

Trichlorchinolin, sowie ein Mono-<sup>1)</sup>) und ein Trichlorcarbostyryl. Diese Körper verdanken ihre Bildung wahrscheinlich dem Chlor, welches aus der Wechselwirkung von Unterchlorigsäure und Chlorwasserstoff hervorgeht, der seinerseits durch Reduction von Unterchlorigsäure entstanden sein kann.

Bei weitem interessanter und wichtiger als das Auftreten der genannten Körper scheint uns die Bildung flüchtiger Säuren der Ameisen- und Acrylsäurereihe (Crotonsäure) zu sein, welche wir bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Chinolin beobachteten, und welche wohl der Wirkung von Wasserbestandtheilen und Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Säuren und der Producte, welche aus substituirten Chinolinen entstehen, sind wir noch beschäftigt. Aus Chinanisol haben wir bis jetzt zwei flüchtige, krystallisirte und einen nicht flüchtigen, krystallisirten Körper bekommen.

Einen ausführlichen Bericht über unsere Untersuchung werden wir in Liebig's Annalen geben.

Wiesbaden, den 7. März 1886.

#### 109. J. A. Groshans: Formel zur Berechnung von Siedepunkten.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Sei  $T (= 273 + S)$  die absolute Siedetemperatur,  $a$  das Molekulargewicht und  $n = p + q + r$  die Summe der Atome einer Verbindung,  $C_pH_qO_r$ , so findet man Gruppen, innerhalb deren bei allen Körpern derselben

$$T \frac{n}{a} = \text{Constanz}$$

ist.

<sup>1)</sup> Unser Monochlorcarbostyryl ist aus einer Natronlösung mit Kohlensäure abgeschieden worden, es enthält das Chlor an Kohlenstoff gebunden, während das von Einhorn und Lauch beim Behandeln mit Natronlauge und Kohlensäure Carbostyryl liefert und kaum etwas anderes sein kann als der Unterchlorigsäureester des Carbostyryls. Bei unserer Verfahrungsweise war es nicht wohl möglich, diesen Ester als solchen zu gewinnen.

Ein einziges Beispiel möge hier genügen:

	C	H	O	S beob.	Constante $T \frac{n}{a}$
Wasser . . . . .	—	2	1	100	62.2
Propionsäure . . . . .	3	6	2	142	61.7
Methoxyessigsäure . . . . .	3	6	3	198	62.8
Isocrotonsäure . . . . .	4	6	2	172	62.1
Toluol . . . . .	7	8	—	108	62.1
Anisol . . . . .	7	8	1	150	62.6
Brenzschleimsaures Aethyl . . . . .	7	8	3	209	62.0
Benzösaures Methyl . . . . .	8	8	2	198	62.3
Salicylsaures Methyl . . . . .	8	8	3	223	62.0
Aether . . . . .	4	10	1	35	62.4
Allyläther . . . . .	6	10	1	86	62.3
Aethylallyläther . . . . .	5	10	1	64	62.7
Propionsaures Aethyl . . . . .	5	10	2	100	62.2
Propionsaures Allyl . . . . .	6	10	2	123	62.5
Oxalsaures Aethyl . . . . .	6	10	4	186	62.9
Oxalsaures Allyl . . . . .	8	10	4	206	62.0

Die Existenz von Gruppen dieser Art, deren Aufstellung keinerlei Schwierigkeiten hat, lässt die Wirkung einer einfachen Regel vermuthen, welche auf folgende Weise leicht zu finden ist.

Nach dem Avogadro-Gay-Lussac'schen Gesetz hat man für die Dichten der Dämpfe zweier Körper  $D_a$ ,  $D'_a$  bei den Siedepunkten:

$$\frac{D_a}{D'_a} = \frac{a}{a'} \times \frac{T'_a}{T_a}$$

Wenn man nun ausserdem zu der Berechnung

$$T_a \frac{n}{a} = T'_a \frac{n'}{a'}$$

gekommen ist, so giebt die Verbindung der zwei Formeln:

$$\frac{D_a}{D'_a} = \frac{n}{n'}$$

oder in Worten:

»Die Dichten sind den Atomsummen  $n$ ,  $n'$  proportional.«

Diese Regel hat sich später in der Weise erweitert, dass sie nunmehr alle Elemente und deren Verbindungen in allen Aggregatzuständen umfasst.

Hier aber soll nur von dampfförmigen und flüssigen Körpern, die sämtlich aus den Elementen C, H und O bestehen, die Rede sein.

Die Regel ist (vom Verfasser) als: »das Gesetz der Densitätszahlen« bezeichnet worden.

Die Densitätszahlen sind ein Attribut der Elemente; jedes Element hat seine ihm eigenthümliche; dieselben sind für C = 1, für H = 1 und für O = 1; für andere Elemente sind sie grösser als die Einheit, aber sämtlich ganze Zahlen.

Bekanntlich kann man die absoluten Siedepunkt-Temperaturen  $T_s$ ,  $T'_s$  auch zugleich als Molekularvolumen der Körper im Dampfzustande bei den Siedepunkten betrachten.

Wenn die Regel nun für diese die Gleichung

$$T_s \frac{n}{a} = T'_s \frac{n'}{a'}$$

ergeben hat, so wird demnach für flüssige Körper die Gleichung die Form

$$V_s \frac{n}{a} = V'_s \frac{n'}{a'}$$

annehmen.

Auch hier wird eine Gruppe als Beispiel genug sein:

	C	H	O	Beobachtetes $V_s$	Beobachter	$V_s \frac{n}{a}$
Dipropyl . . . . .	6	14	—	136.7	Za	31.8
Propyläther . . . . .	6	14	1	151.6	Za	31.2
Valeriansaures Aethyl . .	7	14	2	173.5	Kp	30.7
Bernsteinsaures Aethyl . .	8	14	4	209.0	Kp	31.2

Za = Zander; Kp = H. Kopp.

Die Zahl der Wasserstoffatome, q, muss bei den in Vergleich kommenden Körpern dieselbe sein; die Zahlen p und r aber können um eine oder zwei Einheiten von einander abweichen.

Nach dem Gesetz der Densitätszahlen können überhaupt die Volume von isomeren Körpern (im flüssigen Zustande) als zu demselben Typus gehörig betrachtet werden, wenn auch diese Volume um ein oder mehrere Procente verschieden beobachtet worden sind und die resp. Siedepunkte bisweilen weit aus einander liegen.

Die folgende Tabelle giebt die Volume beim Siedepunkt von 8 Estern der Fettreihe, beobachtet von Elsässer; das Volum des letzten Esters,  $C_{10}H_{20}O_2$ , ist von Kopp bestimmt.

Die Zahlen auf derselben horizontalen Linie deuten auf (nur wenig) verschiedene Volume von isomeren Estern.

Zur bequemen Vergleichung sind auch die Volume der isomeren (normalen) Fettsäuren, beobachtet von Zander, in die Tabelle aufgenommen.

Molekular-Volume vom Körper  $C_p H_{2p} O_2$ .

C	H	O	Säuren		Ester				
1	2	2	41.1	—	—	—	—	—	—
2	4	2	63.8	62.8	—	—	—	—	—
3	6	2	85.9	83.8	85.1	—	—	—	—
4	8	2	108.3	104.9	106.1	106.8	—	—	—
5	10	2	130.0	126.5	126.8	127.4	128.1	129.9	—
6	12	2	152.5	148.9	149.6	149.9	150.1	150.2	150.9
7	14	2	174.6	173.4	173.7	173.9	174.2	—	—
8	16	2	197.8	195.0	196.0	197.5	200.5	—	—
9	18	2	—	221.5	223.0	223.4	—	—	—
10	20	2	—	244.1	—	—	—	—	—

Die folgende Tabelle enthält die mittleren Volume von sämtlichen Estern (und Normalsäuren), und daneben die daraus berechneten Constanten  $V_s \frac{n}{a}$  und deren Verhältniss zu einander.

Körper (Säuren und Ester)  $C_p H_{2p} O_2$ .

C	H	O	Mittleres u. S- Volum	$V_s \frac{n}{a} m$	Verhältniss der Constanten
1	2	2	41.1	4.47 = 1	Mal 4.47
2	4	2	63.3	8.44 = 2	» 4.22
3	6	2	84.9	12.62 = 3	» 4.21
4	8	2	106.5	16.94 = 4	» 4.23
5	10	2	127.9	21.32 = 5	» 4.26
6	12	2	150.3	25.91 = 6	» 4.32
7	14	2	174.0	30.79 = 7	» 4.40
8	16	2	197.4	35.64 = 8	» 4.45
9	18	2	222.6	40.86 = 9	» 4.54
10	20	2	244.1	45.41 = 10	» 4.54

Aus dieser Tabelle folgt, dass man für Molekularvolume (im flüssigen Zustande) von Körpern der allgemein gedachten Reihe,  $C_p H_{2p} O_2$  (Säuren und Ester), die beiden Formeln aufstellen kann:

$$V_s \frac{n}{a} = m \cdot 4.37 \text{ und } V_s = \frac{a}{n} m \cdot 4.37.$$

Diese beiden Formeln lassen sich auch auf andere Reihen anwenden (siehe weiter unten).

Nur muss bemerkt werden, dass der Werth der Constante 4.37 etwas schwankend ist; dieser Werth hängt, wie ersichtlich, von der Dichte  $d$ ,  $a$ , ab, und zwar in folgender Weise:

$$\frac{n}{m d} = 4.37.$$

Die folgende Tabelle, welche nach den Beobachtungen von Elsässer aufgestellt ist, giebt Beispiele für die Schwankungen der Constante.

	n	m	Beobachtete Dichte	$\frac{n}{m d}$
Ameisensaures Methyl . . .	8	2	0.902	4.20
» Acetyl . . .	11	3	0.867	4.23
» Propyl . . .	14	4	0.821	4.26
» Isobutyl . . .	17	5	0.783	4.35
» Amyl . . .	20	6	0.770	4.33

Die Formeln sind demnach nur als angenäherte zu betrachten.

In vielen Fällen sind die Abweichungen aber grösser.

Bei vielen Reihen folgen die Constanten  $V_s \frac{n}{a}$  für gleiche Werthe von  $m = \frac{q}{2}$ , wie in der Reihe  $C_p H_{2p} O_2$ ; die folgende Tabelle enthält diese Constanten für  $C_p H_{2p} O_2$  und daneben die der normalen Aethylalkohole  $C_p H_{2p+2} O$ ; nach den Beobachtungen von Zander:

Werthe $\frac{q}{2} = m$	$V_s \frac{n}{a}$ $C_p H_{2p} O_2$	$V_s \frac{n}{a}$ $C_p H_{2p+2} O$ Alkohole	Differenz
1	4.47	—	—
2	8.44	7.99	0.45
3	12.62	12.17	0.48
4	16.94	16.24	0.80
5	21.32	20.66	0.81
6	25.91	25.24	0.83
7	30.79	30.10	0.72
8	35.64	34.82	0.84
9	40.86	39.59	1.27

Man sieht wie die Constanten  $V_a \frac{n}{a}$  der einen Reihe wenig von denen der anderen verschieden sind, ohne jedoch einander gleich zu sein; wenn man mehrere Reihen neben einander stellen könnte, was jetzt aus Mangel an Beobachtungen nicht möglich ist, so würde zweifelsohne die Aehnlichkeit noch deutlicher hervortreten. Wir werden die beiden Werthe, für  $m = 7$  aus der Tabelle mit drei Körpern aus der bereits benutzten Gruppe (siehe oben) hier zusammenstellen:

	C	H	O	$V_a \frac{n}{a}$
Dipropyl . . . . .	6	14		31.8
Normaler Propylalkohol .	6	14	1	30.1
Propyläther . . . . .	6	14	1	31.2
Ester (oder Säure) . . . .	7	14	2	30.8
Bernsteinsaures Aethyl .	8	14	4	31.2

Es werden aber noch viele Beobachtungen nöthig sein, um die Unterschiede auszugleichen.

Für einige Reihen ist wie oben gesagt  $m = \frac{9}{2}$ ; dies ist aber nicht immer der Fall; z. B. nicht bei wasserstoffarmen Körpern, wie Benzol und Naphtalin, doch verbietet der Raum, näher auf die Werthe von  $m$  einzugehen.

Die letzte Tabelle giebt für sieben Ester die Siedepunkte und die daraus berechneten Constanten  $T \frac{n}{a}$ ; um deren Verhältniss zu einander zu finden, ist eine derselben = 1 genommen. Durch Theilung mit 62.17 verschwindet dann die allen gemeinsame Constante 27.8, die Quotienten finden sich in der einen Spalte; in einer anderen deren zweite Potenzen, welche in der letzten Spalte mit 5 vervielfältigt sind, wodurch die Zahlen  $m$  hervortreten; um Raum zu sparen sind überflüssige Decimalen hinweg gelassen. Die Siedepunkte sind natürlich aus vielen überhaupt nur wenig verschiedenen auserwählt, um eine grössere Uebereinstimmung zu gewinnen; sie sind aber alle von zuverlässigen Beobachtern angegeben.

Man hat nun schliesslich:

$$\frac{48.56}{\sqrt{3}} = \frac{55.68}{\sqrt{4}} \text{ u. s. w. } = \frac{62.17}{\sqrt{5}} = 27.8,$$

und die Formel ist:

$$T = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{m}$$

Diese Formel ist speciell geeignet für Ester  $C_p H_{2p} O_2$  und einige andere Reihen, im allgemeinen aber muss statt  $\sqrt{m}$  der Ausdruck  $\sqrt{x}$  gesetzt werden (über den Grund dieser Aenderung siehe unten).

Somit ist die für alle Körper gemeinsame Formel:

$$T = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x}.$$

Ableitung der Formel  $T = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x}$ .

Ester $C_p H_{2p} O_2$			Beobachtetes sd	Beobachter	Constante $T \frac{n}{a}$	Verhältniss	Zweite Potenz	Zweite Pot. Mal 5
C	H	O						
3	6	2	53	Pi <sup>1)</sup>	48.46	0.78	0.60	3
4	8	2	77	Li	55.68	0.90	0.80	4
5	10	2	100	Pu	62.17	1	1	5
6	12	2	122	Li	68.10	1.09	1.20	6
7	14	2	143	Li	73.60	1.18	1.40	7
8	16	2	162	Fe	78.54	1.26	1.60	8
9	18	2	176	Wö	82.41	1.33	1.76	8.9
10	20	2	200	Sch	88.00	1.41	2.00	10

Die Reihenfolge der Constanten  $T_s \frac{n}{a}$  ist überhaupt in sehr vielen isomeren Reihen ganz dieselbe wie in der Reihe der Ester  $C_p H_{2p} O_2$ , doch giebt es viele Ausnahmen in Bezug auf die Constante  $x$ .

Diese Constante hat viele Eigenschaften, worüber der Verfasser a. a. O. sich ausgesprochen hat; es mögen hier einige wenige Beobachtungen kurz erwähnt werden:

Der Werth von  $x$  ist nicht immer eine ganze Zahl, zuweilen ist er behaftet mit dem Bruch  $\frac{1}{2}$ , z. B. bei der Essigsäure,  $C_2 H_4 O_2$  und deren Anhydrid  $C_4 H_6 O_3$ ; die Reihe der Fettsäuren enthält mehrere scheinbare Unregelmässigkeiten:

Ameisensäure . . .	$C_1 H_2 O_2$	<sup>x</sup> 2
Essigsäure . . .	$C_2 H_4 O_2$	3.5
Propionsäure . . .	$C_3 H_6 O_2$	5.

<sup>1)</sup> Pi bedeutet: Pierre, Li = Linnemann, Pu = Puchot, Fe = Fehling, Wö = Wörterbuch von Fehling, Sch = Schorlemmer.

Wie man sieht ist der Werth von  $x$  nicht immer  $= \frac{q}{2}$ . Bei den normalen Alkoholen  $C_p H_{2p+2} O$  ist  $x$  immer  $= \frac{q}{2} + 3$ , während bei den isomeren Aethern  $x = \frac{q}{2}$  ist.

Eine interessante Eigenschaft von  $x$  ist die, dass bei vielen Körpern  $C_p H_q O_r$  ein (oder mehrere) Atom H für Atomgruppen  $C_2 H_5 O$  oder  $CH_3$ ,  $C_2 H_5$ ,  $C_3 H_7$  u. s. w. umgetauscht werden kann (Substitution), ohne dass der Werth von  $x$  sich ändert.

Vielleicht sind halbe Einheiten auch bei der Constante  $m$  aufzufinden.

Scheveningen (Holland), im Februar 1886.

#### 110. J. A. Groshans: Ueber die Anwendung des Gesetzes (der Densitätszahlen) auf einen Fall in der Thermochemie.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnet man mit  $vbw$  die Verbrennungswärme einer Verbindung  $C_p H_q$  (berechnet pro Molekül), ferner mit  $a$  das Molekulargewicht und mit  $n$  ( $= p + q$ ) die Zahl der Atome C und H, so findet man für die Paraffine die Formel

$$vbw = 33333 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2},$$

wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	C	H	beobachtete vbw	$vbw \times \frac{n}{a}$	Quotient $\frac{q}{2}$
Wasserstoff . . .	—	2	66 666	333	1 = 1
Methan . . . .	1	4	211 930	662	1.99 2
Aethan . . . .	2	6	370 440	987	2.96 3
Propan . . . .	3	8	529 210	1323	3.97 4
3 Methylmethan .	4	10	687 190	1659	4.98 5
4 Methylmethan .	5	12	847 110	2057	6.17 6
Diisopropyl . . .	6	14	999 200	2379	7.04 7

Diese Tabelle gibt die von Thomsen beobachtete Verbrennungswärme von sechs Paraffinen; die Werthe sind seinem bekannten Werke