

zusammengesetzt ist. Campholen enthält noch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, ist aber ein völlig symmetrisches Gebilde. Es muss davon eine durch intramolekularen Ausgleich optisch inactive Configuration geben. Diese dürfte in dem von mir untersuchten Campholen vorliegen.

Der Unterschied in der Zusammensetzung von Campholen und β -Campholensäure besteht darin, dass in dem Methyl einer der beiden symmetrischen Gruppen, $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, des Campholens, ein Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Fast scheint es, als ob die durch diese Ersetzung bedingte Asymmetrie der β -Campholensäure bzw. die durch analoge Substitutionen bei anderen β -Campholenverbindungen bedingte Asymmetrie zu gering ist, um zur Ursache optischer Activität zu werden.

Ich gedenke, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob die bisher beobachtete optische Inactivität der β -Campholenverbindungen auf dem soeben erläuterten Sachverhalt beruht, oder ob diese Verbindungen sämtlich racemische Formen optisch activer Configurationen sind.

Herrn Dr. Georg Lemme sage ich für seine werthvolle Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche verbindlichsten Dank.

44. J. Traube: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten.

[XVIII. Mittheilung¹⁾].

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar vom Verfasser).

Fast sämtliche Eigenschaften der Materie sind in erster Linie abhängig von Atom- und Molekulargewicht. Die Bestimmung dieser fundamentalsten Constanten bildete daher von jeher eine der vornehmsten Aufgaben der auf chemischem Gebiete thätigen Forscher. Dennoch beschränkte sich bis vor 10 Jahren unser ganzes Wissen, soweit es die Molekulargewichte betraf, auf den gasförmigen Aggregatzustand. Erst van't Hoff lehrte uns, wie man, nach osmotischen Methoden, die Molekulargewichte von Stoffen, die in Flüssigkeiten, ja sogar festen Stoffen gelöst waren, bestimmen konnte. Ueber die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten und homogener fester Körper wussten wir aber bis vor wenigen Jahren so gut wie nichts. Jetzt endlich scheint der Zeitpunkt gekommen, wo man sich auch an dieses wichtige Problem mit mehr Aussicht auf Erfolg heran-

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 25, 2524: 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1023, 1394, 1775 u. 2731: 30, 39 u. 43.

wagen darf. Hier soll zunächst gezeigt werden, was und wie viel über die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten bekannt ist.

Das Verdienst, zum ersten Male die Aufmerksamkeit auf dies Problem gelenkt zu haben, gebührt meines Wissens Ph. Guye. Sodann haben auch Young und Ramsay besondere Verdienste um die Entwicklung der ersten Methoden. Da diese ersteren Methoden, welche meist auf Beziehungen der kritischen Grössen beruhen, gegenwärtig an Bedeutung gegenüber weiteren, einfacheren Methoden zurücktreten, so sei hier nur kurz über Princip und Ergebnisse der wesentlichstendenselben berichtet; im Uebrigen sei verwiesen auf die Zusammenstellungen Ph. Guye, *Arch. Sciences Phys. Nat. Genève*, Bd. 31, Ramsay, *Zeitschr. Physik. Chem.* 15, 106 (1894), sowie *Proceed. Roy. Soc.* 56, 171 (1894) und Randall, *Amer. Chem. Journ.* 17, 462 (1895).

Methode a von Guye¹⁾. Aus der bekannten Gasgleichung von van der Waals folgt, dass der sogenannte »kritische« Coëfficient $k = \frac{273 + \vartheta}{\pi} = \frac{8}{3} \cdot 273 \vartheta$ ist. ϑ , π und ϱ sind kritische Temperatur, Druck und Volumen. Da ferner nach van der Waal's $\varrho = 3b$ ist, und b — das wahre Volumen der Molekeln — der Molekularrefraction nach Lorenz-Lorentz proportional ist, so wird $k = \frac{273 + \vartheta}{\pi} = \frac{1}{f} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \frac{m}{d}$, wo f eine Constante ist, und die übrigen Zeichen die bekannte Bedeutung haben.

f wird nun constant in Mittel = 1.8 gefunden bei normalen Flüssigkeiten, wie Propylchlorid, Methylamin, Aethylmethyläther etc., während die Constante bei associirten Flüssigkeiten, wie Wasser, Methylalkohol und Essigsäure, bis auf 1.1 herabsinkt. Die Methode gestattet aber nur eine rohe Annäherung²⁾.

Methode b (von Young und Thomas). Die kritische Dichte wird für normale Flüssigkeiten = 3.85 mal der theoretischen Dichte gefunden. Für associirte Flüssigkeiten, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-Alkohol, Essigsäure liegt der Proportionalitätsfactor zwischen 4.02 und 5.00.

Methode c. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit kann zerlegt werden 1) in den Theil, welcher nur zur Verdampfung, 2) in

¹⁾ Vgl. auch *Zeitschr. Physik. Chem.* 5, 275 (1890), 11, 595 (1892) u. 16, 248 (1895), sowie *Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 34 (1895). Ref. hierüber Randall, l. c.

²⁾ Unter Berücksichtigung meiner Ausführungen diese Berichte 29, 2731, über Lichtbrechung und Dichte, insbesondere S. 2742 dessen, was über die maximalen Schwingungsräume, sowie den Einfluss des Benzoldeclements gesagt wurde, lässt sich obige Methode vervollkommen. Dies ergibt sich besonders aus der Tabelle von Altschul, *Zeitschr. Physik. Chem.* 11, 595 (1893).

den Theil, welcher zur Zersetzung complexer Molekeln gebraucht wird; letzteres unter der Voraussetzung, dass die Molekeln nach der Vergasung einfach werden.

Die Verdampfungswärme im engeren Sinne nimmt mit steigender Temperatur stets ab, wodurch die Form der Curve für nicht associirende Flüssigkeiten bestimmt ist. Die Dissociationswärme der complexen Molekeln nimmt aber mit der Temperatur oft so beträchtlich zu, dass ein Anwachsen der gesammten Verdampfungswärme die Folge sein kann. Die Curven associirender Flüssigkeiten zeigen daher häufig Maxima für die Verdampfungswärme, wie dies nach Ramsay und Young bei Alkohol und Essigsäure der Fall ist.

Methode d¹). Nach van der Waals gilt die Gleichung:

$$\log \pi - \log p = f \cdot \frac{\vartheta - T}{T}$$

Es ist π der kritische Druck, ϑ die kritische Temperatur und p ein beliebiger anderer Druck bei der Temperatur T . Die Grösse f ist constant im Mittel = 3.06 für nicht associirende Flüssigkeiten. Hierher gehören: Benzol 2.89, Chlor- und Fluor-Benzol 2.95 bezw. 2.99, Kohlenstoff- und Zinn-Tetrachlorid 2.99 bezw. 2.81, Aether 3.00, Methyl-, Aethyl-, Propyl-Formiat 3.00 bezw. 2.97 bezw. 3.04, Methyl-, Aethyl-, Propyl-Acetat 3.07 bezw. 3.26 bezw. 3.22, Methyl-, Aethyl-Propionat 3.13 bezw. 3.22, Methylbutyrat und -isobutyrat 3.25 bezw. 3.15.

Associirende Flüssigkeiten sind: Methylalkohol $f = 3.56 - 3.77$, Aethylalkohol 3.58—4.02, Propylalkohol 3.49—3.77, Essigsäure 3.36 bis 3.49, Wasser 3.20—3.24.

Diese Methode gestattet wohl am ehesten von den bisher genannten, associirende und nicht associirende Flüssigkeiten zu unterscheiden, wengleich der Associationsfactor sich nicht ohne weiteres aus der Grösse f bestimmen lässt.

Die Capillarimetrische Methode von Ramsay und Shields²).

Ramsay und Shields haben hier im Anschluss an Arbeiten von R. Schiff und namentlich Eötvös eine Methode gegeben, welche zum ersten Male gestattet, für eine grössere Anzahl homogener Flüssigkeiten die Associationsfactoren (d. h. die Zahlen, welche angeben, wieviel Mal grösser das Molekulargewicht im flüssigen, als im gasförmigen Zustande ist) direct zu bestimmen.

¹) Vgl. auch Estreicher, Phil. Mag. (5), 40, 454 (1895). R. f. Chem. Centralbl. I, 8 (1896).

²) Ramsay und Shields, Zeitschr. Physik. Chem. 12, 433 (1893). Ramsay und Aston, ibid. 15, 89 u. 98 (1894). Ramsay, ibid. 15, 106 (1894). Ramsay und Aston, Journ. Chem. 173 (1894). Ref. hierüber Zeitschr. Physik. Chem. 14, 572 (1894).

Bezieht man die Oberflächenspannung γ anstatt auf die Einheit der Oberfläche, auf die molekulare Oberfläche, so darf, wenn V_m das Molekularvolumen ist, die molekulare Oberflächenenergie annähernd $= \gamma V_m^{2/3}$ gesetzt werden. Bei den kritischen Temperaturen ist die Oberflächenspannung $= 0$; bei proportionalen Abständen von derselben, den »correspondirenden Temperaturen« ist dieselbe — in roher Annäherung — gleich gross für verschiedene Flüssigkeiten, d. h. es ist $\gamma V_m^{2/3} = k\tau$, wo τ eine beliebige correspondirende Temperatur ist, und k eine für verschiedene Flüssigkeiten gleiche Constante. Obige Gleichung gilt aber nur dann genauer, wenn τ um eine kleine Correctionsgrösse d verringert wird, welche für verschiedene Flüssigkeiten nur wenig verschieden ist. Die Gleichung¹⁾ lautet alsdann $\gamma V_m^{2/3} = k(\tau - d)$.

k wird für die meisten Flüssigkeiten gleich gross, im Mittel nach Ramsay und Shields $= 2.121$ gefunden; für associirende Flüssigkeiten, wie Fettsäuren und Alkohol, dagegen ist diese Grösse oft wesentlich kleiner. k ist nun nichts anderes als die Aenderung der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur, denn es ist $\frac{d}{dt} \gamma V_m^{2/3} = k$ für nicht associirende Flüssigkeiten. Für associirende Stoffe ist V_m um den Associationsfactor x zu vergrössern, d. h. es wird $\frac{d}{dt} \gamma (x V_m^{2/3}) = k$. Aus der Aenderung der Capillaritätsconstante mit der Temperatur kann somit der Associationsfactor berechnet werden.

In der Tabelle w. u. finden sich für die Mehrzahl der von Ramsay und Shields untersuchten Flüssigkeiten unter x_1 die Associationsfactoren für niedere Temperaturen, meist für das Temperaturintervall $16-46^\circ$.

Ueber die Associationfactoren bei höheren Temperaturen vergleiche die erwähnten Abhandlungen. Soweit die Beobachtungen von Eötvös und Schiff²⁾ herrühren, wurden dieselben mit E. bezw. Sch. bezeichnet.

Die Associationsfactoren x_1 uncorr. sind nun für sämtliche Flüssigkeiten von grösserer Association ganz erheblich zu gross, und zwar deshalb, weil ihre Aenderung mit der Temperatur bei der Berechnung nicht berücksichtigt worden war. Nach dieser Richtung corrigirt wurden von Ramsay nur die Werthe für Methyl-, Aethyl-Alkohol, Essigsäure und Wasser, in der Tabelle gültig für 20° . Da für die übrigen Verbindungen eine Correction in derselben Weise ausgeführt, kaum überwindliche Schwierigkeiten verursacht haben würde, so habe

¹⁾ Siehe insbesondere die Ausführungen Zeitschr. Physik. Chem. 12, 439 u. 15 (111) u. f.

²⁾ Z. physik. Chem. 12, 472 1893.

ich mich mit dem rohen Annäherungsverfahren begnügen müssen, den Ueberschuss des Associationsfactors über die Einheit, also den Werth $x-1$ in demselben mittleren Verhältnisse zu verkleinern, wie dies für die Verbindungen Methyl-, Aethyl-Alkohol und Essigsäure von Ramsay geschehen ist. Eine kleinere Correction sämmtlicher Werthe wurde gleichfalls vorgenommen, indem anstatt $k = 2.121$ der Werth 2.246 eingesetzt wurde. Der Werth 2.121 ist nämlich offenbar, wie auch Ramsay und Shields vermuthen, zu klein, da Stoffe, wie Benzol und Methylformiat¹⁾, bei der Berechnung in Betracht gezogen wurden. Der Werth 2.246 berechnet sich u. a. aus den Werthen von Eötvös.

Die thermische Methode (aus der Verdampfungswärme).

Aus der bekannten Gleichung von Clausius²⁾ $\frac{dp}{dT} = T \frac{e}{(v-v_1)}$ leitete Le Chatelier³⁾ durch einfache Umformung und Integration die Gleichung⁴⁾ ab: $\frac{m e}{T} + 2 \log p = \text{constant}$. Es ist hier $m e$ die molekulare Verdampfungswärme bei der absoluten Siedetemperatur T und p der Druck. Wird p gleich gross und zwar gleich Atmosphärendruck, so wird $\frac{m e}{T} = \text{constant}$. Dies ist die bekannte Trouton'sche Regel.

Für 50 der verschiedensten anorganischen Stoffe, sowie Kohlenwasserstoffe, Säureester, Aether, Halogenalkyle etc., lag die Constante innerhalb der engen Grenzen 19.58 und 21.50. Der Mittelwerth war gleich 20.63. Für Ameisensäure, Essigsäure, anscheinend auch Nitrokohlenwasserstoffe, ist die Constante zu klein, für die meisten Hydroxylverbindungen dagegen zu gross.

Die Regel wird zu einem wichtigen Gesetz, wenn man, worauf schon Linebarger (l. c.) hinwies, die Association berücksichtigt.

Offenbar setzt sich die Verdampfungswärme associirender Verbindungen zusammen aus der Verdampfungsarbeit im engeren Sinne,

¹⁾ Z. physik. Chem. 12, 444 1893.

²⁾ Vergl. Nernst Theoret. Chem. S. 50, 1893.

³⁾ Le Chatelier, Rech. expér. et théor. sur l'équilibre chim. Ann. des Mines, S. 337, 1888.

⁴⁾ Auf anderem Wege war die Gleichung bereits theoretisch begründet von R. Pictet und van der Waals. An der experimentellen Verificierung der sogen. Trouton'schen Regel haben besondere Verdienste vor Trouton Deprez, Person und R. Pictet. Siehe hierüber die sehr lesenswerthe Zusammenstellung von Linebarger, Sillim. Journ. III, 49, 380, 1895, vergl. ferner über Verdampfungswärmen: Marshall u. Ramsay, Phil. Mag. 41, 50, 1896. Longouinine, Compt. rend. 121, 556, 1895. Pagliani, Rend. Acad. Linc. 3, 249, 1894, sowie Landolt-Börnstein's Tabellen, 347, 1894.

vermehrt um die Dissociationsarbeit der complexen Molekeln. Letztere Grösse kennen wir leider noch nicht, dieselbe ist aber jedenfalls proportional den Assocationsgraden $x-1$, sowie ferner der als Maass der Anziehung der Flüssigkeitstheile geltenden Grösse a von van der Waals. Da ich demnächst für diese letztere Grösse eine einfache Methode der Berechnung angeben werde, so ist zu hoffen, dass es gelingen wird, die molekulare Dissociationswärme der associirten Molekeln und damit die quantitative Berechnung der Assocationsfactoren aus Trouton's Gesetz vorzunehmen.

Nur wenige Verbindungen, wie Ameisensäure und Essigsäure, vielleicht auch Nitromethan und Nitroäthan, gehen im complex-molekularen Zustand in Dampfform über. Für Ameisensäure und Essigsäure wurden im Zustande des Dampfes die Molekulargewichte 72 bezw. 95 gefunden. Die Assocationsfactoren x sind hiernach gleich 1.57 bezw. 1.58. Die zuverlässigsten Werthe $\frac{m^g}{T}$ sind für Ameisensäure 12.78, sowie für Essigsäure = 13.03¹⁾. Unter der Annahme, dass bei der Verdampfung alle associirten Molekeln als solche in den Dampfzustand übergehen, nimmt hier offenbar das Gesetz von Trouton die allgemeinere Form an $\frac{x \cdot m^g}{T} = 20.63$. In der That ist für Ameisensäure $1.57 \cdot 12.78 = 20.06$ und für Essigsäure $1.58 \cdot 13.03 = 20.59$.

In der Tabelle w. u. habe ich mich begnügt, für eine grössere Anzahl von Stoffen die aus den zuverlässigsten Beobachtungen berechneten Mittelwerthe $\frac{m^g}{T}$ zusammenzustellen. Entnommen wurden die Werthe aus den citirten Arbeiten von Linebarger, Marshall und Ramsay, Longouinine und Pagliani, vergl. daselbst weitere Werthe.

Die osmotische Methode.

Aus den nach der Gefrierpunkts- und Siedepunkts-Methode berechneten Molekulargewichtscurven gelöster Stoffe kann man nur allgemeinere Schlüsse ziehen über das Assocationsvermögen homogener Flüssigkeiten²⁾. Für die concentrirten Lösungen scheinen verschiedene Factoren in Betracht zu kommen; denn es ist beispielsweise kaum anzunehmen, dass das Molekulargewicht von Alkohol in Benzol mehr als das 6-fache vom einfachen Werth betragen kann³⁾.

1) Vergl. Linebarger l. c.

2) Es sei darauf hingewiesen, dass zwischen Ionisations- und Assocations-Vermögen der Lösungsmittel jedenfalls eine innige Beziehung besteht.

3) Vgl. hierüber auch Auwers und Orton, Zeitschr. Physik. Chem. 21, 377 (1896).

Dagegen erscheint die folgende osmotische Methode nicht ohne Bedeutung.

Nach van't Hoff ist $M \frac{T_1 - T}{p} = \frac{0.0198}{e} T^2$, wo T_1 und T die absoluten Siedetemperaturen von Lösung und Lösungsmittel sind, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, p der Procentgehalt, e die Verdampfungswärme.

Es lag nahe, mit dieser Gleichung die Trouton'sche Gleichung zu combiniren. Setzt man $\frac{m}{T} e = 20.63$ (vgl. w. o.), so wird $\frac{M}{m} \frac{T_1 - T}{p} = 0.00096 T$.

Diese Gleichung wurde von Beckmann, Fuchs und Gernhardt¹⁾ aufgestellt, indem auf ihre nicht allgemeine Gültigkeit hingewiesen wird. Die Gleichung gilt jedoch ganz allgemein, sobald man die Associationsfactoren berücksichtigt. Der entsprechende Satz lautet alsdann:

Die Siedepunkterhöhung einer — in einer gleichen Anzahl von Molekeln beliebiger Lösungsmittel — gelösten Molekel eines beliebigen Stoffes ist gleich der absoluten Siedetemperatur des Lösungsmittels und einer Constanten, welche für nicht associirte Stoffe = 0.00096 zu setzen ist.

Für associirte Stoffe ist die Constante meist kleiner als 0.00096. Dieselbe ist nur dann grösser als 0.00096, wenn wie bei Ameisensäure und Essigsäure, die Molekülaggregate unzersetzt in Dampfform übergehen.

Zur quantitativen Bestimmung der Associationsfactoren aus den Abweichungen ist die genauere Kenntniss der Grösse a von van der Waals erforderlich (vgl. w. o.). Ich habe mich daher einstweilen begnügt, aus den Werthen von Beckmann, Fuchs und Gernhardt l. c.²⁾ obige Constanten zu berechnen, und w. u. in der Tabelle zusammenzustellen.

Obige Gleichung ist übrigens hiernach von Werth für die Berechnung der molekularen Siedepunkterhöhungen. Mit Hülfe derselben lässt sich vorläufig für jede nicht associirte Flüssigkeit die molekulare Siedepunkterhöhung aus Siedepunkt und Molekulargewicht des Lösungsmittels sehr angenähert berechnen. Auch bringt die Gleichung meines Wissens

¹⁾ Vgl. Beckmann, Fuchs u. Gernhardt. *ibid.* 18, 474 (1895). Herr van't Hoff theilte mir persönlich mit, dass auch er in seinen Vorlesungen diese Gleichung erwähne.

²⁾ Die Werthe für Anilin und Phenol vgl. meine *Physikalisch.-Chemisch. Methoden.* 1893 S. 100.

zum ersten Male die osmotischen Grössen mit den Associations-
factoren in Beziehung.

Die colorimetrische Methode.

W. Wislicenus hat beobachtet, dass die Eisenchloridreaction bei den gelösten tautomeren Formylphenyllessigestern je nach der Natur des Lösungsmittels mit sehr verschiedener Intensität eintritt.

Wislicenus verweist auf die Beziehung dieser Reaction zum Dissociationsvermögen der Lösungsmittel, Brühl vermuthet eine ähnliche Beziehung zum Associationsvermögen.

In der That fand ich beim Studium der analogen Reaction bei den tautomeren Acetessigestern¹⁾, dass sich die Lösungsmittel, mit gleichen Mengen²⁾ Ester und Eisenchlorid versetzt, in der folgenden Reihenfolge ordneten:

- Färbung schwarzroth: Methylalkohol,
 » dunkelroth: Wasser, Aethylalkohol, Pyridin, Glycerin,
 » hellroth: Aceton,
 » hellrosa: Methylacetat,
 » soeben rosa: Aethylacetat, Aethyläther, Paraldehyd,
 » farblos: Methylal, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

Bei anderen Tautomeren ist die Reihenfolge der Lösungsmittel die umgekehrte.

Die Skala der Färbungen giebt so angenähert das relative Associationsvermögen der Lösungsmittel an, dass es mittels eines einfachen Colorimeters gelingen muss, eine sehr einfache Methode zur voraussichtlich quantitativen Ermittlung der Associations-
factoren zu gewinnen.

Die refractometrische Methode.

In einer soeben erschienenen Mittheilung³⁾ wurde festgestellt, dass der Quotient aus den molekularen Schwingungsräumen der Atome ΣnC und der Molekularrefraction $\frac{m}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ für die verschiedensten Stoffe constant ist. Für die Linie C hatte die Constante für normale Flüssigkeiten sehr angenähert den Werth 3.46. Dagegen ist der Werth für Ameisensäure 3.19, Essigsäure 3.34, Wasser 3.17, Aceton 3.36 etc. etc. Diese Methode entspricht vollkommen der Methode a von Guye (vgl. w. o.) und gestattet vorläufig nur qualitative Schlüsse.

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 29, 1717.

²⁾ 4 ccm Lösungsmittel wurden mit 3 gleich grossen Tropfen Ester und 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids versetzt.

³⁾ J. Traube, diese Berichte 29, 2735.

Die molekularvolumetrische Methode.

Diese Methode kann wohl als die weitaus einfachste sowie auch im Ganzen zuverlässigste bezeichnet werden.

Das molekulare Covolumen einer nicht associirten Flüssigkeit ist nach früheren Mittheilungen = $24.5 (1 + \frac{1}{273} t)$, bei 15° demnach = 25.9 ccm, bei 20° = 26.3 ccm.

Findet man bei 15° einen Werth von 25.9 und darüber, so ist der Associationsfactor = 1. Für eine Doppelmolekel ist das Covolumen bei $15^\circ = \frac{25.9}{2} = 12.95$. Hat das gefundene Covolumen den zwischen 25.9 und 12.95 liegenden Werth y , so ist der Associationsfactor x offenbar = $1 + \frac{25.9 - y}{12.95}$. Eine einzige Bestimmung des specifischen Gewichtes genügt zur Bestimmung des Associationsfactors.

Unter x_2 findet sich in folgender Tabelle eine Anzahl nach dieser Methode berechneter Associationsfactors. Die Temperatur, meist 15° , ist als Index daneben gesetzt.

	x_1 uncorr.	x_1 corr.	x_2	$\frac{mg}{T}$	$\frac{M T_1 - T}{m p T}$
Schwefelkohlenstoff	1.07	1.08	—	20.32	0.00096
Phosphorchlorür	1.02	1.05	1.00 ₁₅	20.07	—
Schwefelchlorür	0.95	1.01	—	—	—
Zinnchlorid	—	—	—	20.49	—
Nickelcarbonyl	0.88	0.96	—	—	—
Quecksilbermethyl	0.93	1.00 E.	—	—	—
Kohlensäure	0.93	1.00 E.	—	—	—
Hexan	0.90	0.98 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
n. Oktan	0.93	1.00	1.00 ₁₅	20.32	—
Diisobutyl	0.77	0.84 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
Diisoamyl	0.79	0.85 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
Amylen	0.89	0.97 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
Caprylen	0.84	0.93 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
Diallyl	0.93	1.00 Sch.	1.00 ₁₅	—	—
Benzol	1.01	1.05	1.18 ₁₆	20.60	0.00095
Toluol	0.94	1.01 Sch.	1.08 ₁₅	20.30	—
Cymol	—	—	1.00 ₁₅	—	0.00092
Aethylbromid	—	—	1.28 ₁₅	—	0.00082
Aethylenbromid	0.93	1.01 E.	—	20.38	0.00085
Methyljodid	—	—	(1.30 ₁₅)	20.66	0.00095
Aethyljodid	1.01	1.05	(1.19 ₁₅)	21.16	0.00096
Aethylenchlorid	—	—	1.46 ₂₀	22.0	0.00088
Aethylidenchlorid	—	—	1.05 ₁₅	20.1	0.00096
Chloroform	0.92	1.00 E.	1.00 ₁₅	20.84	(0.00090)
Tetrachlorkohlenstoff	1.01	1.05	1.00 ₁₅	20.42	—
Monochlorbenzol	1.03	1.06	1.00 ₂₀	—	—

	x_1 uncorr.	x_1 corr.	x_2	$\frac{m\varrho}{T}$	$M T_1 - T$ m p T
Chloral	1.02	1.05	1.00 ₂₀	—	—
Methylformiat	1.06	1.07	(1.60 ₁₅)	22.30	0.00086
Aethylformiat	1.07	1.08	1.39 ₀	21.94	0.00088
Methylacetat	1.00	1.04	(1.48 ₀)	21.28	0.00085
Aethylacetat	0.99	1.04	1.25 ₁₅	21.75	0.00087
Propylacetat	0.92	1.00	1.31 ₁₅	21.72	—
Aethylpropionat	0.92	1.00	1.27 ₁₅	21.68	—
Methylbutyrat	0.92	1.00	1.30 ₀	21.06	—
Propylbutyrat	0.84	0.93 Sch.	1.12 ₁₅	20.65	—
Isoamylacetat	—	—	1.16 ₂₀	—	0.00090
Isobutylvalerat	—	—	1.10 ₀	20.69	—
Isoamylvalerat	—	—	1.06 ₀	20.99	—
Acetessigs. Aethyl	0.96	1.02	1.37 ₁₅	—	—
Chlorameisens. Aethyl	1.06	1.08	1.00 ₁₅	—	—
Methylal	—	—	1.26 ₂₀	21.54	0.00088
Aethyläther	0.99	1.04	1.00 ₁₅	21.24	0.00095
Acetylchlorid	1.06	1.08	1.24 ₂₀	—	—
Essigsäureanhydrid	0.99	1.04	(1.47 ₁₅)	—	—
Diäthylamin	—	—	1.00 ₂₀	20.07	—
Paraldehyd ¹⁾	0.85	0.93	(1.52 ₁₅)	—	(0.00080)
Aethylsenföl	1.04	1.06	1.10 ₂₂	—	—
Sulfoeyans. Aethyl	1.16	1.12	1.18 ₁₉	—	—
Allylsenföl	1.09	1.09	1.00 ₁₀	—	—
Benzaldehyd	0.97	1.03	1.39 ₁₅	—	—
Propionitril	(1.77)	(1.45)	1.14 ₂₀	—	(0.00112)
Benzonitril	0.97	1.03	1.00 ₁₅	—	—
Pyridin	(0.93)	(1.00)	1.75 ₁₅	—	—
Piperidin	(1.08)	(1.09)	1.62 ₁₅	—	—
Chinolin	(0.81)	(0.88)	1.40 ₂₀	—	—
Nitromethan	—	—	—	(18.71)	—
Nitroäthan	1.59	1.28	1.82 ₁₃	(17.72)	0.00088
Nitrobenzol	(0.93)	(1.00)	1.47 ₂₀	—	—
Aceton	1.26	1.18	1.53 ₁₅	22.40	0.00089
Methylpropylketon	1.11	1.10	(1.43 ₁₈)	22.10	0.00094
Anilin	(1.05)	(1.07)	1.35 ₂₀	21.23	0.00076
Phenol	—	—	1.43 ₂₀	—	0.00071
Wasser	3.55	1.79	3.06	25.76	0.00076
Methylalkohol	3.43	2.53	1.79 ₁₅	25.12	—
Aethylalkohol	2.74	1.80	1.67 ₁₅	26.81	0.00072
Propylalkohol	2.25	1.70	1.66 ₁₅	26.61	0.00072
Isopropylalkohol	2.86	2.00	1.53 ₁₅	26.98	—
Isobutylalkohol	1.95	1.53	1.54 ₁₅	26.47	0.00072

¹⁾ Nach Schiff ist für Paraldehyd x_1 uncorr. = 0.80, x_1 corr. = 0.78. Der Paraldehyd jedoch scheint etwas associirt zu sein; vergl. meine Mittheilung Z. anorg. Chem. 8, 333, 1895.

	x_1 uncorr.	x_1 corr.	x_2	$m q$ T	$m T_1 - T$ M p T
Amylalkohol	1.97	1.54	1.53 ₁₅	26,12	0.00072
Cetylalkohol	—	—	—	22,36	—
Dimethyläthylcarbinol .	—	—	1.47 ₁₂	25,90	—
Allylalkohol	1.88	1.50	1.55 ₁₅	—	—
Glykol	2.92	2.05	1.88 ₁₅	—	—
Glycerin	—	—	1.82 ₁₅	30,6	—
Ameisensäure	3.61	2.41	1.80 ₁₅	12,78	—
Essigsäure	3.62	2.32	1.56 ₁₅	13,03	0.00108
Propionsäure	1.77	1.45	1.46 ₁₅	—	—
Buttersäure	1.58	1.35	1.39 ₁₅	23,09	—
Isobuttersäure	1.45	1.28	1.31 ₁₅	—	—
Valeriansäure	1.36	1.23	1.23 ₁₅	23,57	—
Capronsäure	1.49	1.30	1.00 ₂₀	—	—

Die Werthe in obiger Tabelle, welche mir mit grösseren Fehlern behaftet erscheinen, habe ich mit einer Klammer versehen.

Beim Anilin, Nitrobenzol und Chinolin könnte möglicherweise die grosse Viscosität die Capillaritätsconstante fehlerhaft beeinflusst haben, vergl. hierüber die Bemerkungen von Ramsay und Shields, Zeitschr. Physik. Chem. 12, S. 467. Ebenso ist der Werth x_1 für Propionitril voraussichtlich zu hoch, für Pyridin und Piperidin dagegen zu niedrig. Letztere Körper sind wahrscheinlich ziemlich stark associirt, dafür sprechen auch die colorimetrische Methode, die Molekularrefraction, sowie der geringe Unterschied zwischen molekularem Lösungsvolumen in wässriger Lösung und Molekularvolumen der homogenen Substanzen¹⁾.

Obwohl die Constante k der Werthe von Ramsay und Shields von 2.121 auf 2.246 erhöht wurde, so ist es mir im Einklang mit Bemerkungen von Ramsay und Shields, vergl. l. c. 467, sehr wahrscheinlich, dass diese Erhöhung noch nicht ausreicht. Denn wenn wir finden, dass die am wenigsten associirten Stoffe wie Diisobutyl, Diisoamyl, Caprylen, Propylbutyrat, Associationsfactoren haben von 0.84 bis 0.93, so liegt es nahe, sämmtliche Werthe von Ramsay und Shields im Verhältniss von etwa 1,15:1 zu vergrössern, da der Associationfactor natürlich nicht kleiner als 1 sein kann. Wenn

¹⁾ Dieser Unterschied geht, wie ich früher gezeigt habe (Z. anorg. Chem. 8, 333 u. 339 1895) parallel den Associationsfactoren. Die l. c. angegebene Methode der Berechnung derselben ist jedoch nicht richtig. Es handelt sich hier im Princip um keine andere, als die im Texte bereits besprochene molekularvolumetrische Methode. Dennoch soll man in Fällen, wo die Bestimmung des Covolumens unsicher ist, wie bei Ringsubstanzen, festen Stoffen etc., stets den Unterschied von molekularem Lösungsvolumen in wässriger Lösung sowie dem eigentlichen Molekularvolumen feststellen und beachten.

dies geschieht, so erkennt man, dass die Uebereinstimmung der Werthe x_1 und x_2 vielfach, vergl. z. B. die Säureester, eine grössere wird.

Was meine aus dem Volumen abgeleiteten Werthe x_2 betrifft, so ist in deren Ableitung ein Fehler enthalten, welcher allerdings nur die methylirten Anfangsglieder der Reihen, (Methyljodid, Methylformiat etc.) sowie einige Stoffe, welche Elemente wie Br, J, S enthalten, (beisp. Schwefelkohlenstoff) beeinflusst.

Wie gelegentlich meiner Mittheilung über Lichtbrechung und Dichte, diese Berichte 29, 2741. 18, näher ausgeführt wurde, ist es nicht streng richtig, die Schwingungsvolumina der Atome constant zu setzen, wie dies bei der Berechnung der molekularen Covolumina und Associationsfactoren geschehen ist. Die Schwingungsvolumina ändern sich von Verbindung zu Verbindung. Besonders gross sind die Schwankungen zuweilen für Elemente wie Schwefel, Brom und Jod. Auch ergibt sich aus jener Hypothese, dass die Schwingungsvolumina methylirter Stoffe mit kleinerem Molekulargewicht¹⁾ kleiner sind, als die aus wässrigen Lösungen abgeleiteten und von mir benutzten Mittelwerthe. Aus diesem Grunde sind offenbar die Associationsfactoren x_2 für Stoffe wie Methyljodid, Methylformiat ein wenig zu gross.

Im Allgemeinen können wir aber mit der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe gewiss vorläufig zufrieden sein. Wir können mit Sicherheit associirte Stoffe von nicht associirten unterscheiden, und auch innerhalb gewisser Grenzen nach einfachen Methoden die Associationsfactoren bestimmen. Wir erkennen, dass die verschiedensten, ja nahezu sämtliche Eigenschaften der Flüssigkeiten²⁾ in inniger Beziehung zu den Associationsfactoren stehen, und gerade hieraus ergibt sich zur Genüge die grosse Bedeutung, welche die weitere Vervollkommnung der hier gegebenen Methoden beanspruchen darf. Einige derselben, insbesondere die molekularvolumetrische Methoden sind direct auf den festen Zustand übertragbar, wie ich dies bereits verschiedentlich angedeutet habe, und gelegentlich weiter ausführen werde.

Besonders aber ist noch hervorzuheben die Anwendbarkeit einiger der beschriebenen Methoden für die Bestimmung der Molekulargewichte von Elementen im flüssigen Zustande. So haben Ramsay und Aston³⁾ nach der capillarimetrischen Methode für flüssiges Brom den Werth Br_2 , für Phosphor den Werth P_4 erhalten. Derselbe

¹⁾ Vergl. meine demnächst an dieser Stelle erscheinende Mittheilung über den Satz von Avogadro.

²⁾ Demnächst werde ich zeigen, dass auch Reibung und Compressibilität in innigster Beziehung zu den Associationsfactoren stehen.

³⁾ Ramsay und Aston. Journ. Chem. Soc. 173, 1894 Ref. Zeitschr. Physik. Chem. 14, 173, 1895.

Werth für Brom ergibt sich nach der Methode aus der Verdampfungswärme ¹⁾, denn es ist $\frac{m\varrho}{T} = 20.95$, wenn für $m = 2 \times 80.0$ gesetzt wird. Ebenso ist für Quecksilber jenes Product = 19.90, wenn $m = 200$ gesetzt wird. Die Molekel des flüssigen Quecksilbers ist daher wie im Gaszustande einatomig. Für Schwefel ist $\frac{m\varrho}{T} = 19.66$, wenn $m = 32$ ist. Hier liegt aber wahrscheinlich ein Zufall vor, denn es ist bekannt, dass der Schwefel selbst im Gaszustande complexe Molekeln bildet. Vermuthlich heben sich hier die beiden entgegengesetzten Einflüsse, welche bei der Verdampfung associirender Flüssigkeiten in Betracht kommen (vergl. w. o.) gerade auf. Anscheinend gilt für die Elemente derselbe Satz wie für die Verbindungen, nämlich:

Die Molekulargewichte sind meist im flüssigen Zustande ebenso gross oder annähernd ebenso gross wie im Zustande der Gase.

Die Bestimmung weiterer Verdampfungswärmen, nach einer der verschiedenen Methoden, erlangt hierdurch zum mindesten dieselbe Bedeutung, wie die Bestimmung der Dampfdichten.

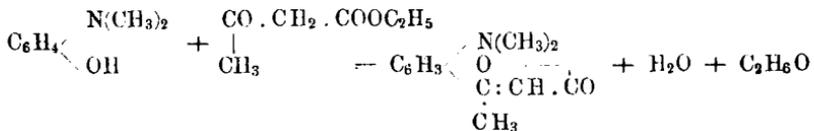
Berlin. Organ.-Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

45. H. v. Pechmann: Ueber basische Cumarine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Synthese von Cumarinen aus Phenolen und Acetessigester, welche C. Duisberg und ich ²⁾ vor längerer Zeit gefunden haben, lässt sich auf Amidophenole übertragen, wobei wahrscheinlich Amidocumarine und deren Abkömmlinge entstehen. Wie bei den Phenolen, so verläuft die Synthese auch bei den Amidophenolen am leichtesten in der Metareihe. Bisher wurden aus *m*-Amidophenol und Dimethyl-*m*-amidophenol wohldefinierte Verbindungen dargestellt. Als Repräsentant der neuen Körper sei das Condensationsproduct aus Acetessigester und Dimethyl-*m*-amidophenol, wahrscheinlich ein Dimethylamido- β -methylcumarin einstweilen kurz charakterisirt, welches [wohl nach der Gleichung:



¹⁾ Vergl. Linebarger l. c.

²⁾ Diese Berichte 16, 2119.