

### 311. H. F. Wiebe: Die Ausdehnung und das Molekularvolumen flüssiger organischer Körper.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf S. 1763 des Bandes XII dieser Berichte habe ich gezeigt, wie vermittels der Ausdehnung durch die Wärme für die beiden homologen-Reihen der Fettsäuren und der Alkohole mit einwertigen Radikalen eine rationelle Berechnung der Siedepunkte ermöglicht wird. Für die derselben zu Grunde liegende Formel lässt sich ein anderer Ausdruck geben, welcher der weitesten Anwendung fähig ist und zugleich eine einfache Relation zum Molekularvolumen einschliesst.

Es ist nämlich das Produkt aus dem auf das Molekularvolumen bezogenen Ausdehnungscoefficienten und der absoluten Siedetemperatur für die zu einer Klasse gehörigen Körper einfach proportional der zum gasförmigen Molekül vereinigten Anzahl Atome, also ein durch die Anzahl der Atome bestimmtes Vielfaches einer gemeinschaftlichen Constanten. Die Constanten sind für die verschiedenen Körperklassen verschieden, weichen aber innerhalb derselben nur wenig von einander ab und bewegen sich beispielsweise für die Fettsäuren und die zusammengesetzten Aether derselben zwischen 3.1 und 3.8. Das Molekularvolumen ist dann für die angeführten Körper durch die Relation  $2(n + 1)$  mit diesen Constanten verbunden, wenn  $n$  die Zahl der Atome im Molekül angebt. Dadurch ist wiederum eine, wenigstens angenäherte, Berechnung der Dichte der Flüssigkeiten ermöglicht, welche letztere Beziehung übrigens in einer umfassenden Weise durch das Schröder'sche Sterengesetz gegeben ist.

Die nöthigen Daten sind einigermassen vollständig nur für die Fettsäuren und deren Aether bekannt und sind deshalb auch nur für diese in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Bedeutung der Columnen ist nach dem Vorhergehenden leicht ersichtlich; für die Dichte und die Ausdehnung sind ausschliesslich die Kopp'schen und Pierre'schen Werthe benutzt. Die in der letzten Columnen unter  $n$  verzeichneten Zahlen geben die Anzahl Atome im gasförmigen Molekül an;  $A$  bedeutet das Molekulargewicht,  $T$  die absolute Siedetemperatur.

Man ersieht aus der letzten Columnen deutlich, dass die Constante im Aufsteigen zu den complexeren Körpern stets grösser wird, was zunächst jedenfalls auch auf eine gesetzmässige Beziehung deutet. Aber nur erheblich genauere Untersuchungen, als sie mit den jetzigen Hilfsmitteln der Wissenschaft möglich sind, könnten die Frage in ihrem ganzen Umfange lösen. Es wäre auch zweckmässig die Untersuchungen über weitere Grenzen auszudehnen und namentlich die Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt zu messen, damit, wie es sein muss,

der Rechnung das Volumen der Flüssigkeit beim Schmelzpunkt als Einheit zu Grunde gelegt werden kann.

Substanz	Dichte bei 0° d	Mittlerer Ausdehnungscoëff. $\alpha$	Siedepunkt t	$\frac{A \cdot \alpha}{d} \cdot T$	n. Const.
Ameisensäure . . . . .	1.2355	0.001125	100	15.57	5 × 3.1
Essigsäure . . . . .	1.0537	0.001211	117.3	26.53	8 × 3.3
Propionsäure . . . . .	1.0161	0.001271	141.6	38.57	11 × 3.5
Buttersäure . . . . .	1.0013	0.001268	163	49.44	14 × 3.5
Valeriansäure . . . . .	0.9555	0.001345	175.8	64.71	17 × 3.8
Ameisensäuremethyläther	0.9984	0.001516	33.4	28.1	8 × 3.5
Essigsäuremethyläther . .	0.9562	0.001488	59.5	38.2	11 × 3.5
Buttersäuremethyläther .	0.9210	0.001452	95.9	59.7	17 × 3.5
Valeriansäuremethyläther	0.9015	0.001400	116.2	70.4	20 × 3.5
Ameisensäureäthyläther .	0.9447	0.001480	54.9	38.2	11 × 3.5
Essigsäureäthyläther . . .	0.9105	0.001497	74.3	50.5	14 × 3.6
Propionsäureäthyläther . .	0.9231	0.001475	97	60.6	17 × 3.6
Buttersäureäthyläther . .	0.9041	0.001455	114.8	72.8	20 × 3.6
Ameisensäureamyläther .	0.8837	0.001162	138	63.0	17 × 3.7
Valeriansäureamyläther .	0.8793	0.001319	188	119.5	32 × 3.7

Für das Molekularvolumen haben Schröder und Kopp die Dichte beim Siedepunkt zu Grunde gelegt, die nachfolgende Tabelle

Substanz	Dichte beim Siedepunkt $d_s$	$\frac{A}{d_s}$	$2(n+1) \cdot \text{Const.}$	Theoretische Dichte $\delta_s$
Ameisensäure . . . . .	1.1199	41.075	12 × 3.42	1.082
Essigsäure . . . . .	0.9411	63.754	18 × 3.54	0.941
Propionsäure . . . . .	0.8611	85.937	24 × 3.58	0.870
Buttersäure . . . . .	0.81927	107.413	30 × 3.58	0.828
Valeriansäure . . . . .	0.77282	131.984	36 × 3.67	0.800
Ameisensäuremethyläther	0.9503	63.138	18 × 3.51	0.941
Essigsäuremethyläther . .	0.8823	83.872	24 × 3.50	0.871
Buttersäuremethyläther .	0.8079	126.260	36 × 3.51	0.800
Valeriansäuremethyläther	0.7755	149.580	42 × 3.56	0.780
Ameisensäureäthyläther .	0.8733	84.738	24 × 3.53	0.871
Essigsäureäthyläther . . .	0.8191	107.44	30 × 3.58	0.828
Propionsäureäthyläther .	0.8076	126.300	36 × 3.51	0.800
Buttersäureäthyläther . .	0.7747	149.730	42 × 3.56	0.779

Mittel 3.542.

enthält in der II. Columne für die oben aufgeführten Körper das aus der beobachteten Dichte berechnete Molekularvolumen, welches in der III. Columne nach der Relation  $2(n+1) \cdot \text{Const.}$  in 2 Faktoren zerlegt ist, in der IV. Columne ist dann die aus dem Mittel der Constanten berechnete, theoretische Dichte angegeben.

Es lässt sich hiernach in einer für praktische und vielleicht auch für einige Zwecke der Theorie ausreichenden Weise die Dichte der fetten Säuren und ihrer Aether berechnen nach der Formel

$\delta_s = \frac{A}{2(n+1) \cdot 3.542}$ , worin A das Molekulargewicht und n die Anzahl Atome im Molekül bedeuten. Da nach der ersten Relation auch die Ausdehnung zu berechnen ist, so kann man auch die Veränderung der Dichte mit der Temperatur durch Rechnung finden.

Es zeigt sich ganz offenbar, dass beide Relationen nur als Annäherungen betrachtet werden können; zu subtileren Schlüssen, namentlich über den Einfluss der Stellung der einzelnen Elemente und ihre Verkettung im Molekül, scheint mir aber das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht auszureichen.

Berlin, im Juni 1880.

### 312. P. Melikoff: Ueber Amidomilchsäure.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Amidomilchsäure bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf den  $\alpha$ -Chlormilchsäureäther. Am nächsten würde wohl die Vermuthung liegen, dass hier einfach die Substitution von Chlor durch die Amidogruppe vor sich geht, und die entstehende Amidosäure sollte ebenso  $\alpha$ -Amidosäure sein, deren Constitution durch die Formel  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \text{ --- } \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \text{ --- } \text{CO} \cdot \text{OH}$  auszudrücken wäre. Beim Darstellen der Amidomilchsäure fiel es mir aber auf, dass die Ausbeute sehr gering ist und der grösste Theil des Aethers in Glycerinsäure übergeht.

Dieser Umstand bewog mich eine andere Vermuthung über die Bildung der Amidosäure bei dieser Reaction in diesen Berichten XIII, 9575 auszudrücken. Es wirkt nämlich Ammoniak auf den Aether der  $\alpha$ -Chlormilchsäure zuerst Chlorwasserstoff entziehend, wobei sich Glycidsäure bildet und diese letztere geht dann durch die Addition von Ammoniak in die Amidosäure über.

