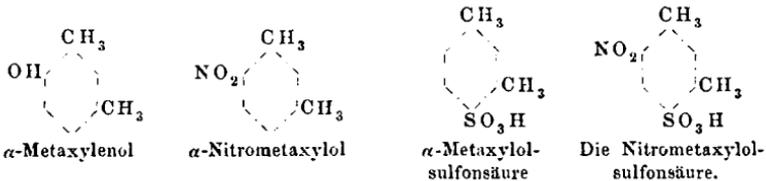


Als einen zweiten Weg, welcher entweder zu einer neuen, oder zu derselben Nitroxylsulfonsäure führen und dadurch Aufschluss über deren Constitution geben konnte, benutzte ich die Nitrirung der krystallisirten  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure. Diese wurde mit starker Salpetersäure, worin sie sich unter Erwärmen auflöst, übergossen und die Lösung im Wasserbade verdampft, wobei sofort ziemlich reine Nitroxylsulfonsäure zurückblieb. Die Lösung der letzteren in viel Wasser wurde von etwas entstandenem Nitroxylol getrennt und mit kohlensaurem Calcium neutralisirt.

Es entstand ausschliesslich dasselbe Calciumsalz, welches nach der ersten Methode erhalten worden war. Eine genaue Vergleichung der freien Säure, der verschiedenen Salze, ihres Krystallwassergehalts und ihrer Löslichkeit stellte es ausser Zweifel, dass durch Nitrirung der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure dieselbe Nitrosulfonsäure entsteht, wie durch Behandlung des Nitrometaxylois mit Schwefelsäure.

Es ergibt sich hieraus für die Seitenketten in dieser Nitrometaxyloisulfonsäure die Stellung 1, 3, 4, 6:



Dabei ist übrigens eine Bezugnahme auf die Constitution des  $\alpha$ -Metaxyleneols nicht einmal nöthig, sondern, da bei Derivaten des Metaxylois nur ein einziges Paar symmetrischer Stellungen in Betracht kommt, in welchen sich zwei verschiedene Atomgruppen ohne Isomeriefall wechselseitig ersetzen können, so kann umgekehrt den hier mitgetheilten Thatsachen ein weiterer Beweis für die Constitution des  $\alpha$ -Metaxyleneols entnommen werden.

### 380. H. Schröder: Ueber die Volumconstitution flüssiger Verbindungen.

Vorläufige Mittheilung.

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

§ 1. Die bereits vorliegenden Beobachtungen über die Ausdehnung flüssiger Verbindungen durch die Wärme, namentlich von Kopp, von Pierre, Pierre und Puchon, und neuestens von Thorpe, legen eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen klar, welche bis jetzt nicht erkannt worden sind. Sie lagen mir schon früher zur Hand

und ich hatte sie eben zur Publikation zusammengestellt, als Thorpe<sup>1)</sup> die Mittheilung seiner Beobachtungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme begann. Ich hielt mich für verpflichtet, meine Resultate zurückzuhalten, bis Thorpe seine Mittheilung geschlossen haben würde. Dies ist nun der Fall und ich gebe daher hier in gedrängter Kürze eine vorläufige Uebersicht über die Resultate, zu welchen ich gelangt bin. Die ausführliche Begründung derselben behalte ich mir vor.

§ 2. Stellt man die Volume der auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Flüssigkeiten, für ihre respectiven Siedepunkte, so wie sie wirklich beobachtet worden sind, zusammen, so ergeben sich die nachfolgenden Thatsachen:

1) Das Volum einer Säure ist stets um etwas Weniges grösser, als das Volum der dieser Säure isomeren Aetherart von gleicher Ordnung; dass auch der Siedepunkt der Säure höher liegt, ist bekannt.

2) Vergleicht man eine Normalverbindung mit der isomeren Isoverbindung, so ist, so weit bis jetzt Beobachtungen vorliegen, ausnahmslos der Siedepunkt der Normalverbindung etwas höher, das Volum der Normalverbindung etwas grösser, als von der isomeren Isoverbindung. Aus seinen eigenen Beobachtungen an Kohlenwasserstoffen hat diese Thatsache nun auch schon Thorpe als wahrscheinlich allgemein gültig angenommen.

3) Vergleicht man isomere Aetherarten von gleicher Ordnung, und zwar intermediäre Aetherarten, wie z. B. essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, in welchen nur Säure und Aether sich in antilogem Sinne ersetzen, so ist stets der Siedepunkt etwas höher, das Volum etwas grösser bei der Aetherart, in welcher der Säure das kleinere, dem Aether das grössere Atomgewicht zukömmt. Für die Siedepunkte hat diese Thatsache schon Linnemann festgestellt.

4) Es ist durch diese drei gesetzmässigen Beziehungen erwiesen, dass isomere Körper nicht völlig gleiches Volum haben; auch in den Fällen nicht, in welchen dies bisher so angenommen wurde.

§ 3. Vergleicht man die Siedepunkte und die Volume bei den Siedepunkten für solche analoge Körper, welche sich nur durch die Elemente einer Triade unterscheiden, z. B. Antimon, Arsen, Phosphor, oder Jod, Brom, Chlor, dann Schwefel und Sauerstoff u. s. w., so nehmen in der Regel die Siedepunktsdifferenzen ab, die Volumdifferenzen zu, wenn man von dem Verbindungspaar mit dem Element von niederem Atomgewicht der Triade zu demjenigen mit dem Element von höherem Atomgewicht fortschreitet. So ist

<sup>1)</sup> In dem Journal of the Chemical society 1880, April, May u. June.

z. B. die Siedepunktsdifferenz von Bromphosphor und Chlorphosphor grösser, die Volumdifferenz kleiner, als von Bromantimon und Chlorantimon. Ebenso ist z. B. die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner zwischen Chlorisoamyl und Chlorisobutyl, als zwischen Bromisoamyl und Bromisobutyl, und bei diesem Paar ist wieder die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner, als zwischen Jodisoamyl und Jodisobutyl.

§ 4. Die nämliche Gesetzmässigkeit, zum Theil folgeweise, stellt sich auch heraus, wenn man analoge Paare von Verbindungen eines Alkoholradicals mit Chlor, Brom und Jod vergleicht. Schreitet man von dem Paar mit niederem Alkoholradical zu dem Paar mit höherem Alkoholradical fort, so nimmt ebenso die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumdifferenz zu. So ist z. B. die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner zwischen Jodisobutyl und Chlorisobutyl, als zwischen Jodisoamyl und Chlorisoamyl.

§ 5. Die nämliche gesetzmässige Beziehung stellt sich heraus bei den Säuren der Fettreihe, und den entsprechenden Aetherarten dieser Säuren. Die Siedepunktsdifferenz ist grösser, die Volumdifferenz ist etwas kleiner zwischen Essigsäure und Propionsäure, als zwischen Propionsäure und Normalbuttersäure; zwischen essigsaurem Aethyl und propionsaurem Aethyl, als zwischen propionsaurem und normalbuttersaurem Aethyl u. s. w.

§ 6. In den Fällen der Paragraphen 3, 4 und 5 spricht sich stets die nämliche gesetzmässige Beziehung aus. Mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare nimmt die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumdifferenz zu. Es ist diese gesetzmässige Beziehung eine sehr lehrreiche und bedeutsame; aber sie ist keineswegs eine allgemeine; denn genau die umgekehrte gesetzmässige Beziehung findet statt bei den Aldehyden, bei den Alkoholen und bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aetherarten der nämlichen Säure. Die Siedepunktsdifferenz ist kleiner, die Volumdifferenz ist etwas grösser zwischen Methyl- und Aethylalkohol, als zwischen Aethyl- und Propylalkohol; ebenso zwischen essigsaurem Methyl und Aethyl, als zwischen essigsaurem Aethyl und Propyl u. s. w. Hier nimmt also mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare die Siedepunktsdifferenz zu, die Volumdifferenz ab.

§ 7. Aus den mitgetheilten gesetzmässigen Beziehungen geht nun mit voller Bestimmtheit hervor:

Die Volumdifferenz und die Siedepunktsdifferenz entsprechender Paare, welche sich um die gleiche Zusammensetzungs-

differenz unterscheiden, ist nicht eine constante Grösse, auch in den Fällen nicht, in welchen dies bisher nach H. Kopp's Auffassung so angenommen wurde. Beide vielmehr, sowohl Siedepunktdifferenz als Volumdifferenz, sind gesetzmässig veränderliche Grössen. Für die Siedepunktdifferenzen hat schon Linnemann 1872 ihre Veränderlichkeit nachgewiesen.

Diese gesetzmässig veränderlichen Differenzen scheinen sich jedoch nicht selten einem Grenzwerthe rasch zu nähern.

§ 8. Ich gehe nun, wie schon 1843, von der fundamentalen Anschauung aus, dass eine flüssige chemische Verbindung etwas in sich durchaus Gleichförmiges ist, so dass ihren sämtlichen Bestandtheilen und respective Elementen, in dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung enthalten sind, gleiche relative Ausdehnung durch die Wärme zukommt. Aus dieser Grundanschauung folgt dann sofort, dass das Verhältniss der Componentenvolume einer Verbindung unverändert bleibt, wenn sich dieselbe durch Erwärmung ausdehnt oder durch Abkühlung zusammenzieht.

§ 9. Ich weise nun ausführlich nach, dass die Componentenvolume in jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, ebenso bei Flüssigkeiten, wie ich dies für die festen Körper so vielfach festgestellt habe. Es ist das Sterengesetz, welches der Volumconstitution flüssiger wie fester Körper in gleicher Weise zu Grunde liegt. Das Volum jedes Componenten und jedes Elementes einer Verbindung ist durch das nämliche Maass, die Stere, in ganzen Zahlen, ausdrückbar.

Hiernach lässt sich den §§ 3 bis 6 in Bezug auf die Volume gegebenen gesetzmässigen Beziehungen ein einfacherer Ausdruck geben. Vergleicht man die Volume bei Kochhitze, so gilt bei jener ersten (§§ 3 bis 5) das Gesetz: das Volummaass oder die Stere wächst mit dem Atomgewicht. Die Stere nimmt jedoch mit dem Atomgewicht ab bei den Aldehyden und Alkoholen und das Wachsthum der Stere nicht ab bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aetherarten der nämlichen Säure. Das Gleiche ist auch für einige Gruppen von Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten derselben angedeutet.

§ 10. Nachdem für eine Gruppe einmal die eine oder andere der hier erwähnten gesetzmässigen Beziehungen erkannt ist, stellt es sich klar heraus, nicht nur, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, also ein Multiplum mit ganzen Zahlen von einer und derselben Maasseneinheit oder Stere sind, sondern auch, dass die Grösse der Stere, wenn man alle Volume bei Kochhitze vergleicht, nach den erwähnten Regeln doch nur in

engen Grenzen veränderlich erscheint, und für alle bis jetzt untersuchten Kohlenverbindungen etwa in den Grenzen 6.7 bis 7.5 eingeschlossen bleibt. Diese Zahlen bezeichnen Kubikcentimeter, wenn die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt sind.

§ 11. Unzweifelhaft stellt sich ferner heraus, dass die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im Allgemeinen den nämlichen Raum, und zwar den Raum einer Stere erfüllen, in bestimmten Gruppen jedoch mit einer anderen Condensation enthalten sind. Diese verschiedenen Condensationen der Elemente ergeben sich jedoch im engsten gesetzmässigen Zusammenhang mit den Strukturformeln, durch welche man der chemischen Natur der Körper schematisch einen theoretischen Ausdruck giebt. Dementsprechend kommen die genannten Elemente in den nachfolgenden Condensationen vor.

§ 12. Der an zwei einwerthige Elemente oder Complexionen gebundene Sauerstoff nimmt den Raum von einer Stere ein; er ist darin als  $O_1^1$  enthalten, wenn man durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elements die Atomzahl, und ebenso durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elements die Sterenzahl angiebt. So ist der Sauerstoff enthalten in den Verbindungen, welche das Hydroxyl = OH enthalten, wie die Alkohole, die Säuren u. s. w. So ist er im Aether =  $C_2^2H_5^5 \cdot O_1^1 \cdot C_2^2H_5^5$  enthalten u. s. w. Aber der zweiwerthig an ein und dasselbe mehrwerthige Element gebundene Sauerstoff nimmt den Raum von zwei Steren ein; so in den Verbindungen, welche das Kohlenoxyd = CO enthalten, wie die Aldehyde und Ketone, sie enthalten es als  $C_1^1O_2^2$ . Ebenso in den Verbindungen, welche das Carboxyl = OC . OH enthalten, wie die Säuren und die zusammengesetzten Aetherarten. Das Carboxyl enthält in der That das O des Hydroxyls als  $O_1^1$ , das O des Kohlenoxyds als  $O_2^2$ , folglich die  $O_2$  als  $O_2^2$ ; das Carboxyl ist  $C_1^1O_2^2H_1^1$ . Zur Erläuterung führe ich die Volumconstitution einiger hierher gehöriger Verbindungen an. Es ist z. B.

Holzgeist =  $C_1^1H_3^3 \cdot O_1^1H_1^1 = 6 \times \overline{7.05} = \underline{42.3}$ ; beob. 42.3 Kopp;  
42.4 Pierre.

Weingeist =  $C_2^2H_5^5 \cdot O_1^1H_1^1 = 9 \times \overline{6.91} = \underline{62.2}$ ; beob. 62.2 Kopp.  
mit abnehmender Stere für die höheren Alkohole (§ 6).

Aldehyd =  $C_1^1H_3^3 \cdot C_1^1O_2^2 \cdot H_1^1 = 8 \times \overline{7.10} = \underline{56.8}$ ; beob. 56.8  
Pierre, 56.9 Kopp.

Propylaldehyd =  $C_2^2H_5^5 \cdot C_1^1O_2^2 \cdot H_1^1 = 11 \times \overline{6.82} = \underline{75.0}$ ; beob.  
75.0 Pierre und Puchot.  
mit abnehmender Stere (§ 6).

Essigsäure =  $C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 O_2^2 \cdot O_1^1 H_1^1 = 9 \times \overline{7.04} = \underline{63.4}$ ; beob.  
63.4 Kopp.

Propionsäure =  $C_2^2 H_5^5 \cdot C_1^1 O_2^2 \cdot O_1^1 H_1^1 = 12 \times \overline{7.16} = \underline{85.9}$ ; beob.  
85.9 Kopp; 86.0 Pierre und Puchot.  
mit zunehmender Stere (§ 5).

§ 13. Der Wasserstoff erfüllt in der Regel den Raum einer Stere; so in den schon theilweise vorgeführten Alkoholradicalen Methyl =  $C_1^1 H_3^3$ ; Aethyl =  $C_2^2 H_5^5$  u. s. w. Aber ein an ein Stickstoffatom zweierthig gebundenes Doppelatom Wasserstoff ist condensirt; beide Atome Wasserstoff nehmen zusammen nur den Raum Einer Stere ein. So erfüllt z. B. das Ammoniak =  $N_1^1 H_2^2 \cdot H_1^1$  nur den Raum von drei Steren. Ebenso findet sich in den Aminen und im Anilin die Gruppe  $NH_2$  mit zwei Steren als  $N_1^1 H_2^2$ . Mit einem Volum, das grösser wäre als eine Stere, scheint der Wasserstoff nicht vorzukommen.

§ 14. Der an einwerthige Elemente gebundene Stickstoff erfüllt den Raum Einer Stere, wie in den eben erwähnten Ammoniakderivaten. Aber der dreierthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Stickstoff im Cyan nimmt den Raum von zwei Steren ein; ebenso der zweierthig an ein Sauerstoffatom oder Sauerstoffdoppelatom gebundene Stickstoff. Um die letztere Thatsache in der ausgesprochenen Form völlig sicher zu stellen, ist jedoch vielleicht noch eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials wünschenswerth.

§ 15. Der Kohlenstoff, an einwerthige Elemente oder Complexionen, oder einwerthig an andere Kohlenstoffatome gebunden, nimmt den Raum Einer Stere ein; ebenso auch, wie schon vorgeführt, der zweierthig an ein Sauerstoffatom gebundene Kohlenstoff, wie im Aldehyd, den Fettsäuren u. s. w. Aber der dreierthig an ein Stickstoffatom gebundene Kohlenstoff nimmt den Raum von zwei Steren ein. So ist Cyan =  $C_1^1 N_2^2$ , und z. B.

Cyanmethyl =  $C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 N_2^2 = 8 \times \overline{7.01} = \underline{56.1}$ , wie beobachtet.

Auch zwei untereinander mehrwerthig gebundene Kohlenstoffatome nehmen einen vergrösserten Raum ein, sind expandirt. So ist z. B. der Allylalkohol =  $H_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ , und hat wohl die Volumconstitution:

Allylalkohol =  $C_2^2 H_3^3 \cdot C_1^1 H_2^2 \cdot O_1^1 H_1^1 = 11 \times \overline{6.8} = \underline{74.8}$ ;  
beob. 74.2 Thorpe, 73.9 Tollens.

Im Benzolkern, welcher mehrwerthig an einander gebundene Kohlenstoffatome enthält, nehmen die sechs Atome Kohlenstoff den Raum von acht Steren ein, unter der hypothetischen Annahme,

dass die Wasserstoffatome des Benzolkerns alle den Raum Einer Stere erfüllen. Mit dem bekannten Sechseck-Schema lässt sich dies nicht in Zusammenhang bringen. Sicher aber ist, dass das Phenyl =  $C_6H_5$ , mit dem Isobutyl =  $C_4H_9$  völlig gleiche Raumerfüllung von 13 Steren hat. So ist z. B.:

Benzol =  $(C_6H_5)^{13} \cdot H_1 = 14 \times \overline{6.86} = \underline{96.0}$ , wie von Kopp und Anderen beobachtet.

Phenol =  $(C_6H_5)^{13} \cdot O_1 H_1 = 15 \times 6.84 = \underline{102.6}$ ; beob. 103.0 Kopp.

Isobutylalkohol =  $C_4H_9 \cdot O_1 H_1 = 15 \times \overline{6.84} = \underline{102.6}$ ; beob. 102.3 Pierre und Puchot.

Benzoëalkohol =  $(C_6H_5)^{13} \cdot C_1 H_2 \cdot O_1 H_1 = 18 \times \overline{6.83} = \underline{123.0}$ ; beob. 122.8 Kopp.

Isoamylalkohol =  $C_4H_9 \cdot C_1 H_2 \cdot O_1 H_1 = 18 \times \overline{6.83} = \underline{123.0}$ ; beob. 123.5 Kopp; 122.8 Pierre.

Bittermandelöl =  $(C_6H_5)^{13} \cdot C_1 O_1 \cdot H_1 = 17 \times \overline{6.98} = \underline{118.6}$ ; beob. 118.5 Kopp.

Isoamylaldehyd =  $C_4H_9 \cdot C_1 O_1 \cdot H_1 = 17 \times \overline{6.98} = \underline{118.6}$ ; beob. 118.6 Kopp; 118.4 Pierre und Puchot u. s. w.

§ 16. Die einwerthigen Elemente Chlor, Brom und Jod kommen in der Regel mit den Condensationen  $Cl_1^3$ ,  $Br_1^4$  und  $J_1^5$  vor, d. h. das Chlor hat drei, das Brom vier und das Jod fünf Steren Raumerfüllung. Die gleiche Condensation kommt dem Chlor und dem Brom auch für sich zu. Das flüssige Volum des Jods bei Kochhitze ist nicht bestimmt. So ist beispielsweise die Volumconstitution von:

Chloräthyl =  $C_2 H_5 Cl_1^3 = 10 \times \overline{7.07} = \underline{70.7}$ ; beob. 71.2 Pierre.

Bromäthyl =  $C_2 H_5 Br_1^4 = 11 \times \overline{7.13} = \underline{78.4}$ ; beob. 78.4 Pierre.

Jodäthyl =  $C_2 H_5 J_1^5 = 12 \times \overline{7.17} = \underline{86.0}$ ; beob. 86.0 Pierre.

mit zunehmender Stere vom Chlorid zum Bromid, zum Jodid (§ 3).

§ 17. Wenn jedoch ein Doppelatom Chlor an ein Kohlenstoffatom zweiwerthig gebunden ist, so findet eine Expansion statt, die, auf das Chlor, nicht auf den Kohlenstoff bezogen, ergibt, dass zwei solche Chloratome zusammen den Raum von sieben Steren statt von sechs Steren erfüllen. So ergibt sich beispielsweise übereinstimmend:

Trichlormethan =  $Cl_2 \cdot C_1 \cdot Cl_2 = 15 \times \overline{6.96} = \underline{104.4}$ ; beob. 104.4

Pierre; 103.7 Thorpe.

Chloroform =  $H_1^1 Cl_1^3 \cdot C_1^1 Cl_1^2 = 12 \times \overline{7.04} = \underline{84.5}$ ; beob. 84.5  
Thorpe; 84.9 Pierre.

Trichloraldehyd (Chloral) =  $C_1^1 Cl_1^2 Cl_1^3 \cdot C_1^1 O_1^2 \cdot H_1^1 = 15 \times \overline{7.11} = \underline{106.4}$ ; beob. 106.4 Thorpe u. s. w.

§ 18. Der Schwefel nimmt in seinen Verbindungen mit einwerthigen Elementen oder Radicalen den Raum von drei Steren ein. So ist z. B.

Schwefelcyanmethyl =  $C_1^1 H_3^3 \cdot S_1^3 \cdot C_1^2 N_1^2 = 11 \times \overline{7.11} = \underline{78.2}$ ;  
beob. 78.2 Pierre.

Schwefeläthyl =  $C_2^2 H_5^5 \cdot S_1^3 \cdot C_2^2 H_3^5 = 17 \times \overline{7.15} = \underline{121.5}$ ; beob. 121.5 Pierre.

Aber der an ein Kohlenstoffatom zweiwerthig gebundene Schwefel erscheint, wie der ebenso gebundene Sauerstoff, um eine Stere expandirt. Es ist wahrscheinlich

Schwefelkohlenstoff =  $S_1^4 \cdot C_1^1 \cdot S_1^4 = 9 \times \overline{6.92} = \underline{62.3}$ ; beob. 62.3 Pierre; 62.1 Thorpe.

Vielleicht ist noch eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials erforderlich, um mit Sicherheit zu entscheiden, dass an der hier stattfindenden Expansion der Kohlenstoff als solcher keinen Antheil hat.

§ 19. Die Condensation oder die Sterenzahl anderer Elemente lasse ich vorerst unberücksichtigt.

Eine Expansion der Elemente, eine Vergrößerung ihrer Sterenzahl, tritt nach dem Mitgetheilten in der Regel nur dann ein, wenn ein Element mehrwerthig an das gleiche oder an ein anderes Element gebunden erscheint. Doch auch ein Doppelatom Chlor zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebunden, weist eine Expansion nach. Auch ein mit Sauerstoff dreiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenes Chlor scheint die Expansion auf  $Cl_1^4$  zu haben; so im Chloracetyl und Chlorbenzoyl.

Wie viele Aufschlüsse über den Zusammenhang der Volumconstitution mit der Struktur der chemischen Verbindungen durch fernere Beobachtungen noch erwünscht bleiben mögen, das Mitgetheilte ergibt, dass das vorhandene Beobachtungsmaterial, welches so vorzüglichen Beobachtern, wie H. Kopp, Pierre und Thorpe, zu verdanken ist, bei richtiger Würdigung schon sehr Vieles über diesen Zusammenhang klarlegt.

§ 20. Indem ich mir die nähere Begründung des übersichtlich Mitgetheilten vorbehalte, muss ich jedoch auf eine anderweite sehr merkwürdige Thatsache schon hier aufmerksam machen; es ist dies eine weitgehende und in der Regel vollkommene Uebereinstimmung

der Volumconstitution der Körper im festen und im flüssigen Zustande. Ich will dies durch einige Beispiele erläutern.

Das feste Jod ist  $J_1^5 = 5 \times \overline{5.14} = \underline{25.70}$ , wie beobachtet. Ebenso erscheint das flüssige Jod als  $J_1^5$  (§ 16). Schon vor längerer Zeit habe ich dargelegt<sup>1)</sup>, dass das Brom in seinen festen Verbindungen in der Regel als  $Br_1^5$ , das Chlor in seinen festen Verbindungen als  $Cl_1^5$  enthalten ist. In beziehungsweise eben denselben Condensationen finden sich das Brom und Chlor flüssig für sich und in ihren Verbindungen. So ist z. B.

Festes Chlornatrium =  $Na_1^2 Cl_1^5 = 5 \times \overline{5.4} = \underline{27.0}$ , wie beob.

- Bromnatrium =  $Na_1^2 Br_1^5 = 6 \times \overline{5.4} = \underline{32.4}$ , wie beob.

Ganz analog ist für Kochhitze gemessen z. B.

Flüssiges Chlorpropyl =  $C_3^3 H_7^7 Cl_1^5 = 13 \times \overline{7.05} = \underline{91.6}$ ; beob. 91.6 Pierre und Puchot.

Brompropyl =  $C_3^3 H_7^7 Br_1^5 = 14 \times \overline{7.16} = \underline{100.3}$ ; beob. 100.3 Pierre und Puchot.

§ 21. Der feste Schwefel ist rhombisch =  $S_1^3 = 3 \times \overline{5.2} = \underline{15.6}$ , wie beob.

- - - - - monoklin =  $S_1^3 = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$ , wie beob.

- - - - - in der weichen Modification =  $S_1^3 = 3 \times \overline{5.53} = \underline{16.59}$ , wie beob.

Dem entsprechend ist der flüssige Schwefel als  $S_1^3$  in seinen Verbindungen enthalten.

Das Cyan nimmt fest und flüssig den Raum von 4 Steren ein.

Der Stickstoff in der Salpetersäure nimmt fest und flüssig zwei Steren ein. Ein an Stickstoff gebundenes Doppelatom Wasserstoff kommt fest und flüssig auf Eine Stere condensirt vor.

§ 22. Ich habe nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass die Silbersalze der Fettsäurereihe für jedes zur Zusammensetzung hinzutretende  $CH_2$  um drei Steren, entsprechend  $C_1^1 H_2^2 = 3 \times \overline{5.14} = \underline{15.4}$  in ihrem Volum im festen Zustande zunehmen. Ebenso nehmen die flüssigen Verbindungen der Fettsäurereihe für jedes  $CH_2$  um drei Steren, entsprechend  $C_1^1 H_2^2 = 3 \times \overline{7.05} = \underline{21.15}$  im Volum zu.

Der Sauerstoff in Verbindung mit einwerthigen Elementen hat fest und flüssig die Raumerfüllung Einer Stere; der zweiwerthig

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie u. Pharm. 192, S. 295—304.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 848—853 und 1871—1875.

an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff nimmt fest und flüssig den Raum von zwei Steren ein.

Für die feste Ameisensäure hat Pettersson sehr genau das Volum 32.4 bestimmt; für die feste Essigsäure das Volum 48.7. Meine theoretische Auffassung ergibt hierfür sofort:

$$\text{Feste Ameisensäure} = \text{H}_1 \cdot \text{C}_1 \text{O}_1^2 \cdot \text{O}_1 \text{H}_1 = \text{C}_1 \text{H}_2 \text{O}_2^3 = 6 \times \overline{5.4} \\ = \underline{32.4}, \text{ wie beob.}$$

$$\text{Essigsäure} = \text{C}_1 \text{H}_3^2 \cdot \text{C}_1 \text{O}_1^2 \cdot \text{O}_1 \text{H}_1 = \text{C}_2^2 \text{H}_4 \text{O}_2^3 = 9 \times \overline{5.4} \\ = \underline{48.6}, \text{ wie beob.}$$

Mit der gleichen Volumconstitution und meist auch mit der nämlichen Stere 5.4 ergeben sich die Formiate und Acetate, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Ganz entsprechend ist bei Kochhitze:

$$\text{Flüssige Ameisensäure} = \text{H}_1 \cdot \text{C}_1 \text{O}_1^2 \cdot \text{O}_1 \text{H}_1 = \text{C}_1 \text{H}_2 \text{O}_2^3 \\ = 6 \times \overline{6.97} = \underline{41.8}; \text{ beob. 41.8 Kopp.}$$

$$\text{Essigsäure} = \text{C}_1 \text{H}_3^2 \cdot \text{C}_1 \text{O}_1^2 \cdot \text{O}_1 \text{H}_1 = \text{C}_2^2 \text{H}_4 \text{O}_2^3 \\ = 9 \times \overline{7.04} = \underline{63.4}; \text{ beob. 63.4 Kopp.}$$

§ 23. Die festen Silbersalze der Fettsäurereihe haben die Stere 5.14, welche dem Kohlenstoff und auch dem metallischen Silber entspricht, und enthalten das letztere mit seinem Metallvolum als  $\text{Ag}_1^2 = 2 \times \overline{5.14} = \underline{10.28}$ , wie für Silber beobachtet. Ihre Volumconstitution habe ich<sup>1)</sup> dargelegt als gegeben durch die Formeln: Silberacetat =  $\text{C}_2^2 \text{H}_3^2 \text{Ag}_1^2 \text{O}_2^3 = 10 \times \overline{5.14} = \underline{51.4}$ ; beob. 51.3 bis 51.4 Schröder.

Silberpropionat =  $\text{C}_3^3 \text{H}_3^3 \text{A}_1^2 \text{O}_2^3 = 13 \times \overline{5.14} = \underline{66.8}$ ; beob. 66.7 Schröder.

Silberbutyrat =  $\text{C}_4^4 \text{H}_7^4 \text{Ag}_1^2 \text{O}_2^3 = 16 \times \overline{5.14} = \underline{82.2}$ ; beob. 82.9 Schröder u. s. w.

Ganz ebenso sind die flüssigen Aetherarten constituirt, nur stehen in denselben überall an der Stelle des Silbers die Alkoholradicale Methyl =  $\text{C}_1 \text{H}_3^3$ , Aethyl =  $\text{C}_2^2 \text{H}_5^2$  u. s. f. und es ist z. B. Essigsäures Aethyl =  $\text{C}_2^2 \text{H}_3^2 \cdot \text{C}_2^2 \text{H}_5^2 \cdot \text{O}_2^3 = 15 \times \overline{7.16} = \underline{107.4}$ ; beob. 107.4 Kopp.

Isobuttersäures Aethyl =  $\text{C}_4^4 \text{H}_7^4 \cdot \text{C}_2^2 \text{H}_5^2 \cdot \text{O}_2^3 \\ = 21 \times \overline{7.13} = \underline{149.7}$ ; beob. 149.7 Kopp. \\ =  $21 \times \overline{7.23} = \underline{151.9}$ ; beob. 151.9 Pierre und Puchot.

u. s. w.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, S. 848—853 und S. 1871—1875.

Diese Beispiele einer weitreichenden Uebereinstimmung der Volumconstitution fester und flüssiger Verbindungen mögen hier vorerst genügen. Ihre weitere Entwicklung, namentlich auch in Bezug auf die aromatischen Körper, muss ich mir vorbehalten.

Ganz verschiedene und von einander unabhängige Wege haben mich bei der Untersuchung der Volume fester und flüssiger Körper zu diesen übereinstimmenden Formeln geführt. Ich darf darin wohl eine, zwar von vornherein durchaus nicht erwartete, aber um so werthvollere Bürgschaft für die Richtigkeit meiner theoretischen Auffassung erkennen.

Karlsruhe, den 22. Juli 1880.

### 381. G. A. Barbaglia und P. Gucci: Einwirkung des Chlors auf den Diisopropylketon.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wenn trocknes Chlor in trocknes und durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut gekühltes Diisopropylketon eingeleitet wird, so absorbirt diese Flüssigkeit das Gas vollständig und färbt sich nach einigen Stunden gelblich. Wenn man nun nach Zusatz von Wasser die Flüssigkeit mit Marmor neutralisirt, filtrirt, durch Calciumchlorid trocknet und dann destillirt, so findet man, dass sich der grösste Theil des Diisopropylketons in Monochlorderivat verwandelt hat.

Dieses Derivat destillirt bei 141—142° C. und besitzt einen angenehmen Geruch, der an eine Mischung von Campher und Terpentin erinnert. Der Körper, den man durch diese Darstellungsweise erhält, hat die Formel  $C_7H_{13}ClO$ , welche durch die Elementaranalyse bestätigt wurde:

	Berechnet		Gefunden
$C_7$	84	56.565	56.48
$H_{13}$	13	8.754	8.99
Cl	35.5	23.906	23.25.

Der Körper ist also Monochlordiisopropylketon.

Um den Diisopropylketon weiter zu chloriren, ist es gut, wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser stellt. Natürlich muss man das Chlor längere Zeit einwirken lassen.

Darauf neutralisirten wir die Flüssigkeit durch Wasser und Marmor, trockneten und destillirten sie. Bei 175—176° C. erhielten wir eine Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch.

Die Resultate der Elementaranalyse führten zu der Formel  $C_7H_{12}Cl_2O$ .