

Theil desselben destillirt mit den Wasserdämpfen über. Damit steht auch die Thatsache im Einklange, daß die Destillate chlorfrei sind.

Diese Versuche scheinen mir viel evidenten für das Zerfallen des Salmiaks in höherer Temperatur zu sprechen, als die kürzlich von Pebal ausgeführten, besonders da hier keine Diffusion stattfindet und somit der Einwurf, der in neuester Zeit gegen jene Versuche gemacht ist, vollständig wegfällt.

Göttingen, den 5. Juli 1863.

Zur Lehre von den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen;

von *Hermann Kopp*.

Meine Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen *) haben für eine große Zahl von Fällen nachgewiesen, daß Gleichheit der specifischen Volume (bei den Siedepunkten der betreffenden Substanzen) statthat bei isomeren Verbindungen, oder bei solchen, deren eine im Vergleich zu der anderen in ihrer Formel $n\text{C}$ mehr und $2n\text{H}$ weniger enthält; und ferner, daß die specifischen Volume von Verbindungen, deren Formeln um $n\text{CH}_2$ differiren, um $n \cdot 22$ verschieden sind.

Das Statthaben dieser Regelmäßigkeiten ist nicht auf analoge oder mit demselben chemischen Character begabte Verbindungen beschränkt. Daß einer Differenz der Formeln

*) Diese *Annalen* **XCVI**, 153, 303; *C*, 19.

um $n\text{CH}_2$ eine Differenz der specifischen Volume um $n \cdot 22$ entspricht, zeigt sich nicht blofs für homologe Verbindungen, sondern auch für Substanzen von so verschiedenem chemischem Character, wie für Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, oder für Alkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und Aethyläther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ u. a. Gleichheit der specifischen Volume hat nicht blofs statt für isomere Verbindungen von gleichem chemischem Character, wie z. B. für Amyl und Butyl-Caproyl $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ oder für essigsäures Methyl und ameisensaures Aethyl $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ u. a., sondern auch für Verbindungen von so verschiedenem chemischem Character wie Essigsäure und ameisensaures Methyl $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder Aethyläther und Butylalkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ u. a. Endlich existirt Gleichheit der specifischen Volume bei solchen Substanzen, deren Formeln um $+n\text{C}$ und $-2n\text{H}$ verschieden sind, nicht blofs für Verbindungen von gleichem chemischem Character, wie für Valeriansäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ und Benzoësäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, oder für benzoësäures Methyl $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ und buttersäures Aethyl $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, oder für benzoësäures Benzyl $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ und valeriansäures Amyl $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, oder für Anilin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ und Butylamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, oder für Benzonitril $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ und Valeronitril $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ u. s. w. — sondern auch für Verbindungen von ganz verschiedenem chemischem Character, wie z. B. für Phenol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ und Aethyläther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ oder für Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ und Butyl C_8H_{18} u. a.

Und doch ist das Statthaben dieser Regelmäßigkeiten kein ganz allgemeines. Ich habe diefs namentlich für stickstoffhaltige Verbindungen dargethan. Die specifischen Volume des Anilins und des Butylamins sind unter sich gleich, $= 106,8$; die specifischen Volume des Benzonitrils und des Valeronitrils sind auch unter sich gleich, $= 121,5$. Aber die Gleichheit der specifischen Volume findet nicht statt für Anilin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ und Valeronitril $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ oder für Benzonitril $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ und Butylamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, obgleich auch für jedes Paar

dieser Verbindungen die Formeln um $+ n \text{ C}$ und $- 2n \text{ H}$ verschieden sind.

Die Regelmäßigkeiten in den specifischen Volumen, an welche ich oben erinnerte, finden somit keineswegs immer dann statt, wenn die empirischen Formeln der Verbindungen es vermuthen lassen könnten. Die Verbindungen, welche man als Nitrile oder Cyanverbindungen von Alkoholradicalen bezeichnet, und die gewöhnlich als zusammengesetzte oder substituirte Ammoniake benannten Verbindungen gehören, was die Regelmäßigkeiten in den specifischen Volumen betrifft, zwei verschiedenen Gruppen an. Vergleicht man Verbindungen aus den verschiedenen Gruppen, so findet man die Regelmäßigkeiten nicht mehr, die sich bei der Vergleichung von Verbindungen aus einer und derselben Gruppe zeigen.

Die Betrachtung der specifischen Volume führt also dazu, die flüssigen Verbindungen in gewisse Gruppen zu theilen; bei dieser Eintheilung ist jede Gruppe dadurch characterisirt, dafs die ihr zugehörigen Glieder unter sich verglichen jene Regelmäßigkeiten zeigen, und jede Gruppe ist dadurch von einer anderen unterschieden, dafs bei der Vergleichung von Verbindungen, welche verschiedenen Gruppen angehören, jene Regelmäßigkeiten sich nicht zeigen. So viel sich jetzt beurtheilen läfst, scheinen diese verschiedenen Gruppen mit den verschiedenen Typen, welche die Untersuchung des chemischen Verhaltens unterscheiden liefs, zusammenzufallen.

Für die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen hatte ich gleichfalls erkannt, dafs diese Regelmäßigkeiten für sie nicht in ganz allgemeiner Weise existiren. Es ergab sich *), dafs man gewisse sauerstoffhaltige Verbindungen — Aldehyd oder Aceton z. B. — nicht zur Vergleichung mit gewissen anderen sauerstoffhaltigen

*) Diese Annalen XCII, 18 f.

Verbindungen — Säuren oder Aethern z. B. — zusammenstellen kann. Um einen allgemeinen Ausdruck für die specifischen Volume der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zu erhalten, mußte ich die Annahme machen, daß der Sauerstoff mit zwei verschiedenen specifischen Volumen in Verbindungen eingehen kann. Ich habe gezeigt, daß die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen $C_aH_b(\Theta)_c\Theta_d$, für welche ich diese Eigenschaft für die Siedepunkte bestimmen konnte, in befriedigender Weise ausgedrückt sind durch die Formel

$$11 \cdot a + 5,5 \cdot b + 12,2 \cdot c + 7,8 \cdot d,$$

wenn (Θ) den in einem Radical enthaltenen und Θ den typischen (außerhalb eines Radicals stehenden) Sauerstoff bedeutet *). Ich habe die Schlufsfolgerung hervorgehoben, daß, wenn an dieser Betrachtungsweise Etwas Begründetes ist, die Gleichheit der specifischen Volume, welche ich für eine so große Zahl von isomeren Verbindungen nachgewiesen habe, doch bei gewissen isomeren Substanzen fehlen muß. Es giebt indessen nicht viele solche, nämlich verschiedenen Typen angehörende isomere Verbindungen, welche sich zur Entscheidung dieser Frage eignen; es ist klar, daß die fragliche Differenz in den specifischen Volumen sich mit um so weniger Sicherheit nachweisen läßt, je größer die specifischen Volume der zu vergleichenden isomeren Substanzen sind, und daß man also hierfür vorzugsweise Verbindungen von kleinem specifischem Volum in Betracht ziehen muß. Ich hatte gehofft **), diese Frage durch die experimentale Bestimmung der specifischen Volume des Acetons und des Allylalkohols entscheiden zu können; es berechnet sich nach der oben angeführten Formel das specifische Volum des

*) Diese Annalen XCVI, 179 f.

**) Dasselbst C, 33 f.

Acetons $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \}$ zu 78,2, das des Allylkohols $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \} \Theta$ zu 73,8.

Die experimentalen Bestimmungen haben das specifische Volum des Acetons bei dem Siedepunkt desselben = 77,3 bis 77,6 ergeben, aber ich habe keine Versuche über das specifische Gewicht und die Ausdehnung durch die Wärme, zur Ableitung des specifischen Volums bei dem Siedepunkt, für den Allylkohol ausführen können, wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Substanz *).

Die Entscheidung der Frage ist durch die Entdeckung des Aethylenoxyds ermöglicht worden. Diese Substanz ist isomer mit dem Aldehyd, zeigt aber ein chemisches Verhalten, welches sie einem anderen Typus zutheilen läßt. Wenn in der Constitution des Aldehyds und der des Aethylenoxyds etwas in der Art Verschiedenes ist, wie wir es durch die

Formeln $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{H} \end{matrix} \}$ und $\text{C}_2\text{H}_4 \} \Theta$ ausdrücken, und man berechnet nach den S. 196 für die specifischen Volume der Elemente angeführten Zahlen die specifischen Volume der beiden Verbindungen, so findet man, für den Siedepunkt, das specifische Volum des Aldehyds = 56,2, das des Aethylenoxyds = 51,8. Das Aldehyd siedet bei 21° , das Aethylenoxyd bei $13,5^\circ$. Die Ausdehnung des Aethylenoxyds durch die Wärme ist noch nicht untersucht, aber man kann wohl ohne merklichen Fehler für kleine Temperaturintervalle annehmen, daß die Zusammenziehung des Aethylenoxyds und des Aldehyds von ihren Siedepunkten an für gleiche Temperaturerniedrigungen gleich groß ist. Nach meinen Bestimmungen ist das Volum des Aldehyds, wenn bei seinem Siedepunkt = 1 gesetzt, bei $0^\circ = 0,9658$ und bei $7,5^\circ$ (d. i. $13,5^\circ$ unter seinem Siedepunkt) = 0,9774. Die specifischen Volume des Aldehyds

*) Vgl. diese Annalen CII, 289.

und des Aethylenoxyds berechnen sich also für 0° zu $56,8 \times 0,9658 = 54,3$ und $51,8 \times 0,9774 = 50,6$ und die specifischen Gewichte für 0° (da das Atomgewicht beider Substanzen = 44 ist) zu $\frac{44}{54,3} = 0,810$ für Aldehyd und zu

$\frac{44}{50,6} = 0,870$ für Aethylenoxyd. Diese Zahlen sind so verschieden, daß über ihre Verschiedenheit unzweifelhaft durch Versuche entschieden werden kann.

Ich hatte diese Betrachtungen an Wurtz mitgetheilt, welcher noch keine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aethylenoxyds veröffentlicht hatte. Er hat für 0° das specifische Gewicht des Aldehyds und das des Aethylenoxyds bestimmt. Er fand es für Aldehyd = 0,807 (Pierre hatte es = 0,806, ich = 0,801 gefunden; eine Bestimmung Liebig's gab, auf 0° reducirt, 0,813), für Aethylenoxyd = 0,898 (eine vorangehende Bestimmung gab 0,895). Diese Zahlen stimmen in befriedigender Weise mit denjenigen, welche sich aus den vorstehenden Betrachtungen ableiten; sie beweisen, und das ist die Hauptsache, daß die zwei isomeren Verbindungen, Aldehyd und Aethylenoxyd, *nicht* gleiches specifisches Volum haben.

Die Ansichten der Chemiker gehen bezüglich der Frage aus einander, ob die wahre Constitution der Verbindungen durch die Untersuchung der chemischen Eigenschaften derselben erkannt werden kann. Die den Verbindungen beigelegten s. g. rationellen Formeln werden von den Einen als mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit diese Constitution ausdrückend, von den Anderen als nur ein Mittel zur Verdeutlichung gewisser chemischer Vorgänge abgebend betrachtet. Für die Einen repräsentiren die chemischen Typen die innere Structur der Molecule und erscheint für jede Verbindung nur Beziehung auf Einen Typus als zulässig;

für die Anderen zeigen die typischen Formeln nur die Umsetzungen und Substitutionen an, welche eine Verbindung unter gewissen Umständen erleidet, und für dieselbe Verbindung seien verschiedene typische Formeln zulässig, um das Verhalten der Verbindung unter verschiedenen Umständen zu verdeutlichen. Es läßt sich nicht läugnen, daß dieselbe Verbindung unter verschiedenen Umständen sich so verschieden verhalten kann, wie wenn sie in chemischer Beziehung — d. i. in Beziehung darauf, wie unter dem Einfluß chemisch wirkender Agentien die in der Verbindung enthaltenen Atome sich bewegen und von Neuem gruppieren — verschiedenen Typen zugehörte; die Untersuchung des chemischen Verhaltens kann wohl eine Ansicht darüber unterstützen aber nicht in unzweifelhafter Weise darüber entscheiden, welche von den verschiedenen s. g. rationellen Formeln, die das chemische Verhalten eines Körpers repräsentieren, der wahre Ausdruck der Structur seines Moleculs und der Gruppierung der in seine Zusammensetzung eingehenden Atome ist. Aber andererseits läßt sich nicht bezweifeln, daß für eine bestimmte Verbindung, für den Ruhezustand der in ihr enthaltenen Atome und so lange sie existirt, nur Eine Art der Anordnung der Atome und nur Eine rationelle oder typische Formel angenommen werden kann. Das Studium der Eigenschaften, welche eine Verbindung in diesem Ruhezustand der Atome zeigt, d. h. das Studium der physikalischen Eigenschaften verspricht der Untersuchung des chemischen Verhaltens zur Feststellung dieser Formel zu Hülfe zu kommen. Ohne den specifischen Volumen als einem Hilfsmittel, die Constitution einer Verbindung erkennen zu lassen, eine zu grofse Wichtigkeit beilegen zu wollen, glaube ich doch, daß das Vorstehende eine gewisse Wichtigkeit für die Lösung dieser Frage hat und daß, was hier besprochen wurde, für die chemische Untersuchung einer Verbindung

eine nützliche Unterstützung abgeben kann. Es ist wahrscheinlich, daß die Verbindungen, welche unter sich verglichen die oben erwähnten Regelmäßigkeiten in den specifischen Volumen zeigen oder sich bezüglich ihrer zu Einer Gruppe zusammenstellen, eine analoge Constitution besitzen, und daß somit die Vergleichung der specifischen Volume dazu beitragen kann, die mit gleicher Structur des Moleculs begabten oder demselben Typus angehörenden Verbindungen erkennen zu lassen.

Ueber die Darstellung des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff;

von *Heinrich Debus*.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

Nach Mendius *) verbindet sich Wasserstoff im Statu nascendi mit den Nitrilen und erzeugt die Aminbasen der Alkoholradicale, z. B. mit Blausäure das Methylamin. Die wichtigen Anwendungen, welche sich von der letzteren Base in der practischen Chemie machen lassen, veranlaßten mich nach einer bequemen Darstellungsmethode derselben zu suchen, und vielleicht sind die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen der Mittheilung werth. Man weiß, daß Platinschwarz die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser veranlaßt, und es schien daher nicht unwahrscheinlich, daß sich unter dem Einfluß dieses Mittels auch

*) Diese Annalen CXXI, 129.