H_6O_2$ habe ich beobachtet:

$v = 82.6 - 83.1$ (diese Berichte XII, 563);

Für Chinon = $C_6H_4O_2$ habe ich beobachtet:

$v = 81.9 - 82.6$ (No. 3 oben).

Es ist also Chinon mit Pyrocatechin und Hydrochinon isoster, obwohl es 2 H weniger enthält. Ein neuer Beleg für einfache Condensationsverhältnisse.

§ 4. Für Carbamid = $CO.N_2H_4$ ist beobachtet:

$v = 44.4$ bis 45.3 d. Ber. XII, 562.

Für Diäthylcarbamid = $CO.N_2H_2.C_4H_{10}$ habe ich unter No. 8 beobachtet:

$v = 111.3 - 111.6$.

Beide müssen sich entsprechend der Zusammensetzungsdifferenz C_4H_8 um 12 Steren unterscheiden. Die beobachtete Volumdifferenz ist in der That etwa $66 = 12 \times 5.5$. Es sind diese Verbindungen wohl aufzufassen als:

Carbamid = $C_1O_1.N_2H_4 = 8 \times \overline{5.58} = \underline{44.6}$.

Diäthylcarbamid = $C_1O_1.N_2H_2.C_4H_{10} = 20 \times \overline{5.58} = \underline{111.6}$.

§ 5. Die isomeren Säuren Itaconsäure und Citraconsäure = $C_5H_6O_4$ sind, wie in der Regel die einer Klasse angehörenden isomeren Körper, isoster, d. h. von gleichem Volum. Beide gehen durch nascirenden Wasserstoff in Pyroweinsäure = $C_5H_8O_4$ über, von welcher sie sich, ihrer Zusammensetzungsdifferenz $2H$ entsprechend, um 2 Steren unterscheiden. Die Pyroweinsäure = $C_5H_8O_4$ und Bernsteinsäure = $C_4H_6O_4$, erstere zu 93.5, letztere zu 77 etwa beobachtet, bilden mit der Oxalsäure eine Reihe homologer zweibasischer Säuren. Die Volume der Pyroweinsäure = $C_5H_8O_4$ = 93.5 und der Bernsteinsäure = $C_4H_6O_4$ = 77 etwa, unterscheiden sich, der Zusammensetzungsdifferenz C_1H_2 entsprechend, um drei Steren.

Es bestätigt sich daher immer wieder die von mir ermittelte Thatsache, dass Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Allgemeinen den Raum einer Stere erfüllen. Besondere Körpergruppen sind durch spezifische Condensationen oder Expansionen einzelner Elemente charakterisirt.

§ 6. In Bezug auf die Alkaloide kann ich vorerst nur darauf aufmerksam machen, dass Cryptotopin mit Laudanin und Codein mit Thebain isoster erscheinen.

§ 7. Ich habe in meiner letzten Mittheilung (diese Berichte XII, 1614) auf die rein empirische Thatsache aufmerksam gemacht, dass sich sehr viele der mitgetheilten Volume als Multipla von 5.8 bis 6.0, i. M. von 5.9 betrachten lassen, und dass sich, wenn man von dieser Auffassung ausgeht, für den Benzolkern eine Stere mehr ergibt, als er Elementaratome enthält. Ich muss schon hier bemerken, dass dieser empirischen Wahrnehmung kein allzu grosses Gewicht beizulegen ist; denn die beobachteten Volume lassen sich ebenso genau in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen auch als Multipla einer anderen Stere, z. B. von 5.1 bis 5.3 betrachten, und dann ergeben sich für den Benzolkern zwei Steren mehr, als er Elementaratome enthält.

Eine sehr weitgehende Uebereinstimmung in der Volumconstitution fester und flüssiger Verbindungen, welche ich an anderer Stelle nachzuweisen gedenke, dürfte die nöthigen Anhaltspunkte bieten, um zu entscheiden, welcher Auffassung der Vorzug zu geben ist.

Karlsruhe, 24. Mai 1880.