

krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in rothgelben, glänzenden Blättchen erscheint.

	Berechnet	Gefunden
Blei	23.87	23,33 pCt.

Parabichlorazobenzolsulfochlorid,



Scharf (bei 160°) getrocknetes Natriumsalz wurde mit überschüssigem Phosphorchlorid gemischt und in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde Wasser zugesetzt, um das überschüssige Pentachlorid zu zerstören und die rückständige, bräunlichgelbe Substanz in Aether gelöst und filtrirt.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirte das Chlorid in langen, dunkel orangerothern Nadeln. Schmelzpunkt 161°.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	30.47	30.31 pCt.

Ein Amid wurde nicht erhalten.

#### 482. W. Staedel: Beziehungen zwischen Siedepunkten und specifischen Volumen.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Im Jahre 1878 habe ich auf einige Regelmässigkeiten bei den Siedepunkten der gechlorten Aethane aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, gleichzeitig darauf hinweisend, dass analoge Beziehungen sich auch in anderen Gruppen organischer Verbindungen auffinden liessen. Wenn ich damals eine eingehendere Besprechung der aus diesen Beobachtungen sich ergebenden Fragen unterlassen, so geschah dies zum Theil deshalb, weil mir die vorliegenden Beobachtungen noch einer sorgfältigen Revision zu bedürfen schienen. Die Siedepunkte zunächst der gechlorten Aethane sollten noch einmal controlirt werden, ferner sollte untersucht werden, ob nicht bei Vergleichung der Siedepunkte genannter Verbindungen, die unter dem Einfluss höheren oder niederen Druckes beobachtet werden, die erwähnten Regelmässigkeiten schärfer hervortreten. Erst nachdem diese Resultate festgestellt waren, konnte man sich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 746.

Frage vorlegen, ob eine gewisse Relation existire zwischen den Siedepunkten und den specifischen Volumnen der fraglichen Verbindungen.

War es möglich, eine solche Beziehung zu constatiren, so war es auch denkbar, sich eine nähere Vorstellung über den Grund der beobachteten Siedepunktregelmässigkeiten zu bilden.

Diese Erwägungen waren Veranlassung zweier grösseren Arbeiten, die in den Jahren 1878 bis 1880 im Tübinger Universitätslaboratorium unter meiner Leitung ausgeführt wurden. Herr E. Hahn aus Petersburg übernahm die Aufgabe, die Siedepunkte der gechlorten Aethane bei verschiedenen Drucken zu bestimmen, während Herr G. Vollmar aus Biedenkopf seine Untersuchung auf die specifischen Volumina dieser Verbindungen erstreckte. Kurze Zeit vorher hatte Hr. Zd. von Tatarowicz aus Stryjna auf meine Veranlassung durch Einwirkung von Chlor auf Aethylbromid, dem Vorgange Lescoeur's<sup>1)</sup> folgend, Aethylidenchlorobromid und Aethylenchlorobromid dargestellt und deren Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bestimmt. Eine gewisse Beziehung (s. unten), die ich zwischen diesen beiden Verbindungen und einigen Chlorderivaten des Aethans auffand, war der Grund, dass ich Hrn. G. Vollmar veranlasste, auch diese Chlorbromäthane nochmals darzustellen, bezüglich ihrer Tensionen zu untersuchen und zugleich auch deren specifische Volumina zu ermitteln.

Auf die Reindarstellung der zu diesen Versuchen erforderlichen Substanzen wurde die grösste Sorgfalt verwandt. Da das aus Aethylchlorid und Chlor entstehende Aethylidenchlorid nur sehr schwierig rein darzustellen ist und die von meinen früheren Versuchen herrührende Menge ganz reiner, auf diese Weise erhaltenen Produktes nur gering war, so wurde aus Paraldehyd und Phosphorpentachlorid eine grössere Quantität reinen Aethylidenchlorids bereitet. In analoger Weise wurden aus Dichloraldehyd, resp. Chloral und Phosphorpentachlorid nach Paternó und Pisati<sup>2)</sup>, symmetrisches Tetrachloräthan,  $\text{CHCl}_2\text{---CHCl}_2$ , und Pentachloräthan genommen, denn auch die Isolirung dieser Verbindungen aus den chlorreichsten Produkten der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid ist sehr mühsam.

Aethylenchlorid wurde von C. A. Kahlbaum bezogen und durch mehrmalige fraktionirte Destillation gereinigt.

Monochloräthylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl---CHCl}_2$ , wurde aus Rückständen der Chloralbereitung gewonnen. Bezüglich der Darstellung von Dichloräthylechlorid,  $\text{CH}_3\text{---CCl}_3$ , Trichloräthylechlorid,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 29, 483.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 385 und Strecker's Jahresber. 1869, 505.

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$  und Hexachloräthan, verweise ich auf meine früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup>.

Aethylidenchlorobromid und Aethylenchlorobromid wurden, wie schon oben angegeben, aus Aethylbromid durch Einwirkung von Chlor gewonnen. Letzteres ausserdem noch nach dem Verfahren von Lössner<sup>2)</sup> aus Aethylenbromid durch Einwirkung von Antimonpentachlorid dargestellt.

Zur Anstellung der Siedepunktsbeobachtungen bedurfte man eines Apparates, der es gestattete, geringe Mengen von Substanz längere Zeit ohne Verlust sieden zu lassen. Sehr geeignet ist zu diesem Behuf das von Fr. Brown<sup>3)</sup> beschriebene Siedegefass. Der im cylindrischen Theil des Gefässes aufsteigende Flüssigkeitsdampf umgibt und erwärmt das ganze Thermometer, so dass keine Correction der Ablesung nothwendig ist. Der Dampf condensirt sich im oberen Theil von c<sup>4)</sup>, zum Theil in dem hier angesetzten, aufwärts gerichteten Kühler, worauf die condensirten Dämpfe durch das Röhrechen c zurückfliessen. Das andere Ende des Kühlers ist mit einer abwärts geneigten Röhre dicht verbunden, durch welches die möglichenfalls übergehenden Dämpfe in ein mit Kältemischung ( $-20^0$ ) umgebenes U-Rohr gelangen, welches letztere andererseits mit dem weiter unten erwähnten Druckregulator in Verbindung steht. — Das bei allen Beobachtungen angewendete Thermometer zeigte in schmelzendem Eis genau  $0^0$ , im Dampf von siedendem, destillirtem Wasser  $100.41^0$  (bei 760 mm und  $0^0$ ). Zur Herstellung eines constanten Luftdruckes, sowie zur beliebigen Variirung desselben diente der schon früher beschriebene Druckregulator<sup>5)</sup>.

Die specifischen Volumina wurden in bekannter Weise aus den Molekulargewichten der Substanzen und deren specifischen Gewichten beim Siedepunkte der Verbindung berechnet. Letztere Werthe ergaben sich aus den bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten specifischen Gewichten der Verbindungen (auf Wasser von  $4^0$  als Einheit bezogen) und der mit Hülfe der Kopp'schen Dilatometer bestimmten Ausdehnung der letzteren bis zu Temperaturen nahe den Siedepunkten. Da man bei Beobachtung der Ausdehnung nicht bis zum Siedepunkte selbst gehen konnte, so mussten die für diesen Punkt gültigen Werthe

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 184 und 186; diese Berichte XI, 1735.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 421.

<sup>3)</sup> Proceedings of the royal society etc. 26, 238 (1877).

<sup>4)</sup> Um Condensation der Dämpfe im Rohre A und Abfliessen am Thermometer zu vermeiden, wurde der ganze Siedeapparat mit Baumwolle umwickelt. (Abbildung des Apparates siehe l. c.)

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 218; siehe auch diese Berichte XIII, 839, Anmerkung, und Wiedemann's Annalen 12, 44.

durch Extrapolation bestimmt werden. Die so erhaltenen Zahlenwerthe der specifischen Volumina sind in den unten folgenden Tabellen eingeklammert.

Die in den Tabellen A und B zusammengestellten Zahlenwerthe sind nicht unmittelbar beobachtet, sondern abgeleitet aus den Resultaten einer grösseren Anzahl von Versuchsreihen.

Mit sämmtlichen Chlorverbindungen wurde zur Bestimmung ihrer Siedepunkte unter verschiedenen Drucken je zwei Versuchsreihen angestellt und zwar ungefähr je 30 bis 35 einzelne Siedepunktbeobachtungen bei verschiedenen Drucken innerhalb der Grenzen von 390 und 1090 mm gemacht. Nur das Hexachloräthan gestattete keine so grosse Ausdehnung der Versuchsreihe, weil bei einem Druck bis zu 775 mm dieser Körper nicht eigentlich siedet, sondern ohne zu schmelzen aus dem festen in den dampfförmigen Zustand übergeht. Die auf diesen Körper bezüglichen direkt beobachteten Werthe habe ich bereits früher mitgetheilt<sup>1)</sup>. Aus jeder dieser Reihen von Beobachtungszahlen sind nun durch Interpolation die für die Drucke von 400, 500 mm u. s. w. sich ergebenden Siedepunkte abgeleitet, ferner wurden aus den correspondirenden Werthen je zweier auf dieselbe Substanz bezüglichen Reihen die arithmetischen Mittel genommen und so die obigen Werthe erhalten. Die Siedepunkte des Aethylchlorids wurden der Tensionscurve für diesen Körper, welche Regnault bestimmt hatte, entnommen.

Mit den Chlorbromiden wurde nur je eine Versuchsreihe gemacht. Die in den Tabellen angegebenen Siedepunkte des Aethyldichlorobromids sind aus 23 Beobachtungen innerhalb der Grenzen von 251 und 1091 mm, diejenigen des Aethylenchlorobromids, aus  $C_2H_5Br$ , aus 24 Beobachtungen innerhalb der Grenzen von 163 und 1039 mm, endlich diejenigen des Aethylenchlorobromids, aus  $C_2H_4Br_2$ , aus 26 Beobachtungen innerhalb der Grenzen 388 und 1056 mm abgeleitet.

Auch die Werthe für die specifischen Volumina in Tabelle B sind bei den vier ersten Verbindungen aus je zwei Versuchsreihen, bei den fünf anderen dagegen nur aus einer Versuchsreihe abgeleitet<sup>2)</sup>, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1736. In dem Referate über dieser Veröffentlichung im Jahresbericht für Chemie u. s. w. von Fittica, 1878, 415 ist die auf den Schmelzpunkt des Hexachloräthans bezügliche Angabe mit einem Fragezeichen versehen. Referent hat unterlassen anzugeben, ob er die Thatsache, dass ein Körper unter dem Druck von 760 mm sich verflüchtigt ohne zu schmelzen für unmöglich hält oder ob er an die Genauigkeit der Beobachtung zweifelt. Ich vermüthe fast das erstere ist der Fall.

<sup>2)</sup> Vollständig zusammengestellt finden sich die Beobachtungen über die Siedepunkte des Aethyldichlorobromids und des Aethylenchlorobromids aus  $C_2H_5Br$ , sowie über die specifischen Volumina sämmtlicher Verbindungen in der Inauguraldissertation von G. Vollmar, Tübingen 1882.

Tabelle A. Siedepunkte.

Absoluter Druck bei 0° mm	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
	$\text{CH}_3$   $\text{CH}_2\text{Cl}$   0 C.	$\text{CH}_3$   $\text{CHCl}_2$   0 C.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$   0 C.	$\text{C}_2\text{H}_5$   $\text{CCl}_3$   0 C.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$   $\text{CHCl}_2$   0 C.	$\text{CH}_2\text{Cl}$   $\text{CCl}_3$   0 C.	$\text{CHCl}_2$   $\text{CHCl}_2$   0 C.	$\text{CHCl}_2$   $\text{CCl}_3$   0 C.	$\text{CCl}_3$   $\text{CCl}_3$   0 C.	$\text{CH}_3$   $\text{CHClBr}$   0 C.	$\text{CH}_2\text{Cl}$   $\text{aus}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$   0 C.	$\text{CH}_2\text{Br}$   $\text{aus}$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$   0 C.
400	— 3.65	+39.607	64.733	54.671	92.758	108.127	124.107	138.087		63.63	85.53	87.020
500	+ 1.75	45.379	71.058	61.256	99.686	115.670	131.932	146.008		69.93	92.50	93.740
600	6.35	50.683	76.630	66.665	103.580	121.937	138.163	152.704		75.34	98.22	99.365
700	10.34	55.025	81.474	71.546	110.705	127.480	143.836	158.513		80.03	103.12	105.305
760	12.52	57.693	84.075	74.086	113.732	130.490	146.782	161.734		82.69	106.07	108.545
800	13.88	59.386	85.740	75.770	115.590	132.461	148.647	163.813	186.601	84.35	107.78	110.074
900	17.12	63.005	89.718	79.770	119.769	136.880	153.200	168.600	192.201	88.19	111.93	113.338
1000	20.10	66.307	93.392	83.344	123.627	141.041	157.232	172.864	196.797	91.68	115.74	117.956
1080	22.30	68.463	95.889	86.070	126.492	144.068	160.224	176.186	200.640	94.26	—	—
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
26.80	23.56	21.74	21.60	20.16	18.78	17.87	19.85	19.39				

Tensionszuwachs für 1° C. zwischen 400 und 1000—1080 mm.

zwar bedeuten die in gleicher Horizontalreihe stehenden Werthe die specifischen Volumina bei den Temperaturen gleicher Dampftensionen, wie sie in der ersten Verticalreihe angegeben sind.

Tabelle B. Specifische Volumina.

Abso- luter Druck bei 0° mm	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\   \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
400	86.09	83.17	105.45	100.19	118.39	116.20	134.58	94.55	86.09
500	86.75	83.82	106.33	101.00	119.43	117.17	135.73	95.26	86.75
600	87.39	84.39	107.04	101.68	120.23	117.99	136.77	95.86	87.27
700	87.92	(84.95)	(107.68)	(102.38)	(121.09)	(118.80)	(137.65)	(96.22)	(87.73)
760	(88.18)	(85.24)	(107.98)	(102.76)	(121.52)	(119.23)	(138.15)	(96.45)	(88.01)

Aus den Werthen der Tabelle A habe ich die unter denselben aufgezeichneten Grössen der Tensionszuwächse für 1° C. berechnet<sup>1)</sup>. Es ergibt sich daraus, dass die isomeren Halogenderivate des Aethans in dieser Beziehung ebenso wenig unter einander übereinstimmen, wie in den Siedepunkten, sondern dass die unsymmetrisch constituirte Verbindung einen grösseren Tensionszuwachs erfährt, beim Erwärmen um 1° C. als die symmetrische. Bemerkenswerth ist, dass die Tensionszuwächse von  $\text{CH}_3\text{---CCl}_3$  mit 21.60 und  $\text{CH}_3\text{---CHClBr}$  mit 22.20, ebenso die Tensionszuwächse von  $\text{CH}_2\text{Cl---CHCl}_2$  mit 20.16 und  $\text{CH}_2\text{Cl---CH}_2\text{Br}$  mit 19.85, ebenso diejenigen von  $\text{CH}_3\text{---CHCl}_2$  mit 23.56 und von  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{Br}$  mit 23.6<sup>2)</sup>, ferner  $\text{CHCl}_2\text{---CHCl}_2$  mit 18.78 und  $\text{CH}_2\text{Br---CH}_2\text{Br}$  mit 19.47<sup>2)</sup> je paarweise einander sehr nahe kommen. Der Unterschied in der Zusammensetzung der hier mit einander verglichenen Substanzen ist constant; die eine Verbindung enthält 2Cl, die andere dafür 1H und 1Br.

Aus Tabelle B ist zu ersehen, dass die specifischen Volumina der isomeren Halogenderivate des Aethans keineswegs gleich sind. Die specifischen Volumina der symmetrischen Substitutionsprodukte sind stets kleiner als die der unsymmetrischen Isomeren. Ein Variiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 839.

<sup>2)</sup> Siehe Regnault, Relations des expériences u. s. w. Mémoires de l'Acad. tome XXI.

Tabelle C. Differenzen der Siedepunkte.

Ab- soluter Druck bei 0° mm	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
	Col. III. u. I.	Col. V. u. II.	Col. VI. u. IV.	Mittel aus Col. 2. u. 3.	Col. II. u. I.	Col. V. u. III.	Col. VII. u. V.	Col. VIII. u. VI.	Mittel aus Col. 6. 7. 8.	Col. IV. u. II.	Col. VI. u. V.	Col. VIII. u. VII.	Col. IX. u. VIII.	Mittel aus Col. 10. 11. 12.
	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
400	68.38	53.15	53.46	53.30	43.26	28.03	31.35	29.96	29.78	15.06	15.37	13.98	—	14.80
500	69.30	54.31	54.41	54.36	43.63	28.64	32.24	30.34	30.41	15.88	15.98	14.08	—	15.31
600	70.28	54.89	55.34	55.12	44.34	28.95	32.58	30.76	30.76	15.92	16.36	14.54	—	15.60
700	71.13	55.68	55.94	55.81	44.68	29.23	33.14	31.03	31.13	16.53	16.78	14.67	—	15.99
760	71.56	56.03	56.40	56.22	45.17	29.64	33.06	31.24	31.32	16.40	16.77	14.95	—	16.04
800	71.86	56.21	56.69	56.45	45.50	29.85	33.06	31.35	31.42	16.38	16.87	15.17	22.79	16.14
900	72.60	56.77	57.11	56.94	45.88	30.05	33.43	31.72	31.73	16.77	17.11	15.40	23.60	16.42
1000	73.29	57.32	57.70	57.51	46.20	30.23	33.43	31.82	31.82	17.03	17.41	15.63	23.93	16.69
1080	73.59	58.02	58.00	58.01	46.17	30.60	33.73	32.07	32.13	17.60	17.58	15.92	24.51	17.03

Tabelle D. Differenzen der spezifischen Volumina.

Absoluter Druck bei $\vartheta^{\circ}$ mm	1. Tabelle B Col. IV u. I	2. Tabelle B Col. V u. III	3. Mittel aus Col. I u. 2 d. Tab. D	4. Tabelle B Col. IV u. II	5. Tabelle B Col. VI u. IV	6. Tabelle B Col. VII u. V	7. Mittel aus Col. 4, 5, 6 d. Tab. D	8. Tabelle B Col. III u. I	9. Tabelle B Col. V u. IV	10. Tabelle B Col. VII u. VI	11. Mittel aus Col. 8, 9, 10 d. Tab. D
400	14.10	12.94	13.57	17.02	16.01	16.19	16.41	19.36	18.20	18.38	18.65
500	14.25	13.10	13.67	17.18	16.17	16.30	16.55	19.58	18.43	18.56	18.86
600	14.29	13.19	13.74	17.29	16.31	16.54	16.71	19.65	18.55	18.78	18.99
700	(14.46)	(13.41)	13.94	(17.43)	(16.42)	(16.56)	16.80	(19.76)	(18.71)	(18.85)	19.11
760	(14.58)	(13.54)	14.06	(17.52)	(16.47)	(16.63)	16.87	(19.80)	(18.76)	(18.92)	19.16





sie nach Dalton's Gesetz constant bleiben sollten<sup>1)</sup>. Bei der Berechnung der Mittelwerthe wurden die Differenzen in Columne 1 und 13, Tabelle C, weggelassen, da dieselben zu sehr von den übrigen Werthen abwichen. Berücksichtigt man jedoch, dass die Beobachtungen am Hexachloräthan überhaupt nicht unter hohem Druck gemacht werden konnten und dass sich die beobachteten Dampfspannungen auf Temperaturen, welche unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes dieses Körpers liegen, beziehen, so wird man die bedeutenden Abweichungen erklärlich finden. Warum jedoch das Aethylchlorid so ausnahmsweise Stellung unter diesen Verbindungen einnimmt, muss zunächst noch dahingestellt bleiben.

Nach dem eben Erörterten ist auch die Tabelle D verständlich. Die Mittelwerthe in Columne 3 stellen die bei Einführung des ersten Chloratoms in einem Kohlenwasserstoffrest sich ergebenden Differenzen der specifischen Volumina dar, die Mittelwerthe in Columne 7 diejenigen bei Einführung des zweiten Chloratoms und die Mittelwerthe in Columne 11 diejenigen bei Einführung des dritten Chloratoms sich ergebenden Differenzen der specifischen Volumina. Auch diese Differenzen wachsen mit der Temperatur oder der Dampfspannung.

Aus der Vergleichung der beiden Tabellen C und D ersieht man, dass die eigenthümlichen Regelmässigkeiten unter den Siedepunkten der gechlorten Aethane sich wiederholen bei den specifischen Volumen dieser Verbindungen. Auch hier entspricht in allen Fällen der Einführung des ersten Chloratoms die gleiche Differenz, nämlich bei der Dampfspannung von 760 mm einer Erhöhung des specifischen Volumens um 14.20, während die Einführung des zweiten Chloratoms stets eine Erhöhung des specifischen Volumens um 16.87, die des dritten eine solche um 19.16 zur Folge hat.

Die Annahme, welche seiner Zeit die Arbeit über die specifischen Volumina der Halogenderivate des Aethans veranlasst hat, ist demnach durch die Versuche vollkommen bestätigt worden. Wie man, beispielsweise für die Dampfspannung von 760 mm, drei verschiedene Siedepunktsdifferenzen gefunden hat, nämlich 56.22, 31.50 und 16.04, so ergeben sich auch drei verschiedene Differenzen der specifischen Volumina, nämlich bei 760 mm die Werthe 14.20, 16.87 und 19.16. Diese Zahlen drücken in Wirklichkeit die Veränderung aus, welche die Aethanderivate erleiden, wenn eines ihrer Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt wird. Bezeichnen wir das erste an ein Kohlen-

---

<sup>1)</sup> Siehe hierüber auch Winkelmann, Ann. Chem. Pharm. 204, 251.

stoffatom des Aethans gebundene Chloratom mit  $cl_I$  und analog das zweite und dritte mit  $cl_{II}$  und  $cl_{III}$ , so werden die Ausdrücke:

$$S (cl_I - h) = 56.22$$

$$S (cl_{II} - h) = 31.30$$

$$S (cl_{III} - h) = 16.04$$

die drei Werthe der Siedepunktsdifferenzen und

$$V (cl_I - h) = 14.20$$

$$V (cl_{II} - h) = 16.37$$

$$V (cl_{III} - h) = 19.16$$

die drei Volumdifferenzen (bezogen auf 760 mm Druck) bezeichnen.

Der grössten Siedepunktsdifferenz entspricht die kleinste Volumdifferenz und der kleinsten Siedepunktsdifferenz die grösste Volumdifferenz.

Die drei ersteren Grössen nennt G. Vollmar die »Siedewerthe«, die drei letzteren würde man als die specifischen Volumina von  $(cl_I - h)$  u. s. w. zu bezeichnen haben. Die Berechnung der specifischen Volumina von  $cl_I$ ,  $cl_{II}$  und  $cl_{III}$  ist auf Grund der Beobachtungen an den Aethanderivaten ebenso wenig möglich, wie die der »Siedewerthe« von  $cl_I$ ,  $cl_{II}$  und  $cl_{III}$ . Ein weitaus wichtigeres Ergebniss vorliegender Beobachtung, als deren Bestimmung wäre, ist aber vorläufig die Feststellung der Thatsache, dass ein Chloratom verschiedene Siedewerthe und verschiedene specifische Volumina besitzt. Gegen diesen letzteren Satz wird man vielleicht, und mit Recht, den Einwand erheben, dass kein zwingender Grund vorliege, die Verschiedenheit der specifischen Volumina sowie der Siedepunkte der isomeren Halogenderivate des Aethans auf Kosten der Chloratome zu setzen. Es könne ja wohl auch der andere Theil der Verbindung deren Ursache sein. Dies zugebend kommt man jedoch zum Schluss, dass dann die Kohlenwasserstoffreste in den isomeren Verbindungen, also z. B.  $C_2H_4$ , im Aethylenchlorid oder Aethylidenchlorid verschiedene Siedewerthe resp. specifische Volumina besitzen, oder weiter, dass entweder der Kohlenstoff oder der Wasserstoff oder wohl beide nicht in allen diesen einfachen Aethanabkömmlingen gleiche Siedewerthe resp. specifische Volumina haben.

Die Annahme der Constanz der specifischen Volumina, auch der einwerthigen Elemente, kann nach dem beschriebenen Verhalten der gechlorten Aethane wohl nicht länger aufrecht erhalten werden. Aehnliche Beobachtungen beziehentlich der specifischen Volumina sind mehrfach schon früher gemacht worden. Lothar Meyer<sup>1)</sup> weist auf die

<sup>1)</sup> Moderne Theorien der Chemie, IV. Aufl., 288.

Untersuchungen von Fr. Brown<sup>1)</sup>, Thorpe<sup>2)</sup> und Schröder<sup>3)</sup>, sowie auf ältere Beobachtungen von Jungfleisch<sup>4)</sup> hin, und jüngst hat W. Lossen<sup>5)</sup> in einer längeren Abhandlung mit grösster Sorgfalt ein reiches, hierauf bezügliches Material zusammengestellt. Auf eine so einfache Analogie der Siedepunkte und specifischen Volumina aber, ist meines Wissens noch niemals aufmerksam gemacht worden.

Auch Thorpe hat sich eingehend mit Chlorverbindungen beschäftigt, die specifischen Volumina einer grossen Anzahl derselben bestimmt und ist gleichfalls zum Resultat gekommen, dass das Chlor nicht in alle Verbindungen mit dem gleichen specifischen Volumen eintrete. Lossen hebt denn auch gerade diese Resultate Thorpe's besonders hervor. Er deutet sogar am Schluss seiner Abhandlung an, wie er zu glauben geneigt sei, »dass die fortgesetzten Untersuchungen zu einer Annahme führen, welche zu der ursprünglich von Kopp gemachten in diamentralem Gegensatz steht«. Hiernach scheint Lossen die Verschiedenheit der specifischen Volumina der Atome in ihren verschiedenen Verbindungen für die Regel, Gleichheit derselben dagegen für die Ausnahme zu halten.

Wenn ich oben auf eine interessante Beziehung zwischen specifischen Volumen und Siedepunkten hingewiesen habe, so darf ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass sich diese Beziehungen aus den Betrachtungen von van der Waals<sup>6)</sup> über die Berechtigung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes von selbst ergeben, wenn wir die Voraussetzung machen, dass die specifischen Volumina dieser Flüssigkeiten unter einander in demselben Verhältniss stehen, wie diejenigen der Dämpfe dieser Körper. Nach van der Waals ist die Tension eines Dampfes abhängig von der Ausdehnung der Moleküle, und zwar entspricht unter sonst gleichen Verhältnissen eine grössere Ausdehnung der Moleküle einer grösseren Tension.

van der Waals äussert sich wie folgt (deutsche Ausgabe S. 43):

»Schon früher haben Clausius und Maxwell die mittlere Weglängen der Moleküle berechnet. Betrachtet man jedoch die Art ihrer Berechnung genau, so sieht man sofort, dass sie den Molekülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man

<sup>1)</sup> Siehe die oben citirte Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ch. Soc. Journ. (1877) 26, 141: 327.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1560.

<sup>4)</sup> Jahresber. f. Chem. 1867, 36.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 81.

<sup>6)</sup> »Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes«, deutsch von Fr. Roth. Leipzig 1881 (besonders IV.—VI. Capitel). Siehe auch O. E. Meyer, »Die kinetische Theorie der Gase«, S. 67 u. ff.

könnte sagen, wohl Breite, aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung lässt sich auch so bezeichnen, dass man sagt, sie vernachlässigen die Dicke der Moleküle gegenüber der mittleren Weglänge. In Folge dessen haben sie den mittleren Weg zu gross angegeben, gerade als wollte man bei einem an die Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muss. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Moleküle eine kürzere, mittlere Weglänge, und in Folge dessen eine grössere Anzahl Stösse. Dann muss aber auch der wiederstrebende Druck grösser genommen werden. Wir wissen aus Früherem, dass bei gegebener Masse und Geschwindigkeit der Moleküle der Druck der Zahl der Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit proportional ist.«

Daraus ergibt sich also, dass bei gleicher Vergrösserung des Molekulargewichts eine geringere Vergrösserung des Molekularvolumens eine grössere Verringerung der Tension oder eine bedeutendere Erhöhung des Siedepunktes zur Folge haben muss. Ein theoretisches Resultat, welches mit den oben mitgetheilten Beobachtungsergebnissen im vollkommensten Einklang steht, denn es bestehen unter den gechlorten Aetheren folgende Beziehungen:

	Erhöhung der Siedepunkte bei 760 mm	Erhöhung des spec. Volumens bei 760 mm
cl <sub>I</sub> —h	56.22	14.06
cl <sub>II</sub> —h	31.32	16.63
cl <sub>III</sub> —h	16.04	19.16.

Es ist somit vollkommen verständlich, warum die beobachteten Siedepunktregelmässigkeiten bestehen. Sie haben einen Grund in den angegebenen Volumverhältnissen.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass die gleichen Verhältnisse überall bestehen werden. Immer müssen, unter der oben gemachten Voraussetzung, verschiedenen Siedepunkten isomerer Verbindungen verschiedene spezifische Volumina derselben entsprechen, und zwar wird stets die niedriger siedende Substanz das grössere, spezifische Volumen haben müssen.

In der That findet Fr. Brown Folgendes:

	Siedepunkt	Spec.-Volume
Normal-Propyljodid . .	102.6°	107.1
Sekund. Propyljodid . .	89.9°	101.6

Ebenso lassen sich Lossen's Abhandlung noch mehrere Beispiele entnehmen:

Normal-Propylalkohol . . .	97.4 <sup>o</sup>	81
Isopropylalkohol . . .	83—84 <sup>o</sup>	82.4
Normal-Butylalkohol . . .	116—117 <sup>o</sup>	101.6
Primärer Isobutylalkohol .	107—109 <sup>o</sup>	102.1
Trimethylcarbinol . . .	82.9 <sup>o</sup>	102.4
Normale Valeriansäure .	185.4—185.8 <sup>o</sup>	129.5
Trimethyllessigsäure . .	163.7—163.8 <sup>o</sup>	131—132.

Darmstadt, Oktober 1882.

#### 483. Paul Friedlaender: Ueber *o*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 28. Oktober.)

In dem XIII. Heft dieser Berichte (XV, 2004) beschreibt S. Gabriel die Bildung und einige Eigenschaften des Orthoamidobenzaldehyds, welchen er nach einer allgemeinen Methode durch Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol mit der berechneten Menge Eisenchlorid erhielt. Seit einiger Zeit mit Versuchen zur Darstellung derselben Verbindung beschäftigt, ist es mir kürzlich gelungen, dieselbe auf einem anderen Wege zu erhalten, welcher gestattet, in kurzer Zeit grössere Mengen dieses interessanten Körpers zu gewinnen.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde bereits auf die Entstehung eines condensirten Amidobenzaldehyds hingewiesen, welcher durch Reduktion mit Orthonitrobenzaldehyd oder von Anthranil in saurer Lösung mit Zinkstaub als amorpher, gelblich gefärbter Körper von schwach basischen Eigenschaften erhalten wurde. Man vermeidet die durch Säuren bedingte Condensation durch Anwendung eines neutralen oder schwach basischen Reduktionsmittels am Besten von Eisenvitriol und Ammoniak.

Erwärmt man hiermit Orthonitrobenzaldehyd, so tritt sofort energische Reduktion ein unter Bildung von Anthranil, das fast das ausschliessliche Reaktionsprodukt bildet, wenn die angewandte Menge Eisenvitriol die berechnete nicht wesentlich überschreitet. Versetzt man dagegen mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol und Ammoniak, und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Anthranils, um einem süssen, an Orthoamidophenylacetylen und Indigküpe erinnernden Platz zu machen. Die gelb gefärbte Flüssigkeit enthält jetzt Orthoamido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2105.