II. Ueber die specifischen Volumina einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbindungen;

von *Albert Zander* *).

Bei dieser Untersuchung habe ich die Methode befolgt, welche *H. Kopp* **) in seinen Arbeiten über das spec. Vol. der Flüssigkeiten in Anwendung brachte.

Das Thermometer, welches ich bei allen nothwendigen Temperaturbestimmungen benutzt habe, war aus der Fabrik von *Dr. H. Geißler*, Bonn, hervorgegangen. Dasselbe zeigte von -30° bis $+360^{\circ}$, und die Grade waren so lang, daß man bei einiger Uebung $\frac{1}{10}$ Grad genau ablesen konnte. Die Siedepunkte, welche ich damit an ganz reinen Körpern (Quecksilbersäule vollständig im Dampf der Flüssigkeit) beobachtete, zeigten eine völlige Uebereinstimmung mit den bisher angegebenen. Die Angaben über die Siedepunkte sind, wenn erforderlich, auf 760 mm B. ***) reducirt.

Die Bestimmung des spec. Gewichts habe ich mittelst Pyknometer mit aufgeschliffener Glaskappe ausgeführt, deren capillarer Hals mit einer Marke versehen war. Durch Auswiegen mit Quecksilber wurde der Rauminhalt von Pyknometer I = 3,5586 ccm bei 0° und von Pyknometer II = 2,1785 ccm bei 0° ermittelt. Die Ausdehnung des Glases, bestimmt nach *Kohlrausch* †), betrug für beide Pyknometer, welche aus derselben Glasröhre gefertigt waren, zwischen 0° und 100° 0,00278. Die spec. Gewichte beziehen sich auf Wasser von 0° .

*) Auszug aus der Dissertation „Beiträge zur Kenntniß des specifischen Volumens flüssiger organischer Verbindungen“ Königsberg i. Pr. 1882.

**) *Diese Annalen* 94, 257.

***) *Kohlrausch*, Leitfaden der prakt. Physik, Leipzig 1877, 230.

†) *Daselbst* 66.

Zur Bestimmung der Ausdehnung benutzte ich thermometerartige Apparate, welchen Kopp die Bezeichnung „Dilatometer“ beigelegt hat.

Ein 50 cm langes Rohr (Weite etwa 0,4 mm) wurde mit einer genauen Millimetertheilung versehen, nach der Bessel-Neumann'schen Methode calibriert, eine Kugel angeblasen und deren Rauminhalt im Verhältnifs zu dem eines Scalentheiles bestimmt. Dilatometer I (etwa 1,5 cbcm grofs) fafsste bis zum Nullpunkt der Röhre 4484,8 Einheiten. Die Ausdehnung des Glases, nach Kopp berechnet, war zwischen 0° und $100^{\circ} = 0,00284$. Dilatometer II (etwa 1,2 cbcm grofs) hatte einen Rauminhalt von 3092,4 Einheiten und die Ausdehnung des Glases ergab sich zwischen 0° und $100^{\circ} = 0,002829$.

Dilatometer II ist von mir bei fast allen Versuchen benutzt worden, da das Verhältnifs zwischen dem Rauminhalt der Kugel und der Röhre ein passendes war.

Für Dilatometer III war eine Calibrirung der Röhre nicht erforderlich, weil dieselbe bei der vorgenommenen Prüfung sich als vollkommen cylindrisch erwies. Es war 30 cm lang und fafsste 931,7 Einheiten bis zum Nullpunkt der Röhre (circa 3 cbcm). Die Ausdehnung des Glases betrug hierfür zwischen 0° und $100^{\circ} 0,00277$.

Das Anfangsvolumen der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurde stets in schmelzendem Eis bestimmt. Zwischen 0 und 20° tauchte das Dilatometer in ein grofses Gefäfs mit Wasser. Die hierauf folgenden Bestimmungen wurden in einem Glycerinbade ausgeführt. Bei den substituirten Anilinen bediente ich mich eines anderen Verfahrens, welches ich später mittheilen werde.

Untersuchung der Allylverbindungen.**1) Allylkohol, $C_3H_6O = 57,87$.**

Derselbe war nach der Vorschrift von Tollens und Henninger *) aus Glycerin (4 Th.) und Oxalsäure (1 Th.) dargestellt worden. Die vollständige Entwässerung desselben wurde durch Aetzbaryt bewirkt. Das zu den Untersuchungen benutzte Präparat siedet bei $96,5^\circ$.

Ich beobachtete folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer I :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	4479,8	6.	51,7	4723,7
2.	10,8	4526,8	7.	69,5	4817,3
3.	19,8	4566,6	8.	83,0	4896,5
4.	32,3	4624,0	9.	90,6	4944,2
5.	42,3	4674,2			

Hieraus ergibt sich für das scheinbare Volumen bei t° (das bei $0^\circ = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$V = 1 + 0,00094440 t + 0,0000016858 t^2 + 0,000000053080 t^3$,
wonach sich für die angegebenen Temperaturen folgende Volumina berechnen, die mit den beobachteten verglichen sind :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
10,8	1,01049	1,01040	51,7	1,05446	1,05412
19,8	1,01963	1,01940	69,5	1,07533	1,07556
32,3	1,03219	1,03232	83,0	1,09302	1,09300
42,3	1,04340	1,04337	90,6	1,10368	1,10335

Die Formel entspricht den Beobachtungen.

Die letztere Formel, corrigirt für die Ausdehnung des Glases, giebt für das wahre Volumen des Allylkohols bei t° den Ausdruck :

$V = 1 + 0,00097268 t + 0,0000017025 t^2 + 0,000000053540 t^3$.

*) Diese Annalen **156**, 134.

Mit Dilatometer II beobachtete ich folgende Zahlen :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3224,8	6.	65,4	3450,4
2.	14,0	3267,6	7.	77,5	3500,6
3.	31,8	3329,1	8.	83,5	3526,3
4.	42,3	3366,2	9.	94,3	3574,7
5.	55,0	3412,3			

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,000\,939\,42\,t + 0,000\,002\,015\,9\,t^2 + 0,000\,000\,001\,879\,4\,t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
14,0	1,01328	1,01356	65,4	1,07000	1,07059
31,8	1,03231	1,03197	77,5	1,08550	1,08578
42,3	1,0436	1,04348	83,5	1,09350	1,09359
55,0	1,05815	1,05808	94,3	1,10849	1,10810

Diese Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Allylalkohols bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,000\,967\,70\,t + 0,000\,002\,042\,5\,t^2 + 0,000\,000\,001\,936\,4\,t^3.$$

Ich habe nur beim Allylalkohol und Isopropylalkohol Versuche mit zwei verschiedenen Dilatometern gemacht. Die Resultate meiner Untersuchungen weichen nicht mehr von einander ab, als die Kopp'schen.

Das Volumen, berechnet mit Hilfe der Interpolationsformel aus der ersten Versuchsreihe, ist in Uebereinstimmung mit dem aus dem Versuch mit Dilatometer II sich ergebenden Volumen. Es ist z. B.

$$V_{96,5} = 1,11453 \text{ (Dilat. I)}$$

$$V_{96,5} = 1,11415 \text{ (Dilat. II).}$$

Die Berechnung der Volumina der untersuchten Flüssigkeiten von 10^0 zu 10^0 wird in einer späteren Abhandlung folgen.

Da fast alle Untersuchungen mit Dilatometer II ausgeführt sind, benutze ich die hiermit erhaltenen Interpolationsformeln zu den Berechnungen.

Das spec. Gewicht des Allylkohols fand ich bei $16,2^{\circ}$ = 0,8594, auf 0° reducirt = 0,8724, für $96,5^{\circ}$ berechnet = 0,7830.

Das spec. Volumen ist = 73,9.

Frühere Beobachtungen des Siedepunkts und des spec. Gew. und des spec. Vol. hatten ergeben :

S *)	D		SV	
	beobachtet	d_0		
96° - 97°	d_{18} 0,86045	0,8709	73,7	Tollens ¹⁾
$96,5^{\circ}$	noch wasserhaltig		74,4	Bufl ²⁾
$96,6^{\circ}$	d_0 0,8699	0,8699	74,2	Thorpe ³⁾
$96,4^{\circ}$ - $97,4^{\circ}$ (750,2 mm B.)	d_{18}^* 0,8525	0,8687	74,2	Brühl ⁴⁾

¹⁾ Diese Ann. 159, 104. — ²⁾ Ber. chem. Ges. 4, 647. — ³⁾ Chem. Soc. Journ 1880, 208. — ⁴⁾ Diese Ann. 200, 174.

Wenn das Volumen bei 0° = 1 gesetzt wird, so ist

nach Tollens $V_{96,5^{\circ}} = 1,11000$

Thorpe " = 1,11529

Zander " = 1,11453

" " = 1,11415.

2) Allylchlorid, C_3H_5Cl = 76,28.

Allylalkohol (Siedep. 94°) wurde mit eben so viel wässriger Salzsäure gemischt, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, im geschlossenen Rohre bei 100° 4 Stunden lang erhitzt und dann das erhaltene Product mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen.

*) Die Siedepunkte (S), welche hier wie im Folgenden zur Berechnung des spec. Vol. benutzt wurden, sind auf 760 mm B. bezogen. Die spec. Gewichte (D, d_0) und spec. Vol. sind mit Hülfe der von mir bestimmten Ausdehnung berechnet worden.

Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium siedete das Präparat bei 45 bis 47°. In dem Destillationsgefäß blieb noch ein kleiner hochsiedender Antheil zurück. Das gereinigte und zur Untersuchung benutzte Allylchlorid hatte den Siedepunkt 46° (constant).

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II).

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3092,2	5.	35,5	3247,5
2.	9,0	3129,2	6.	39,1	3263,9
3.	17,0	3164,5	7.	43,7	3286,9
4.	26,8	3207,5			

Hieraus ergibt sich das scheinbare Volumen für t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0012985 t + 0,0000060415 t^2 - 0,000000041778 t^3.$$

Die nach dieser Formel berechneten Volumina sind verglichen mit den beobachteten :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
9,0	1,01205	1,01208	35,5	1,05029	1,05041
17,0	1,02343	1,02323	39,1	1,05561	1,05579
26,8	1,03783	1,03748	43,7	1,06305	1,06267

Letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt das wahre Volumen für t^0 :

$$V = 1 + 0,0013218 t + 0,0000050781 t^2 - 0,000000041915 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $19,3^0 = 0,9371$, auf 0^0 reducirt $= 0,9610$, für 46^0 berechnet $= 0,9002$.

Das spec. Volumen ist $= 84,7$.

Frühere Beobachtungen hatten ergeben :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
45,5°-47° (756,9 mm B.)	d_0 0,9547	0,9547	85,3	Tollens ¹⁾
44,5°-44,7° (744 mm B.)	d_{20} 0,9879	0,9627	84,7	Brühl ²⁾

¹⁾ Diese Ann. **156**, 154. — ²⁾ Daselbst **200**, 179.

3) *Allylbromid*, $C_3H_5Br = 120,66$.

Zur Darstellung desselben liefs ich Allylalkohol langsam zu Phosphortribromid *) tropfen und erhielt so ein Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge, Entwässern mit Chlorcalcium und Rectificiren bei 70 bis 71° siedete.

Bei der Untersuchung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3279,0	5.	43,5	3454,6
2.	12,0	3326,2	6.	50,2	3484,2
3.	20,6	3360,2	7.	59,4	3525,6
4.	32,8	3409,1	8.	69,0	3571,1

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0011992 t - 0,00000040973 t^2 + 0,00000025832 t^3.$$

Die nach dieser Formel berechneten Volumina sind mit den beobachteten verglichen :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
12,0	1,01437	1,01438	50,2	1,06258	1,06243
20,6	1,02533	1,02476	59,4	1,07520	1,07520
32,8	1,03968	1,03980	69,0	1,08908	1,08937
43,5	1,05356	1,05351			

*) Diese Annalen **156**, 152.

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Allylbromids bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0012275 t - 0,00000044865 t^2 + 0,000000025848 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $15,7^{\circ} = 1,4336$, auf 0° reducirt 1,4593, für den Siedepunkt 70 bis 71° berechnet 1,3333.

Das spec. Volumen ist $= 90,5$.

Frühere Beobachtungen :

s	D		SV	
	beobachtet	d_0		
70° - 71° (753,3 mm B.)	d_{15} 1,436	1,461	90,4	Tollens ¹⁾

¹⁾ Diese Annalen **158**, 152.

4) Allyljodid, $C_3H_5J = 167,44$.

Nach Tollens und Henninger *) bereitet man Allyljodid aus 160 g Allylalkohol, 254 g Jod und 20 g amorphem Phosphor. Ich erhielt nach dieser Vorschrift Allyljodid vom Siedepunkt 100 bis 103° . Durch wiederholtes Fractioniren konnte ich aus 300 g des Jodids 80 g abscheiden, die bei $102,5$ bis $102,8^{\circ}$ siedeten. Die Dampfdichte wurde (nach Dumas bestimmt) $= 5,77$ gefunden, die Berechnung verlangt 5,81.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen	Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3148,1	6.	70,7	3397,4
2.	19,5	3211,0	7.	86,6	3453,2
3.	33,1	3259,3	8.	92,3	3487,4
4.	46,9	3308,3	9.	97,1	3509,3
5.	56,8	3349,3	10.	101,1	3525,6

*) Diese Annalen **156**, 156.

Hieraus ergibt sich das scheinbare Volumen des Allyljodids bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0010256 t + 0,00000060671 t^2 + 0,000000010019 t^3.$$

Die nach dieser Formel ermittelten Volumina, verglichen mit den beobachteten, sind :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
19,5	1,02000	1,02029	86,6	1,09690	1,09690
33,1	1,03533	1,03501	92,3	1,10780	1,10771
46,9	1,05093	1,05053	97,1	1,11475	1,11452
56,8	1,06393	1,06393	101,1	1,12000	1,12020
70,7	1,07920	1,07906			

Die letztere Formel, für die Glasausdehnung corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Allyljodids bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010539 t + 0,00000063572 t^2 + 0,000000010036 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $23^0 = 1,8293$, auf 0^0 reducirt $= 1,8696$, und für den Siedepunkt berechnet $= 1,6601$.

Das spec. Volumen ist $= 100,9$.

Früher wurde beobachtet :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
101,5°-102° (734 mm B.)	d_{13} 1,848 d_{14} 1,839	1,8690 1,8635	101,2 101,6	Linnemann ¹⁾

¹⁾ Diese Ann. Suppl.-Bd. 3, 267 u. 264.

5) *Allyläther*, $(C_3H_5)_2O = 97,78$.

Ich erhielt den Allyläther, indem ich Allylbromid (Siedep. $= 70$ bis 71^0) auf die entsprechende Menge Kaliumallylat *) einwirken liess. Nach mehrfachem Rectificiren über Natrium bekam ich einen bei $94,3$ siedenden Allyläther. Derselbe hat einen an Rettig erinnernden Geruch und ist eine farblose,

*) Diese Annalen 100, 356.

stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Ausbeute an reinem Aether betrug 38 pC. der theoretisch verlangten. Bei der Analyse gaben :

1. 0,3070 g Substanz 0,2915 H₂O und 0,8257 CO₂.

2. 0,2765 g „ 0,2613 „ „ 0,7458 „

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	73,47	73,35	73,50
H	10,21	10,55	10,50.

Bei der Untersuchung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3181,7	6	50,5	3343,4
2.	10,6	3172,9	7	58,4	3380,3
3.	20,5	3212,8	8.	81,2	3492,5
4.	31,9	3261,7	9.	88,6	3533,3
5.	41,0	3301,3			

Hieraus berechnet sich das scheinbare Volumen des Allyläthers bei t° (das bei 0° = 1 gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0012236 t + 0,0000022055 t^2 + 0,000000035151 t^3$$

Die nach dieser Formel berechneten Volumina, verglichen mit den beobachteten, sind :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
10,6	1,01317	1,01322	50,5	1,06761	1,06787
20,5	1,02588	1,02604	58,4	1,07940	1,07968
31,9	1,04150	1,04189	81,2	1,11521	1,11578
41,0	1,05417	1,05411	88,6	1,12820	1,12819

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Allyläthers bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0012519 t + 0,0000022401 t^2 + 0,000000035775 t^3$$

Das spec. Gewicht fand ich bei 18° = 0,8046, reducirt

auf $0^{\circ} = 0,8223$, für den Siedepunkt berechnet bei $94,3^{\circ} = 0,7217$.

Das spec. Volumen ist $= 135,5$.

Früher wurde beobachtet :

Siedepunkt : 82° Cahours und Hofmann *).

85 bis 87° Berthelot und Luca **).

6) *Diallyl*, $C_6H_{10} = 81,82$.

Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich leicht nach der Vorschrift von Berthelot und Luca ***) aus Allyljodid und Natrium darstellen. Das angewandte Allyljodid, war aus Allylalkohol, Jod und Phosphor bereitet worden. Die Ausbeute an reinem Diallyl betrug 70 pC. der theoretischen. Das zur Untersuchung benutzte Präparat siedete bei $59,5^{\circ}$.

0,2045 g Substanz gaben 0,2255 H_2O und 0,6575 CO_2 .

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,64
H	16,28	16,23.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II).

Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen	Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3281,0	5.	39,9	3459,4
2.	11,5	3330,3	6.	47,7	3496,6
3.	16,6	3352,8	7.	55,1	3538,0
4.	25,0	3391,0	8.	60,1	3565,0

Hieraus ergibt sich für das scheinbare Volumen bei t° (das Volumen bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$V = 1 + 0,001314 t - 0,0000003052 t^2 + 0,000000038685 t^3$,
wonach sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volumina berechnen, die mit den beobachteten verglichen sind :

*) Diese Annalen **100**, 356.

) Daselbst **100, 360.

***) Daselbst **100**, 361.

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
11,5	1,01500	1,01518	47,7	1,06575	1,06618
16,6	1,02186	1,02191	55,1	1,07880	1,07794
25,0	1,03350	1,03326	60,1	1,08645	1,08627
39,9	1,05436	1,05441			

Die letztere Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Diallyls für t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0013423 t - 0,00000034339 t^2 + 0,000000038693 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $20,7^{\circ} = 0,6895$, auf 0° reducirt $= 0,7074$, für $59,5^{\circ}$ berechnet $= 0,6508$.

Das spec. Vol. ist $= 125,7$.

Frühere Beobachtungen haben ergeben:

S	D		SV	
	beobachtet	d_4		
59°	d_{14} 0,6840	0,6960	127,8	Berthelot und Luca ¹⁾
58° - $59,5^{\circ}$	d_{17} 0,6865	0,7011	126,4 bis 126,7	Buff ²⁾
58° - 59° (744 mm B.)	d_{14}° 0,6880	0,7052	125,8	Brühl ³⁾

¹⁾ Diese Ann. **100**, 361. — ²⁾ Diese Ann. Suppl. **4**, 145. — ³⁾ Diese Ann. **200**, 184.

7) Diallylanilin, $C_6H_5N(C_3H_5)_2 = 172,64$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde reines Anilin mit Alkylbromid (Siedepunkt 70 bis 71°) im Verhältniss der Moleculargewichte in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt; schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich lebhafte Einwirkung. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einer weissen Krystallmasse, aus welcher sich durch Kalilauge eine gelbliche Flüssigkeit abscheiden liess, die bei circa 220° siedete. Auf das so erhaltene Product liess ich wieder um 1 Mol.-Gew. Alkylbromid einwirken. Es bildete sich auch

hierbei eine Krystallmasse, welche, durch Kalilauge zerlegt, eine dunkelgefärbte Flüssigkeit lieferte. Dieselbe wurde zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Allylbromids in Salzsäure gelöst und dann wieder durch Kalilauge abgeschieden. Nach dem Entwässern mit Aetzbaryt begann die Flüssigkeit, der fractionirten Destillation unterworfen, bei 242° zu sieden; der Siedepunkt stieg schnell auf $243,5^{\circ}$ und dann langsam auf 245° , bei welcher Temperatur die Destillation ihr Ende erreichte. Für den von $243,5$ bis 245° übergegangenen Antheil ergab die Analyse folgende Zahlen :

1.	0,2036 g Substanz	0,1653 H_2O und 0,6197 CO_2 .
2.	0,2115 g	„ 0,01817 N.
	Berechnet für	Gefunden
	Diallylanilin	
C	83,23	83,01
H	8,67	9,02
N	8,10	8,50.

Die Ausbeute an reinem Diallylanilin betrug 90 pC. der theoretischen.

Das Diallylanilin ist eine gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die schon nach 12 Stunden sich röthlich färbt und beim Aufbewahren dunkelbraun wird.

Es siedet bei $243,5$ bis $244,5^{\circ}$ und hat ein spec. Gewicht = 0,9538 bei $19,8^{\circ}$.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung des Diallylanilins sowohl, als auch des Dipropylanilins und Diisopropylanilins habe ich einen anderen Weg eingeschlagen. Um für die aus dem Bade herausragende Flüssigkeitssäule die bei hohen Temperaturen beträchtliche Correction zu vermeiden, erhitze ich das Dilatometer in einem Glasmantel, der mit einem Rückflusskühler versehen war, im Dampfe von reinen Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Anilin und Naphthalin (jede Flüssigkeit in einem anderen Glasmantel). Ein beigefügtes Thermometer zeigte die Temperaturen an. Der Stand

der Flüssigkeit in dem Dilatometer hielt sich vollkommen constant. Das zur Bestimmung der Ausdehnung benutzte Diallylanilin hatte den Siedepunkt 243,5 bis 244,5°. Ich beobachtete folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer III :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	956,8	5.	100,6	1042,7
2.	20,7	972,8	6.	180,7	1071,6
3.	36,0	985,5	7.	185,1	1180,6
4.	79,0	1022,4			

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$V = 1 + 0,00079308 t + 0,0000009412 t^2 + 0,0000000031126 t^3$.
wonach sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volumina berechnen, verglichen mit den beobachteten :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
20,7	1,01670	1,01681	100,6	1,08970	1,08962
36,0	1,03000	1,02978	180,7	1,12000	1,12042
79,0	1,06850	1,06867	185,1	1,18160	1,18101

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Diallylanilins bei t^0 den Ausdruck :

$V = 1 + 0,00082066 t + 0,00000096808 t^2 + 0,0000000033721 t^3$.

Das spec. Gewicht fand ich bei $19,8^0 = 0,9538$, reducirt auf $0^0 = 0,9680$, berechnet für $244^0 = 0,7667$.

Das spec. Vol. ist $= 225,2$.

8) Triallylamin, $(C_3H_5)_3N = 136,73$.

Nach der von Grofsheintz vorgeschlagenen Methode erhält man beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid bis zur Sättigung Tetraallylammonium-

bromid zusammen mit Bromammonium, welches sich als weißes Krystallpulver abscheidet. Man trennt die alkoholische Lösung des Tetraallylammoniumbromids vom Bromammonium durch Filtration und wäscht mit Aether-Alkohol nach. Nach dem Verdunsten des Alkohols im luftverdünnten Raum bleibt das Tetraallylammoniumbromid mit etwas Bromammonium verunreinigt zurück. Wird das Tetraallylammoniumbromid mit einem großen Ueberschuß von Kalihydrat destillirt, so findet man Triallylamin in der übergegangenen Flüssigkeit.

Ich kann nur bestätigen, was Grofsheintz angiebt. Nach dieser Vorschrift erhielt ich Triallylamin, eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, jedoch an Ammoniak erinnernden Geruch. Das Präparat begann bei 153° zu siedern. Der Siedepunkt stieg schnell auf 155°, hielt sich hier längere Zeit und ging allmählig auf 156°, um dann schneller auf 158° zu steigen. Das zur Untersuchung verwandte Triallylamin siedete von 155° bis 156°. Die Ausbeute betrug 10 pC. der theoretischen.

0,2460 g Substanz gaben 0,2492 H₂O und 0,7100 CO₂.

0,2175 g " " 0,02283 N.

	Berechnet	Gefunden
C	78,83	78,71
H	10,95	11,25
N	10,22	10,50.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3184,0	6.	73,1	3387,2
2.	16,1	3184,8	7.	83,7	3429,2
3.	31,1	3235,3	8.	102,7	3506,8
4.	46,3	3287,9	9.	117,1	3572,0
5.	59,9	3336,7	10.	120,2	3584,8

Hieraus berechnet sich das scheinbare Volumen bei t° (das bei 0° = 1 gesetzt) :

$$V = 1 + 0,00098358 t + 0,0000014798 t^2 + 0,000000024431 t^3.$$

Die nach dieser Formel berechneten Volumina sind verglichen mit den beobachteten :

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
16,1	1,01620	1,01621	83,7	1,09420	1,09410
31,1	1,03220	1,03210	102,7	1,11900	1,11926
46,3	1,04910	1,04895	117,1	1,13960	1,13939
59,9	1,06490	1,06458	120,2	1,14380	1,14384
73,1	1,08080	1,08075			

Die letztere Formel, corrigirt für die Ausdehnung des Glases, giebt für das wahre Volumen des Triallylamins bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010119 t + 0,0000015077 t^2 + 0,000000024849 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei 14,3° = 0,8094, reducirt auf 0° = 0,8206, für 155,5° berechnet 0,6826.

Das spec. Vol. ist = 200,3.

Frühere Beobachtungen ergaben :

Siedepunkt = 151° Pinner *).

Untersuchung der Propylverbindungen.

9) Normaler Propylalkohol, C₃H₈O = 59,87.

Ich benutzte zur Untersuchung des normalen Propylalkohols ein Präparat, welches aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin hervorgegangen war. Dasselbe zeigte einen Siedepunkt von 95,5 bis 97°. Aus 600 g dieses Alkohols ließen sich mittelst des Linnemann'schen Fractionsapparates 200 g vom Siedepunkte 97° abscheiden. Um eine vollständige Entwässerung herbeizuführen, wurden 50 g dieser Fraction mit dem vierten Theil ihres Gewichts an Aetzbaryt in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhalten. Nach der darauf folgenden Rectification zeigte der Alkohol einen constanten Siedepunkt 97,4°.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 2053.

154. *Zander, über die specifischen Volumina*

Bei der Untersuchung dieses Propylalkohols beobachtete ich den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer II :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3246,8	6.	46,7	3390,7
2.	14,1	3283,8	7.	57,4	3428,9
3.	17,2	3291,9	8.	71,6	3485,6
4.	26,0	3321,9	9.	86,7	3548,2
5.	33,3	3344,1	10.	94,5	3581,7

Hieraus berechnet sich das scheinbare Volumen bei t° (das bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,00074601 t + 0,0000049478 t^2 - 0,000000018929 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
14,1	1,01139	1,01146	57,4	1,05612	1,05661
17,2	1,01413	1,01422	71,6	1,07357	1,07367
26,0	1,02314	1,02250	86,7	1,09280	1,09280
33,3	1,03000	1,02980	94,5	1,10313	1,10292
46,7	1,04433	1,04421			

Die letztere Formel für die Glasausdehnung corrigirt, giebt für den Propylalkohol das wahre Volumen bei t° :

$$V = 1 + 0,00077430 t + 0,0000049689 t^2 - 0,000000014069 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $17^{\circ} = 0,8069$, reducirt auf $0^{\circ} = 0,8177$, für $97,4^{\circ}$ berechnet $= 0,7369$.

Das spec. Vol. ist $= 81,2$.

Die früheren Beobachtungen sind in der vorhergehenden Abhandlung aufgeführt.

10) *Isopropylalkohol*, $C_3H_8O = 59,87$.

Dieser Alkohol war ebenfalls von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen worden. Das Präparat begann bei 80° zu sieden, allmählig stieg der Siedepunkt auf 82° . Der nun überdestillirende grössere Theil (82 bis 83°) wurde besonders

aufgefangen; ein kleiner Rest siedete bei 84°. Ein Theil der Fraction 82 bis 83° (circa 50 g) wurde ebenso mit Aetzbaryt behandelt, wie der normale Propylalkohol. Ich erhielt dadurch einen Isopropylalkohol, welcher bei 82,7 bis 82,9° siedete.

Aus folgender Beobachtungsreihe mit Dilatometer II :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3211,8	6.	48,8	3387,6
2.	13,3	3255,9	7.	59,0	3429,0
3.	21,2	3284,0	8.	67,5	3468,9
4.	30,6	3318,0	9.	75,3	3505,1
5.	38,5	3347,6	10.	82,6	3540,3

berechnet sich das scheinbare Volumen für t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt)

$$V = 1 + 0,0010460 t + 0,00000029837 t^2 + 0,000000025304 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
13,3	1,01372	1,01402	59,0	1,06763	1,06794
21,2	1,02246	1,02255	67,5	1,08005	1,07975
30,6	1,03307	1,03301	75,3	1,09132	1,09125
38,5	1,04229	1,04215	82,6	1,10228	1,10269
48,8	1,05476	1,05470			

Die letztere Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Isopropylalkohols bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010743 t + 0,00000032796 t^2 + 0,000000025312 t^3.$$

Mit Dilatometer I wurde beobachtet :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	4492,8	5.	57,2	4784,3
2.	14,8	4560,8	6.	69,1	4859,2
3.	26,0	4614,0	7.	74,6	4896,8
4.	35,0	4658,6	8.	79,7	4934,3

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,004\,3\,t + 0,000\,000\,529\,70\,t^2 + 0,000\,000\,029\,222\,t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
14,8	1,01514	1,01497	69,1	1,08159	1,08163
26,0	1,02700	1,02697	74,6	1,08992	1,08999
35,0	1,03695	1,03701	79,7	1,09830	1,09820
57,2	1,06490	1,06465			

Wird die letztere Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, so ergibt sich für das wahre Volumen bei t^0 der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,032\,6\,t + 0,000\,000\,558\,10\,t^2 + 0,000\,000\,029\,236\,t^3.$$

Mit Hülfe der beiden Interpolationsformeln (V) für das wahre Volumen des Isopropylalkohols berechnet sich :

$$V_{82,8} = 1,10565 \text{ (Dilat. I);}$$

$$V_{82,8} = 1,10601 \text{ (Dilat. II).}$$

Das spec. Gewicht wurde bei $17^0 = 0,7861$ gefunden, reducirt auf $0^0 = 0,7996$, für $82,8^0$ berechnet $= 0,7231$. Das spec. Vol. ist $= 82,8$.

Die früheren Beobachtungen sind in der vorhergehenden Abhandlung aufgeführt.

11) *Normales Propylchlorid*, $C_3H_7Cl = 78,28$.

Das Präparat war durch Erhitzen von normalem Propyljodid (Siedepunkt 102 bis 103^0) mit Quecksilberchlorid *) im geschlossenen Rohr auf 120^0 dargestellt worden. Das zur Untersuchung benutzte Propylchlorid siedete bei $46,5^0$.

Aus der folgenden Versuchsreihe, mit Dilatometer II ausgeführt :

*) Diese Annalen **161**, 23.

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3107,2	5.	29,0	3234,0
2.	6,1	3132,4	6.	34,0	3255,9
3.	8,9	3144,0	7.	42,0	3295,9
4.	19,9	3191,7			

berechnet sich die Formel für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0013023 t + 0,0000037945 t^2 - 0,000000013752 t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
6,1	1,00812	1,00808	29,0	1,04081	1,04062
8,9	1,01184	1,01188	34,0	1,04785	1,04812
19,9	1,02719	1,02730	41,9	1,06073	1,06113

Diese Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt giebt für das wahre Volumen des normalen Propylchlorids bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0013306 t + 0,0000038313 t^2 - 0,000000013859 t^3.$$

Das spec. Gewicht beobachtete ich bei $17,8^0 = 0,8915$, reducirt auf $0^0 = 0,9123$, für $46,5^0$ berechnet $= 0,8536$.

Das spec. Vol. ist $= 91,7$.

Frühere Beobachtungen :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
46,44°	d_{18} 0,8959	0,9181	91,1	Linnemann ¹⁾
46,5°	d_0 0,9156	0,9156	91,4	Pierre u. Puchot ²⁾
44,0° (744 mm B.)	d_{18}^0 0,8898	0,9132	91,6	Brühl ³⁾

¹⁾ Diese Ann. **161**, 39. — ²⁾ Das. **163**, 266. — ³⁾ Das. **200**, 139.

Wenn das Volumen bei $0^0 = 1$ gesetzt wird, so ist nach

Pierre und Puchot $V_{46,5} = 1,0681$.

Zander $V_{46,5} = 1,0687$.

12) Isopropylchlorid, $C_3H_7Cl = 78,28$.

Durch Einleiten von Salzsäure in Isopropylalkohol (Siede-

punkt 80 bis 84°) bis zur Sättigung desselben, Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° und Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge erhielt ich Isopropylchlorid, das nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei 36,5° siedete.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3154,4	5.	23,8	3244,3
2.	7,0	3164,4	6.	29,2	3272,5
3.	11,5	3185,5	7.	34,5	3299,0
4.	17,7	3214,2			

Hieraus ergibt sich für das scheinbare Volumen bei 0° (das bei 0° = 1 gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,341\,3\,t + 0,000\,005\,490\,7\,t^2$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
7,0	1,00955	1,00966	23,8	1,03505	1,03503
11,5	1,01630	1,01614	29,2	1,04405	1,04385
17,7	1,02547	1,02546	34,5	1,05249	1,05281

Diese Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Isopropylchlorids bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,369\,6\,t + 0,000\,005\,528\,7\,t^2$$

Das spec. Gewicht fand ich bei 20° = 0,8588, reducirt auf 0° = 0,8825, berechnet für 36,5° = 0,8326.

Das spec. Vol. ist = 94,0.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

S.	D		SV	
	beobachtet	d ₀		
36-38°	d ₁₀ 0,8740	0,8858	93,7	Linnemann ¹⁾
35-37°	d ₀ 0,8929	0,8929	93,0	Pfibrum und Handl ²⁾
(739,4 mm B.)				

¹⁾ Diese Ann. **136**, 42. — ²⁾ Wien. Acad. Ber. Bd. **9**, Heft II, 1881.

13) Normales Propylbromid, $C_3H_7Br = 122,66$.

Es wurde durch Sättigen von normalem Propylalkohol (Siedepunkt 96 bis 97°) mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure erhalten. Nach vier Stunden langem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°, Waschen mit verdünnter Kalilauge und Wasser, siedete das mit Chlorcalcium entwässerte Propylbromid bei 71°.

Aus folgender Versuchsreihe (Dilatometer II) :

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3270,5	5.	45,4	3455,6
2.	13,5	3323,5	6.	54,2	3494,9
3.	24,7	3369,2	7.	63,4	3536,9
4.	36,4	3417,3	8.	70,0	3567,7

berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 3,001\,195\,6\,t + 0,000\,000\,533\,14\,t^2 + 0,000\,000\,013\,675\,t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
13,5	1,01619	1,01627	54,2	1,06864	1,06854
24,7	1,03019	1,03006	63,4	1,08148	1,08143
36,4	1,04488	1,04488	70,0	1,09087	1,09090
45,4	1,05664	1,05666			

Diese Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Propylbromids bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,223\,9\,t + 0,000\,000\,566\,96\,t^2 + 0,000\,000\,013\,690\,t^3$$

Das spec. Gewicht war bei $19^0 = 1,3536$, reducirt auf $0^0 = 1,3835$, für 71^0 berechnet $= 1,2639$.

Das spec. Vol. ist $= 97,0$

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

	D		SV	
	beobachtet	d_0		
70,82°	d_{16} 1,3577	1,3828	97,1	Linnemann ¹⁾
70,5-70,8°	d_{16} 1,3532	1,3783	97,5	Chapman u. Smith ²⁾
70-71° (740 mm B.)	d_{16}^* 1,3529	1,3843	97,0	Brühl ³⁾
72°	d_0 1,3494	1,3494	—	Pierre u. Puchot ⁴⁾

¹⁾ Diese Ann. **1881**, 40. — ²⁾ Jahresh. 1869, 360. — ³⁾ Diese Ann. **208**, 13. — ⁴⁾ Das. **163**, 269.

Die Bestimmung von Pierre und Puchot habe ich zur Berechnung des Mittels für das spec. Vol. für die später folgende Zusammenstellung nicht mit verwendet.

14) Isopropylbromid, $C_3H_7Br = 122,66$.

Das zur Untersuchung benutzte Isopropylbromid war durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in Isopropylalkohol (Siedepunkt 80 bis 83°) erhalten worden. Siedepunkt = 60°.

Beobachtungsreihe (Dilatometer II) :

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3296,1	5.	38,1	3460,8
2.	16,0	3362,1	6.	47,1	3499,9
3.	25,3	3403,5	7.	52,8	3529,5
4.	32,0	3430,7	8.	60,2	3563,4

Hieraus berechnet sich das scheinbare Volumen für t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0012211 t + 0,0000018525 t^2 + 0,000000063127 t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
16,0	1,02002	1,02008	47,1	1,06185	1,06229
25,3	1,03259	1,03245	52,8	1,07080	1,07056
32,0	1,04068	1,04117	60,2	1,08110	1,08159
38,1	1,04998	1,04956			

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Isopropylbromids bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0012494 t + 0,0000018870 t^2 + 0,000000063651 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $13^{\circ} = 1,3190$, reducirt auf $0^{\circ} = 1,3397$, für 60° berechnet $= 1,2368$.

Das spec. Vol. ist $= 99,2$.

Frühere Beobachtungen :

S	D		SV	
	beobachtet	d_4		
60-63° (739 mm B.)	d_{12} 1,320	1,3406	99,2	Linnemann ¹⁾
59-59,5° (740 mm B.)	d_{12}^* 1,3097	1,3417	99,0	Brühl ²⁾

¹⁾ Diese Ann. **1836**, 41. — ²⁾ Das. **393**, 13.

15) Normales Propyljodid, $C_3H_7J = 169,44$.

Ich stellte das normale Propyljodid nach der Vorschrift von Pierre und Puchot *) aus normalem Propylalkohol (100 Th.), Jod (185 Th.) und Phosphor (15 Th.) dar. Das Rohproduct siedete von 101 bis 103° . Es liefs sich aus 350 g dieses Jodids ein Antheil von 80 g herausfractioniren, der nach dem Entwässern mit P_2O_5 den Siedepunkt $102,5^{\circ}$ (constant) zeigte.

Das spec. Gewicht fand ich bei $19,9^{\circ} = 1,7466$. F. D. Brown **) fand es bei $19,27^{\circ} = 1,7504$. Die völlige Uebereinstimmung der spec. Gewichte veranlafst mich, mit Brown für das spec. Vol. des normalen Propyljodids, von welchem er die Ausdehnung (in Uebereinstimmung mit Pierre und Puchot) bestimmte, den Werth 106,8 anzunehmen. (Nach

*) Diese Annalen **1838**, 270.

) Proc. Roy. Soc. Lond. **36 (1877), 286 ff.

dem von mir gefundenen spec. Gewichte berechnet sich das spec. Vol. = 107,1.)

Das spec. Vol. ist = 106,8.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

S	D		SV.	
	beobachtet	d_0		
102,2°	d_{16} 1,7610	1,7906	106,5	Linnemann ¹⁾
102,0°	d_0 1,7820	1,7820	107,0	Rossi ²⁾
(752 mm B.)				
104,25-104,5°	d_0 1,7842	1,7842	107,0	Pierre und Puchot ³⁾
102-103°	d_{16} 1,7648	1,7639	108,2	Chapman und Smith ⁴⁾
(770 mm B.)				Brühl ⁵⁾
101,7°	d_{16}^* 1,7427	1,7797	107,3	
(740 mm B.)				
102,25-102,85°	d_0 1,7863	1,7863	106,8	Brown (a. a. O.)

¹⁾ Diese Ann. **161**, 14. — ²⁾ Das. **159**, 79 f. — ³⁾ Das. **163**, 270 und **158**, 261. — ⁴⁾ Chem. Soc. Journ. **22**, 195 (diese Bestimmung ist bei Berechnung des Mittels für das spec. Vol. nicht berücksichtigt). — ⁵⁾ Diese Ann. **203**, 15.

16) *Isopropyljodid*, C_3H_7J = 169,44.

Aus Isopropylalkohol (100 Th.), Jod (185 Th.) und Phosphor (15 Th.) dargestellt, siedete das zur Untersuchung benutzte Isopropyljodid bei 89°.

Das spec. Gewicht fand ich bei 20,3° = 1,7032. F. D. Brown *) bestimmte das spec. Gewicht bei 20,14° = 1,70506. Ich nehme auch hierbei von der Bestimmung der Ausdehnung Abstand und lege dem spec. Vol. des Isopropyljodids mit Brown **) den Werth 108,3 bei. Mit Benutzung seiner Angaben über die Ausdehnung finde ich das spec. Vol. = 108,5.

Das spec. Vol. ist = 108,3.

*) Proc. Roy. Soc. Lond. **36** (1877), 238 ff.

**) a. a. O.

Frühere Beobachtungen :

S.	D		SV	
	beobachtet	d_0		
89°	d_{16} 1,7140	1,7452	108,3	Erlenmeyer ¹⁾
88,7-89,5°	d_{16} 1,7109	1,7401	108,6	Linnemann ²⁾
93°	d_{17} 1,7173	1,7504	108,4	Buff ³⁾
88,6-89,9°	d_{17}^{20} 1,7033	1,7423	108,4	Brühl ⁴⁾
(737,2 mm B.)				
88,6-88,9°	d_0 1,7440	1,7440	108,3	Brown (a. a. O.)

¹⁾ Diese Ann. **136**, 309. — ²⁾ Das. **161**, 50. — ³⁾ Das. Suppl. **4**, 129. — ⁴⁾ Das. **203**, 15.

17) Normaler Propyläther, $(C_3H_7)_2O = 101,78$.

Ich stellte diesen Aether dar, indem ich normales Propyljodid auf normales Kaliumpropylat *) bei allmählig steigender Temperatur einwirken liefs. Das Reactionsproduct wurde vom Jodkalium durch Destillation getrennt und nach vielfachem Rectificiren über Natrium erhielt ich einen bei 90,7° (constant) siedenden Aether. Derselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Die Analyse ergab :

1. 0,2488 g Substanz gaben 0,3125 H_2O und 0,6413 CO_2 .
2. 0,2344 g " " 0,2987 " " 0,6057 "

Berechnet

Gefunden

C 70,59
H 13,72

1.	2.
70,22	70,50
13,95	14,12.

Die Ausbeute betrug nur 25 pC. der theoretischen.

Bei Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer II)

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3173,0	6.	62,3	3443,8
2.	11,7	3218,0	7.	73,5	3498,2
3.	18,7	3247,0	8.	81,7	3539,5
4.	27,2	3285,4	9.	87,8	3570,3
5.	44,1	3361,5			

*) Diese Annalen **151**, 394.

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0011849 t + 0,0000038983 t^2 - 0,000000013534 \cdot t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
11,7	1,01440	1,01502	62,3	1,08535	1,08568
18,7	1,02331	1,02344	73,5	1,10247	1,10278
27,2	1,03543	1,03484	81,7	1,11551	1,11555
44,1	1,05924	1,05868	97,8	1,12523	1,12492

Die letztere Formel, für die Glasausdehnung corrigirt, giebt für das scheinbare Volumen des normalen Propyläthers bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0012132 t + 0,0000039318 t^2 - 0,000000013644 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $21,2^0 = 0,7443$, reducirt auf $0^0 = 0,7633$, berechnet für $90,7^0 = 0,6743$.

Das spec. Vol. ist $= 150,9$.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

Siedepunkt 85 bis 85^0 Chancel *).

" 82 " 86^0 Linnemann **).

18) Isopropyläther, $(C_3H_7)_2O = 101,78$.

Erlenmeyer ***) stellte den Isopropyläther aus Isopropyljodid und feuchtem Silberoxyd dar. Ich erhielt nach derselben Methode ein nach Pfefferminzöl riechendes Product, das nach mehrfachem Behandeln mit feuchtem Silberoxyd über Natrium rectificirt wurde. Der Isopropyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $68,5$ bis 69^0 . Analyse :

1. 0,2117 g Substanz gaben 0,2670 H_2O und 0,5435 CO_2 .
2. 0,2047 g " " 0,2590 " " 0,5286 "

*) Diese Annalen **151**, 304.

) Daselbst **161, 137.

***) Daselbst **126**, 305.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	70,59	70,40	70,42
H	13,72	14,00	13,95
O	15,69	—	—

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3241,7	5.	41,8	3434,4
2.	13,5	3298,6	6.	51,9	3486,7
3.	21,5	3336,7	7.	57,5	3520,7
4.	36,1	3406,7	8.	67,4	3572,9

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,258\,9\,t + 0,000\,004\,256\,7\,t^2 - 0,000\,000\,005\,786\,9\,t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
13,5	1,01756	1,01775	51,9	1,07557	1,07590
21,5	1,02931	1,02897	57,5	1,08608	1,08557
36,1	1,05090	1,05072	67,4	1,10217	1,10243
41,8	1,05944	1,05964			

Die letztere Formel für die Glasausdehnung corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Isopropyläthers bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,287\,2\,t + 0,000\,004\,292\,3\,t^2 - 0,000\,000\,005\,857\,3\,t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $20,8^0 = 0,7247$, reducirt auf $0^0 = 0,7435$, für 69^0 berechnet $= 0,6715$.

Das spec. Vol. ist $= 151,6$.

Frühere Beobachtungen :

Siedepunkt 60 bis 62° Erlenmeyer *).

19) *Dipropyl*, $C_6H_{14} = 85,82$.

Diesen Kohlenwasserstoff stellte ich nach Schorlem-

*) Diese Annalen 126, 305.

mer*) dar. Ich überschichtete normales Propyljodid mit wasser- und alkoholfreiem Aether in einem Kolben, der mit einem Rückfluschkühler versehen war, und gab etwas mehr, als die entsprechende Menge Natrium zu. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich bereits eine Einwirkung, es entwickelten sich Gasblasen, jedoch mußte bald gelinde erwärmt werden, um die Einwirkung des Natriums auf das Jodid zu Ende zu führen. Durch fractionirte Destillation trennte ich den Kohlenwasserstoff vom Aether und unzersetzten Jodid. Der zwischen 55 und 75° siedende Antheil enthielt den größten Theil des Dipropyls. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefel-Salpetersäure und darauf folgendes Rectificiren über Natrium erhielt ich bei 69° constant siedendes Dipropyl. Die Ausbeute betrug 24 pC. der theoretischen.

0,2055 g Substanz gaben 0,3015 H₂O und 0,6325 CO₂.

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,91
H	16,28	16,30.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	° C.	Scheinbares Volumen	Nr.	° C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3202,7	5.	42,9	3390,0
2.	12,1	3252,7	6.	49,4	3421,2
3.	20,0	3286,3	7.	58,3	3466,3
4.	33,2	3344,8	8.	65,7	3505,0

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t° (das bei 0° = 1 gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 001\,266\,5\,t + 0,000\,001\,711\,3\,t^2 + 0,000\,000\,012\,315\,t^3.$$

° C.	Scheinbares Volumen		° C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
12,1	1,01556	1,01561	49,4	1,06822	1,06821
20,0	1,02609	1,02610	58,3	1,08230	1,08210
33,2	1,04438	1,04438	65,7	1,09450	1,09410
42,9	1,05846	1,05845			

*) Diese Annalen 161, 277

Die letztere Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt giebt für das wahre Volumen des Dipropyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,001\,294\,8\,t + 0,000\,001\,747\,1\,t^2 + 0,000\,000\,012\,363\,t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $20,9^0 = 0,6583$, reducirt auf $0^0 = 0,6753$, für 69^0 berechnet $= 0,6129$.

Das spec. Vol. ist $= 140,0$.

Frühere Beobachtungen :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
69-71°	d_{17} 0,6630	0,6768	139,7	Schorlemmer ¹⁾ Brühl ²⁾
68,3-68,4°	d_{17}^0 0,6603	0,6765	139,7	

¹⁾ Diese Ann. 161, 277. — ²⁾ Das. 200, 184.

20) Diisopropyl, $C_6H_{14} = 85,82$.

Aus Isopropyljodid und der entsprechenden Menge Natrium (nach Schorlemmer) erhielt ich neben Propylen und einem, von Brom nicht absorbirten Gase den Kohlenwasserstoff Diisopropyl, den ich in derselben Weise wie das Dipropyl weiter reinigte. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 5 pC. der theoretischen.

Das untersuchte Diisopropyl siedete bei 58^0 .

0,2002 g Substanz gaben 0,2925 H_2O und 0,6140 CO_2 .

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,64
H	16,28	16,28

Bestimmung der Ausdehnung mit Dilatometer II :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3083,4	6.	35,2	3231,7
2.	15,0	3144,0	7.	40,9	3259,7
3.	18,0	3156,5	8.	45,8	3283,8
4.	25,0	3187,3	9.	52,7	3316,0
5.	31,0	3212,8	10.	56,5	3335,1

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt):

$$V = 1 + 0,0012864 t + 0,0000014846 t^2 + 0,000000025549 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
15,0	1,01965	1,01971	40,9	1,05719	1,05684
18,0	1,02371	1,02378	45,8	1,06498	1,06448
25,0	1,03369	1,03348	52,7	1,07542	1,07565
31,0	1,04198	1,04206	56,5	1,08162	1,08203
35,2	1,04809	1,04823			

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Diisopropyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0013147 t + 0,0000015210 t^2 + 0,000000025591 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $17,5^0 = 0,6680$, reducirt auf $0^0 = 0,6829$, für den Siedepunkt 58^0 berechnet $= 0,6286$.

Das spec. Vol. ist $= 136,5$.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
58°	$d_{17,5}$ 0,6701	0,6850	136,1	Schorlemmer ¹⁾

¹⁾ Diese Ann. **144**, 184.

21) *Dipropylanilin*, $C_6H_5N(C_3H_7)_2 = 176,64$.

Das Dipropylanilin erhielt ich nach derselben Methode, welche ich bei dem Diallylanilin befolgte, aus Anilin mit normalem Propyljodid (Siedepunkt 101 bis 103°); das Gemisch mußte jedoch erwärmt werden. Nach Behandeln der Krystallmasse mit Kalilauge erhielt ich eine Flüssigkeit, die bei circa 220° siedete, voraussichtlich Propylanilin; bei der darauf folgenden Einwirkung von Jodpropyl gab diese Flüssigkeit ein gelblich gefärbtes Product, welches zwischen 244 und 246°

siedete Nach dem Entwässern mit Aetzbaryt konnte bei der fractionirten Destillation ein bei 245,4° constant siedender Antheil abgeschieden werden :

0,2075 g Substanz gaben 0,2040 H₂O und 0,6175 CO₂.

0,2455 g " " 0,02036 N.

	Berechnet.	Gefunden
C	81,35	81,11
H	10,74	10,92
N	7,91	8,30

entsprechend der Formel des Dipropylanilins. Die Ausbeute betrug 90 pC. der theoretischen. Das Dipropylanilin ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch und hat den Siedepunkt 245,4°; es destillirt unzersetzt über.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer III) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	973,5	5.	100,1	1060,5
2.	18,1	987,3	6.	131,1	1091,6
3.	35,5	1001,8	7.	185,0	1152,6
4.	78,8	1039,7	8.	217,5	1192,7

Hieraus berechnet sich die Formel für das scheinbare Volumen (das bei 0° = 1 gesetzt) bei t° =

$$V = 1 + 0,00077052 t + 0,0000011839 t^2 + 0,0000000016012 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
18,1	1,01420	1,01434	131,1	1,12129	1,12172
35,5	1,02905	1,02891	185,0	1,18397	1,18409
78,8	1,06800	1,06814	217,5	1,22514	1,22525
100,1	1,08938	1,08915			

Diese Formel, corrigirt für die Ausdehnung des Glases, giebt für das Dipropylanilin das wahre Volumen bei t° :

$$V = 1 + 0,00079881 t + 0,0000012057 t^2 + 0,0000000019361 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $20,4^{\circ} = 0,9104$, reducirt auf $0^{\circ} = 0,9240$, für $245,4^{\circ}$ berechnet $= 0,7267$.

Das spec. Vol. ist $= 243,1$.

22) *Diisopropylanilin*, $C_6H_5N(C_3H_7)_2 = 176,64$.

In derselben Weise aus Isopropyljodid und Anilin dargestellt, wie die normale Verbindung, zeigte das Diisopropylanilin einen Siedepunkt von 221° (constant). Es ist von gelblicher Farbe, die beim Aufbewahren bald ins Grünliche übergeht, und besitzt einen an Ammoniak erinnernden Geruch. Die Ausbeute betrug 80 pC. der theoretischen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2740 g Substanz gaben 0,2640 H_2O und 0,8180 CO_2 .

0,3795 g " " 0,02998 N.

	Berechnet	Gefunden
C	81,35	81,47
H	10,74	10,75
N	7,91	7,90.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer III) :

Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen	Nr.	$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	954,9	5.	100,6	1045,7
2.	17,5	969,0	6.	131,7	1077,7
3.	35,6	984,5	7.	184,9	1138,7
4.	79,0	1024,2			

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t° (das bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00082490t + 0,0000012302t^2 - 0,0000000042297t^3.$$

$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen		$^{\circ}C$.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
17,5	1,01474	1,01481	100,6	1,09510	1,09500
35,6	1,03100	1,03090	131,7	1,12861	1,12901
79,0	1,07256	1,07263	184,9	1,19247	1,19191

Die letztere Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Diisopropylanilins bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00085248 t + 0,0000012529 t^2 - 0,0000000045689 t^3.$$

Das spec. Gewicht bestimmte ich bei $20,5^0 = 0,9190$, reducirt auf $0^0 = 0,9338$, für 221^0 berechnet $= 0,7504$.

Das spec. Vol. ist $= 235,4$.

23) Tripropylamin, $(C_3H_7)_3N = 142,73$.

Erhitzt man norm. Propyljodid mit concentrirtem wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 120 bis 130^0 , so verschwinden die vorher bestehenden zwei Schichten und beim Oeffnen des Rohres zeigt sich zuweilen ein geringer Druck. Wird der Inhalt des Rohres mit concentrirter Kalilauge versetzt, so scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle ab, ohne Zweifel Tetrapropylammoniumjodid. Mit feuchtem Silberoxyd setzt sich dasselbe zu Tetrapropylammoniumhydrat*) um. Destillirt man eine wässerige Lösung desselben, so zerfällt bei steigender Temperatur das Tetrapropylammoniumhydrat in Tripropylamin und Propylen. Das Tripropylamin ist in Wasser sehr wenig löslich, ist farblos und hat einen an Ammoniak erinnernden Geruch. Es hat den Siedepunkt $156,5^0$. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2152 g Substanz gaben 0,2918 H_2O und 0,5958 CO_2 .

0,3000 g " " 0,02899 N.

	Berechnet	Gefunden
C	75,52	75,5
H	14,69	15,0
N	9,79	9,7.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 1100.

Aus folgender Beobachtungsreihe (Dilatometer III).

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3125,7	6.	64,2	3344,2
2.	17,1	3180,5	7.	81,9	3410,9
3.	31,8	3230,2	8.	97,0	3469,0
4.	39,0	3154,9	9.	112,9	3536,4
5.	52,2	3301,0	10.	121,2	3571,2

berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010141 t + 0,0000010745 t^2 + 0,000000020968 t^3.$$

°C	Scheinbares Volumen		°C	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
17,1	1,01751	1,01766	81,9	1,09125	1,09188
31,8	1,03343	1,03345	97,0	1,10982	1,11043
39,0	1,04133	1,04132	112,9	1,13188	1,13126
52,2	1,05610	1,05619	121,2	1,14250	1,14245
64,2	1,06992	1,07005			

Diese Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Tripropylamins bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010424 t + 0,0000011031 t^2 + 0,000000021272 t^3.$$

Das spec. Gewicht bestimmte ich bei $18,2^0 = 0,7563$, reducirt auf $0^0 = 0,7699$, für $156,5^0$ berechnet $= 0,6426$.

Das spec. = Vol. ist 222,1.

24) Aceton, $C_3H_6O = 57,87$.

Durch trockene Destillation von essigs. Baryt in einem Porcellanrohr erhielt ich Aceton, welches nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei 56 bis $56,5^0$ siedete. Dieses Präparat besaß anfänglich einen brenzlichen Geruch, welcher jedoch durch fractionirte Destillation sich leicht fortschaffen ließ. Das zur Untersuchung benutzte Aceton hatte den Siedepunkt $56,3^0$.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3301,8	5.	35,8	3468,7
2.	12,0	3354,8	6.	46,3	3525,1
3.	19,8	3391,4	7.	50,7	3546,6
4.	27,0	3425,7	8.	53,7	3559,8

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) die Formel :

$$V = 1 + 0,0012957 t + 0,0000087724 t^2 - 0,0000000086916 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
12,0	1,01605	1,01607	46,3	1,06763	1,06721
19,8	1,02714	1,02766	50,7	1,07412	1,07425
27,0	1,03752	1,03756	53,3	1,07815	1,07846
35,8	1,05053	1,05083			

Diese Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Acetons bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0013240 t + 0,0000038090 t^2 - 0,0000000087983 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $19,8^0 = 0,7920$, reducirt auf $0^0 = 0,8125$, für $56,3^0$ berechnet 0,7489.

Das spec. Vol. ist = 77,3.

Andere Beobachtungen haben ergeben :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
56,3°	d_0 0,8144	0,8144	77,2	Kopp ¹⁾
56°	d_{15} 0,7920	0,8105	77,5	Liebig ²⁾
56,53°	d_0 0,8186	0,8186	76,9	Thorpe ³⁾
?	d_{15} 0,8008	0,8162	77,0	Mendelejeff ⁴⁾
?	d_{15} 0,7943	0,8097	77,6	Graham ⁵⁾

¹⁾ Diese Ann. 64, 214. — ²⁾ Das. 1, 223. — ³⁾ Chem. Soc. Journ. 1880. — ⁴⁾ Comp. rend. 51, 97 (Siedepunkt = 56,3° angenommen).

⁵⁾ Diese Ann. 123, 106 (Siedepunkt = 56,3° angenommen).

Wird das Volumen bei $0^0 = 1$ gesetzt, so ist nach

Kopp (a. a. O.) $V_{50} = 1,07538$.

Thorpe (a. a. O.) „ = 1,07517.

Zander „ = 1,07562.

25) *Propionsäure*, $C_3H_6O_2 = 73,83$.

Dieselbe war aus Propionitril durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge dargestellt worden. (Das Propionitril erhielt ich aus Cyankalium und Bromäthyl.) Nach dem Entwässern mit P_2O_5 begann die Säure bei 140° zu sieden, der Siedepunkt hielt sich längere Zeit auf $140,5$ bis $140,9^\circ$ und ein geringer Antheil siedete noch höher. Zur Untersuchung wurde Propionsäure vom Siedepunkte $140,5$ bis $140,9^\circ$ verwandt.

Beobachtete Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	8098,2	6.	96,5	3443,4
2.	17,0	3152,9	7.	110,4	3504,1
3.	34,7	3212,7	8.	123,2	3557,4
4.	62,4	3311,9	9.	131,4	3593,3
5.	74,7	3359,5	10.	132,6	3598,9

Hieraus berechnet sich das scheinbare Volumen bei t° (das bei $0^\circ = 1$ gesetzt) :

$$V = 1 + 0,0010113 t + 0,000001520 t^2 + 0,0000000038711 t^3$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
17,0	1,01765	1,01763	110,4	1,13100	1,13065
34,7	1,03695	1,03689	123,2	1,14821	1,14838
62,4	1,06898	1,06911	131,4	1,15984	1,16001
74,7	1,08435	1,08418	132,6	1,16161	1,16172
96,5	1,11143	1,11209			

Diese Formel giebt, für die Glasausdehnung corrigirt, für das wahre Volumen der Propionsäure bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010896 t + 0,0000015487 t^2 + 0,0000000043011 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $15^\circ = 1,0039$, auf 0° reducirt 1,0199, für den Siedepunkt $140,7^\circ$ berechnet 0,8657. Das spec. Volumen ist $= 85,3$.

Die früheren Beobachtungen sind in der vorhergehenden Abhandlung verzeichnet.

26) Propylenbromid, $C_3H_5Br_2 = 201,41$.

Wenn eine alkoholische Lösung von Isopropyljodid mit Kalihydrat gekocht wird, entwickelt sich Propylen. Fängt man das Gas in Brom auf, so erhält man nach gehöriger Reinigung Propylenbromid. Nach diesem Verfahren stellte ich 40 g Propylenbromid von constantem Siedepunkt dar. Das zur Untersuchung benutzte Präparat siedete bei 141,5 bis 141,9°.

Aus folgenden Beobachtungen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3133,0	6.	94,5	3433,4
2.	15,7	3177,4	7.	108,4	3481,9
3.	32,8	3228,3	8.	121,8	3537,0
4.	61,2	3319,6	9.	137,9	3597,7
5.	75,9	3366,3			

berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00088844t + 0,0000012025t^2 + 0,0000000011770t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
15,7	1,01414	1,01425	94,5	1,09588	1,09569
32,8	1,03038	1,03047	108,4	1,11133	1,11194
61,2	1,05955	1,05914	121,8	1,12885	1,12827
75,9	1,07444	1,07487	137,9	1,14829	1,14845

Diese Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Propylenbromids bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00091672t + 0,0000012277t^2 + 0,0000000012010t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $18^0 = 1,9367$, reducirt auf $0^0 = 1,9617$, für $141,6^0$ berechnet $= 1,6944$.

Das spec. Vol. ist $= 118,9$.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

s	D		SV	
	beobachtet	d ₀		
141,6°	d _{17,6} 1,9463	1,9764	117,9	Linnemann ¹⁾

¹⁾ Diese Ann. **186**, 52 und 161, 53.**27) Trimethylenbromid, C₃H₆Br₂ = 201,41.**

Durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in Allylbromid bei —20° bis zur Sättigung und darauf folgendes Erwärmen in einem geschlossenen Gefäß erhält man nach Erlenmeyer*) Trimethylenbromid. Nach dieser Methode stellte ich 360 g Trimethylenbromid dar, aus welchem sich durch fractionirte Destillation 60 g von dem Siedepunkt 165° (constant) abscheiden ließen.

Aus folgender Versuchsreihe (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3125,4	6.	84,5	3376,6
2.	15,0	3163,8	7.	97,8	3422,0
3.	26,6	3196,8	8.	116,5	3485,0
4.	43,2	3246,0	9.	128,1	3525,2
5.	69,2	3327,4	10.	146,1	3588,7

läßt sich für das scheinbare Volumen bei t° (das bei 0° = 1 gesetzt) der Ausdruck berechnen :

$$V = 1 + 0,000\,791\,39\,t + 0,000\,002\,476\,7\,t^2 - 0,000\,000\,006\,6459\,t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
15,0	1,01228	1,01240	97,8	1,09490	1,09488
26,6	1,02282	1,02268	116,5	1,11500	1,11531
43,2	1,03857	1,03828	128,1	1,12789	1,12805
69,2	1,06461	1,06443	146,1	1,14821	1,14777
84,5	1,08037	1,08055			

*) Diese Annalen **197**, 172 ff.

Diese Formel, für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Trimethylenbromids bei t° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00081968 t + 0,0000024944 t^2 - 0,000000067159 t^3.$$

Das spec. Gewicht wurde bei $16,7^{\circ} = 1,9736$ bestimmt, auf 0° reducirt = 2,0060, für 165° berechnet = 1,7101. Das spec. Volumen ist = 117,8.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
160-163° (719 mm B).	d_0 2,0177	2,0177	116,9	Geromont ¹⁾
162-163° (720 mm B).	d_0 2,0165	2,0165	116,7	Kayser ²⁾

¹⁾ Diese Ann. 1858, 370. — ²⁾ Dissertation, München 1876.

28) Propylenglycol, $C_3H_8O_2$ = 75,83.

Nach Belohoubeck^{*)} erhält man leicht Propylenglycol durch Destillation von Glycerin mit Kalihydrat. Ich wandte auf 3 Mol. Glycerin 2 Mol. Natronhydrat an und erhielt bei der Destillation, welche so verlief, wie Belohoubeck angiebt, Propylenglycol. Aus 180 g des rohen Glycols ließen sich 45 g durch fractionirte Destillation vom Siedepunkte 188 bis 189° abscheiden.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende Zahlen (Dilatometer II) :

Nr.	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3101,4	6.	96,9	3335,5
2.	15,0	3134,0	7.	119,9	3405,2
3.	35,5	3175,3	8.	135,8	3455,4
4.	63,7	3244,4	9.	164,2	3557,4
5.	85,8	3303,8	10.	177,8	3605,6

^{*)} Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 13, 1872 ff.

Hieraus berechnet sich für das scheinbare Volumen bei t^0 (das bei $0^0 = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00065360 t + 0,0000010695 t^2 + 0,000000023137 t^3$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
15,0	1,01051	1,01052	119,9	1,09795	1,09774
25,5	1,02381	1,02465	135,8	1,11413	1,11428
63,7	1,04609	1,04656	164,2	1,14703	1,14640
85,8	1,06509	1,06541	177,8	1,16257	1,16303
96,9	1,07547	1,07547			

Diese Formel für die Ausdehnung des Glases corrigirt, giebt für das wahre Volumen des Propylenglycols bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00068190 t + 0,0000010879 t^2 + 0,000000023439 t^3.$$

Das spec. Gewicht habe ich bei $19,4^0 = 1,0403$ gefunden, reducirt auf $0^0 = 1,0527$, für $188,5$ berechnet $0,8899$. Das spec. Volumen ist $= 85,2$.

Frühere Beobachtungen haben ergeben :

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
185,2 ⁰				Flawitzki ¹⁾
186,0 ⁰				Niederist ²⁾
187,0 ⁰	d_0 1,054	1,054	85,1	Belohoubeck ³⁾
188,0 ⁰	d_0 1,051	1,051	85,4	Wurtz ⁴⁾

¹⁾ Ber. chem. Ges. **11**, 1256. — ²⁾ Diese Ann. **196**, 359. — ³⁾ Ber. chem. Ges. **13**, 1872 ff. — ⁴⁾ Compt. rend. **45**, 306.

29) Trimethylenglycol, $C_3H_8O_2 = 75,83$.

A. Zeller und G. Hüfner^{*)} bereiteten Aethylenglycol, indem sie Aethylenbromid mit kohlenaurem Kali und Wasser 12 Stunden lang kochen ließen. Ich versuchte die Methode auch bei der Darstellung des Trimethylenglycols in Anwendung zu bringen. Zu diesem Zweck erhitzte ich Trimethylen-

^{*)} Journal für praktische Chemie [2] **11**, 229.

bromid (1 Mol.) mit kohlensaurem Kali (1 Mol.) und $1\frac{1}{4}$ Liter Wasser 10 Stunden lang auf dem Sandbade. Nach Verlauf dieser Zeit war fast alles Bromid verschwunden. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf bei der Temperatur des Wasserbades eingedampft und das sich abscheidende Bromkalium von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Es wurde mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat der Destillation unterworfen. Zuerst ging Alkohol und Wasser und dann zwischen 203 und 218° das Glycol über. Ich erhielt so 50 pC. der theoretischen Ausbeute. Nach wiederholtem Fractioniren liefs sich ein bei 214° constant siedender Antheil abscheiden, welcher das spec. Gewicht von 1,0526 bei 18° zeigte.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer II :

Nr	°C.	Scheinbares Volumen	Nr.	°C.	Scheinbares Volumen
1.	0,0	3153,1	7.	112,5	3381,5
2.	18,0	3186,0	8.	129,3	3423,0
3.	39,2	3225,2	9.	152,4	3487,1
4.	61,8	3268,6	10.	168,5	3534,9
5.	76,6	3300,2	11.	188,1	3596,0
6.	90,7	3331,3			

Hieraus ergibt sich für das scheinbare Volumen bei t° (das bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt) der Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00056837 t + 0,00000024083 t^2 + 0,000000038256 t^3.$$

°C.	Scheinbares Volumen		°C.	Scheinbares Volumen	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
18,0	1,01044	1,01033	112,5	1,07246	1,07243
35,2	1,02290	1,02288	129,3	1,08563	1,08578
61,8	1,03664	1,03695	152,4	1,10593	1,10575
76,6	1,04667	1,04667	168,5	1,12112	1,12086
90,7	1,05654	1,05638	188,1	1,14049	1,14089

Diese Formel, corrigirt für die Ausdehnung des Glases

giebt für das wahre Volumen des Trimethylenglycols bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00059666 t + 0,00000025690 t^2 + 0,000000038324 t^3.$$

Das spec. Gewicht fand ich bei $18^0 = 1,0526$, reducirt auf $0^0 = 1,0625$, für 214^0 berechnet $0,9028$.

Das spec. Vol. ist $= 84,0$

S	D		SV	
	beobachtet	d_0		
216^0	d_{16} 1,0530	1,0634	84,0	Reboul ¹⁾
$216-216,5^0$ (736 mm B).	d'_{16} 1,0536	1,0638	83,9	Freund ²⁾

¹⁾ Jahresber. f. Chem. f. 1874, 336. — ²⁾ Monatshefte f. Chemie, Wien 1881, 2, 636.

Zusammenstellung und Besprechung der Resultate.

In der folgenden Tabelle stelle ich die von mir gemachten Beobachtungen zusammen; die vorletzte Spalte enthält diejenigen Werthe, welche sich als Mittel für die specifischen Volumina aus den bei den einzelnen Verbindungen angeführten brauchbaren Beobachtungen ergeben; die letzte Spalte die Differenz zwischen diesen Mittelwerthen und den von mir gefundenen Werthen.

	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. bei den Siedepunkten	Vol. bei den Sdp. (das bei 0° = 1 ges.)	Spec. Volumen Zander	Spec. Volumen Mittel a. allen Beobachtgn.	Diff.
Allylalkohol	$C_3H_7(OH)$	96,5°	0,8724	0,7830	1,11453	78,9	74,0	+0,1
Allylchlorid	C_3H_5Cl	46,0°	0,9610	0,9032	1,06747	94,7	84,9	+0,2
Allylbromid	C_3H_5Br	70-71°	1,4593	1,3338	1,09417	90,5	90,5	—
Allyljodid	C_3H_5J	102,5-103,8°	1,8696	1,6601	1,12602	100,9	101,2	+0,3
Allyläther	$(C_3H_7)_2O$	94,3°	0,8223	0,7217	1,14097	135,5	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	59,3°	0,7074	0,6508	1,08681	125,7	126,5	+0,8
Diallylanilin	$C_8H_9N(C_2H_5)_2$	243,5-244,5°	0,9680	0,7667	1,26045	225,2	—	—
Triallylanilin	$(C_3H_5)_3N$	155-156°	0,8206	0,6826	1,20229	200,3	—	—
Propylalkohol	$C_3H_7(OH)$	97,4°	0,8177	0,7369	1,10956	81,2	81,1	-0,1
Isopropylalkohol	$C_3H_7(OH)$	82,7-82,9°	0,7996	0,7231	1,10565	82,8	82,5	-0,3
Propylchlorid	C_3H_7Cl	46,5°	0,9123	0,8586	1,06876	91,7	91,4	-0,3
Isopropylchlorid	C_3H_7Cl	36,5°	0,8325	0,8326	1,05699	94,0	93,6	-0,4
Propylbromid	C_3H_7Br	71,0°	1,3835	1,2639	1,09465	97,0	97,2	+0,2
Isopropylbromid	C_3H_7Br	60,0°	1,3397	1,2368	1,08312	99,2	99,2	—
Propyljodid	C_3H_7J	102,5°	nach Brown*)	1,5837	—	106,8	106,9	+0,1
Isopropyljodid	C_3H_7J	89,0°	0,7638	0,6748	1,0650	108,3	108,4	+0,1
Propyläther	$(C_3H_7)_2O$	90,7°	0,7435	0,6715	1,13220	160,9	—	—
Isopropyläther	$(C_3H_7)_2O$	68,5-69,0°	0,7553	0,6139	1,10783	151,6	—	—
Dipropyl	C_6H_{14}	69,0°	0,6753	0,6286	1,10171	140,0	—	—
Diisopropyl	C_6H_{14}	58,0°	0,6329	0,6267	1,09636	136,5	—	—
Dipropylanilin	$C_8H_9N(C_2H_5)_2$	245,4°	0,9240	0,7267	1,27156	243,1	—	-0,2
Diisopropylanilin	$C_8H_9N(C_2H_5)_2$	221,0°	0,9338	0,7504	1,24466	235,4	—	-0,2
Tripropylanilin	$(C_3H_7)_3N$	156,5°	0,7699	0,6426	1,19880	222,1	—	—
Tripropylamin	$(C_3H_7)_3N$	156,5°	0,7699	0,6426	1,19880	222,1	—	—
Aceton	C_3H_8O	56,3°	0,8125	0,7489	1,08505	77,3	77,2	-0,1
Propionessure	$C_3H_6O_2$	140,5-140,9°	1,0199	0,8657	1,17811	85,3	85,5	+0,2
Propylenbromid	$C_3H_5Br_2$	141,5-141,9°	1,9617	1,6944	1,15788	118,9	118,4	-0,5
Trimethylenbromid	$C_3H_5Br_2$	165,0°	2,0060	1,7101	1,17300	117,8	117,1	-0,7
Propylen glycol	$C_3H_8(OH)_2$	188-189°	1,0527	0,8899	1,18239	85,2	86,2	—
Trimethylenglycol	$C_3H_8(OH)_2$	214,0°	1,0625	0,9028	1,17701	84,0	84,0	—

*) Chem. Soc. Jour. 1880.

Es bleibt mir noch übrig, einige Ergebnisse der Beobachtungen specieller hervorzuheben und zu besprechen.

1) *Die specifischen Volumina der Normalpropylverbindungen und Isopropylverbindungen.*

Die folgende Tabelle stellt dieselben zusammen :

		Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel der Beob.	Differenz
Propylalkohol	} C_3H_8O	81,2	} — 1,6	81,1	} — 1,4
Isopropylalkohol		82,8		82,5	
Propylchlorid	} C_3H_7Cl	91,7	} — 2,3	91,4	} — 2,2
Isopropylchlorid		94,0		93,6	
Propylbromid	} C_3H_7Br	97,0	} — 2,2	97,2	} — 2,0
Isopropylbromid		99,2		99,2	
Propyljodid	} C_3H_7J	106,8	} — 1,5	106,9	} — 1,5
Isopropyljodid		108,3		108,4	
Propyläther	} $C_3H_7-O-C_3H_7$	150,9	} — 0,7	139,8 136,3	} + 3,5
Isopropyläther		151,6			
Dipropyl	} $C_3H_7-C_3H_7$	140,0	} + 3,5		
Diisopropyl		136,5			
Dipropylanilin	} $C_6H_5N(C_3H_7)_2$	243,1	} + 7,7		
Diisopropylanilin		235,4			

Nach den vorliegenden Beobachtungen haben Normalpropylverbindungen in der Regel ein anderes, und zwar bald ein kleineres, bald ein größeres specifisches Volumen, als die metameren Isopropylverbindungen.

Da die Differenzen in manchen Fällen wenig erheblich, außerdem bald positiv, bald negativ sind, so könnte man bei oberflächlicher Betrachtung der Tabelle zu der Ansicht kommen, daß dieselben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen. Dies trifft aber wenigstens für einen Theil der Beobachtungen entschieden nicht zu.

Ich betrachte es zunächst als mit aller Sicherheit bewiesen, daß das spec. Volumen des Propylalkohols, Propylchlorids, Propylbromids und Propyljodids kleiner ist, als dasjenige der metameren Isopropylverbindungen. Für jede dieser Ver-

bindungen liegt eine ziemliche Anzahl meist recht gut unter einander übereinstimmender Beobachtungen vor. Das Mittel aus diesen Beobachtungen ergiebt für die Normalverbindung stets ein kleineres spec. Volumen als für die Isoverbindung. Dazu kommt aber auch noch, dafs selbst die höchsten Werthe, welche für die Normalverbindungen gefunden sind, stets kleiner sind, als die niedrigsten Werthe, die bei den entsprechenden Isoverbindungen beobachtet sind :

	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Höchster Werth der Normalverbindung :	81,4	91,7	97,5*)	108,2**)
Niedrigster Werth der Isoverbindungen :	82,3	93,0	99,0	108,8

Aufser meinen Beobachtungen liegen noch verschiedene andere über die spec. Vol. metamerer Propyl- und Isopropylverbindungen vor. Bei den folgenden zeigt die Normalpropylverbindung stets ein kleineres spec. Vol. als die metamere Isopropylverbindung :

	Spec. Vol.
Normal-Butylalkohol	101,6
Isobutylalkohol	102,2
Normal-Amylalkohol	122,6
Isoamylalkohol	123,6
Normal-Buttersäure	108,0
Isobuttersäure	109,1
Normal-Buttersaures Methyl	127,1
Isobuttersaures Methyl	127,9
Normal-Buttersaures Aethyl	149,6
Isobuttersaures Aethyl	151,5

*) Die offenbar unrichtige Beobachtung von Pierre und Puchot, nach welcher das spec. Vol. des Normalpropylbromids = 100,0 ist, habe ich nicht berücksichtigt.

**) Diese Zahl (Chapman und Smith) ist erheblich höher als die übrigen sechs Werthe.

Für die ersten drei Paare ergibt sich das spec. Vol. aus den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Tabellen.

Die Beobachtungen für die Buttersäure- und Isobuttersäureester sind in folgenden Tabellen zusammengestellt :

Buttersaures Methyl, $C_5H_{10}O_2 = 101,77$.

S	D			SV	
	z.R.b.	beob.	d_0		
95,6° (736 mm B.)	95,9°	$d_{15,5}$ 0,9045	0,9210	126,0	Kopp ¹⁾
95,1° (742 mm B.)	95,8°	$d_{30,3}$ 0,8793	0,9091	127,6	Kopp ²⁾
103,0°	103°	d_{30} 0,8973	0,9180	127,8	Landolt ³⁾

Mittel : 127,1.

¹⁾ Diese Ann. **72**, 276. — ²⁾ Daselbst **95**, 313. — ³⁾ Poggend. Ann. **122**, 552.

Siedepunkt 102,1° (743,9° mm B.) = 102,7° (bei 760 mm B.).

$d_0 = 1,0293$. SV 113,5 Pierre *).

Siedepunkt 101,1° $d_4 = 0,9476$. SV 123,4 Kahlbaum **).

Diese Bestimmungen habe ich nicht berücksichtigt. Die Angaben von Landolt und Kahlbaum sind nach Kopp berechnet worden. Wenn das Volum. bei 0° = 1 gesetzt wird, so ist

$$V_{100} = 1,14750 \text{ Kopp.}$$

$$n = 1,14331 \text{ Pierre.}$$

Isobuttersaures Methyl, $C_5H_{10}O_2 = 101,77$.

Sdp.	D_0	SV
93,0°	0,9056	127,9 Pierre n. Puchot ***).

*) Ann. chim. phys. [3] **19**, 212.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12, 344.

***) Ann. chim. phys. [4] **28**, 378.

Buttersaures Aethyl, $C_6H_{12}O_2 = 115,74$.

S	D			SV	
	z. R. b.	beob.	d_0		
119,0° (746,5 mm B.)	119,5°	d_0 0,90193	0,90198	150,4	Pierre ¹⁾
114,8	114,8°	d_{18} 0,89065	0,9041	149,4	Kopp ²⁾
?	120,0°	d_{18} 0,8894	0,9055	150,4	Mendelejeff ³⁾
114,1° (752 mm B.)	114,4°	d_{20} 0,8906	0,9107	148,2	Landolt ⁴⁾
119,0°	119,0°	d_0 0,8942	0,8942	152,0	Frankland und DUPPA ⁵⁾
121,1°	121,1°	d_{18} 0,9003	0,9187	148,5	Linnemann ⁶⁾
121,1°	121,1°	d_{17} 0,8990	0,9165	148,9	Linnemann ⁷⁾
121,1°	121,1°	d_{18} 0,8953	0,9136	149,3	Linnemann und v. Zotta ⁸⁾

Mittel : 149,6.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] **19**, 214. — ²⁾ Pogg. Ann. **32**, 281. —
³⁾ Compt. rend. **50**, 53. — ⁴⁾ Pogg. Ann. **122**, 553. — ⁵⁾ Diese
Ann. **135**, 221. — ⁶⁾ Aus butters. Silber- u. Jodäthyl, diese Ann.
160, 210. — ⁷⁾ Aus Buttersäure, Alkohol- u. Schwefelsäure, diese Ann.
160, 229. — ⁸⁾ Aus Buttersäure aus Jodpropyl, diese Ann. **161**, 178.

Wird das Volumen bei 0° = 1 gesetzt, so ist $V_{120} = \frac{1,17286}{1,17676}$ Pierre
Kopp.

Isobuttersaures Aethyl, $C_6H_{12}O_2 = 115,74$.

S	D			SV	
	z. R. b.	beob.	d_0		
113°	113°	d_0 0,890	0,890	151,5	Pierre u. Puchot ¹⁾
110°	113°	d_0 0,8893	0,8893	151,6	Markownikoff ²⁾

Mittel : 151,55.

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] **29**, 377. — ²⁾ Isobuttersäure aus Isopropyl-
cyanür, diese Ann. **139**, 363.

Aufser den vorgenannten Bestimmungen liegen, soweit
mir bekannt, nur noch die im Folgenden zu besprechenden,
über metamere Propyl- und Isopropylverbindungen vor.

Alle bisher besprochenen Verbindungen enthalten das Ra-
dical Propyl oder Isopropyl *einmal*. Ich erwartete bei Ver-
bindungen, welche *zweimal* Propyl enthalten, noch erheblich
geringere spec. Volumina zu finden, als bei den zweimal

Isopropyl enthaltenden Metameren. Diese Erwartung ist indessen nicht bestätigt worden durch die Untersuchung des Propyläthers, des Dipropyls und des Dipropylanilins und der entsprechenden Isopropylverbindungen. Das spec. Vol. des Dipropyläthers erweist sich nur wenig kleiner als dasjenige des Isopropyläthers. Das spec. Vol. des Dipropyls und des Dipropylanilins finde ich nicht kleiner, sondern erheblich gröfser als dasjenige der entsprechenden Isopropylverbindungen.

Beobachtungen von Anderen liegen bezüglich der Aether und substituirten Aniline nicht vor. Ich habe aber keine Veranlassung zu der Annahme, dafs meine Beobachtungen bei diesen Verbindungen weniger zuverlässig wären, als bei den übrigen, die ich untersucht habe.

Die von mir gefundenen specifischen Gewichte des Dipropyls und Diisopropyls stimmen gut überein mit den von Schorlemmer beobachteten. Eine Bestätigung der gefundenen spec. Vol. sehe ich in dem Umstand, dafs Thorpe*) bei höheren Homologen zu ganz entsprechenden Resultaten gelangt ist. Er findet für :

	Spec. Vol.	Differenz
Normales Dibutyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:	186,26	
Diisobutyl $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH} < \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} < \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} < \text{CH}_3 \end{array}$:	184,83	+ 1,43
Norm. Heptan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:	162,50	
Aethylisoamyl $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 > \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$:	161,98	+ 0,58

In beiden Fällen ist das spec. Vol. des Propyl enthaltenden Kohlenwasserstoffs gröfser als dasjenige des Isopropyl enthaltenden. Die Differenz ist am gröfsten bei den Oktanen, in welchen 2 Propyl-, resp. Isopropylradicale angenommen werden können.

*) Chem. Soc. Journ. 1880, 371.

Hier mögen noch einige Beziehungen zwischen Verbindungen hervorgehoben werden, welche zwar keine Propylverbindungen sind, denselben aber doch nahe stehen :

1) Die Differenz zwischen dem spec. Vol. des Trimethylenglycols und demjenigen des Propylenglycols ist gleich der Differenz zwischen dem spec. Vol. des Trimethylenbromids und demjenigen des Propylenbromids :

	Spec. Vol.	Differenz
Trimethylenglycol	84,0	— 1,2
Propylenglycol	85,2	
Trimethylenbromid	117,1	— 1,8
Propylenbromid	118,4	

2) Die Differenz zwischen dem spec. Vol. des Propylalkohols und demjenigen des Isopropylalkohols ist ungefähr so groß als die Differenz zwischen dem spec. Vol. des Propionaldehyds und demjenigen des Acetons.

	Spec. Vol.	Differenz
Propylalkohol	81,1	— 1,4
Isopropylalkohol	82,5	
Propionaldehyd	75,4	— 1,8
Aceton	77,2	

2) Die specifischen Volumina der Normalpropylverbindungen und der Allylverbindungen.

		Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel der Beobacht.	Differenz
Propylalkohol	C_3H_8O	81,2	7,3	81,1	7,1
Allylalkohol	C_3H_6O	73,9		74,0	
Propylchlorid	C_3H_7Cl	91,7	7,0	91,4	6,5
Allylchlorid	C_3H_5Cl	84,7		84,9	
Propylbromid	C_3H_7Br	97,0	6,5	97,2	6,7
Allylbromid	C_3H_5Br	90,5		90,5	
Propyljodid	C_3H_7J	106,8	5,9	106,9	5,7
Allyljodid	C_3H_5J	100,9		101,2	
Propyläther	$C_3H_7-O-C_3H_7$	150,9	15,4 = $2 \times 7,7$		
Allyläther	$C_3H_5-O-C_3H_5$	135,5			

		Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel der Beobacht.	Differenz
Dipropyl	$C_3H_7-C_3H_7$	140,0	$14,3 = 2 \times 7,1$	139,8	$13,3 = 2 \times 6,6$
Diallyl	$C_3H_5-C_3H_5$	125,7		126,5	
Dipropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	243,1	$17,9 = 2 \times 8,9$		
Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_5)_2$	225,2			
Tripropylamin	$N(C_3H_7)_3$	222,1	$21,8 = 3 \times 7,3$		
Triallylamin	$N(C_3H_5)_3$	200,3			

Mittel der Differenz : 7,2.

Vergleicht man die gefundenen spec. Vol. der Allylverbindungen mit den nach Kopp's Regel berechneten, so ergibt sich das nämliche, was sich auch für andere Gruppen von Verbindungen nachweisen läßt, daß nämlich die gefundenen Zahlen bald gut, bald weniger gut mit den berechneten übereinstimmen. Vergleicht man dagegen gleichzeitig die gefundenen spec. Vol. analog zusammengesetzter Normalpropylverbindungen und Allylverbindungen mit den berechneten, so ergibt sich, daß in solchen Fällen, in welchen das gefundene spec. Vol. einer Normalpropylverbindung mit dem berechneten gut übereinstimmt, das gefundene spec. Vol. der analog zusammengesetzten Allylverbindung erheblich größer ist als das berechnete; z. B. :

	Gefunden	Berechnet
Propyläther	150,9	150,8
Allyläther	135,5	128,8.

Stimmt dagegen das gefundene spec. Vol. einer Allylverbindung mit dem berechneten überein, so zeigt sich, daß das gefundene spec. Vol. der analog zusammengesetzten Normalpropylverbindung erheblich kleiner ist als das berechnete; z. B. :

	Gefunden	Berechnet
Allylalkohol	73,9	73,8
Propylalkohol	81,2	84,8.

Deshalb erscheint es am richtigsten, ganz abzusehen von denjenigen Zahlen, welche sich für das spec. Vol. jeder einzelnen Verbindung berechnen, und nur das im Auge zu behalten, daß sich ganz allgemein die Differenz zwischen dem spec. Vol. einer Propylverbindung und demjenigen der analog zusammengesetzten Allylverbindung nach Kopp's Regeln = 11 berechnet für jede Propyl- resp. Allylgruppe. Nach den Beobachtungen ist diese Differenz erheblich kleiner, im Mittel = 7,2. Deshalb kann ich das Resultat meiner Beobachtungen in den Satz zusammenfassen :

„Das spec. Vol. der Allylverbindungen ist erheblich größer, als es sich ergibt, wenn man es, ausgehend von dem gefundenen spec. Vol. analog zusammengesetzter Normalpropylverbindungen berechnet.“

„Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung beträgt bei den bis jetzt untersuchten Verbindungen im Mittel 3,8 Einheiten für jede im Molecul enthaltene Allylgruppe.“

Eine Bestätigung dieses Satzes geben auch folgende Beobachtungen :

	Spec. Vol.	Differenz
Aethylsenföl *)	99,7	14,7.
Allylsenföl **)	114,4	

Setzt man $C = 11$, so sollte die Differenz um 3,7 kleiner sein, als sie ist.

Bei anderen Verbindungen, welche in ähnlichem Verhältniß zu einander stehen wie Normalpropyl- zu Allylverbindungen, scheint die Differenz der beobachteten spec. Vol. ebenfalls kleiner zu sein als 11. Dafür sprechen folgende, aus der von Kopp ***) für chlorhaltige Verbindungen ge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 206.

) Diese Annalen **99, 375 und **100**, 27 (SV für den Siedepunkt 151,5° berechnet).

***) Daselbst **96**, 313.

gegebenen Tabelle entnommene Zahlen, die freilich möglicherweise noch einer genaueren Feststellung bedürfen :

		Spec. Vol.	Differenz
Chlorelayl	$C_2H_4Cl_2$	85,8-86,4 *)	5,9-6,5
Zweifach-gechlortes Elayl	$C_2H_2Cl_2$	79,9	
Zweifach-gechlortes Chlorelayl	$C_2H_2Cl_4$	120,7-121,4	5,3-6,0
Perchloräthylen	C_2Cl_4	115,4	

Aehnliche Beobachtungen findet man bei Schiff und Buff citirt.

3) *Die specifischen Volumina der Isopropylverbindungen und Allylverbindungen.*

Nach den jetzt ziemlich allgemein angenommenen Ansichten stehen die Allylverbindungen in ihrer chemischen Constitution den Normalpropylverbindungen näher als den Isopropylverbindungen, wie dieß aus den Structurformeln der drei Radicale ersichtlich ist :

Allyl	$CH_2-CH-CH_2-^*$
Normalpropyl	$CH_3-CH_2-CH_2-^*$
Isopropyl	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-^*$

Erscheint es demnach berechtigt, die Allylverbindungen zunächst mit den Normalpropylverbindungen zu vergleichen, so schien es doch auch von einigem Interesse, die spec. Vol. derselben mit denjenigen der entsprechend zusammengesetzten Isopropylverbindungen zusammenzustellen :

*) Thorpe fand 85,34; Chem. Soc. Journ 37, 371.

		Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel der Beobacht.	Differenz
Isopropylalkohol	C_3H_8O	82,8		82,5	
Allylalkohol	C_3H_6O	73,9	8,9	74,0	8,5
Isopropylchlorid	C_3H_7Cl	94,0		93,6	
Allylchlorid	C_3H_5Cl	84,7	9,3	84,9	8,7
Isopropylbromid	C_3H_7Br	99,2		99,2	
Allylbromid	C_3H_5Br	90,5	8,7	90,5	8,7
Isopropyljodid	C_3H_7J	108,3		108,4	
Allyljodid	C_3H_5J	100,9	7,4	101,2	7,2
Isopropyläther	$C_3H_7-O-C_3H_7$	151,6	$16,1 = 2 \times 8,0$	—	—
Allyläther	$C_3H_5-O-C_3H_5$	135,5		—	—
Diisopropyl	$C_3H_7-C_3H_7$	136,5	$10,8 = 2 \times 5,4$	136,3	$9,8 = 2 \times 4,9$
Diallyl	$C_3H_5-C_3H_5$	125,7		126,5	
Diisopropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	235,4	$10,2 = 2 \times 5,1$	—	—
Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_5)_2$	225,2		—	—
Mittel der Differenz				7,5.	

Aus der Tabelle ergibt sich, daß auch hier die Differenzen kleiner als 11 sind für jede Isopropyl- resp. Allylgruppe. Die Größe der Differenzen schwankte im allgemeinen stärker als bei den Normalpropyl- und Allylverbindungen. Daß das Mittel, 7,5, nahezu gleich dem bei letzterem gefundenen Mittel, 7,2, ist, hängt von der zufällig getroffenen Auswahl der untersuchten Verbindungen ab.

4) Die beobachteten spezifischen Volumina und die nach Kopp's Regeln berechneten.

Ich habe die beobachteten spec. Vol. ausgerechnet mit Benutzung der sogenannten Stas'schen Atomgewichte. Will man beobachtete spec. Vol. mit den nach Kopp's Regeln berechneten vergleichen, so müssen bei Berechnung der ersten streng genommen die abgerundeten Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$ u. s. w.) angenommen werden. Obwohl die Unterschiede meistens nur sehr geringe sind, habe ich in der folgenden Tabelle die nach beiden Arten der Rechnung sich

ergebenden beobachteten spec. Vol. mit der nach Kopp's Regeln berechneten zusammengestellt und in der letzten Spalte die Differenz der beiden vorletzten aufgeführt.

		Spec. Vol. mit Stas'schem Atom- gewicht	Spec. Vol. mit abge- rundetem Atomge- wicht	Spec. Vol. nach Kopp berechnet	Differenz
Allylalkohol	C_3H_5O	74,0	74,2	73,8	+ 0,4
Allylchlorid	C_3H_5Cl	84,9	85,1	83,3	+ 1,8
Allylbromid	C_3H_5Br	90,5	90,7	88,6	+ 2,1
Allyljodid	C_3H_5J	101,2	101,5	98,0	+ 3,3
Allyläther	$C_3H_5-O-C_3H_5$	135,5	135,8	128,8	+ 7,0
Diallyl	$C_3H_5-C_3H_5$	126,5	126,7	121,0	+ 5,7
Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_5)_2$	225,2	225,6	216,8	+ 8,8
Triallylamin	$N(C_3H_5)_3$	200,3	200,7	183,8	+ 16,9
Propylalkohol	C_3H_7O	81,1	81,3	84,8	- 3,5
Isopropylalkohol	C_3H_7O	82,5	82,7	84,8	- 2,1
Propylchlorid	C_3H_7Cl	91,4	91,6	94,3	- 2,7
Isopropylchlorid	C_3H_7Cl	93,6	93,8	94,3	- 0,5
Propylbromid	C_3H_7Br	97,2	97,4	99,6	- 2,2
Isopropylbromid	C_3H_7Br	99,2	99,4	99,6	- 0,2
Propyljodid	C_3H_7J	106,9	107,2	109,0	- 1,8
Isopropyljodid	C_3H_7J	108,4	108,7	109,0	- 0,3
Propyläther	$C_3H_7-O-C_3H_7$	150,9	151,3	150,8	+ 0,5
Isopropyläther	$C_3H_7-O-C_3H_7$	151,6	151,9	150,8	+ 1,1
Dipropyl	$C_3H_7-C_3H_7$	139,8	140,2	143,0	- 2,8
Diisopropyl	$C_3H_7-C_3H_7$	136,3	136,7	143,0	- 6,3
Dipropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	243,1	243,5	238,8	+ 4,7
Diisopropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	235,4	235,8	238,8	- 3,0
Tripropylamin	$N(C_3H_7)_3$	222,1	222,5	216,6	+ 5,7
Aceton	C_3H_6O	77,2	77,4	78,2	- 0,8
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	85,5	85,7	86,0	- 0,3
Propylenbromid	$C_3H_6Br_2$	118,4	118,7	122,2	- 3,5
Trimethylenbromid	$C_3H_6Br_2$	117,1	117,4	122,2	- 4,8
Propylen glycol	$C_3H_8O_2$	85,2	85,4	92,6	- 7,2
Trimethylen glycol	$C_3H_8O_2$	84,0	84,2	92,6	- 8,4

Vergleicht man die beobachteten Werthe mit den berechneten, so ergeben sich bald gröfsere, bald kleinere, bald positive, bald negative Differenzen. Bei den sehr zahlreichen von Kopp untersuchten Verbindungen beträgt die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten spec. Vol. einzig und allein bei der Blausäure mehr als 4 pC. des ganzen

Werthes, meistens aber sehr viel weniger *). Bei den 29 von mir untersuchten Verbindungen zeigt sich eine 4 pC. des gesammten Werthes übersteigende Differenz in sieben Fällen; in einem achten Fall, bei dem Diallylanilin, ist die Differenz nur wenig kleiner als 4 pC. Vier von diesen acht Fällen betreffen Allylverbindungen, und zwar solche, welche das Radical Allyl mehrmals enthalten, nämlich Diallyl, Allyläther, Diallylanilin und Triallylamin. Dafs bei diesen Verbindungen das gefundene spec. Vol. erheblich gröfser ist, als das berechnete, erklärt sich hinreichend aus dem bereits oben Besprochenen.

Auffallend kleiner als das berechnete ist das gefundene spec. Vol. bei Diisopropyl, Normalpropylalkohol und den beiden Glycolen.

Dafs die spec. Vol. ein- und mehrsauriger Alkohole erheblich kleiner als die berechneten gefunden werden, ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung besprochen worden.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide:

von *O. Wallach*.

Zweite Abhandlung.

(Eingelaufen den 19. Mai 1882.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

In einer früheren Abhandlung **) ist an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen worden, dafs Säureamide, wenn sie

*) Diese *Annalen* **86**, 182; **100**, 28.

) Dasselbst **184, 1.