LXI.

Theoretische Erläuterungen zu den
homologen Reihen.

Von

E. Bacaloglo.

Diese Reihen besitzen bekanntlich eine grosse Wichtigkeit für die organische Chemie, obgleich eine allgemeine Durchführung derselben weder bewerkstelligt ist, noch in naher Aussicht steht, indem wir nicht einmal Grund haben anzunehmen, dass sämmtliche organische Körper nur homologen Reihen angehören müssen. Diese letzteren erhalten ihre Bedeutung hauptsächlich durch die Analogien der Umsetzungen und die Regelmässigkeiten in den Differenzen der Eigenschaften, namentlich der Siedepunkte, zu deren Erkenntniss H. Kopp's Arbeiten am meisten beigetragen haben. Diese Analogien lassen sich auch theoretisch und a priori aufstellen, ja noch mehr, es lassen sich auch die kleinen Abweichungen, welche dieselben stets begleiten, vorausssehen; es ist nur dazu nöthig, dass man von den gewöhnlichen chemischen Begriffen auf etwas mehr physikalische und mechanische sich erhebt, auch ist eine Anwendung der mathematischen Methoden und der Theorie der Functionen unumgänglich zu dem Erreichen dieses Zieles.

Man denke sich irgend ein Glied einer solchen homologen Reihe, z. B. den Körper $C_6H_6O_7$. Die Existenz desselben wird offenbar durch das Gleichgewicht der darin vorhandenen wirksamen Kräfte, der elektrischen, Wärme-kräfte, Molekularkräfte u. s. w., bedingt. Die Natur, die Eigenschaften jenes Körpers sind gleichfalls abhängig von der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit jener Kräfte, sie sind Functionen derselben. Allein diese Gesamtkräfte sind nur als die nach bestimmten Gesetzen abgeleiteten Resultirenden der Kräfte zu betrachten, welche in den einzelnen Elementen C, H, O wirken und sich in

dem Körper $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ mehr oder weniger geltend machen, je nach der Anzahl der Aequivalente jener Elemente, aus welchen dieser letztere besteht. Bezeichnen wir also mit a, b, c die durch diese Kräfte bedingten *Molekularzustände* jedes einzelnen Elementes C, H, O, mit U irgend eine Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, mit F eine beliebige Function, so drücken wir durch die Gleichung

$$(1) \quad U = F(a, \alpha; b, \beta; c, \gamma)$$

aus, dass die Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ eine Function d. i. abhängig ist von den Molekularkräften oder den Molekularzuständen a, b, c der Elemente C, H, O sowohl, als auch von der Anzahl α, β, γ der Aequivalente, aus welchen jener Körper besteht. Die Function F oder der Ausdruck für die Eigenschaft U kann ausser den darin vorkommenden noch constante und andere Grössen enthalten, welche sich auf Temperatur, Druck und sonstige Verhältnisse beziehen.

Für einen zweiten Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha} H_{\beta+\Delta\beta} O_\gamma$, welcher von dem ersteren nur durch die Anzahl $\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta$ der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff sich unterscheidet, welcher also $\Delta\alpha$ Aeq. Kohlenstoff und $\Delta\beta$ Aeq. Wasserstoff mehr oder weniger enthält, je nachdem $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ positiv oder negativ ist, wird offenbar die entsprechende Eigenschaft einen anderen Werth U_1 haben, da dieselbe nicht mehr eine Function der Zahlen α und β , sondern der Zahlen $\alpha + \Delta\alpha$ und $\beta + \Delta\beta$, ist. Es wird also

$$(2) \quad U_1 = F(a, \alpha + \Delta\alpha; b, \beta + \Delta\beta; c, \gamma).$$

Es handelt sich nun darum, den Zusammenhang zwischen U und U_1 , d. i. das Gesetz zu ermitteln, nach welchem die Eigenschaft U des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ beim Hinzutreten einer gewissen Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff modificirt wird, was im ersten Augenblicke, wegen der unbekannten Form der Function F, unausführbar erscheinen würde. Indessen giebt die mathematische Analysis die Mittel an die Hand, selbst für Functionen von unbekannter Form, die Aenderungen anzugeben, welche dieselben erleiden, wenn man die Grössen, von welchen jene Functionen abhängen, nach einem bestimmten Gesetze variiren lässt; die zur Auflösung die-

ser Aufgabe dienende mathematische Formel heisst die Taylor'sche Formel und ist auf eine oder auch auf mehrere Variablen anwendbar. Da beim Uebergange von einem homologen zu einem anderen derselben Reihe gehörenden Körper, dieselben Elemente beibehalten werden und nur die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff geändert wird, so sind in unserer Function (1) die Grössen a, b, c und γ als Constanten, dagegen α und β als die einzigen Veränderlichen zu betrachten. Man kann demnach, mit Weglassung der constanten Grössen, schreiben:

$$U = F(\alpha, \beta),$$

$$U_1 = F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta),$$

und die Eigenschaft U_1 lässt sich mit Hülfe des Taylor'schen Lehrsatzes folgendermaassen ausdrücken:

$$\begin{aligned} F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta) = & F(\alpha, \beta) + \Delta\alpha \frac{dF(\alpha, \beta)}{d\alpha} + \Delta\beta \frac{dF(\alpha, \beta)}{d\beta} \\ & + \frac{\Delta\alpha^2 d^2 F(\alpha, \beta)}{2 d\alpha^2} + \Delta\alpha \Delta\beta \frac{d^2 F(\alpha, \beta)}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2 d^2 F(\alpha, \beta)}{2 d\beta^2} + \text{etc.} \end{aligned}$$

oder auch:

$$(3) \quad U_1 = U + \Delta\alpha \frac{dU}{d\alpha} + \Delta\beta \frac{dU}{d\beta} + \frac{\Delta\alpha^2 d^2 U}{2 d\alpha^2} + \Delta\alpha \Delta\beta \frac{d^2 U}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2 d^2 U}{2 d\beta^2} + \text{etc.}$$

Für die homologen Körper ist $\Delta\alpha = \Delta\beta$. Vergleichen wir z. B. die beiden Körper:

so ist für den ersten: $\alpha = 8, \beta = 10$,

und für den zweiten: $\alpha + \Delta\alpha = 10, \beta + \Delta\beta = 12$:

also:

$$\Delta\alpha = 10 - 8 = 2, \quad \Delta\beta = 12 - 10 = 2.$$

Bezeichnen wir also kurzweg mit Δ die hinzugetretene Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, so reducirt sich obige Formel (3) auf folgende:

$$\begin{aligned} (4) \quad U_1 = & U + \Delta \left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} \right) + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2 U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2 U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2 U}{d\beta^2} \right) \\ & + \frac{\Delta^3}{6} \left(\frac{d^3 U}{d\alpha^3} + \frac{3d^3 U}{d\alpha^2 d\alpha} + \frac{3d^3 U}{d\alpha d\beta^2} + \frac{d^3 U}{d\beta^3} \right) + \text{etc.} \end{aligned}$$

oder auch, wenn D die Differenz dieser Eigenschaft in beiden Körpern bezeichnet:

$$(5) D = U_1 - U = \Delta \left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} \right) + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2} \right) + \text{etc.}$$

In diesen Formeln heissen die Coëfficienten:

$$\frac{dU}{d\alpha}, \frac{dU}{d\beta}, \dots, \frac{d^2U}{d\alpha^2}, \dots, \frac{d^3U}{d\alpha^3}, \dots,$$

welche die Potenzen von Δ multipliciren, die *partiellen Differentialquotienten* der Function U , und sind, je nach ihrem Exponenten, von der ersten, zweiten, dritten u. s. w. Ordnung. Die ersten Differentialquotienten $\frac{dU}{d\alpha}, \frac{dU}{d\beta}$, welche die erste Potenz von Δ multipliciren, drücken, wie die Differentialrechnung lehrt, die Geschwindigkeit aus, mit welcher die Eigenschaft U , beim allmählichen Uebergang des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ in den Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha} H_{\beta+\Delta\beta} O_\gamma$, sich ändern würde, sie messen die Quantität der Variation und können in diesem Falle als constant angesehen werden. Alsdann reduciren sich die zweiten und höheren Differentialquotienten von U auf Null, da die Variationen oder Incremente von constanten Grössen Null sind, und sämtliche Glieder der Gleichung (5), mit Ausnahme der beiden ersten, verschwinden. Es ist demnach

$$(6) D = U_1 - U = \Delta \left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} \right)$$

oder, wenn man

$$(7) \frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} = \text{einer Constanten } k$$

setzt:

$$(8) D = U_1 - U = k\Delta.$$

Aus dieser Formel folgt unmittelbar, dass die Differenzen D der Eigenschaften U_1 und U zweier homologen Körper, $C_{\alpha+\Delta\alpha} H_{\beta+\Delta\beta} O_\gamma$ und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, proportional sind der Differenz Δ ihrer chemischen Zusammensetzung.

Das vollständige Gesetz der Variation der Eigenschaften homologer Körper wird indessen durch (5), oder auch, wenn s die Summe sämtlicher Glieder, welche die höheren Potenzen von Δ enthalten, bezeichnet, durch folgende Formel:

$$(9) D = U_1 - U = k\Delta + s$$

ausgedrückt und man erkennt hieraus, dass, streng ge-

nommen, die Differenzen der Eigenschaften D nicht genau proportional sind den Differenzen der chemischen Constitution Δ , sich dieser Proportionalität aber um so mehr nähern, je geringer der Einfluss des in (8) vernachlässigten Gliedes s wird. Daher auch die kleinen Abweichungen von der Proportionalität, welche man bei den Siedepunkten und sonstigen Eigenschaften der zu derselben Reihe gehörenden homologen Körper beobachtet.

Eine wichtige Bemerkung in Bezug auf die Formel (8) oder (9) ist folgende. Für eine zweite Reihe von homologen Körpern, z. B. für die Reihe

Bromäthylen $C_4H_4Br_2$,

Brompropylen $C_6H_6Br_2$,

Brombutylen $C_8H_8Br_2$

ist der Factor k, mag er als constant oder als veränderlich betrachtet werden, im Allgemeinen nicht identisch mit dem Factor, welcher der oben betrachteten Reihe entspricht. Denn es ist leicht einzusehen, dass die entsprechende Eigenschaft V eines Gliedes dieser neuen Reihe eine Function Φ ist der Molekularzustände a, b, e und der Anzahl α, β, γ der darin vorhandenen Elemente C, H, Br

$$V = \Phi(a, \alpha; b, \beta; e, \gamma),$$

welche schon deshalb von der vorigen Function F verschieden ist, weil darin nicht mehr der Molekularzustand des Sauerstoffes c, sondern der des von diesem verschiedenen Broms e vorkommt. Es folgt daraus, dass auch die Differentialquotienten dieser neuen Function in Bezug auf die Grössen α und β

$$\frac{dV}{d\alpha}, \frac{dV}{d\beta}, \text{ u. s. w.}$$

im Allgemeinen andere Werthe haben müssen, als die früher betrachteten Differentialquotienten

$$\frac{dU}{d\alpha}, \frac{dU}{d\beta}, \text{ u. s. w.}$$

der Function U oder F. Es wird also bei dieser neuen Reihe die Differenz der Eigenschaften zweier ihrer Glieder ausgedrückt durch

$$D' = V_1 - V = \Delta \left(\frac{dV}{d\alpha} + \frac{dV}{d\beta} \right) + s,$$

oder auch durch

$$(10) \quad D' = V_1 - V = k'\Delta + s';$$

woraus erhellt, dass auch in dieser Reihe die Differenzen der Eigenschaften denen der chemischen Zusammensetzung nahezu proportional, nicht aber auch mit den der vorigen Reihe entsprechenden Eigenschaftsdifferenzen identisch sind, indem der Proportionalitätsmodulus

$$k' \text{ oder } \frac{dV}{d\alpha} + \frac{dV}{d\beta}$$

in (10) verschieden ist von dem in (9) enthaltenen

$$k \text{ oder } \frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}.$$

Die Divergenzen, welche sich in Kopp's Zusammenstellungen bei verschiedenen Reihen zeigen, finden hierin ihre theoretische und physikalische Erklärung, und es bedarf keiner künstlichen Mittel zur Durchführung der gleichförmigen Regelmässigkeiten für sämtliche homologe Reihen, indem jene Abweichungen als eine naturgemässe Erscheinung sich herausstellen.

Sich auf die Annahme stützend, dass die Differenzen der Eigenschaften homologer Körper für sämtliche homologe Reihen dieselben sein müssen, hat man das Gesetz als ein allgemeines betrachtet, dass für jedes Aequivalent Brom, welches an die Stelle eines Aequivalentes Chlor in eine chemische Verbindung eintritt, der Siedepunkt dieser letzteren um ungefähr 32° erhöht wird, und daraus glaubte man schliessen zu dürfen, dass die Chlor- und Bromverbindungen des Kiesels als SiCl_3 und SiBr_3 zu schreiben seien, da die Differenz der Siedepunkte $= 153^\circ - 59^\circ = 94^\circ = 3 \times 31,3^\circ$ ist, und jene Zusammensetzung den Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors PCl_3 und PBr_3 entspricht, deren Siedepunkte ebenfalls um $175^\circ - 78^\circ = 97^\circ = 3 \times 32,3^\circ$ verschieden sind. Man sah sich indessen später veranlasst, namentlich durch gewisse Anomalien, welche sich bei den entsprechenden Titanverbindungen zeigten, jene Schlüsse in Bezug auf die Constitution der Kieselverbindungen als unrichtig aufzugeben.

Aus dem im Vorigen Mitgetheilten in Bezug auf die Abweichungen der Differenzen bei den verschiedenen Reihen analoger Körper ergibt sich, dass man ebenso wenig berechtigt ist, die aus den Analogien zwischen Kiesel- und Phosphorverbindungen als auch die aus den Abweichungen der ersteren von den entsprechenden Titanverbindungen gezogenen Schlüsse als begründet zu betrachten (vergl. diess. Journ. LXVIII, 253 u. 444), da nach dem Vorhergesagten die Proportionalitätsmoduli und in Folge dessen auch die Differenzen der Siedepunkte keineswegs identisch sein müssen für diese drei verschiedenen Reihen von Körpern; die Identität jener Differenzen ist jedoch nicht ausgeschlossen und keineswegs für unmöglich zu halten, nur wäre dieselbe, wo sie vorkommt, als zufällig anzusehen.

Die hier auseinandergesetzten Betrachtungen beruhen, wie man gesehen hat, auf gewissen für die Chemie neuen Methoden und Principien, welche auch anderweitige Anwendungen gestatten und mit der Zeit vielleicht zu einer mechanischen Theorie der Chemie führen werden. Diese Principien werde ich, so weit der jetzige Stand dieser Wissenschaft eine Anwendung des höheren mathematischen Calcüls gestattet und es mir gelungen ist, diess zu thun, in der nächsten Zeit ausführlicher entwickeln.

LXII.

Ueber Isopren und Kautschin.

Die Resultate, welche Gr. Williams bei seiner Arbeit über die Destillationsproducte des Kautschuks erhalten, deuteten wir früher (s. diess. Journ. LXXXIII, 188) in einer Notiz an. Hier geben wir sie etwas ausführlicher.

Die Producte der trocknen Destillation des Kautschuks sind von mehreren Chemikern studirt worden. Der erste, welcher diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zuge-