

Ammonsalzes nur schwache, flockige Niederschläge. Kupfer- und Nickelsalze erzeugen hellgrüne, dichte, flockige Fällungen. Das Kobaltsalz ist ein rosenrother, das Eisenoxydsalz ein röthlichgelber Niederschlag.

### 123. Robert Schiff: Einige Molekularvolumina.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor fast zwei Jahren habe ich bei Gelegenheit einiger Arbeiten über Capillaritätsconstanten eine Reihe von Molekularvolumina bestimmt, und sei es mir erlaubt, die Ergebnisse, ohne irgend welche Betrachtungen hinzuzufügen, hier in aller Kürze zusammenzustellen.

Die Ermittlung der specifischen Gewichte beim Siedepunkte wurde in den meisten Fällen nach der von mir beschriebenen directen Methode<sup>1)</sup> ausgeführt, in einigen Fällen aber auch die jüngst angegebene Versuchsanordnung benutzt<sup>2)</sup> und somit eine Interpolationsformel für die Volumina entwickelt.

Die angewandten Flüssigkeiten waren alle mit grösster Sorgfalt gereinigt.

Die hier vorkommenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

$V_4$  = Volum bei 4° C.

P = corrigirtes Gewicht.

$D_4^t$  = specifisches Gewicht bei t gegen Wasser bei 4° C.

$\frac{M}{D}$  = Molekularvolum.

#### 1. Citronenterpen, $C_{10}H_{16}$ .

Ueber Natrium gekocht. Siedepunkt 168—168.5°.  $B_0 = 763.2$  mm.

	I.	II.	III.
$V_4$	= 7,7206	7.7271	7.6743
P	= 5.6259	5.6293	5.5863
$D_4^{168}$	= 0.7286	0.7285	0.7279
$\frac{M}{D}$	= 186.24	186.25	186.42.

	I.	II.
$D_4^{20}$	= 0.8595	0.8593.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2761; Ann. Chem. Pharm. 220, 71.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1538.

2. Ameisensäure,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ .Siedepunkt 100.3°.  $B_0 = 763.5$  mm.

$$\left. \begin{array}{l} V_4 = 8.3010 \\ P = 9.2723 \\ D_4^{100.3} = 1.1170 \\ \frac{M}{D} = 41.08 \end{array} \right\} \text{Kopp fand 41.00.}$$

3. Methylisoamyläther,  $\text{CH}_3\text{---O---C}_5\text{H}_{11}$ .Siedepunkt 91—91.3.  $B_0 = 765.4$  mm.

$$\begin{array}{l} V_4 = 8.2990 \\ P = 5.7025 \\ D_4^{91} = 0.6871 \\ \frac{M}{D} = 148.13. \end{array}$$

4. Acetessigäther,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ .Siedepunkt 180—180.3.  $B_0 = 754.5$  mm.

Folgende specifischen Gewichte wurden bestimmt:

$$\left. \begin{array}{l} D_4^0 = 1.0465 \\ D_4^8 = 1.0375 \end{array} \right\} \begin{array}{l} D_4^{55.8} = 0.9880 \\ D_4^{79.2} = 0.9644 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} D_4^0 \\ D_4^8 \end{array}} \right\} D_4^{135.5} = 0.9029.$$

Hiermit erhält man:

$$V_t = 1 + 0.00109301t - 0.0000013895t^2 + 0.00000001465t^3,$$

woraus sich berechnet

$$D_4^{180} = 0.8458 \qquad \frac{M}{D} = 153.34.$$

5. Anisol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ .Siedepunkt 155—155.5.  $B_0 = 757.4$  mm.

$$\left. \begin{array}{l} V_4 = 8.3065 \\ P = 7.1475 \\ D_4^{155} = 0.8605 \\ \frac{M}{D} = 125.21 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1882 \text{ fand ich} \\ (\text{Ann. Chem. Pharm. 220, 105}) \\ \frac{M}{D} = 125.18 \text{ und } 125.17. \end{array}$$

6. Methylparakresol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ .Siedepunkt 175.5°  $B_0 = 762.3$  mm.

$$\begin{array}{l} V_4 = 8.3201 \\ P = 6.8527 \\ D_4^{175.5} = 0.8236 \\ \frac{M}{D} = 147.79 \end{array}$$

7. Dimethylresorcin,  $C_6 H_4 (OCH_3)_2$ .Siedepunkt 214—215.  $B_0 = 759.4$ .

$$D_4^0 = 1.0803$$

$$D_4^{79.2} = 1.0104$$

$$D_4^{55.9} = 1.0317$$

$$D_4^{135.5} = 0.9566.$$

Hieraus ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.00078206 t + 0.0000009995 t^2 + 0.00000000208 t^3.$$

woraus sich berechnet:

$$D_4^{215} = 0.8752$$

$$\frac{M}{D} = 157.13.$$

8. Carvol,  $C_{10} H_{14} O$ .Siedepunkt 227—228.  $B_0 = 753.2$ .

$$V_4 = 7.6935$$

$$P = 6.0517$$

$$D_4^{228} = 0.7866$$

$$\frac{M}{D} = 190.26.$$

9. Pinacolin. Pseudobutylmethylketon,  $CH_3 \cdots CO \cdots C(CH_3)_3$ .Siedepunkt 105—105.5.  $B_0 = 758.7$  mm.

$$V_4 = 8.3047$$

$$P = 5.9940$$

$$D_4^{105.5} = 0.7217$$

$$\frac{M}{D} = 138.25$$

10. Isobutylchlorid,  $C_4 H_9 Cl$ .Siedepunkt 68—68.2.  $B_0 = 761$  mm.

$$V_4 = 7.7055$$

$$P = 6.2210$$

$$D_4^{68} = 0.8073$$

$$\frac{M}{D} = 114.26.$$

11. Isoamylchlorid,  $C_5 H_{11} Cl$ .Siedepunkt 99.5—99.7.  $B_0 = 758.4$  mm.

$$V_4 = 7.6987$$

$$P = 6.0840$$

$$D_4^{99.5} = 0.7903$$

$$\frac{M}{D} = 134.40.$$

12. Benzylchlorid,  $C_7H_7Cl$ .Siedepunkt 177.5—178.5.  $B_0 = 753.5$  mm.

$$\left. \begin{array}{l} V_4 = 8.2947 \\ P = 7.8310 \\ D_4^{17.5} = 0.9453 \\ \frac{M}{D} = 133.45 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1882 \text{ fand ich} \\ (\text{Ann. Chem. Pharm. 220, 99}) \\ \frac{M}{D} = 133.45 \text{ und } 133.47. \end{array}$$

13. Bichlorpropylen,  $C_3H_6Cl_2$ .Siedepunkt 97.5—98.5.  $B_0 = 760.3$  mm.

$$\begin{array}{l} V_4 = 7.7150 \\ P = 8.0780 \\ D_4^{9.5} = 1.0470 \\ \frac{M}{D} = 107.59. \end{array}$$

14. Benzalchlorid,  $C_6H_5-CHCl_2$ .Siedepunkt 203.5.  $B_0 = 756.2$  mm.

$$\begin{array}{ll} D_4^0 = 1.2699 & D_4^{29.5} = 1.1877 \\ D_4^{54.5} = 1.2122 & D_4^{135.5} = 1.1257. \end{array}$$

Hieraus ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.000825243 t + 0.00000022636 t^2 + 0.000000004873 t^3,$$

woraus sich berechnet:

$$D_4^{305.5} = 1.0407 \qquad \frac{M}{D} = 154.25.$$

15. Bromäthyl,  $C_2H_5Br$ .Siedepunkt 38.4.  $B_0 = 762.4$  mm.

$$\begin{array}{ll} V_4 = 8.2639 & D_4^{38.4} = 1.4134 \\ P = 11.6790 & \frac{M}{D} = 77.07. \end{array}$$

16. Isobutylbromid,  $C_4H_9Br$ .Siedepunkt 90.5—91.  $B_0 = 758.4$  mm.

$$\begin{array}{ll} V_4 = 7.7359 & D_4^{91} = 1.1456 \\ P = 8.8623 & \frac{M}{D} = 110.39. \end{array}$$

17. Isoamylbromid,  $C_5H_{11}Br$ .Siedepunkt 118.5.  $B_0 = 756.3$  mm.

$$\begin{array}{ll} V_4 = 7.6020 & D_4^{118.5} = 1.0881 \\ P = 8.2720 & \frac{M}{D} = 138.63. \end{array}$$

18. Brombenzol,  $C_6 H_5 Br$ .Siedepunkt 155.5—156.  $B_0 = 759.7$  mm.

$$V_4 = 7.7123 \quad D_4^{15.0} = 1.3090$$

$$P = 10.0880 \quad \frac{M}{D} = 119.88.$$

19. Bromtoluol (ortho),  $C_7 H_7 Br$ .Siedepunkt 182—182.5.  $B_0 = 761.8$  mm.

$$V_4 = 8.3057 \quad D_4^{18.5} = 1.2031$$

$$P = 9.9926 \quad \frac{M}{D} = 141.95.$$

20. Aethylenbromid,  $C_2 H_4 Br_2$ .Schmelzpunkt 7.6—7.8. Siedepunkt 130.3  $B_0 = 759.5$ .

$$V_4 = 7.6797 \quad D_4^{13.3} = 1.9246$$

$$P = 14.7810 \quad \frac{M}{D} = 97.65.$$

Pierre findet 97.70. Thorpe findet 97.06.

21. Jodäthyl,  $C_2 H_5 J$ .Siedepunkt 72.2.  $B_0 = 758.3$  mm.

$$V_4 = 7.7055 \quad D_4^{7.2} = 1.1810$$

$$P = 13.9520 \quad \frac{M}{D} = 86.12.$$

22. Isobutyljodid,  $C_4 H_9 J$ .Siedepunkt 119.5—120.  $B_0 = 760.7$  mm.

$$V_4 = 8.3249 \quad D_4^{12.0} = 1.4335$$

$$P = 11.9340 \quad \frac{M}{D} = 128.28.$$

23. Isoamyljodid,  $C_5 H_{11} J$ .Siedepunkt 148—148.5.  $B_0 = 755.3$  mm.

$$V_4 = 7.7205 \quad D_4^{18} = 1.3098$$

$$P = 10.1130 \quad \frac{M}{D} = 151.08.$$

24. Jodbenzol,  $C_6 H_5 J$ .Siedepunkt 187.5—188.  $B_0 = 754.5$  mm.

$$D_4^0 = 1.8578 \quad D_4^{56.8} = 1.7732 \quad D_4^{135.5} = 1.6486$$

$$D_4^{11} = 1.8403 \quad D_4^{79.3} = 1.7374$$

$$V_{t_1}^r = 1 + 0.00081959 t + 0.0000004697 t^2 + 0.000000029025 t^3$$

$$D_4^{188} = 1.5612 \quad \frac{M}{D} = 130.55.$$

25. Propylamin (normal),  $C_3H_7NH_2$ .Siedepunkt 49.3—49.8.  $B_0 = 755.5$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.7091	7.7000
$P$	= 5.3051	5.3007
$D_4^{49.5}$	= 0.6882	0.6884
$\frac{M}{D}$	= 85.61	85.60.

26. Allylamin,  $C_3H_5NH_2$ .Siedepunkt 56—56.5.  $B_0 = 756.2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7.6844	7.6734
$P$	= 5.5796	5.5709
$D_4^{56}$	= 0.7261	0.7260
$\frac{M}{D}$	= 78.38	78.38.

27. Isobutylamin,  $C_4H_9NH_2$ .Siedepunkt 67.7.  $B_0 = 755.7$  mm.

$V_4$	= 7.7343	$D_4^{67.7}$	= 0.6865
$P$	= 5.3100	$\frac{M}{D}$	= 106.16

28. Amylamin,  $C_5H_{11}NH_2$ .Siedepunkt 94.8—95.  $B_0 = 754.2$  mm.

$V_4$	= 7.7070	$D_4^{95}$	= 0.6848
$P$	= 5.2790	$\frac{M}{D}$	= 126.84.

29. Diäthylamin,  $C_4H_{10}NH$  aus Nitrosodiäthylin.Siedepunkt 55.5—56.  $B_0 = 757.8$  mm.

	I.	II.	III. mit anderem Präparate
$V_4$	= 7.7170	7.7170	7.7043
$P$	= 5.1585	5.1597	5.1500
$D_7^{50}$	= 0.6684	0.6686	0.6684
$\frac{M}{D}$	= 109.05	109.02	109.05

30. Triäthylamin,  $(C_2 H_5)_3 N$ .Siedepunkt 88.8—89.  $B_0 = 758.3$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.7381	7.6451
$P$	= 5.1230	5.0625
$D_4^{90}$	= 0.6620	0.6622
$\frac{M}{D}$	= 153.82	153.77

31. Pyridin,  $C_5 H_5 N$ .Siedepunkt 116—116.2.  $B_0 = 759.5$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.6705	7.6512
$P$	= 6.7700	6.7506
$D_4^{115}$	= 0.8826	0.8823
$\frac{M}{D}$	= 89.34	89.38

32. Piperidin,  $C_5 H_{11} N$ .Siedepunkt 104.5—105.  $B_0 = 755.7$  mm.

	I.	II.	III. mit neuem Präparate 6 Monate später
$V_4$	= 7.7200	7.6730	7.6986
$P$	= 6.0230	5.9980	6.0126
$D_4^{105}$	= 0.7801	0.7791	0.7810
$\frac{M}{D}$	= 108.76	108.90	108.64.

33. Anilin,  $C_6 H_5 N H_2$ .Siedepunkt 183.1.  $B_0 = 758.2$  mm.

	I.	II.	
$V_4$	= 7.7120	7.6972	} Kopp fand 106.00 Thorpe fand 106.37.
$P$	= 6.7480	6.7367	
$D_4^{183}$	= 0.8750	0.8752	
$\frac{M}{D}$	= 106.08	106.05	

34. Chinolin,  $C_9 H_7 N$ .Synthetisch. Siedepunkt 234—234.5.  $B_0 = 758.6$  mm.

$V_4$	= 7.7179	$D_4^{234}$	= 0.9211
$P$	= 7.1090	$\frac{M}{D}$	= 139.75.

35. Nitromethan,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .Siedepunkt 101—101.5.  $B_0 = 764.7$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.7143	7.6932
$P$	= 7.8975	7.8740
$D_4^{101}$	= 1.0237	1.0235
$\frac{M}{D}$	= 59.49	59.50.

36. Nitroäthan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ .Siedepunkt 114—114.8.  $B_0 = 760.7$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.6895	7.7221
$P$	= 7.1750	7.1932
$D_4^{114.5}$	= 0.9330	0.9328
$\frac{M}{D}$	= 80.24	80.26.

37. Jodamylnitrat,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .Siedepunkt 147.2—147.4.  $B_0 = 757.8$  mm.

$V_4$	= 8.2964	$D_4^{147} = 0.8698$
$P$	= 7.2162	$\frac{M}{D} = 153.59.$

38. Acetonitril,  $\text{CH}_3\text{---CN}$ .Siedepunkt 81.2—81.4.  $B_0 = 757.3$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7.6798	7.6906
$P$	= 5.4970	5.5011
$D_4^{81.2}$	= 0.7157	0.7153
$\frac{M}{D}$	= 57.21	57.25.

39. Propionitril,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{---CN}$ .Siedepunkt 97—97.2.  $B_0 = 757.1$  mm.

$V_4$	= 7.7511	$D_4^{97} = 0.7015$	} Thorpe fand 78.35.
$P$	= 5.4380	$\frac{M}{D} = 78.28$	

40. Valeronitril,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ .Siedepunkt 129.3—129.5.  $B_0 = 764.3$  mm.

$V_4$	= 7.6926	$D_4^{129} = 0.6921$
$P$	= 5.3245	$\frac{M}{D} = 119.70.$



41. Capronitril,  $C_5 H_{11} C N$ .Siedepunkt 154.  $B_0 = 762.1$  mm.

$$\begin{array}{ll} V_4 = 7.6692 & D_4^{154} = 0.6861 \\ P = 5.2618 & \frac{M}{D} = 141.10. \end{array}$$

42. Schwefelkohlenstoff,  $C S_2$ .Siedepunkt 46.5.  $B_0 = 766.5$  mm.

I.	II.	
$V_4 = 7.6789$	7.6778	}
$P = 9.3943$	9.3936	
$D_4^{46.5} = 1.2233$	1.2234	
$\frac{M}{D} = 62.06$	62.06	

Thorpe fand 62.11.

43. Allylsenföl,  $C_3 H_5 N C S$ .Siedepunkt 151.3.  $B_0 = 764.2$  mm.

I.	II.	
$V_4 = 7.7359$	7.6965	}
$P = 6.7605$	6.7279	
$D_4^{151} = 0.8739$	0.8741	
$\frac{M}{D} = 113.13$	113.11	

Kopp fand 113.15.

44. Phenylsenföl,  $C_6 H_5 C N S$ .Siedepunkt 219.8.  $B_0 = 748.8$  mm.

$$\begin{array}{ll} V_4 = 7.6717 & D_4^{220} = 0.9398 \\ P = 7.2100 & \frac{M}{D} = 143.40. \end{array}$$