



veranschaulicht. Diese Amarinformel erklärt die Entstehung eines Diäthylamarin (Borodine¹) und die Bildung von Lophin aus Amarin durch Entfernung zweier Wasserstoffatome (E. Fischer und Troschke²).

Nach obiger Auffassung gehört Lophin zu den Anhydrobasen Hübner's, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass die beiden Stickstoffatome nicht an einem Benzolkern hängen. Nach der Hübner'schen Benennungsweise wäre Lophin also Anhydrobenzoyldiamidostilben.

Lophin ist, wie die Anhydrobasen, einsäurig. Auch dem Diäthyllophiniumjodid Kühn's³) entspricht das Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodid Hübner's⁴).

Wir möchten uns die durch obige Reaktionen ermöglichte Darstellung lophinartiger Verbindungen vorbehalten.

Ausführlichere Details dieser Untersuchung sind der hiesigen Chemical Society vorgelegt.

London, Mai 1882.

252. Robert Schiff: Beziehungen der Molekularvolumina zur Atomverkettung.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte und sprach hierbei die Absicht aus, mittelst dieser Methode eine eingehende Untersuchung der Molekularvolumina zu unternehmen. Mittlerweile habe ich ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gesammelt, welches jedoch viel zu ausgedehnt ist, um in dem engen, von den »Berichten« geduldeten Raume, entwickelt und beleuchtet werden zu

¹) Ann. Chem. Pharm. 90, 78.

²) Diese Berichte XIII, 707.

³) Ann. Chem. Pharm. 122, 327.

⁴) Ann. Chem. Pharm. 210, 360.

können. In nächster Zeit werde ich die erste darauf bezügliche Abhandlung an die Redaktion der »Annalen« senden, da ich aber nicht wissen kann, wann dieselbe zur Publikation kommen wird, so sei es mir erlaubt hier in der gedrängtesten Form einen Abriss der erzielten Resultate zu geben, um damit das in Angriff genommene Arbeitsfeld mir zu sichern.

Leider kann ich hier keine Zahlen als Belege angeben, da dies zu weit führen würde und man dieselben doch später ausführlich zusammengestellt finden wird. Es genüge die Erklärung, dass alle hier ausgesprochenen Resultate sich auf ziemlich reichhaltige Reihen gut mit einander harmonirender Versuchsergebnisse stützen. Auf die Reinheit der angewandten Substanzen wurde die grösste Sorgfalt verwendet, von allen wurde zur besseren Sicherstellung die Dampfdichte bestimmt.

Was die Methode an sich betrifft, so muss ich hervorheben, dass dieselbe, in ihrer Einfachheit, einer ganz erstaunlichen Genauigkeit fähig ist. Die erzielten Resultate stimmen stets auf's genaueste mit denen der dilatometrischen Arbeiten von Thorpe, Kopp, Pierre, Pisati und Paternò u. s. w. überein, wo diese Forscher und ich mit derselben Verbindung uns beschäftigten.

Schon seit längerer Zeit vermuthete Buff, das Atomvolum des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen sei variabel, besonders in den Fällen verschiedener Inanspruchnahme der Valenz; aber da er seine Resultate mit den Kopp'schen Constanten verglich, so war es ihm unmöglich irgend ein positives Resultat zu erzielen. Um ein solches zu erreichen muss man von den, von Kopp gegebenen Werthen $C = 11$, $H = 5.5$ u. s. w. gänzlich abstrahiren, denn dieselben sind eben weiter nichts als Durchschnittszahlen, welche aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen entnommen sind. Da aber die untersuchten Substanzen sowohl normale, als sekundäre als auch ungesättigte Kohlenstoffketten enthielten, so mussten die erzielten Durchschnittszahlen auf alle Substanzen in ziemlich weiten Grenzen ohngefähr, — auf sehr wenige aber genau passen. Als Beleg hierfür erwähne ich, dass unter mehr als fünfzig mir eben vorliegenden Bestimmungen von Molekularvolumina sich nur 4 Fälle finden, in denen die Differenz zwischen dem gefundenen Werthe und dem berechneten nur eine Einheit oder weniger des Molekularvolums beträgt; bisweilen steigen aber die Differenzen auf 7, 8, 11, 15 Einheiten.

Aus diesen Gründen habe ich also jene empirischen Werthe nicht benutzt und mich blos mit der Vergleichung der Volumina vergleichbarer Substanzen beschäftigt. Ich führe hier einfach einige Ergebnisse dieser Arbeit an. Das Atomvolum des Kohlenstoffs ist veränderlich und zwar wird es sowohl durch Aenderung der Atomverkettung bei

gleicher Valenzbeanspruchung, als auch durch lückenhafte Aneinanderreihung (sog. Doppelbindung) afficirt.

Die hier mitgetheilten Resultate beziehen sich hauptsächlich auf Kohlenwasserstoffe.

In der Fettreihe hat beim Siedepunkte:

die normale Verbindung, bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und grösseres Molekularvolum;

die sekundäre Verbindung, bei niederem Siedepunkte, grössere Dichte und kleineres Molekularvolum.

In der aromatischen Reihe hingegen hat beim Siedepunkte:

die normale¹⁾ Verbindung bei niederem Siedepunkte, grössere Dichte und kleineres Molekularvolum;

die sekundäre Verbindung bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und grösseres Molekularvolum.

Daraus folgt, dass in diesen beiden Reihen die normalen Substanzen der einen, mit den sekundären der anderen, und umgekehrt, eher vergleichbar sind.

Beobachtet man diese Regel, so findet man, dass zwei vergleichbare Substanzen, von welchem die erste 2 Atome Kohlenstoff mehr als die zweite, und diese 4 Atome Wasserstoff weniger als die erste enthält, genau gleiches Molekularvolum haben.

So finde ich z. B.:

Hexan, normal . $C_6 H_{14} = 139.7$

Metaxylol . . . $C_8 H_{10} = 139.7$

Hexan, sekundär $C_6 H_{14} = 138.7$

Aethylbenzol . . $C_8 H_{10} = 138.9$

Heptan, normal . $C_7 H_{16} = 162.5$

Mesitylen . . . $C_9 H_{12} = 162.4$

Heptan, sekundär $C_7 H_{16} = 161.9$ (Aethylamyl)

Aethyltoluol . . $C_9 H_{12} = 161.9$

Diisobutyl . . . $C_8 H_{18} = 184.46$

Cymol $C_{10} H_{14} = 184.46$

¹⁾ Ich nenne von zwei oder mehreren isomeren, aromatischen Kohlenwasserstoffen die mit einer einzigen Kohlenstoffseitenkette normal, die mit mehreren kleineren Seitenketten sekundär.

Also Propyl- und Isopropylbenzol heissen normal;

Mesitylen, Aethyltoluol, Pseudocumol sekundär.

Wie also schon Kopp vermuthete, ist $2C = 4H$, jedoch genau nur bei Vergleichung vergleichbarer Verbindungen.

Vergleicht man eine Reihe gesättigter Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und wechselnde Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so findet man, dass der, wie es scheint, stetige Werth des Wasserstoffatoms gleich 5.6 ist.

Zur Bestimmung der Volumdifferenz, welche eine oder mehrere sogenannte Doppelbindungen mit sich führen, kann man nach zwei verschiedenen Wegen vorgehen. Auf beiden Wegen jedoch erhält man genau dieselben Werthe.

I. Durch Vergleich von 2 gesättigten und einer ungesättigten Verbindung, die alle drei eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und verschiedene Anzahl Wasserstoffatome enthalten; jedoch so, dass die Anzahl Wasserstoffatome der ungesättigten Verbindung irgendwie intermediär zwischen der Anzahl der gleichen Atome der beiden anderen Substanzen sei.

II. Durch Vergleich einer gesättigten und einer ungesättigten Verbindung, welche sich nur durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen von ersterer unterscheidet. Hierbei wird alsdann der für ein Wasserstoffatom gefundene Werth 5.6 benutzt. Zum Beispiel:

Nach I:

durch Vergleich von Diisobutyl, C_8H_{18} , Caprylen, C_8H_{16} und Aethylbenzol, C_8H_{10} ergibt sich: Werth der Lücke = 4.07;

durch Vergleich von Hexan, normal, C_6H_{14} , Diallyl, C_6H_{10} und Benzol, C_6H_6 ergibt sich: Werth der beiden Lücken = 8.07; Werth jeder Lücke = 4.03.

Nach II:

durch Vergleich von Pentan, sekundär, C_5H_{12} und Valerylen, C_5H_8 ergibt sich: Werth der zwei Lücken = 8.03; Werth jeder Lücke = 4.01;

durch Vergleich von Allylalkohol und Propylalkohol, normal: Werth der Lücke = 4.10;

durch Vergleich von Propylacetat und Allylacetat: Werth der Lücke = 3.96;

durch Vergleich von Pentan, sekundär und Amylen: Werth der Lücke = 3.98;

durch Vergleich von Allyl und Propylchlorür: Werth der Lücke = 4.00.

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass jede sogenannte Doppelbindung oder, wie ich vorziehe zu sagen, jede Lücke das Volum um 4 Einheiten erhöht.

Es spricht dies sehr wenig zu Gunsten der Doppelbindungen, vielmehr drängt es zur Annahme loserer Bindungen, wie dieselben von Hrn. Brühl in seinen mustergültigen Arbeiten befürsprucht werden. Ich schlage vor dieselben einfach »Lücken« zu nennen.

Meine Resultate eröffnen ausserdem, wie mir scheint, sehr interessante Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Frage nach der Constitution des Benzolrings, jedoch verschiebe ich einstweilen deren Discussion.

Modena. April 1882.

253. H. E. Roscoe: Ueber einige im Samarskit vorkommende Erdmetalle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1878¹⁾ kündigte Delafontaine die wahrscheinliche Existenz eines neuen, im Samarskit von Mitchell County, North Carolina, vorkommenden Metalls an. Kurze Zeit nachher bestätigte er²⁾ diese Entdeckung und nannte das neue Metall Philippium. Er gab das Atomgewicht zu 123 bis 126 an, und beschrieb³⁾ einige von seinen Salzen. Das charakteristischste von diesen Salzen ist das lösliche Formiat, welches sich in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen aus seiner Lösung abscheidet. Die Bildung des gut krystallisirenden Formiats ist, neben dem constanten Atomgewicht, die einzige Eigenschaft, wodurch sich das Philippium nach Delafontaine von Terbium, Yttrium, oder einem Gemisch der letzteren zwei Erdmetalle, welche neben Philippium im Samarskit enthalten sind, unterscheiden soll; denn das Terbiumformiat bildet ein schwerlösliches weisses Pulver, während das entsprechende Yttriumsalz bei Weitem löslicher ist und gewöhnlich nur als zerfliessliche Masse erhalten wird.

Obwohl nun unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Formiate die erwähnten drei Metalle sich noch am besten trennen lassen, so sind doch die dabei erhaltenen Resultate nicht immer ganz befriedigend, was Delafontaine selbst, wie folgt, hervorgehoben hat (Compt. ren. 87, 560): »On n'a encore aucun moyen de reconnaître si la philippine est complètement débarrassée d'yttria, quoiqu' il soit facile de réduire beaucoup la proportion de cette dernière«. Die auf die verschiedene Löslichkeit der Doppelsulfate in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat begründete Methode lässt sich zu der Tren-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 14, 230.

²⁾ Compt. rend. 87, 559.

³⁾ Archives Genève (5) 3. März 1880.