XI. Bemerkungen zu den vorausgehenden Abhandlungen;

von W. Lossen.

I. Ueber Siedepunktsdifferenzen.

Es ist bekannt, daß zur Zeit, als die Aufmerksamkeit der Chemiker sich auf die Abhängigkeit des Siedepunkts von der chemischen Zusammensetzung richtete, die Siedepunktsdifferenz zwischen Holzgeist und Weingeist als eine abnormale erschien*). Es ist das Verdienst des Herrn Dr. Dobriner, in seiner vorstehenden Arbeit darauf hingewiesen zu haben, daß solche anomale, gegenüber den darauf folgenden unerwartet kleine Siedepunktsdifferenzen zwischen Methyl- und Aethylverbindungen sich allgemeiner finden, sobald man solche Verbindungen mit einander vergleicht, in welchen die Alkyle direct an Sauerstoffatome gebunden sind; ich will im Folgenden kürzer sagen: bei Sauerstoffbindung der Alkyle. Anders verhält es sich, wie ebenfalls Dobriner schon hervorgehoben hat, bei Kohlenstoffbindung der Alkyle, d. h. also bei solchen Verbindungen, bei welchen die Alkyle direct an Kohlenstoffatome gebunden sind. Bezeichnen wir die Siedepunktsdifferenz zwischen Methyl- und Aethylverbindung als erste Differenz, diejenige zwischen der entsprechenden Aethyl- und Propylverbindung als zweite Differenz, so läßt sich die von Dobriner aufgestellte Regel kurz dahin zusammenfassen:

Bei Sauerstoffbindung der Alkyle ist die erste Differenz kleiner als die zweite, bei Kohlenstoffbindung ist die erste Differenz größer als die zweite.

Die beiden von Dobriner gegebenen Tabellen umfassen zwar beinahe nur sorgfältig untersuchte, jedoch nur wenige

---

*) Vgl. Kopp, diese Annalen **94**, 280 und **96**, 7.

Verbindungen. Es schien mir von Interesse zu untersuchen, ob die von ihm hervorgehobenen Regelmäßigkeiten sich bestätigen, wenn man das überhaupt zu Gebot stehende Beobachtungsmaterial berücksichtigt. Ich stelle deshalb in den folgenden Tabellen alle mir zugänglichen Beobachtungen — insofern nicht besondere Gründe gegen die Verwerthung derselben sprechen — zusammen, meistens nach Beilstein's Handbuch, außerdem nach selbst gemachten Notizen oder Beobachtungen, die in meinem Laboratorium gemacht sind *).

Die Spalte neben den Namen enthält die rationelle Formel derjenigen Methylverbindungen, welche mit den analogen Aethyl- und Propylverbindungen verglichen werden sollen, und zwar in der Weise geschrieben, daß eine oder mehrere Methylgruppen nicht durch CH_3 , sondern durch Me ausgedrückt sind. Die so bezeichneten sind diejenigen, welche in den verglichenen Aethyl- und Propylverbindungen durch Aethyl und Propyl zu ersetzen sind, während durch CH_3 ausgedrückte Methylgruppen in den verglichenen Homologen unverändert wiederkehren. Diese Schreibweise bringt es mit sich, daß für eine und dieselbe Verbindung je nach Bedürfnis zwei verschiedene Formeln angewendet werden. In Tabelle I ist z. B. unter Nr. 14 der Kohlensäuremethylester durch die Formel $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OMe} \\ \diagdown \\ \text{OMe} \end{smallmatrix}$ ausgedrückt; das bedeutet, daß mit demselben kohlensaures Aethyl und Propyl, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und

---

*) Der Natur der Sache nach enthalten diese Tabellen Beobachtungen von verschiedener Zuverlässigkeit. Bald sind die Siedepunkte unter einander verglichener Verbindungen von denselben, bald von verschiedenen Beobachtern bestimmt; bald übereinstimmend, bald abweichend gefunden; bald corrigirt, bald uncorrigirt u. s. w. Das macht die Beantwortung der zunächst in's Auge gefassten Frage nicht unmöglich, scheint mir es aber zu rechtfertigen, daß ich vorläufig nicht jede einzelne Quelle citire, aus welcher ich meine Notizen gesammelt habe.

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ verglichen werden. Unter Nr. 15 erhält dagegen das kohlen-saure Methyl die Formel $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OMe} \end{smallmatrix}$; das bedeutet, daß die Siedepunkte der drei Ester $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$, man kann sagen diejenigen der Ester der Methylkohlen-säure angegeben werden. Die Formeln $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OMe}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{OMe}$ drücken die nämliche Verbindung aus; die erstere ist unter Nr. 21 angewendet, weil der Methyl-, Aethyl- und Propylester der Methylglycol-säure mit einander verglichen werden, die letztere dagegen unter Nr. 32, weil die verglichenen Siedepunkte diejenigen der Methylester der Methyl-, Aethyl- und Propylglycolsäure sind.

Unter den 36 Beispielen der Tabelle I zeigen sich drei mit + bezeichnete Ausnahmen, Nr. 5, 8 und 27; die beiden letzten basiren auf wenig sicheren Beobachtungen. Zu diesen 36 Beispielen kommen noch 28 weitere, nämlich die 17 von Dobriner in der Tabelle auf Seite 14 seiner Abhandlung zusammengestellten, 5 von Pinette*) bei den Phenoläthern, 6 von Dobriner bei den Aethern der Fettalkohole beobachtete. Unter diesen 28 findet sich folgende einzige Ausnahme:

	Siedep.	Diff.
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	— 23,6°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	10,8°	34,4
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	38,9°	28,1

Alles in allem sind in 64 Fällen 4 Ausnahmen beobachtet. Bei dem bereits erwähnten geringen Grade der Zuverlässigkeit vieler dieser Beobachtungen könnte es meiner Ansicht nach nicht überraschen, wenn die Zahl der Ausnahmen gröfser wäre. Der Satz, daß bei Sauerstoffbindung die erste Differenz kleiner als die zweite ist, trifft jedenfalls beinahe ausnahmslos, vielleicht allgemein zu.

*) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Tabelle I. Sauerstoffbindung der Alkyle.

	<i>Ester der:</i>		Methylver- bindungen	Erste Differenz	Aethylver- bindungen	Zweite Differenz	Propylver- bindungen
1	Salpetrigen Säure	NO-OMe	— 12°	29	17°	40,4	53,9-60,9°
2	Salpetersäure	NO ₂ -OMe	66°	11,5	87,5°	23	110,5°
3	Borsäure	B(-OMe) ₃	65-72°	51,5	120°	53,5	172-175°
4	Aetherphosphorsäure	OP(-OC ₂ H ₅) ₃	203,3°	11,7	215°	23,7	288,7°
†5	Chlorameisensäure	ClCO-OMe	71,4°	22,3	93,7°	21,5	115,2°
6	Chloressigsäure	ClCH ₂ ·CO-OMe	130,7°	14,2	144,9°	17,8	161,7°
7	Jodessigsäure	JCH ₂ ·CO-OMe	170°	9	179°	20	199°
†8	α-Dibrompropionsäure	CH ₃ CB ₂ -OMe	175-179°	13,5	190,5°	11,5	200-204°
9	Carbaminsäure	CO<NH ₂ OMe	177°	5	180-184°	13	194-196°
10	Isopropyllessigsäure	CH ₃ >CH·CH ₃ ·CO-OMe	116,7°	17,6	134,3°	21,6	155,9°
11	Methyl-butyl-essigsäure	CH ₃ >CH·CO-OMe	156,3-157,3°	16,1	172,4-173,4°	18,8	191,2-192,2°
12	Benzoesäure	C ₆ H ₅ ·CO-OMe	199,7°	13,7	213,4°	16,1	229,5°
13	α-Toluylsäure	C ₆ H ₄ ·CH ₃ ·CO-OMe	220°	6	226°	12	238°
14	Kohlensäure	CO<OMe	90,6-92°	34,9	125,8-126,6°	42	168,2°
15	Methylkohlsäure	CO<OCH ₃ OMe	90,6-92°	17,9	109,2°	21,6	130,8°
16	Aethylkohlsäure	CO<OC ₂ H ₅ OMe	109,2°	17	125,8-126,6°	19,4	145,6°
17	Oxalsäure	C ₂ O ₂ <OMe	163,3°	22,7	186°	30,3	216,3°
18	Malonsäure	C ₃ H ₂ O ₄ <OMe	183,1°	17,9	201°	30,1	231,1°

Gr *

(Tabelle I. Sauerstoffbindung der Alkyle.)

Ester der :		Methylver- bindungen	Erste Differenz	Aethylver- bindungen	Zweite Differenz	Propylver- bindungen
19	Bernsteinsäure	$C_4H_4O_2 \begin{smallmatrix} \diagup OMe \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	18,9	215,4°	34,5	249,9°
20	Glycolsäure	$HO \cdot CH_2 \cdot CO-OMe$	8,8	160°	10,5	170,5°
21	Methylglycolsäure	$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO-OMe$	4	131°	16	147°
22	Aethylglycolsäure	$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO-OMe$	4	152°	14	166°
23	Propylglycolsäure	$C_3H_7O \cdot CH_2 \cdot CO-OMe$	6	184,5°	7,5	192°
24	Salicylsäure	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO-OMe$	6	224,1°	14,9	238-240°
25	Lävulinsäure	$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_4 \cdot CO-OMe$	9	200-201°	15	215-216°
<i>Aether :</i>						
†26	Resorcin-	$m-C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OMe \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	23	235-236°	15,5	251°
27	Methylbrenzcatechin-	$o-C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	7,5	213°	29,5	240-245°
28	Eugenol-	$C_3H_5 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	9,5	254°	10	263-265°
29	Orthoameisensäure-Aether	$HC(-OMe)_2$	44	145-146°	51	196-198°
30	"	$HC(OCH_3)_2$	16	115-120°	35	150-155°
31	"	$HC(OC_3H_7)_2$	5	185-187°	11	196-198°
32	Methyläther } der Methyl-,	$CH_3 \cdot O \cdot COCH_3-OMe$	21	148°	30,5	178,5°
33	Aethyläther } Aethyl- und	$C_2H_5 \cdot O \cdot COCH_3-OMe$	21	152°	32,5	184,5°
34	Propyläther } Propylglycolsäure	$C_3H_7 \cdot O \cdot COCH_3-OMe$	19	166°	26	192°
<i>Acetale :</i>						
35	des Acetaldehyds	$CH_3CH \begin{smallmatrix} \diagup OMe \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	40,7	103,5-104,5°	43	146-148°
36	"	$CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup OC_3H_7 \\ \diagdown OMe \end{smallmatrix}$	21	125°	22	146-148°

Tabelle II. Kohlenstoffbindung der Alkyle.

	Paraffine	Methylver- bindungen	Erste Differenz	Aethylver- bindungen	Zweite Differenz	Propylver- bindungen
††1		30°	32	62°	28,5	90,5°
†2		136-136,5°	21,9	157,5-158,8°	21,8	180°
***3		141,9°	16,6	158-159°	23	181-182°
†4		138,9°	19,6	158-159°	18,3	176-177,5°
5		138°	40,5	178-179°	40,5	218-220°
*6		163-164,5°	21,2	185°	23	206-210°
***7		163-164,5°	35,2	198-200°	46,5	243-248°
†8		185,2°	18,8	204°	16	220°
††9		198°	15,5	213-214°	11,5	224-226°
††10		237°	18,7	255,5-256°	7,3	263°
*11		78,8°	19,1	97,4°	20,1	117,5°
*12		97,4°	20,1	117,5°	20,3	137,8°
*13		82,8°	16,9	99,7°	19,1	118,8°
*14		82,8°	3*	116,8°	35,2	149-155°
*15		118,8°	16,2	135°	17	149-155°

(Tabelle II. Kohlenstoffbindung der Alkyle.)

		Methylver- bindungen	Erste Differenz	Aethylver- bindungen	Zweite Differenz	Propylver- bindungen
*16		$\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	19,3	101,9-102,5°	20,7	122,9°
*17	Tertiäre Alkohole	$\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	38,9	121,8°	39,3	161,5°
†18		$\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	38,8	140-142°	38,5	179,5°
††19		$\text{JCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	29	117-120°	26	144-145°
††20	Secundäre Jodide	$\text{JCH} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	56	145-146°	39,5	185°
††21	Tertiäre Chloride	$\text{ClC}(\text{CH}_3)_2\text{Me}$	33	86°	14	100°
††22	Tertiäre Jodide	$\text{JC}(\text{CH}_3)_2\text{Me}$	28	127,8-128,8°	13,7	142°
††23		$\text{CO}(\text{Me})_2$	46,5	101-104°	40	141-144°
*24		$\text{CH}_3\text{COC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \text{CH}_3$	23,7	118°	26,5	142-147°
††25	Ketone	$\text{CH}_3\text{COC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \text{Me}$	44	137,5-139°	35,2	173-174°
*26		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Me}$	8	210°	10	218-222°

		Methylver- bindungen	Erste Differenz	Aethylver- bindungen	Zweite Differenz	Propylver- bindungen
††27	Dialkylirte Essigsäuren	$\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	22,9	177°	16,4	193,4°
††28	Aethyl ester derselben	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	23,4	133,5°	19,8	153,3°
†29	Alkylirte Acetessigester	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	11,2	198°	10,5	208,5°
††30		$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	17,5	201,5°	14,5	216°
††31		$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	34	218°	17,5	235,5°
**32	Aethyl ester dialkylirter Oxalsäuren	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{COC}(\text{OH})\text{Me}_2$	25	175°	34	208-210°
†33	Bernsteinsäureester	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	18,5	233,9°	15,9	249,8°
††34		$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	16	249,9°	11,6	261,5°
*35	Benzoësäureester	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	16,1	229,5°	17,8	247,3°
**36	Benzylester	$\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Me}$	13,5	219-220°	19,5	238-240°
††37	Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- Glycolsäureäthylester	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Me}$	21,5	200-201°	5,5	205-207°
**38	Cyanide der Säureradicale	$\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	16	108-110°	26	133-137°
**39	Alkylirte Thiophene	$\text{NC} \cdot \text{CO} \cdot \text{Me}$	22	133°	25,5	158,5°
**40	Nitrile	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{Me}$ $\text{NC} \cdot \text{Me}$	16,5	98,1°	20,4	118,5°

Der Unterschied zwischen Sauerstoffbindung und Kohlenstoffbindung springt beim Vergleich der Tabellen I und II deutlich in die Augen. Unter den 40 Beispielen der Tab. II sind 18 — die mit Sternchen bezeichneten —, in welchen die erste Differenz kleiner als die zweite ist; unter diesen 18 wieder 7 — die doppelt besternten — in welchen der Unterschied beider Differenzen 3° erreicht oder überschreitet. In einem Fall ist die erste Differenz gleich der zweiten, in 21 Fällen ist sie gröfser als die zweite; letztere sind mit Kreuz bezeichnet, darunter 15 mit Doppelkreuz, in welchen der Unterschied der Differenzen mindestens 3° beträgt. Die von Dobriner gegebene Tabelle enthält 15 Beispiele, darunter 11 mit abnehmenden, 4 mit wachsenden Differenzen. Die Beispiele mit abnehmenden Differenzen liefsen sich leicht noch vermehren, denn ich habe die höheren Glieder einer homologen Reihe, von welcher einige Anfangsglieder in die Tabelle aufgenommen sind, nicht weiter aufgeführt, weil es ohnehin zur Genüge bekannt ist, dafs die Siedepunktsdifferenzen bei den höheren Gliedern abnehmen. Dobriner hat bereits hervorgehoben, dafs drei beliebige auf einander folgende Glieder einer Reihe, welche C_nH_{2n+1} enthält, als Methyl-, Aethyl-, Propylverbindung angesehen werden können.

Demnach kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs bei Kohlenstoffbindung in der Mehrzahl der Fälle die erste Differenz gröfser als die zweite ist.

Dobriner nimmt an, dafs in den Fällen, in welchen dieselbe kleiner als die zweite gefunden wird, Versuchsfehler vorliegen. Diese Annahme kann recht wohl oft zutreffen, für allgemein richtig kann ich sie dagegen nicht halten; bei Beurtheilung derselben kommen folgende Punkte in Betracht :

1. Wenn auch die Siedepunktsdifferenzen in homologen Reihen im Grofsen und Ganzen mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt abnehmen, so ist es doch öfter beobachtet, dafs

dieselben für eine gewisse Zahl von Gliedern einer solchen Reihe nahezu gleich sind, so z. B. für die Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure*); für die Fettalkohole vom Aethylalkohol bis zum Hexylalkohol*); für verschiedene homologe Ester**); für Paraffine***) und aromatische Kohlenwasserstoffe †).

Gesetzt den Fall, für eine Zahl homologer Verbindungen wären die Siedepunktsdifferenzen in Wirklichkeit gleich, so würde ein Fehler bei der Siedepunktsbestimmung eines mittleren Gliedes zur Folge haben, dafs man neben einer Bestätigung der Dobriner'schen Annahme eine Nichtbestätigung derselben annehmen könnte. Seien die Glieder einer solchen Reihe :

C_3, C_4, C_5, C_6, C_7 u. s. w.,

die Siedepunktsdifferenzen seien in Wirklichkeit gleich, der Siedepunkt von C_5 aber um $\frac{1}{2}^0$ zu niedrig gefunden, so würde die erste Differenz gröfser als die zweite erscheinen, wenn man C_3, C_4 und C_5 mit einander vergleicht; es wird sich gerade umgekehrt verhalten, wenn C_4, C_5 und C_6 verglichen werden. Das wird aber auch nicht wesentlich anders sein, wenn die Differenzen in Wirklichkeit nicht absolut, sondern nur annähernd gleich sind; auch dann kann ein *scheinbarer* Widerspruch gegen die Regel durch kleine Versuchsfehler, wie sie ohne Zweifel vorkommen, bedingt sein.

2. Trotzdem sprechen mehrere sorgfältig ausgeführte Beobachtungen dagegen, dafs die Regel ausnahmslos giltig ist. Nach Mendeleejeff's (— Aethylalkohol —) und nach Zander's Beobachtungen sieden :

*) Zander, diese Annalen **224**, 56 ff.

) Gartenmeister, daselbst **233, 249.

***) Schorlemmer, daselbst **161**, 281.

†) Kopp, daselbst Supplbd. **5**, 323.

			Diff.
Aethylalkohol	bei	78,3°	
Propylalkohol	"	97,4°	19,1
Butylalkohol	"	117,5°	20,1
Amylalkohol	"	137,8°	20,3.

Wollte man annehmen, die Siedepunktsdifferenz zwischen Aethyl- und Propylalkohol sei gröfser als das Mittel aus den folgenden Differenzen, so müfsten die Siedepunkte von Aethyl- und Propylalkohol verhältnismäfsig wenig genau bestimmt sein.

Nach Gartenmeister's Bestimmungen sieden :

				Diff.
Essigsäures	Aethyl	bei	77,5°	
Propionsäures	"	"	98,8°	21,3
Buttersäures	"	"	120,9°	22,1
Valeriansäures	"	"	144,7°	23,8.

Aehnliches fand derselbe bei den Estern anderer Alkohole*).

Die Unrichtigkeit dieser Beobachtungen müfste nachgewiesen sein, wollte man eine Regel als allgemein gültig betrachten, nach welcher die Abnahme der Siedepunktsdifferenzen in einer Reihe, welche homologe normale Alkoholradicale enthält, gleich nach der Aethylverbindung beginnen mufs; in einer, welche die Radicale homologer Fettsäuren enthält, gleich nach der Acetylverbindung. Die zuverlässigsten Beobachtungen, die bis jetzt vorliegen, sprechen dafür, dafs in mehreren solcher Reihen die Abnahme der Siedepunktsdifferenzen ungefähr nach dem Glied, dessen Radical 5 Atome Kohlenstoff enthält, anfängt. Es ist wahrscheinlich nicht zufällig, nicht durch kleine Versuchsfehler bedingt, dafs die Nummern 11 bis 17 der Tab. II sämtlich eine kleine Zunahme der Differenzen zeigen.

In allen zuletzt erwähnten Fällen sind die Unterschiede

---

*) Siehe die Tabelle, diese Annalen **233**, 294.

der auf einander folgenden Differenzen klein, daher schwer genauer festzustellen, sobald man nur zwei auf einander folgende vergleicht; vor allem durchaus nicht so in die Augen fallend, wie diejenigen zwischen der ersten und zweiten Differenz bei Sauerstoffbindung.

Das Ergebniss der vorstehenden Erörterungen läßt sich dahin zusammenfassen, dafs bei Kohlenstoffbindung die erste Differenz in der Mehrzahl der Fälle gröfser als die zweite, in vielen Fällen nahezu gleich der zweiten ist; unter letzteren sind auch solche, in welchen sie etwas kleiner als die zweite ist.

Nur vereinzelt sind bei Kohlenstoffbindung Fälle beobachtet, in welchen die erste Differenz erheblich kleiner als die zweite ist; diese bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Die folgende Tabelle III (S. 76) enthält die mir zugänglichen Beobachtungen über solche Verbindungen, in welchen Methyl, Aethyl und Propyl weder direct an Sauerstoff, noch an Kohlenstoff, sondern an verschiedene andere Elemente gebunden sind. Unter 22 Fällen 8, in welchen die erste Differenz kleiner als die zweite ist. Diese 8 sind aber nicht gleichmäfsig vertheilt, denn 4 kommen allein auf die Schwefelverbindungen, von welchen im Ganzen 6 Beispiele vorliegen. Bei diesen waltet also ein Steigen der Differenz vor, zumal da eine der beiden Klassen von Schwefelverbindungen, bei welchen ein Sinken der Differenz beobachtet ist, eine Ausnahmestellung einnimmt. Bei den sub No. 5 aufgeführten Sulfiden sind nämlich beide Alkyle an ein und dasselbe Schwefelatom gebunden, während die übrigen Klassen von Schwefelverbindungen auf jedes Alkyl ein Schwefelatom, also ebenso oft $-\text{SCH}_3$ als $-\text{CH}_3$ u. s. w. enthalten.

Tab. III. Bindung der Alkyle an andere Elemente.

			Methyl- verbin- dungen	I. Diff.	Aethyl- verbin- dungen	II. Diff.	Propyl- verbin- dungen
	<i>An Halogene :</i>						
† 1	Chlorverbin- dungen	Cl-Me	— 23,7°	36,2	12,5°	34	46,5°
† 2	Bromverbin- dungen	Br-Me	4,5°	33,9	38,4°	32,6	71°
* 3	Jodverbin- dungen	J-Me	42,6°	29,7	72,3°	30,1	102,4°
	<i>An Schwefel :</i>						
* 4	Mercaptane	HS-Me	20°	16,2	36,2°	31,3	67,5°
† 5	Sulfide	S(Me) ₂	37,5°	54,6	92,1°	40,4	132,5°
		S-Me					
* 6	Disulfide	S-Me	112,7-117°	38,2	153,1°	39,4	192,5°
† 7	Thiacetsäure- ester	CH ₃ .CO.S-Me	95,5°	21	116,5°	19,5	136°
* 8	Rhodanalkyle	Cy. S-Me	133°	10,5	141-146°	19,5	163°
* 9	Isothiacetani- lide	C ₆ H ₅ NC·CH ₃ S-Me	244-245°	11,5	255-257°	15,5	270-273°
	<i>An Stickstoff :</i>						
† 10	Imidbasen	NH(Me) ₂	8-9°	48,5	57°	40	97°
† 11	Nitrilbasen	N(Me) ₃	9,3°	81,8	90,1°	66,4	156,5°
† 12	Nitrosamine	ON . N(Me) ₂	149,8°	27,1	176,9°	25,6	200-205°
† 13	Nitroparaffine	O ₂ N-Me	101°	13,4	114,4°	12,6	127°
* 14	Alkylirte Ani- line	C ₆ H ₅ . N ^{CH₃} -Me	192-193,5°	8,2	201°	20	220-222°
* 15		C ₆ H ₅ N(Me) ₂	192-193,5°	20,7	213,5°	31,9	245,4°
	<i>An verschiedene Elemente :</i>						
† 16	Zinkverbin- dungen	Zn(Me) ₂	46°	72	118°	27	140-150°
† 17	Quecksilber- verbindungen	Hg(Me) ₂	93-96°	64,5	159°	26	179-191°
† 18	Aluminium- verbindungen	Al(Me) ₃	130°	64	194°	56	248-252°
† 19	Siliciumver- bindungen	Si(Me) ₄	30-31°	122,5	153°	60,5	213-214°
† 20	Zinnverbin- dungen	Sn(Me) ₄	78°	103	181°	42,5	222-225°
† 21		SnJ(Me) ₃	170°	61	231°	30	260-262°
* 22		SnJ ₄ (Me) ₄	228°	17	245°	26,5	270-273°

Den Sulfiden entsprechen in ihrer Constitution die Diäther. Die Siedepunktsdifferenz zwischen Dimethyl- und Diäthyläther ist dementsprechend gröfser als diejenige zwischen Diäthyl- und Dipropyläther.

Soweit die geringe Zahl der Beobachtungen einen Schluss zuläfst, ist bei Schwefelbindung der Alkyle — ebenso wie bei Sauerstoffbindung derselben — die erste Differenz kleiner als die zweite.

Zweck der vorstehenden Bemerkungen ist es, die Aufmerksamkeit auf die hervorgehobene Siedepunktsgelmäfsigkeit zu lenken und zu veranlassen, dafs durch Beobachtungen die Frage geprüft werde, in welchem Umfang die aufgestellten Regeln gelten.

II. Ueber die Vergleichung der Molecularvolumina bei gleichen Temperaturen.

Die Dissertationen der Herren Dobriner und Pinette waren bereits abgeschlossen, als die sehr beachtenswerthe Abhandlung von A. Horstmann „Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen“ erschien*), welcher in neuester Zeit eine weitere „Ueber den Einflufs der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolumen“ gefolgt ist**).

Im Nachstehenden gebe ich eine Berechnung der Molecularvolumina der Aether, Jodide, Phenole und Phenoläther bei 0°, auferdem diejenige einer Anzahl anderer Verbindungen bei 0° oder anderen constanten Temperaturen. Letztere sind verschieden gewählt, theils um die Vergleichbarkeit nicht nur bei einer und derselben zu prüfen, theils weil die

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1579.

) Daselbst **20, 766.

verschiedenen Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht sind, und es angezeigt schien, da, wo eine vollständige Bestimmung der Ausdehnung fehlt, Umrechnungen auf von der Beobachtungstemperatur entfernte Temperaturen möglichst zu vermeiden. Die Aenderung des specifischen Gewichts für 10 bis 20° kann ohne in Betracht kommende Fehler berechnet werden, sobald die Ausdehnung auch nur einigermaßen durch Bestimmungen an der Substanz selbst oder auch durch solche an derselben nahestehenden Verbindungen, z. B. metameren oder homologen, bekannt ist. Die Molecularvolumina des Dipropyls, des essigsauren Methyls, des ameisensauren Methyls und Aethyls sind mit den vorliegenden Ausdehnungscoefficienten auch für 100° berechnet worden, also für eine Temperatur, die 30 bis 70° über dem Siedepunkt liegt. Es ändert an den allgemeinen Schlusfolgerungen nichts, wenn diese Zahlen weniger genau sein sollten. Sie können aber auch der Wirklichkeit entsprechen, denn die mit den von Kopp festgestellten Ausdehnungscoefficienten berechneten specifischen Gewichte des Alkohols und Aethers stimmen mit den von Mendelejeff experimentell gefundenen überein bei Temperaturen, welche bis zu 120° über dem Siedepunkt liegen *).

---

*) Mendelejeff, diese Annalen **119**, 9; Kopp, daselbst Suppl. **5**, 313.

Tab. I. Molecularvolumina der Aether normaler Fettsäure bei 0°*).

	Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD
Methyl	—	—	82,6	16,2	98,8	16,2	115,0	$48,1 = 3 \times 16,0$	163,1	16,2	179,3	
Aethyl	82,6	17,7	100,3	16,1	116,4	16,1	132,5	$48,3 = 3 \times 16,1$	180,8	16,1	196,9	114,3
Propyl	98,8	17,6	116,4	16,0	133,4	15,5	148,9	$48,5 = 3 \times 16,2$	197,4	16,1	213,5	114,7
Butyl	115,0	17,5	132,5	16,4	148,9	16,0	164,9	$49,0 = 3 \times 16,3$	213,9	16,1	230,0	115,0
Heptyl	163,1	17,7	180,8	16,6	197,4	16,5	213,9	$48,0 = 3 \times 16,0$	261,9	16,2	278,1	115,0
Octyl	179,3	17,6	196,9	16,6	213,5	16,5	230,0	$48,1 = 3 \times 16,0$	278,1	16,3	294,4	115,1
ΣA		$88,1 = 5 \times 17,6$		$97,9 = 6 \times 16,3$		$96,8 = 6 \times 16,1$		$290,4 = 18 \times 16,1$		$97 = 6 \times 16,2$		

*) Zur besseren Uebersicht über die Differenzen ist jeder Aether in der Tabelle zweimal aufgeführt.

Tabelle II. Molecularvolumina der Phenole und Phenoläther bei 0°.

Phenole : *Zugehörige Phenoläther :*

		Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD
Phenol	87,4	106,6	17,3	123,9	16,9	140,8	16,7	157,5	48,1 = 3 × 16,0	205,6	17,3	222,9	116,3
o-Kresol	101,9	122,2	18,0	140,2	17,1	157,3	16,1	173,4	49,0 = 3 × 16,3	222,4	15,4	237,8	115,6
m-Kresol	102,6	123,1	17,5	140,6	17,2	157,8	16,1	173,9	49,4 = 3 × 16,5	223,3	15,5	238,8	115,7
p-Kresol	102,4	123,3	17,1	140,4	17,2	157,6	16,1	173,7	49,0 = 3 × 16,3	222,7	15,9	238,6	115,3
Thynol	150,6	171,7	18,6	190,3	16,2	206,5	16,2	222,7	49,3 = 3 × 16,4	272,0	17,6	289,6	117,9
	ΣD	65,1	—	66,4	—	65,7	—	65,2	—	66,4	—	67,7	
	ΣA	—	88,5	—	84,6	—	81,2	—	244,6 = 3 × 81,5	—	81,7	—	

Tab. IIIa. Molecularvolumina normaler Fettsäureester bei 0°.

	Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Amyl	Diff.	Hexyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD	ΣA
Amelans.	59,8	18,4	78,2	16,7	94,9	16,8	111,7	16,6	128,3	16,2	144,5	16,3	160,8	15,8	176,6	134,7	
Diff.	16,8	—	16,7	—	17,0	—	16,7	—	16,7	—	16,9	—	16,5	—	17,4	—	116,8 = 8 × 16,8
Essigs.	76,6	18,3	94,9	17,0	111,9	16,5	128,4	16,6	145,0	16,4	161,4	15,9	177,3	16,7	194,0	116,4	
Diff.	16,8	—	16,8	—	16,4	—	16,5	—	16,4	—	16,4	—	16,7	—	15,9	—	99,1 = 6 × 16,5
Propions.	93,4	18,3	111,7	16,6	128,3	16,6	144,9	16,6	161,4	16,2	177,8	16,1	194,0	16,1	210,1	116,7	
Diff.	17,3	—	16,8	—	17,0	—	16,9	—	16,3	—	16,3	—	16,3	—	16,8	—	101,1 = 6 × 16,7
Butters.	110,7	17,8	128,5	16,8	145,3	16,5	161,8	16,7	178,5	16,0	194,5	15,8	210,3	16,6	226,9	116,2	
Diff.	16,5	—	16,6	—	16,4	—	16,4	—	16,3	—	16,5	—	16,8	—	16,2	—	131,5 = 8 × 16,4
Valerians.	127,2	17,9	145,1	16,6	161,7	16,5	178,2	16,6	194,8	16,2	211,0	16,1	227,1	16,0	243,1	115,9	
Diff.	16,3	—	16,6	—	16,6	—	16,3	—	16,4	—	16,3	—	16,4	—	17,0	—	99,2 = 6 × 16,5
Caprons.	143,5	18,2	161,7	16,6	178,3	16,2	194,5	16,2	211,0	16,2	227,1	16,1	243,1	16,6	260,1	116,6	
Diff.	16,5	—	16,2	—	16,2	—	16,2	—	16,3	—	16,3	—	16,2	—	15,6	—	96,9 = 6 × 16,1
Heptyls.	160,0	17,9	177,9	16,6	194,5	16,2	210,7	16,2	227,1	16,2	243,1	16,1	259,7	16,0	275,7	115,7	
Diff.	16,3	—	16,2	—	16,3	—	16,2	—	16,3	—	16,3	—	16,1	—	16,1	—	97,2 = 6 × 16,2
Octyls.	176,3	17,8	194,1	16,9	210,8	16,1	226,9	16,2	243,1	16,2	260,1	16,1	275,8	16,0	291,8	115,8	
ΣD	116,5	—	115,9	—	115,9	—	115,2	—	—	—	—	—	115,0	—	115,2	—	
ΣA	—	144,6 = 8 × 18,1	—	133,8 = 8 × 16,7	—	131,4 = 8 × 16,4	—	86,5 = 4 × 21,6	—	64,8 = 4 × 16,2	—	64,1 = 4 × 16,0	—	129,8 = 8 × 16,2	—	—	

Tab. III b. Molecularvolumina normaler Fettsäureester bei 100°.

	Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Amyl	Diff.	Hexyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD	ΣA
Aneisens.	72,0	20,3	92,3	17,3	109,6	16,6	126,2	18,2	144,4	17,3	161,7	17,0	178,7	16,8	195,5	123,5	—
Diff.	18,3	—	18,1	—	18,3	—	19,3	—	18,6	—	18,6	—	18,3	—	19,3	—	146,8 = 8 × 18,3
Resigs.	90,3	20,1	110,4	17,5	127,9	17,6	145,5	17,5	163,0	17,3	180,3	16,7	197,0	17,8	214,8	124,5	—
Diff.	18,4	—	18,1	—	17,2	—	17,7	—	16,3	—	16,3	—	18,0	—	17,4	—	106,8 = 6 × 17,8
Propions.	108,7	19,8	128,5	16,6	145,1	18,1	163,2	18,2	181,8	17,3	200,1	16,9	215,0	17,2	232,2	123,5	—
Diff.	17,9	—	17,4	—	18,7	—	18,0	—	51,8 = 3 × 17,3	—	51,8	—	17,5	—	17,9	—	107,4 = 6 × 17,9
Butters.	126,6	19,3	145,9	17,9	163,8	17,4	181,2	17,4	198,6	17,2	215,8	16,7	232,5	17,6	250,1	123,5	—
Diff.	17,0	—	17,5	—	17,2	—	17,2	—	17,4	—	17,4	—	17,6	—	16,8	—	138,1 = 8 × 17,3
Valerians.	143,6	19,8	163,4	17,6	181,0	17,4	198,4	17,6	216,0	17,2	233,2	16,9	250,1	16,8	266,9	123,3	—
Diff.	17,3	—	17,6	—	17,7	—	17,4	—	51,7 = 3 × 17,2	—	51,7	—	17,4	—	18,3	—	105,7 = 6 × 17,6
Caprons.	160,9	20,1	181,0	17,7	198,7	17,1	215,8	17,1	233,0	17,2	250,2	16,9	267,5	17,7	285,2	124,3	—
Diff.	17,4	—	17,3	—	17,1	—	17,2	—	51,8 = 3 × 17,3	—	51,8	—	17,3	—	16,7	—	103,0 = 6 × 17,2
Heptyls.	178,3	20,0	198,3	17,5	215,8	17,2	233,0	17,2	250,2	17,2	267,5	16,9	284,8	17,1	301,9	123,6	—
Diff.	17,2	—	17,1	—	16,7	—	17,3	—	51,5 = 3 × 17,2	—	51,5	—	17,0	—	16,9	—	102,2 = 6 × 17,0
Octyls.	195,5	19,9	215,4	17,1	232,5	17,8	250,3	17,8	267,5	17,2	284,8	16,9	301,8	17,0	318,8	123,3	—
ΣD	123,5	—	123,1	—	122,9	—	124,1	—	—	—	—	—	123,1	—	123,3	—	—
ΣA	—	159,3 = 8 × 19,9	—	139,2 = 8 × 17,4	—	142,2 = 8 × 17,8	—	70,7 = 4 × 17,7	—	68,7 = 4 × 17,2	—	67,3 = 4 × 16,9	—	138,0 = 8 × 17,2	—	—	—

Tab. III c. Molecularvolumina normaler Fettsäureester beim Siedepunkt.

	Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Amyl	Diff.	Hexyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD	ΣA
Amelaens. Diff.	62,7	21,9	84,6	21,6	106,2	21,4	127,6	22,9	150,5	22,8	173,3	23,4	196,7	23,6	220,3	157,6	—
Essigs. Diff.	83,2	22,9	106,1	22,3	128,4	22,2	150,6	23,2	173,8	23,9	197,7	23,3	221,0	24,8	245,8	162,6	184,7 = 8 × 23,1
Propions. Diff.	104,6	23,1	127,7	22,2	149,9	23,3	173,2	23,2	197,8	23,9	222,3	23,8	247,1	23,4	270,5	165,9	137,9 = 6 × 23,0
Butters. Diff.	126,7	23,8	150,5	23,5	174,0	23,8	197,8	24,3	222,1	23,7	246,4	23,8	270,2	25,4	295,6	168,9	141,8 = 6 × 23,6
Valerians. Diff.	149,1	25,4	174,5	23,3	197,8	24,3	222,1	23,7	245,8	26,2	272,0	25,4	297,4	25,2	322,6	173,5	197,8 = 8 × 24,7
Caprons. Diff.	172,2	25,5	197,7	24,5	222,2	23,8	246,0	23,9	277,9	26,3	303,9	25,7	323,9	25,7	349,6	177,4	148,1 = 6 × 24,7
Heptyls. Diff.	196,2	25,7	221,9	24,6	246,5	24,8	271,3	24,6	298,9	26,3	325,2	26,0	350,2	26,8	376,2	180,0	150,7 = 6 × 25,1
Octyls.	220,1	25,8	245,9	24,4	270,3	25,6	295,9	24,4	321,1	26,3	347,0	27,0	377,0	27,3	404,3	184,2	151,2 = 6 × 25,2
ΣD	157,4	—	161,3	—	164,1	—	168,3	—	—	—	—	—	180,3	—	184,0	—	—
ΣA	—	194,1	—	186,4	—	189,2	—	94,3	—	97,0	—	95,9	—	201,4	—	—	—
		= 8 × 24,3		= 8 × 23,3		= 8 × 23,6		= 4 × 23,6		= 4 × 24,2		= 4 × 24,0		= 8 × 25,2			

Tab. IV. Molecularvolumina normaler Jodalkyle¹⁾.

	bei 0°	Diff.
CH ₃ J	60,6	17,9
C ₂ H ₅ J	78,5	16,5
C ₃ H ₇ J	95,0	16,3
C ₄ H ₉ J	111,3	16,5
C ₅ H ₁₁ J	127,8	16,4
C ₆ H ₁₃ J	144,2	16,7
C ₇ H ₁₅ J	160,9	15,9
C ₈ H ₁₇ J	176,8	17,3
C ₉ H ₁₉ J	194,1	15,2
C ₁₀ H ₂₁ J	209,3	

Tab. V. Molecularvolumina normaler Fettsäurenitrile.

	bei 30°	Diff.	bei 100°	Diff.
C ₂ H ₃ N ²⁾	53,0	18,2	78,7	
C ₃ H ₅ N ³⁾	71,2	150,0 = 9 × 16,7	235,6	156,9 = 9 × 17,4
C ₁₂ H ₂₃ N ⁴⁾	221,2	33,0 = 2 × 16,5	270,3	34,7 = 2 × 17,4
C ₁₄ H ₂₇ N	254,2	33,2 = 2 × 16,6	305,1	34,8 = 2 × 17,4
C ₁₆ H ₃₁ N	287,4	33,1 = 2 × 16,6	339,8	34,7 = 2 × 17,4
C ₁₈ H ₃₅ N	320,5			

¹⁾ Dobriner; C₉H₁₉J und C₁₀H₂₁J nach Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2221 und 2219.

²⁾ Vincent und Delachanal, Bull. soc. chim. **33**, 408; Ausdehnung nach Kopp, diese Annalen **98**, 373.

³⁾ Thorpe, Chemic. Soc. 1880, 205.

⁴⁾ Die folgenden nach Krafft und Stauffer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1728.

Tab. VI. Molecularvolumina einiger Kohlenwasserstoffe
 C_nH_{2n-2} ¹⁾).

	bei 30°	Diff.
$C_{12}H_{22}$	212,2	33,1 = 2 × 16,6
$C_{14}H_{26}$	245,3	32,8 = 2 × 16,4
$C_{16}H_{30}$	278,1	33,1 = 2 × 16,6
$C_{18}H_{34}$	311,2	

Tab. VII. Molecularvolumina einiger Kohlenwasserstoffe
 C_nH_{2n} ²⁾).

	bei 30°	Diff.
$C_{12}H_{24}$	223,2	32,9 = 2 × 16,5
$C_{14}H_{28}$	256,1	32,8 = 2 × 16,4
$C_{16}H_{32}$	288,9	32,4 = 2 × 16,2
$C_{18}H_{36}$	321,3	

¹⁾ Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1371.

²⁾ Krafft, daselbst **16**, 3018.

Tab. VIII. Molecularvolumina normaler Paraffine¹⁾.

	bei 0°	Diff.	bei 20°	Diff.	bei 30°	Diff.	bei 100°	Diff.
C ₆ H ₁₄	127,1		130,4		132,3		146,9	
		15,4		15,6		15,5		16,1
C ₇ H ₁₆	142,5		146,0		147,8		163,0	
		15,8		15,7		16,2		16,3
C ₈ H ₁₈	158,3		161,7		164,0		179,3	
		16,0		16,3		16,0		16,2
C ₉ H ₂₀	174,3		178,0		180,0		195,5	
		15,9		16,0		16,1		16,5
C ₁₀ H ₂₂	190,2		194,0		196,1		212,0	
		15,8		16,1		16,1		16,7
C ₁₁ H ₂₄	206,0		210,1		212,2		228,7	
		15,6		15,8		15,9		16,4
C ₁₂ H ₂₆	221,6		225,9		228,1		245,1	
		16,5		16,6		16,8		17,2
C ₁₃ H ₂₈	238,1		242,5		244,9		262,3	
		15,7		16,0		16,0		16,8
C ₁₄ H ₃₀	253,8		258,5		260,9		279,1	
		16,4		16,7		16,8		17,6
C ₁₅ H ₃₂	270,2		275,2		277,7		296,7	
		16,0		16,1		16,3		17,0
C ₁₆ H ₃₄	286,2		291,3		294,0		313,7	
				16,4		16,5		17,2
C ₁₇ H ₃₆	—		307,7		310,5		330,9	
						16,4		17,3
C ₁₈ H ₃₈	—		—		326,9		348,2	
						16,6		17,3
C ₁₉ H ₄₀	—		—		343,5		365,5	
						16,7		17,0
C ₂₀ H ₄₂	—		—		360,2		382,5	
						16,0		17,1
C ₂₁ H ₄₄	—		—		376,2		399,6	
						16,2		17,5
C ₂₂ H ₄₆	—		—		392,4		417,1	
								17,0
C ₂₃ H ₄₈	—		—		—		434,1	
								17,2
C ₂₄ H ₅₀	—		—		—		451,3	
							—	51,7 = 3 × 17,2
C ₂₇ H ₅₆	—		—		—		503,0	
							—	68,6 = 4 × 17,2
C ₃₁ H ₆₄	—		—		—		571,6	
								17,4
C ₃₂ H ₆₆	—		—		—		589,0	
							—	52,1 = 3 × 17,4
C ₃₅ H ₇₂	—		—		—		641,1	

¹⁾ Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1687 u. 1711 ff.; **19**, 2219; Thorpe, Chemie. Soc. 1880, 214 u. 217; Zander, diese Annalen **214**, 167.

Tab. IX. Molecularvolumina normaler Fettsäuren¹⁾.

	bei 0°	Diff.	bei 70°	Diff.	bei 100°	Diff.
CH ₃ O ₂	37,0		39,7		41,0	
C ₂ H ₄ O ₂	55,9	18,9	60,3	20,6	62,4	21,4
C ₃ H ₆ O ₂	72,9	17,0	78,7	18,4	81,6	19,2
C ₄ H ₈ O ₂	89,9	17,0	96,9	18,2	100,3	18,7
C ₅ H ₁₀ O ₂	106,4	16,5	114,1	17,2	117,8	17,5
C ₆ H ₁₂ O ₂	122,5	16,1	131,2	17,1	135,3	17,5
C ₇ H ₁₄ O ₂	139,3	16,8	148,5	17,3	153,0	17,7
C ₈ H ₁₆ O ₂	155,0	15,7	165,3	16,8	170,1	17,1
C ₉ H ₁₈ O ₂	171,2	16,2	181,8	16,5	187,1	17,0
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	51,4 = 3 × 17,1	—	—	—
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	—	—	233,2	—	—	122,1 = 7 × 17,4
—	—	—	34,3 = 2 × 17,2	—	—	—
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	—	—	267,5	—	—	—
—	—	—	34,1 = 2 × 17,1	—	—	—
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	—	301,6	—	309,2	—
—	—	—	33,9 = 2 × 17,0	—	—	34,8 = 2 × 17,4
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	—	335,5	—	344,0	—

¹⁾ Zander, diese Annalen **224**, 56; Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1692 und 1724. Die Ausdehnung der vier kohlenstoffreichsten Säuren ist berechnet mit dem von Kopp (diese Annalen **93**, 190) bestimmten Ausdehnungscoëfficienten der flüssigen Stearinsäure.

Tab. X. Molecularvolumina normaler Fettalkohole ¹⁾.

	bei 0°	Diff.	bei 100°	Diff.
CH ₄ O	39,4		45,0	
C ₂ H ₆ O	56,9	17,5		19,1
C ₃ H ₈ O	73,2	16,3	64,1	17,4
C ₄ H ₁₀ O	89,7	16,5	81,5	18,2
C ₅ H ₁₂ O	106,0	16,3	99,7	17,4
C ₆ H ₁₄ O	122,3	16,3	117,1	18,1
C ₇ H ₁₆ O	138,8	16,5	135,2	16,9
C ₈ H ₁₈ O	154,9	16,1	152,1	17,5
C ₉ H ₂₀ O	170,8	15,9	169,6	
C ₁₀ H ₂₂ O	—		—	34,5 = 2 × 17,3
—	—		204,1	
—	—		—	34,7 = 2 × 17,4
C ₁₂ H ₂₆ O	—		238,8	
—	—		—	34,8 = 2 × 17,4
C ₁₄ H ₃₀ O	—		273,6	
—	—		—	34,9 = 2 × 17,5
C ₁₆ H ₃₄ O	—		308,5	
—	—		—	35,1 = 2 × 17,6
C ₁₈ H ₃₈ O	—		343,6	

¹⁾ Zander, diese Annalen **224**, 56; Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1714 und **19**, 2221.

Tab. XI. Molecularvolumina einiger Ketone ¹⁾.

	bei 20°	Diff.	bei 42°	Diff.	bei 90,9°	Diff.	Beobachter
C ₃ H ₆ O	73,2	16,3	75,6				Zander, diese Annalen 214 , 172.
C ₄ H ₈ O	89,5	16,8	—				Schramm, Ber. d. d. ch. G. 16 , 1581.
C ₅ H ₁₀ O	106,3						Perkin, J. f. pr. Ch., N. F., 32 , 527.
C ₈ H ₁₆ O	156,1	49,8 = 3 × 16,6	—	167,3 = 10 × 16,7			Brühl, diese Annalen 208 , 29.
C ₁₀ H ₂₀ O	188,8	32,7 = 2 × 16,4	—				Krafft, Ber. d. d. ch. Ges. 15 , 1695.
C ₁₁ H ₂₂ O	205,4	16,6	—				Giesecke, Zeitschr. f. Ch. 1870, 429.
C ₁₃ H ₂₆ O	—		242,9	33,4 = 2 × 16,7			Krafft, Ber. d. d. ch. Ges. 15 , 1724.
C ₁₅ H ₃₀ O	—		276,3	33,6 = 2 × 16,8			
C ₁₇ H ₃₄ O	—		309,9	33,3 = 2 × 16,7			
C ₁₉ H ₃₈ O	—		343,2				
C ₂₃ H ₄₆ O	—		—		427,6	68,7 = 4 × 17,2	Krafft, Ber. d. d. ch. Ges. 15 , 1712 ff.
C ₂₇ H ₅₄ O	—		—		496,3	69,1 = 4 × 17,3	
C ₂₁ H ₄₂ O	—		—		565,4	68,9 = 4 × 17,2	
C ₃₅ H ₇₀ O	—		—		634,3		

¹⁾ Die zehn ersten Ketone enthalten CH₃. CO- neben einem normalen Alkoholradical; die vier letzten sind sogenannte einfache Ketone, also CO(C_nH_{2n+1})₂, Lauron etc.

Ein selbst flüchtiger Blick auf die vorstehenden Tabellen zeigt, dafs in einer ziemlichen Anzahl homologer Reihen bei gleichen, zwischen 0 und 100° liegenden Temperaturen der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 nahezu gleiche Volumdifferenzen entsprechen. Trotzdem sind doch regelmäfsig auftretende Unterschiede nachzuweisen.

Die grösste Regelmäfsigkeit zeigt sich, wenn man solche Verbindungen mit einander vergleicht, welche zu einer so zu sagen im strengsten Sinne des Wortes homologen Reihe gehören. *Homolog* will ich nur solche Verbindungen nennen, welchen die gemeinsame Formel $\text{R} \cdot (\text{CH}_2)_n \text{R}'$ zukommt und deren einzige Zusammensetzungsdifferenz durch den wechselnden Werth von n bedingt wird. R und R' bedeuten einwerthige Radicale; eines derselben ist in der Mehrzahl der in Betracht kommenden Fälle CH_3 , so dafs für diese die Formel $\text{R} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$ wird.

1. *Der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 oder $n \cdot \text{CH}_2$ entsprechen in der nämlichen homologen Reihe nahezu, jedoch nicht völlig gleiche Volumdifferenzen.*

Betrachtet man die in den Tab. I, IIIa und IIIb unter ΣA und $\Sigma' A$ aufgeführten Differenzen, so ergibt sich zunächst, dafs die Volumdifferenz zwischen entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen regelmäfsig bei 0° um etwa 1,4, bei 100° um etwa 2,5 gröfser ist als die darauf folgenden Differenzen. Dafs auch die letzteren nicht ganz gleich sind, wird deutlicher aus folgenden Zusammenstellungen ersichtlich :

Molecularvolumen bei 0°.						
	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Heptyl	Octyl
Essigs. :	76,6	94,9	111,9	128,4	177,3	194,0
Diff. für C_2H_6	50,6	50,2	49,8	49,8	49,8	49,1
Valerians. :	127,2	145,1	161,7	178,2	227,1	243,1
Diff. für C_3H_8	49,1	49,0	49,1	48,7	48,7	48,7
Octyls. :	176,3	194,1	210,8	226,9	275,8	291,8

<i>Molecularvolumen bei 100°.</i>						
	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Heptyl	Octyl
Essigs. :	90,3	110,4	127,9	145,5	197,0	214,8
Diff. für C_3H_6	53,3	53,0	53,1	52,9	53,1	52,1
Valerians. :	143,6	163,4	181,0	198,4	250,1	266,9
Diff. für C_3H_6	51,9	52,0	51,5	51,9	51,7	51,9
Octyls. :	195,5	215,4	232,5	250,3	301,8	318,8

<i>Molecularvolumen</i>								
	<i>bei 0°</i>				<i>bei 100°</i>			
	Ameisens.	Essigs.	Butters.	Valerians.	Ameisens.	Essigs.	Butters.	Valerians.
Aethyl	78,2	94,9	128,5	145,1	92,3	110,4	145,9	163,4
Diff. für C ₃ H ₆	50,1	50,1	50,0	49,7	52,1	52,6	52,7	52,6
Amyl	128,3	145,0	178,5	194,8	144,4	163,0	198,6	216,0
Diff. für C ₃ H ₆	48,3	49,0	48,4	48,3	51,1	51,8	51,5	50,9
Octyl	176,6	194,0	226,9	243,1	195,5	214,8	250,1	266,9

Ausnahmslos sind sowohl bei 0° als bei 100° die C_3H_6 entsprechenden Volumdifferenzen bei den niederen Homologen etwas gröfser als bei den höheren.

Dasselbe ist der Fall in der Reihe der Fettsäuren :

	MV bei 70°
Essigsäure	60,3
Differ. für C_7H_{14}	121,5
Nonylsäure	181,8
Differ. für C_7H_{14}	119,8
Palmitinsäure	301,6

Umgekehrt kommt es auch vor, dafs in derselben Reihe bei den höheren Homologen die Volumdifferenzen etwas gröfser sind als bei den niederen, z. B. :

Paraffine :	MV bei 100°	Fettalkohole :	MV bei 100°
C_9H_{20}	195,5	$C_6H_{14}O$	135,2
Diff. für $C_{13}H_{28}$	221,6	Diff. für C_8H_{18}	103,6
$C_{22}H_{46}$	417,1	$C_{12}H_{26}O$	238,8
Diff. für $C_{13}H_{28}$	224,0	Diff. für C_8H_{18}	104,8
$C_{35}H_{72}$	641,1	$C_{18}H_{38}O$	343,6.

Bei den Fettalkoholen sind die Volumdifferenzen bei 100° anfangs abnehmend, später wieder zunehmend.

Aehnliches läßt sich öfter nachweisen; namentlich sind die Differenzen zwischen den Anfangsgliedern einiger Reihen merklich gröfser als die darauf folgenden; z. B. zwischen Ameisensäure und Essigsäure, Jodmethyl und Jodäthyl.

Durch die Untersuchungen von Gartenmeister, Dobriner und Pinette ist festgestellt worden, dafs in homologen Reihen *bei den Siedepunkten* gleicher Zusammensetzungsdifferenz nicht gleiche, sondern wachsende Volumdifferenzen entsprechen, sowie dafs dieses Wachsthum erheblich viel gröfser ist als die eben erwähnten, bei gleichen Temperaturen beobachteten Aenderungen der Volumdifferenzen.

2. *Bei der nämlichen Temperatur entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz von $n \cdot CH_2$ in heterologen *) Reihen meistens nahezu gleiche Volumdifferenz, seltener ungleiche.*

Da die Volumdifferenzen für $n \cdot CH_2$ in der nämlichen homologen Reihe nicht ganz gleich sind, so empfiehlt es sich, solche Stücke heterologer Reihen mit einander zu vergleichen,

---

*) Unter die heterologen Reihen sind auch einzelne zu rechnen, welche eine gemeinsame empirische Formel haben, z. B. Alkohole und Aether, Säuren und Ester, Aethyl- und Butylester, welche nicht das nämliche Säureradical enthalten. Zwei Verbindungen $R \cdot (CH_2)_n \cdot R'$ und $R'' \cdot (CH_2)_m \cdot R'''$ können gleich zusammengesetzt sein, ohne zu der nämlichen homologen Reihe zu gehören.

welche homologe Radicale von gleichem Kohlenstoffgehalt enthalten.

Wie weit gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Volumendifferenz entsprechen kann, erhellt aus folgenden Zusammenstellungen :

Molecularvolumina bei 0° :

Alkohole		Säuren	
CH ₃ .OH	39,4	CH ₃ .CO ₂ H	55,9
Diff. für C ₇ H ₁₄	115,5		115,3
C ₈ H ₁₇ .OH	154,9	C ₈ H ₁₇ .CO ₂ H	171,2
Jodalkyle		Ketone	
CH ₃ J	60,6	CH ₃ .CO.CH ₃	71,2
Diff. für C ₇ H ₁₄	116,2		114,0
C ₈ H ₁₇ J	176,8	C ₈ H ₁₇ .CO.CH ₃	185,2

Dazu nehme man die in Tab. I unter ΣD verzeichneten 5 Differenzen, die zwischen 114,3 und 115,1 liegen, ferner aus Tab. IIIa die 8 unter ΣD (115,8 bis 116,8) und die 6 unter $\Sigma' D$ (115,2 bis 116,5) aufgeführten Differenzen, so hat man in 23 heterologen Reihen Differenzen für C₇H₁₄, welche sämtlich zwischen 114,0 und 116,8 liegen, so daß die Differenz für CH₂ im Minimum 16,3, im Maximum 16,7 beträgt.

Ferner :

Molecularvolumina bei 30° :

C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n}	C _n H _{2n-2}	Nitrile
C ₁₂ H ₁₆ 228,1	C ₁₂ H ₂₄ 223,2	C ₁₂ H ₂₂ 212,2	C ₁₂ H ₂₃ N 221,2
Diff. für C ₈ H ₁₂ 98,8	98,1	99,0	99,3
C ₁₈ H ₃₈ 326,9	C ₁₈ H ₃₆ 321,3	C ₁₈ H ₃₄ 311,2	C ₁₈ H ₃₅ N 320,5

CH₂ = 16,35 bis 16,55.

Molecularvolumina bei 100° :

Alkohole		Säuren	
CH ₃ .OH	45,0	CH ₃ .CO ₂ H	62,4
Diff. für C ₇ H ₁₄	124,6		124,7
C ₈ H ₁₇ .OH	169,6	C ₈ H ₁₇ .CO ₂ H	187,1

Dazu die 14 in Tab. III b unter ΣD unter $\Sigma' D$ aufgeführten Differenzen, die zwischen 122,9 und 124,5 liegen; für CH_2 17,56 bis 17,81.

Molecularvolumina bei 100° :

Alkohole		Säuren		Nitrile	
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	64,1	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	81,6	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$	78,7
Diff. für $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	262,9		262,4		261,1
$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{OH}$	326,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	344,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CN}$	339,8

$$\text{CH}_2 = 17,41 \text{ bis } 17,53.$$

In den vorstehenden Beispielen sind die n. CH_2 entsprechenden Differenzen bei derselben Temperatur in verschiedenen heterologen Reihen so wenig von einander verschieden, daß man geneigt sein kann, die gefundenen Unterschiede Versuchsfehlern zuzuschreiben. Doch wird diese Annahme nicht in allen Fällen zutreffen. Die fünf unter ΣD in Tab. I aufgeführten Differenzen liegen alle zwischen 114,3 und 115,1; die acht unter ΣD in Tab. III a aufgeführten dagegen alle zwischen 115,7 und 116,8; so klein der Unterschied ist, die Regelmäßigkeit, mit welcher er auftritt, spricht gegen die Annahme von Versuchsfehlern.

Aber nicht in allen Fällen finden die gleicher Zusammensetzungsdifferenz entsprechenden Volumdifferenzen sich nahezu gleich; merklich ist der Unterschied schon in folgendem Beispiel :

Molecularvolumina bei 100° :

Alkohole		Säuren		Paraffine	
$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$	152,1	$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	170,1	C_7H_{16}	163,0
Diff. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	173,9		173,9		167,9
$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{OH}$	326,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	344,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	330,9

Noch bedeutender kann er werden, wenn man willkürlich aus heterologen Reihen herausgegriffene Abschnitte vergleicht, ohne den Kohlenstoffgehalt der einzelnen Glieder zu berücksichtigen, z. B. :

Molecularvolumina bei 100° :

Säuren		Paraffine	
$C_2H_4O_2$	62,4	C_7H_{16}	163,0
Diff. für $C_{14}H_{28}$	246,8		236,6
$C_{16}H_{32}O_2$	309,2	$C_{21}H_{44}$	399,6

Relativ stark differirt das Volumen von CH_2 bei den Methyl- und Aethylestern der Oxal- und Bernsteinsäure. Weger*) hat die Molecularvolumina derselben beim Siedepunkt in einer kleinen Tabelle zusammengestellt; setzt man in diese die Molecularvolumina bei 60°, so ergeben sich ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Siedepunkt.

Dafs die gleicher Zusammensetzungsdifferenz in homologen Reihen entsprechenden Volumdifferenzen unter Umständen bei derselben Temperatur noch mehr von einander abweichen können als beim Siedepunkt, zeigt folgende Zusammenstellung :

*) Diese Annalen **221**, 99.

MV bei	0°	100°	157°	Siedepunkt
Diäthyläther ¹⁾ , $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	100,3	121,2	142,8	106,1
Diff. für C_6H_{12}	96,6	97,8	92,7	140,6
Aethyl-Octyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_8H_{17}$	196,9	219,0	235,5	246,7
Diff. für C_6H_{12}	97,5	103,1	105,8	156,9
Dioctyläther, $C_8H_{17} \cdot O \cdot C_8H_{17}$	294,4	322,1	341,3	403,6
Verhältniſs der Differenzen	$\frac{97,5}{96,6} = 1,01$	$\frac{103,1}{97,8} = 1,05$	$\frac{105,8}{92,7} = 1,14$	$\frac{156,9}{140,6} = 1,12$

In diesem extremen Fall wird freilich der Diäthyläther bei 100 und 157°, also bei weit über seinem Siedepunkt liegenden Temperaturen, verglichen mit Körpern, die sich auch bei 157° noch unterhalb ihres Siedepunkts befinden.

Bei weitaus der Mehrzahl der vergleichbaren Verbindungen weichen die der Formeldifferenz $n \cdot CH_2$ entsprechenden Volumendifferenzen in verschiedenen heterologen Reihen beim Siedepunkt bedeutend mehr von einander ab als bei gleichen, zwischen 0 und 100° liegenden Temperaturen.

3. Horstmann hat schon zur Genüge hervorgehoben, daß die *Molecularvolumina metamerer Körper* bald beim Siedepunkt besser übereinstimmen als bei gleicher Temperatur, bald bei letzterer besser als beim Siedepunkt.

Der ursprünglich aufgestellte Satz, daß metamere Körper beim Siedepunkt gleiche Molecularvolumina haben, hat aber im Lauf der Zeit so viele Einschränkungen erfahren, daß man nur bei solchen metameren Verbindungen, deren Structurunterschiede die denkbar geringsten sind, annähernd gleiche

*) Das Molecularvolumen des Diäthyläthers bei 100 und 157° nach Mendelejeff, diese Annalen **119**, 9.

Molecularvolumina erwarten kann. Zu solchen gehören beispielsweise die von Gartenmeister untersuchten Fettsäureester; aus Tab. IIIa, IIIb und IIIc ist ersichtlich, daß metamere Ester weder bei 0°, noch bei 100°, noch beim Siedepunkte völlig gleiche Molecularvolumina haben, daß die vorhandenen Unterschiede bei diesen drei Temperaturen sich in gleichem Sinn und in annähernd gleicher Gröfse zeigen.

Aehnliches ergibt sich, wenn man Tab. I und Tab. II mit den entsprechenden Tabellen in den Abhandlungen von Dobriner und Pinette vergleicht.

Die im Vorstehenden unter Nr. 1 bis 3 ausgeführten Sätze scheinen mir so ziemlich alles zu enthalten, was mit einiger Sicherheit über die regelmässigen Beziehungen der Molecularvolumina flüssiger Verbindungen zu deren Zusammensetzung ermittelt ist.

Darüber hinaus lassen sich wohl noch weitere Regelmässigkeiten anführen; dieselben sind aber theils nothwendige Folgerungen aus den bereits hervorgehobenen Regelmässigkeiten, theils nicht hinreichend erforscht, um eine nicht allzu eng begränzte Gültigkeit beanspruchen zu können, theils mehr zufälliger Art.

Eine Consequenz aus den bereits angeführten Regelmässigkeiten ist das, was Horstmann *) über das Verhältniß des Molecularvolumens von Säuren, Alkoholen und Estern anführt. Beim Siedepunkt ist die Differenz zwischen der Summe der Molecularvolumina der Säure und des Alkohols und dem Molecularvolumen des Esters, welcher aus Säure und Alkohol entsteht, sehr wechselnd, bald positiv, bald negativ.

Es genügt, folgende Glieder der von Horstmann gegebenen Tabelle anzuführen :

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1587.

Molecularvolumina bei den Siedepunkten.

n	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Summe	Ester $C_nH_{2n+1}-C_nH_{2n-1}O_2$	Differenz
1	41,0	42,6	83,6	62,7	+ 20,9
5	129,9	123,4	253,3	245,8	+ 7,5
8	197,6	190,3	387,9	404,3	- 16,4

Das ist aber eine einfache Folge der Thatsache, dafs die Differenzen für CH_2 beim Siedepunkt in den homologen Reihen mit dem Kohlenstoffgehalt wachsen. Der Kohlenstoffgehalt des Esters ist freilich in jedem einzelnen Fall gleich der Summe des Kohlenstoffgehaltes der Säure und des Alkohols; allein der Kohlenstoffgehalt des Esters differirt immer mehr von demjenigen der Säure oder des Alkohols, je höher man in der Reihe aufsteigt, und so werden schliesslich kohlenstoffreiche Glieder der Esterreihe, bei welchen die CH_2 entsprechenden Volumdifferenzen bereits grofs geworden sind, mit kohlenstoffarmen Gliedern der Säure- und Alkoholreihe verglichen, bei welchen CH_2 noch kleine Volumdifferenzen entsprechen. Daher die stete Aenderung der Differenzen.

Bei 0° ist dagegen die Differenz zwischen der Summe der Molecularvolumina der Säure und des Alkohols und dem Molecularvolumen des Esters, der aus beiden unter Wasser-
austritt entsteht, stets positiv, stets annähernd gleich grofs, und ungefähr so grofs, wie das Molecularvolumen des Wassers.

Molecularvolumina bei 0° .

n	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Summe	Ester $C_nH_{2n+1}-C_nH_{2n-1}O_2$	Differenz
1	37,0	39,4	76,4	59,8	+ 16,6
5	106,4	106,0	212,4	194,8	+ 17,6
8	155,0	154,9	309,9	291,8	+ 18,1

Dafs die Differenzen annähernd gleich dem Molecular-

volumen des Wassers sind, ist zufällig. Daß dieselben nahezu constant sind, ist nothwendig, weil die Differenzen für CH_2 in den Reihen der Säuren, Ester und Alkohole nahezu gleich sind.

Sobald die CH_2 entsprechenden Differenzen in zwei heterologen Reihen gleich sind, ist die Differenz zwischen 2 Gliedern von gleichem Kohlenstoffgehalt in diesen Reihen selbstverständlich constant; in der Mehrzahl der bekannten heterologen Reihen sind die Unterschiede des CH_2 entsprechenden Volumens gering. Werden sie etwas merklicher, so sind auch die Differenzen zwischen Gliedern von gleichem Kohlenstoffgehalt verschieden. Letzteres findet sich z. B. bei Paraffinen und Alkoholen.

<i>Molecularvolumina bei 100°.</i>								
n =	6	7	8	10	12	14	16	18
Paraffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	146,9	163,0	179,3	212,0	245,1	279,1	313,7	348,2
Differenz	11,7	10,9	9,7	7,9	6,3	5,5	5,2	4,6
Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	135,2	152,1	169,6	204,1	238,8	273,6	308,5	343,6

Gleiche Differenzen zwischen den Gliedern von gleichem Kohlenstoffgehalt zeigen sich für die Reihen der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} und $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

<i>Molecularvolumina bei 30°.</i>					
n =	12	14	16	18	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	228,1	260,9	294,0	326,9	
Differenz für H_2	4,9	4,8	5,1	5,6	im Mittel 5,1
C_nH_{2n}	223,2	256,1	288,9	321,3	
Differenz für H_2	11,0	10,8	10,8	10,1	im Mittel 10,7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	212,2	245,3	278,1	311,2	

Eine weitere, aus den früher erwähnten sich nicht von selbst ergebende Regelmäßigkeit würde vorliegen, wenn die

Differenz zwischen der ersten und zweiten Reihe ebenso groß wäre wie die zwischen der zweiten und dritten. Da erstere durchschnittlich 5,1, letztere 10,7 beträgt, zeigt sich diese Regelmäßigkeit nicht.

Horstmann setzt den mittleren Werth der Volumvermehrung, welche durch Zutritt von H_2 unter Lösung einer sogenannten doppelten Bindung bewirkt wird, bei 0° im Mittel $= 7,5$, wofür man bei 30° 7,6 setzen kann *). Horstmann erwartet freilich nicht, daß dieser Werth sich als constant erweisen werde. Nun ist allerdings das Mittel von 5,1 und $10,7 = 7,9$; meiner Ansicht nach ist es aber überhaupt nicht gerechtfertigt, für Zahlen einen Mittelwerth anzunehmen, welche so stark und dabei so regelmäßig wie die oben genannten von einander abweichen.

Der Werth einer solchen Volumvermehrung kann sehr verschieden sein, auch in den speciellen Fällen, in welchen er durch Zutritt von H_2 unter Lösung einer doppelten Bindung bewirkt wird. Es verhält sich mit demselben ähnlich wie mit dem Atomvolumen eines Elementes, welches man bald annähernd constant, bald sehr verschieden finden kann, je nach den Verbindungen, aus welchen man es gerade ableiten will.

Dies gilt auch von dem Volumen von H_2 , welches man, wie Horstmann anführt **), auf verschiedenen Wegen übereinstimmend annähernd $= 30$ bei 0° findet. Abgesehen von den Einwendungen, welche — wie Horstmann richtig hervorhebt — gegen diese Ableitungen an sich gemacht werden können, werden auch für diesen Werth verschiedene Zahlen auf einem und demselben Wege erhalten, sobald man verschiedene Verbindungen zur Ableitung desselben benutzt, wie folgende Beispiele zeigen :

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 771.

**) a. a. O. S. 779 und 780.

Molecularvolumina bei 100°.

CH_3O_2	41,0	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	135,2	C_8H_{18}	179,3
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	330,9	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	245,1	C_8H_{18}	179,3
$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_{17}\text{H}_{36}$	371,9	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O} + \text{C}_{12}\text{H}_{26}$	380,3	$\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_8\text{H}_{18}$	358,6
Davonab: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$	344,0	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$	343,6	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	313,7
Werth von H_2 :	27,9		36,7		44,9.

Eine zufällige Gleichheit der Molecularvolumina ungleich zusammengesetzter Verbindungen zeigt sich für manche derselben beim Siedepunkt, nicht aber bei gleichen Temperaturen, für andere umgekehrt bei gleichen Temperaturen, dagegen nicht beim Siedepunkt.

Beim Siedepunkt sind die Molecularvolumina der Ester $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ nahezu gleich denjenigen der Aether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2\text{O}$, diejenigen der Jodalkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{J}$ nahezu gleich denjenigen der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{CO}_2\text{H}$; in vielen Verbindungen können 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Kohlenstoff ohne Volumänderung ersetzt werden. Bei allen diesen Verbindungen zeigt sich die Gleichheit des Volumens bei 0° nicht.

Dagegen sind die Molecularvolumina der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ beim Siedepunkt verschieden von denjenigen der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2\text{O}$, während sie bei 0° und bei 100° beinahe völlig übereinstimmen, sobald man von den beiden ersten Gliedern beider Reihen absieht.

Sowohl nach dem Ergebniss der Untersuchungen Horstmann's, als nach den vorstehenden Darlegungen erscheint mir der Vorschlag Horstmann's, die Molecularvolumina bei gleicher Temperatur zu vergleichen, aller Beachtung werth. Diejenigen regelmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Raumerfüllung, welche eine etwas allgemeinere Geltung beanspruchen können, lassen sich bei gleichen Temperaturen ebenso gut nachweisen, als bei Temperaturen

gleicher Dampfspannung. Soweit die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen reichen, entsprechen constanten Zusammensetzungs-differenzen constante Volumdifferenzen bei gleichen Temperaturen in weiterem Umfang als bei den Siedepunkten.

Zu Gunsten des Vergleichs bei constanter Temperatur fällt der Umstand ins Gewicht, daß Beobachtungen bei gleichen Temperaturen sicherer, müheloser und umfangreicher auszuführen sind.

Ich bin nicht der Meinung, daß die Frage, ob der Vergleich bei gleicher Temperatur oder beim Siedepunkt vorzuziehen sei, schon endgültig abgeschlossen ist. Wohl aber dürfte es bei ferneren Untersuchungen zusammengehöriger Gruppen von Verbindungen genügen, daß die Ausdehnung nur für einige passend gewählte Glieder bestimmt wird. Die Beobachtungen von Pierre, Kopp, Pierre und Puchot, Thorpe, Schiff, Elsässer, von meinen Schülern und Anderen geben zusammengenommen ein so umfassendes Bild von der Ausdehnung der Flüssigkeiten, daß es dem auf diesem Gebiet einigermaßen Bewanderten leicht wird, die Ausdehnung vieler noch nicht untersuchten Flüssigkeiten für weitere Temperaturintervalle mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu schätzen. Wesentlich zur Erlangung dieses praktischen Vortheils dient die Veröffentlichung der zahlreichen Ausdehnungsbestimmungen, welche in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind.

Schließlich noch eine Bemerkung über die von Krafft *) vorgeschlagene Vergleichung der Molecularvolumina beim Schmelzpunkt. Auch beim Schmelzpunkt entspricht gleicher Zusammensetzungs-differenz gleiche Volumdifferenz in den von

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1687 u. 1711; **17**, 1377.

Krafft untersuchten Reihen. In diesen Reihen liegen die Schmelzpunkte ähnlich, wie die Siedepunkte allgemein in homologen Reihen liegen; sie nehmen mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt regelmässig zu, — wenn auch nicht jedes Mal um den gleichen Betrag. Sind die Volumdifferenzen bei einer constanten, unter dem Siedepunkt liegenden Temperatur constant, so können sie — wie eine einfache Ueberlegung zeigt — beim Siedepunkt ebenfalls constant, aber auch regelmässig wachsend sein; sind sie bei derselben Temperatur $= d$, so können sie beim Siedepunkt $= d + \delta$, oder auch $= d + \delta$, $d + 2\delta$, $d + 3\delta$ u. s. w. sein. Es hängt dies ab von der Lage der Siedepunkte und von der Ausdehnung der betreffenden Verbindungen. Das Nämliche gilt für die Schmelzpunkte, wenn sie so wachsen wie die Siedepunkte. Das ist aber in sehr vielen Reihen nicht der Fall, und für solche wird sich auch die Regelmässigkeit nicht finden, welche Krafft in den gerade von ihm untersuchten Reihen gefunden hat. — Ausserdem zeigen die Schmelzpunkte gleich zusammengesetzter und einander nahe stehender Verbindungen oft viel grössere Unterschiede als ihre Siedepunkte. Für solche Verbindungen kann man daher wohl bei gleicher Temperatur und beim Siedepunkt annähernd gleiches Molecularvolumen finden, nicht aber beim Schmelzpunkt.

Königsberg, 4. Juli 1887.