Die übrigen Resultate ergeben sich im Verlauf der Abhandlung und kann ich es wohl unterlassen, dieselben an dieser Stelle nochmals aufzuführen.

Zum Schluss möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass es gewiss auch von hohem praktischem Werthe sein würde, die in dieser Arbeit angewandte Untersuchungsmethode auf das Studium der Einwirkung der diastatischen Fermente auf die Stärke auszudehnen, wofür die Abhandlung von Brown und Heron schon sehr werthvolle Anhaltspunkte bietet. Ueberhaupt gebe ich nochmals der Hoffnung Ausdruck, dass sich recht bald ein Chemiker finden möge, der die von mir gezwungener Weise offen gelassenen Fragen einem sicheren Abschluss entgegenführt.

Ein Beitrag zur chemischen Statik;

von

Br. Lachowicz.

Bekanntlich sind die physikalischen Eigenschaften isomerer Verbindungen verschieden und ändern sich je nach der molekularen Struktur derselben, so, dass sie mit Recht als von der Art der Gruppierung der Atome im Molekül abhängig, angesehen werden. Obwohl nun unsere Constitutionsformeln und Atomverkettungen nicht den wirklichen Bau eines Moleküls auszudrücken vermögen und eigentlich nur unsere Interpretations-Schemata für gefundene Thatsachen sind, so sind sie doch verwendbar, um eine Erklärung für gewisse Regelmässigkeiten, respective Gesetzmässigkeiten, in den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen abzugeben.

Ich übergehe hier alle Regelmässigkeiten, die man z. B. in homologen Reihen gefunden hat und in Zahlen auszudrücken

trachtete, die vielfach auf unrichtigem Wege gewonnen wurden,¹⁾ und will für jetzt in Folgendem nur die Beziehungen unter den isomeren Verbindungen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften so grosse Unterschiede zeigen, erörtern.

Es ist schon längst bekannt, dass von den metameren Verbindungen in der Fettreihe die tertiären niedriger, als die sekundären und diese niedriger, als die primären sieden. Unter den sekundären und tertiären Verbindungen aber giebt es mehrere, bei welchen die Erklärung des Unterschiedes in dem Siedepunkte durch die grössere oder mindere Anzahl der in ihnen enthaltenen Methylgruppen nicht zutrifft, wie z. B.

und doch muss es einen Grund geben, weshalb die eine Verbindung bei höherer, die andere bei niedrigerer Temperatur siedet, und voraussichtlich wird es eine und dieselbe Ursache sein, welche sowohl bei gesättigten, als ungesättigten Verbindungen den Siedepunkt erhöht oder erniedrigt.

Wären wir gewohnt, mit den Constitutionsformeln die Moleküle im Raume und nicht in der Ebene uns vorzustellen, so könnte man die Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molekül geometrisch nach den analytischen Axen veranschaulichen, wodurch manche interessante Beziehung sich herausstellen würde. Die Strukturformeln in der Ebene geben nur ein Bild von der Reihenfolge, in welcher die ein-

¹⁾ Lothar Meyer, Die modernen Theorien d. Chemie. IV. Aufl. S. 274.

zelen Kohlenstoffketten mit einander verbunden sind. Obgleich nun der stereoskopische Bau der Molekeln dabei nicht zum Vorschein kommt, so erhalten wir doch eine Vorstellung über die Vertheilung der einzelnen Theile innerhalb der Masse des Moleküls.

Da die isomeren Verbindungen, wie sie durch die Formeln dargestellt werden, nur durch die relative Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen sich von einander unterscheiden, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch innerhalb der isomeren Moleküle die Massentheilchen an verschiedenen Stellen nicht gleichartig sind, wobei ich mit den Worten Masse und Massentheile das Produkt aus Volumen und Schwere verstehe.

Betrachten wir die Strukturformeln isomerer Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper, so finden wir, dass in diesen Verbindungen ein bestimmter Theil unveränderlich bleibt, während ein anderer Theil relativ zu dem unveränderlichen eine wechselnde Stellung einnimmt, wie z. B.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die isomeren Verbindungen sich nur durch die relative Stellung einzelner Atome oder Atomgruppen von einander unterscheiden, während der grössere Theil des Moleküls unverändert bleibt. Vergleichen wir die entsprechenden Siedetemperaturen und die wechselnde Stellung gewisser Atome oder Atomgruppen in den isomeren Verbindungen mit einander, so finden wir, dass je mehr Atome oder Atomgruppen sich in einem Punkt ansammeln und je mehr dieser Punkt gegen die geometrische Mitte des Moleküls¹⁾ verrückt ist, desto flüchtiger die Verbindung ist. Ferner ergibt es sich, dass unter den isomeren Verbindungen, in welche ungleiche Seitenketten eingetreten sind, diejenigen niedriger sieden, in welchen relativ schwerere Gruppen, oder Atome, gegen die Mitte concentrirt sind²⁾.

Da diese Regelmässigkeit bei allen Verbindungen, deren Siedetemperatur genau bestimmt wurde, stattfindet, so muss die wahre Ursache der verschiedenen Siedetemperaturen eben in dieser bestimmten Vertheilung der Masse eines Moleküls liegen. Die obigen Sätze werden durch folgende Zusammenstellung begründet:

Gesättigte Verbindungen.

So finden wir unter den Kohlenwasserstoffen:

¹⁾ Dessen Bild die Formel vorstellt.

2) Obgleich die Siedetemperaturen der Verbindungen nicht als Maass ihrer Flüchtigkeit angesehen werden können, so lassen sie sich dennoch hier, wo es sich nur um die grössere oder geringere Flüchtigkeit im Allgemeinen handelt, ganz gut verwerthen.

Pentane:

Hexane:

Von den höheren Kohlenwasserstoffen sind sowohl die einzelnen Glieder als auch ihre Siedepunkte nur wenig bekannt. Nach dem obigen Princip lässt sich die höhere oder niedrigere Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe aller Glieder der Reihe annähernd im Voraus bestimmen, wenn man nur sorgt, immer dieselben Haupt- und Seitenketten zu vergleichen.

Dieselbe Regelmässigkeit existirt auch bei den Derivaten der Kohlenwasserstoffe, in welchen die Seitenketten, entweder Atome, wie Cl, Br, J, oder Atomgruppen, OH, CO₂H, SH, CN, NH₂ enthalten sind. So z. B. können Derivate des Pentans in acht isomeren Formen vorkommen:

Die vorstehenden Formeln der Verbindungen sind in der Weise aufgestellt, dass jede folgende eine Verbindung repräsentirt, die niedriger siedet. In jeder folgenden Formel rücken die Seitenketten mehr gegen die Mitte des Moleküls. Die Verbindungen 7 und 8 können auch auf folgende Weise geschrieben werden:

indem man in beiden dieselbe Hauptkette annahm. Hier, wie auch bei anderen Verbindungen zeigt es sich, dass die relativ schwerere Seitenkette, gegen die Mitte des Moleküls, oder gegen den Schwerpunkt desselben vorrückend, die Siedetemperatur mehr erniedrigt, als die Seitenkette, deren Masse leichter ist, wie z. B. bei den Verbindungen 2 und 4.

Setzt man für X die Werthe OH, Cl, Br, J, NH₂, CO₂H, CN, so erhält man Verbindungen von dem Siedepunkte:

Verbindung.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C ₅ H ₁₁ OH	137°	130°	128°	118,5°	116,5°	112,5°	—	102,5°
C ₅ H ₁₁ J	155,4°	147°	144,5°	144,5°	145°	137°	—	128,5°
C ₅ H ₁₁ NH ₂	—	95°	—	—	—	—	—	77,5°
C ₅ H ₁₁ CO ₂ H	205°	199,5°	—	193°	190°	—	—	187°
C ₅ H ₁₁ CN	—	155°	—	—	—	—	—	129°

Dasselbe Gesetz gilt auch für andere Alkohole, Säuren und deren Derivate. Es besteht hier die gleiche Regelmässigkeit.

Unter den mehratomigen Alkoholen und deren Derivaten giebt es nur wenige, wo die Regelmässigkeit in dem Siedepunkte nachgewiesen werden kann; namentlich aus dem einfachen Grunde, weil sie entweder nicht flüchtig sind, oder

160 Lachowicz: Ein Beitrag zur chemischen Statik.

beim Sieden eine partielle Zerstörung erleiden. Die gleiche Ursache aber, welche bei den oben genannten Verbindungen die Flüchtigkeit beeinflusst, kommt auch hier deutlich zum Vorschein:

Dichlor- und Dibrompropane:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{—Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH—Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{—Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl—C—Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—Br} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{—Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH—Br} \\ \\ \text{CH}_2\text{—Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br—C—Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Siedepunkt: 117°	98°	69,7°	162°	142°	115°

Siedepunkt.

Propylen- glykole	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \end{array}$	212°
	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—OH} \end{array}$	188,5°
Butylen- glykole	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—OH} \end{array}$	203,5°
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	191,5°
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	177°

Da die Massentheile in der Masse des Moleküls ungleichartig sind, und die Masse das Produkt aus Volumen und Schwere ist, — andererseits aber die Volumina für die Massentheile, d. h. hier für Atome oder Atomgruppen, als gleich angenommen werden können, so unterscheiden sich die Massentheile von einander nur durch die Schwere, oder Dichte, welche hier relativ in der Summa der Atomgewichte einer Atomgruppe besteht. Je mehr dann oder je dichtere Massentheile nach einem Punkt des Moleküls concentrirt sind

und je mehr dieser Punkt nach der Mitte des Moleküls rückt, desto flüchtiger werden die Verbindungen.¹⁾ Um diese ungleichartigen Massentheile vorzustellen, kann man den Formeln auch folgende Form geben:

Es giebt eine ganze Gruppe sauerstoffhaltiger Verbindungen, durch deren Vergleich schon A. Naumann²⁾ erkannte, dass je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Struktur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger der Siedepunkt liegt. Die Aenderung der Flüchtigkeit bei dieser Gruppe der Verbindungen, zu welcher man auch Ketone und Aldehyde rechnen muss, erfolgt nach demselben Gesetz, welchem alle anderen Verbindungen folgen.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür hinreichende Belege:

Gemischte Aether:	Siedepunkt.
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 49^\circ-52^\circ \\ 35^\circ \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 91,7^\circ \\ 85,5^\circ \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	92°
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	79°
und andere.	

¹⁾ Es ist leicht einzusehen, dass am flüchtigsten diejenigen Verbindungen sein müssen, bei welcher die meisten und dichtesten Massentheile in dem Schwerpunkt des Moleküls, welches zugleich die geometrische Mitte desselben ist, concentrirt sind.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, 206.

Ketone:		Siedepunkt.
{	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	103°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	101°
{	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	127°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	123°
{	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	155,5°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	144°
{	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$	127°
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$	114°
und andere.		

Aldehyde:		
{	$\text{CH}_2-\underset{\text{COH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{CH}_3$	102°
	$\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{COH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{CH}_3$	85°
und andere.		

Zusammengesetzte Aether:		
{	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	124,30° ¹⁾
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	122,44°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	121,07°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	145,99°
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	143,42°
und andere.		

Die Ursache dieser Regelmässigkeit liegt aber nicht in der Eigenschaft des Sauerstoffatoms selbst, eben so wenig auch in der Möglichkeit einer grösseren Annäherung der Gasmoleküle, wodurch die häufigere, wechselseitige Berührung der gleichartigen Atome bedingt werde, wie das Naumann früher annahm, sondern in der Masse des Sauerstoffatoms,

¹⁾ Die angegebenen Siedetemperaturen der zusammengesetzten Aether wurden von Linnemann mit grosser Genauigkeit bestimmt Ann. Chem. Pharm. **162**, 42.

die ein Theil von der ganzen Molekülmasse ausmacht. Eben in der Vertheilung der Masse kann man die Erklärung finden, weshalb bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern, von dem Siedepunkte $122,44^{\circ}$ und $121,07^{\circ}$, der Einfluss des Heranrückens des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bedeutender ist, als der Einfluss des Sauerstoffatoms, welches in der Atomkette selbst liegt. Die Masse des Sauerstoffatoms selbst ist kleiner als die der Gruppe CO, deshalb übt die letzte einen grösseren Einfluss auf die Flüchtigkeit der Verbindung aus. Die Erniedrigung der Siedetemperatur ist also nicht die Folge einer mehr gleichmässigen Gruppierung der Atome um das Sauerstoffatom herum, denn wenn die Masse des Sauerstoffatoms, welches ein Glied der Atomkette bildet, oder wenn die Masse der Gruppe CO kleiner wäre, als die anderer Massentheile des Moleküls, also als die Gruppen CH_2 , CH_3 , dann würde das Sauerstoffatom durch Heranrücken nach der Mitte einen entgegengesetzten Einfluss ausüben müssen.

Der Satz, dass bei analoger Atomverkettung isomere Substanzen gleichen Molekulargewichtes auch nahezu gleiche Siedepunkte besitzen¹⁾, hat nur einen relativen Werth und kann sich nur auf solche isomere Verbindungen beziehen, bei welchen auch die Vertheilung der Masse ihrer Moleküle nahezu gleich ist, wie z. B. bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern. Alle anderen, aber isomeren Verbindungen, vom gleichen Molekulargewicht, welche schon angeführt wurden, zeigen in ihren Siedepunkten desto grösseren Unterschied, je grösser der Unterschied unter den Massentheilen ihrer Moleküle ist, wie z. B. Alkohole, Säuren, Ketone. . . .

Ungesättigte Verbindungen.

Aehnlich wie bei den gesättigten Verbindungen, wiederholt sich auch bei den ungesättigten die gleiche Gesetzmässigkeit. Je mehr Atome oder Atomgruppen und je dichtere Gruppen nach der Mitte der Kohlenstoffkette con-

¹⁾ Die modernen Theorien d. Chem., v. Loth. Meyer, IV. Aufl. S. 275.

164 Lachowicz: Ein Beitrag zur chemischen Statik.

centriert sind, desto flüchtiger werden die Verbindungen. Allerdings liegen einige Angaben vor, welche von diesem Gesetze scheinbar abweichen, wie z. B.:

Amylene: CH_2-CH_3		CH_3	Hexylene: CH_2-CH_3	CH_3
$\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Siedepunkt: 36°	$36^\circ-38^\circ$		67°	73°

Bedenkt man aber, wie schwer diese Körper in reinem Zustande zu erhalten sind und dass die Angaben verschiedener Autoren über ihre Siedepunkte nicht übereinstimmen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass diese Ausnahmen in Wirklichkeit nicht bestehen, und sobald die Siedetemperaturen dieser Körper in reinem Zustande bekannt sein werden, die Allgemeingiltigkeit des Gesetzes sich bestätigen wird. Namentlich hier, bei den ungesättigten Verbindungen, wo zwei metamere Körper nur durch die verschiedene Lage eines einzelnen Wasserstoffatoms sich unterscheiden und folglich ihre Siedetemperaturen nahe bei einander liegen müssen, wäre absolute Reinheit der zur Bestimmung der Siedepunkte verwendeten Präparate erforderlich.

Abgesehen von diesen scheinbaren Unregelmässigkeiten verhalten sich alle ungesättigte Verbindungen, deren Siedetemperaturen zuverlässig bestimmt wurden, in gleicher Weise, wie die gesättigten, d. h. ihre Flüchtigkeit ist von einer bestimmten Vertheilung der Massentheile im Molekül abhängig z. B.:

Chlorpropylene:		Amylene:		Propylacetylene:	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CHCl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array}$
Sdp.: $35-36^\circ$	23°	36°	$21,3^\circ$	$48-49^\circ$	$28-29^\circ$

Unter den ungesättigten Verbindungen giebt es noch solche, welche nicht durch die verschiedene Lage der Seitenketten von verschiedener Masse sich von einander unterscheiden, sondern deren Verschiedenheit nur durch die verschiedene Lage der doppelten oder dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette bedingt ist, wie z. B.

Wenn die grössere Flüchtigkeit einer Verbindung von der grösseren Concentration der Masse eines Moleküls nach der Mitte zu abhängig ist, so sollte auch von den zwei vorstehenden Verbindungen diejenige flüchtiger sein, deren Masse mehr nach der Mitte concentrirt ist. Die Aenderung in der Vertheilung kann hier nur durch ein Wasserstoffatom bewirkt werden, während alle anderen Atomgruppen unverändert bleiben. Gerade deshalb aber tritt dies Gesetz bei keiner Gruppe von Verbindungen deutlicher hervor, als bei dieser. Die nachstehenden leicht zu vermehrenden Beispiele sollen beweisen, dass selbst ein Wasserstoffatom nach der

Mitte der Verbindung vorrückend, denselben, eingangs ausgesprochenen Einfluss in Bezug auf die Flüchtigkeit ausübt:

Butylene	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array} \right.$	Siedep.	+ 3°
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{H} \qquad \text{H} \end{array} \right.$	„	— 5°
Amylene	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H} \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	„	35°
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \text{CH}_3 \text{ H} \end{array} \right.$	„	25°
	$\left\{ \begin{array}{l} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	„	35°
	$\left\{ \begin{array}{l} \qquad \qquad \text{H} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	„	21,3°
Crotonsäuren	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \right.$	„	185° (corr.)
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{H} \end{array} \right.$	„	171,9°(corr.)
Chlor- crotonsäuren	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \right.$	„	208°
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}-\text{CO}-\text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{H} \end{array} \right.$	„	194,8°(corr.)

Betrachtet man auf diese Weise die Verschiedenheit in der Lage der Atome und Atomgruppen, und vergleicht gleichzeitig die Siedetemperaturen, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Flüchtigkeit der Verbindungen von der Vertheilung der Masse ihrer Moleküle im Raume abhängt. Ich glaube deshalb, dass die Annahme folgenden Satzes berechtigt ist: Je mehr Masse eines Moleküls sich gegen einen Punkt concentrirt, und je mehr sich

dieser Punkt der geometrischen Mitte des Moleküls nähert, desto flüchtiger wird die Verbindung. Es ist selbstverständlich, dass es sich hier auch um den Schwerpunkt des Moleküls handeln muss; dass also bei zwei Verbindungen, von sonst übereinstimmender Structur diese flüchtiger sein wird, deren Schwerpunkt zugleich zur geometrischen Mitte des Moleküls wird.

Alle übrigen in der vorstehenden Abhandlung enthaltenen Sätze sind nur logische Consequenzen des vorstehenden Gesetzes. —

Bern, im Juni 1883.

Redactionelle Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Wennschon die Redaction des Journals für den Inhalt der darin veröffentlichten Abhandlungen keinerlei Verantwortung übernimmt, so würde ich der vorstehenden Abhandlung, welche mehr in eine Zeitschrift für Mechanik gehört, doch die Aufnahme verweigert haben, wenn sie nicht nach einer Seite hin auch für den Chemiker recht lehrreich wäre, dadurch nämlich, dass wir daraus lernen, wie nahe wir durch die Structurchemie bereits an der äussersten Grenze des (sit venia verbo) physikalisch-chemischen Absurden angelangt sind. Ein zweiter Grund, der mich zur Aufnahme vorstehender naturphilosophischen Ergüsse bestimmt hat, ist der, dass ich, an diese anknüpfend, beabsichtige, in einer der nächsten Nummern dieses Journals zu zeigen, dass man, auf solidem chemischen Boden solide fortschreitend, solide Resultate gewinnt, ganz verschieden von der heutigen Naturphilosophie, in welcher die physikalisch-chemischen Mechaniker aus Mangel an gründlichen chemischen Kenntnissen sich verirren. — Kann man wohl etwas Unverständigeres lesen, als den Ausspruch, dass bei zwei Verbindungen von sonst übereinstimmender Structur diejenige flüchtiger sein werde,