

bestätigt. Dieselbe beträgt nach Thomsen¹⁾ für den Gaszustand 499.4 Cal., nahe übereinstimmend mit einer Angabe von Berthelot. Diese Zahl ist aber grösser als die Verbrennungswärme des Propylens (492.7 Cal.), und um $529.2 - 499.4 = 29.8$ Cal. kleiner als diejenige des Propans. Die Verminderung durch den Austritt von H₂ ist also noch kleiner als bei dem Uebergang von dem Propan zu dem Propylen; sie nähert sich mehr dem Unterschied zwischen Propylen und Allylen, und ist demnach weit verschieden von demjenigen Werthe, den man bei gewöhnlicher einfacher Bindung erwarten müsste. Bei der Schliessung eines Ringes aus drei Kohlenstoffatomen, wie er in dem Trimethylen angenommen wird, geht also wirklich bedeutend mehr Energie verloren, d. h. es bleibt eine grössere Spannung zurück, als bei der Schliessung des Benzolringes aus sechs Atomen.

Heidelberg, im Juni 1888.

416. W. Müller - Erzbach: Dissociation einiger Alaune und des essigsauren Natrons.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wenn man die Diffusionsconstante nach Maxwell dem Quadrate der absoluten Temperatur (T) proportional annimmt, so findet man²⁾ den durch die Formel $\frac{SP_1T^2}{PT_1^2}$ bestimmten Dampfdruck (S₁) des Wassers verschiedener Temperatur aus den Verdunstungsmengen (P und P₁) ebenso wie nach der statischen Methode und kann auf diese Art nach dem Wasserverlust die mittlere Temperatur mit voller Genauigkeit bestimmen. Für den Dampfdruck gesättigter Salzlösungen ergaben beide Methoden nach den von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuchen die gleiche Uebereinstimmung³⁾, eine ähnliche ergab sich für wässrige Salzlösungen und feste Salze von starker Dissociationsspannung (phosphorsaures und kohlensaures Natron), während für feste wasserhaltige Verbindungen von geringerer Spannung durch die barometrischen

¹⁾ Th. U. IV, 66.

²⁾ Verh. phys. Gesellsch. Berlin VII, 5, 36.

³⁾ Für die gesättigte Kochsalzlösung z. B. hatte ich bei 13.9° aus der Verdunstung constant die relative Spannung 0.74 erhalten, Harburg und Ihmori fanden später durch barometrische Messung 0.73 bei 13.7°, 0.74 bei 15.7° und 0.73 bei 17.7°, R. v. Helmholtz 0.75 für 18.7°, Tammann 0.75 für 49.2°, 0.755 für 61.7 und 0.765 für 96.5°.

Messungen zwar unter sich vielfach abweichende aber doch gegen die statisch ermittelten allgemein höhere Werthe gefunden sind. Die Ursachen dieser Abweichungen sind von mir wiederholt erörtert¹⁾, sie sind eine Folge der principiellen Verschiedenheit beider Messungsarten und der praktischen Schwierigkeiten bei der Ausführung. Nach der statischen Methode wird der die Wasserverdunstung aufhebende Gesamtdruck bestimmt, während die von mir angewandte dynamische Messung die unter dem constanten Gegendruck Null mit gleichmässiger Spannung entweichenden Wassermengen angiebt. Ist nun der die blosse Verdunstung oder die Zerlegung und Verdunstung aufhebende Gesamtdruck dem Anfangsdruck proportional, so müssen die Resultate übereinstimmen, in den anderen Fällen aber abweichen.

Da die Unveränderlichkeit des Drucks während der Zersetzung für die dynamische Methode unerlässliche Bedingung ist, so war es mir trotz der zahlreichen darüber bereits vorliegenden Thatsachen doch erwünscht, dieselbe in veränderter Versuchsanordnung von neuem nachweisen zu können. Durch die an anderer Stelle näher beschriebenen Versuche habe ich erstens gezeigt, dass die Werthe für die relative Spannung völlig unverändert bleiben, wenn auch der Raum, in welchem das Salz verdunstet, 300 mal grösser wird, und zweitens, dass die mit dem abgeschiedenen Wasserdampf beladene Luft den nach dem gefundenen Dampfdruck bestimmten Thaupunkt wirklich besitzt.

Einige Alaune, die ich in der gewöhnlichen Art weiter untersucht habe, ergaben bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Spannungen, und so wurde zur schnelleren Bestimmung der Dissociationsgrenzen höhere Temperatur angewandt. Von den 12 Molekülen Wasser des Kaliumalauns, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, entweichen acht unter der constanten Spannung von 0.14 bei 44.8° , das neunte unter der etwas weniger constanten Spannung von 0.02 bis 0.03 bei 44.2° und drei Moleküle bleiben zurück, so dass mit Gewissheit zwei, mit Wahrscheinlichkeit drei verschiedene Grade der Verbindungsfestigkeit vom Wasser unterschieden werden müssen.

Ammoniakalaun, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, lässt mit derselben Sicherheit denselben Unterschied unter den Wassermolekülen erkennen. Der Dampfdruck bei der Verdunstung der acht ersten Moleküle betrug 0.11 bei 41.3° und 0.016 bei 45.8° für das neunte.

Natronalaun, $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, und Chromalaun, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, verhielten sich dagegen ganz abweichend und liessen nur die Hälfte ihres Krystallwassers unter stärkerer Spannung entweichen. Dieselbe betrug für Natronalaun 0.88 bei 30.5° und für Chromalaun 0.49 bei 27.8° . Natronalaun zeigte dabei die von

¹⁾ u. a. Zeitschr. phys. Chemie II, 3, 113.

mir wiederholt beobachtete Widerstandskraft gegen die erste Zersetzung in höchst auffälliger Weise. Bei dem eben umkrystallisirten Salze blieb nämlich zwei Tage lang bei 18.5° der Dampfdruck unter 0.05, stieg dann bei 28.8° am dritten Tage auf 0.81 und war erst von da an normal, um es nachher auch bei niedrigeren Temperaturen zu bleiben.

Essigsäures Natron, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, hat wie das früher untersuchte essigsäure Blei alles Wasser gleichartig gebunden und lässt es bis auf den letzten Rest unter dem constanten Dampfdruck von 0.31 bei 29.8° verdunsten.

417. O. Widman: Ueber Acetopropylbenzol, Acetocumol und ihre Derivate.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu ermitteln, ob die Acetogruppe ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$) einen Einfluss auf eine in Parastellung befindliche Propylgruppe ausübt, wie mit mehreren anderen Gruppen der Fall ist, und in solchem Falle, in welcher Richtung — zur Bildung von normalem Propyl oder Isopropyl — dieser Einfluss wirkt, habe ich eine vergleichende Untersuchung über *p*-Acetopropylbenzol und *p*-Acetoisopropylbenzol ausgeführt, über welche ich unten Bericht erstatten möchte.

p-Acetopropylbenzol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CO}}\text{CH}_3$ wurde nach dem von Claus und Wollner für die Darstellung des *p*-Xylylmethylketons beschriebenen Verfahren bereitet. 60 g ganz reines, aus Propylbromid, Brombenzol und Natrium dargestelltes Propylbenzol wurde mit 75 g Acetylchlorid beim Zugewesen von 60 g Aluminiumchlorid behandelt. Nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether wurde die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und direct fractionirter Destillation bis auf constanten Siedepunkt unterworfen. Dabei wurden ausser unreinen Portionen 37.3 g ganz reines Keton erhalten und ausserdem 15 g unangegriffenes Propylbenzol wiedergewonnen.

Das Keton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, welche ein spec. Gewicht von 0.9785 bei 15° C. besitzt. Der Siedepunkt, mit Normalthermometer nach Anschütz und bei 765 mm bestimmt, liegt bei 259° (auf gewöhnliche Weise aber ohne Correction und bei 760 mm