

mal das Studium der ganzen homologen Reihe als solcher seine für zahlreiche Fragen maassgebende Bedeutung, sodann wird sich in derselben das Resultat chemischer Metamorphosen in vielen Fällen mit Sicherheit vorhersehen lassen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

342. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. II.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei den Untersuchungen auf dem Gebiet der höheren Fettsäuren, die mich seit mehreren Jahren beschäftigen, beabsichtigte ich zunächst die präparativen Seiten der Sache so viel als möglich zu erledigen und erst dann an das dankbarere Detailstudium sowohl einiger von vornherein gestellten und unter sich eng zusammenhängenden, wie auch der im Verlauf der Arbeit an Interesse gewinnenden Fragen heranzutreten. Nachdem jedoch, obwohl die synthetischen Versuche noch nach vielen Richtungen hin fortzusetzen sind, jetzt nur wenig wesentliche Vorfragen auf Beantwortung warten, während namentlich die schwierigsten als erledigt betrachtet werden dürfen, mag nunmehr eine erste Abweichung vom bisherigen ruhigen Wege, besonders auch in Hinsicht auf das zur Besprechung fast von selbst anregende Resultat gestattet sein.

Stellt man aus den obigen Mittheilungen, wie dies nach Vervollständigung der zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Wägungen geschah, die specifischen Gewichte der geschmolzenen Hydrocarbure bei der Schmelztemperatur (ähnlich dem specifischen Gewicht des Wassers bei 0°) bezogen auf Wasser von 4° zusammen, so gelangt man zu einem höchst einfachen Ergebniss:

Kohlenwasserstoff:	Schmelzpunkt:	Specifisches Gewicht der Flüssigkeit beim Schmelzp.:
$C_{14}H_{30}$	+ 4.5°	0.7753
$C_{15}H_{32}$	+ 10°	0.7758
$C_{16}H_{34}$	+ 18°	0.7754
$C_{17}H_{36}$	+ 22.5°	0.7767
$C_{18}H_{38}$	+ 28°	0.7768
$C_{19}H_{40}$	+ 32°	0.7774

»Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben gleiches Gewicht.«

Die endgültige Feststellung dieses so ganz eigenartigen Phänomens, sowie etwaiger Grenzen, innerhalb deren die wohl nahezu aber doch nicht absolut constante Gewichtszahl sich bewegt, erschien bedeutsam genug, um nicht nur in bereits angegebener Weise die Schmelzpunkte der gewöhnlich flüssigen Paraffine zu ermitteln, sondern auch um vor Arbeitsschluss zur Darstellung einiger weiteren Homologen zu veranlassen, deren Molekulargrösse sie zu einer entscheidenden Prüfung der Sachlage vorzüglich geeignet macht. Schon vor drei Jahren hatte ich bei der Gewinnung verschiedener neuer Ketone Gelegenheit, die unter den Namen Lauron, Myriston u. s. w. beschriebenen, aber niemals genauer untersuchten Substanzen, wenn auch nur als Nebenprodukte und in kleinen Mengen kennen zu lernen und gewann dabei zu ihren theilweise vortrefflichen Eigenschaften ein ganz gerechtfertigtes Zutrauen. Diese Körper wurden deshalb nunmehr in etwas grösserer Quantität und in reinerem Zustande, als dies bisher überhaupt geschehen, dargestellt. Ihre successive energische Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Jodwasserstoffphosphormischung bewirkte durchweg eine vollkommen glatt verlaufende Reduktion unter Bildung normaler Paraffine, die trotz ihrer hohen Kohlenstoffatomzahl eben so scharf charakterisirt sind, wie beispielsweise reines Benzol oder Naphtalin.

Behufs Darstellung des Laurons rieb man laurinsäuren Baryt, um während der Operation stets eine lockere und ihr Zersetzungsprodukt leicht abgebende Masse zu haben, mit gepulvertem Aetzkalk zusammen und erhitzte kleine Quantitäten in schwer schmelzbaren Glasretorten, dabei den Druck im Apparat vermittelt einer guten Wasserluftpumpe auf 10—15 mm vermindernd. Das Destillat wurde unter der gleichen Pression zur Entfernung von dem gebildeten Lauron beigemengten Spaltungsprodukten (einem flüssigen sowie einem leicht erstarrenden) erwärmt, bis die vorübergehenden Dämpfe ca. 210—220° angaben. Der Rückstand war dann nahezu reines Lauron, welches man schliesslich noch ein- oder zweimal aus siedendem Weingeist umkrystallisirte. Dies Präparat gab bei der Verbrennung 81.44 pCt. Kohlenstoff und 13.75 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz mit 100 also 4.81 pCt. Sauerstoff): die Formel $C_{23}H_{46}O$ führt zu 81.65 pCt. Kohlenstoff, 13.61 pCt. Wasserstoff und 4.74 pCt. Sauerstoff. Der Schmelzpunkt lag bei 69° (nach Overbeck ¹⁾ 66°) und das Volumgewicht der geschmolzenen Substanz, wie immer auf Wasser von 4° bezogen, war: $d_{09} = 0.8036$; $d_{70.7} = 0.8024$; $d_{90.9} = 0.7888$.

Nach den weiter oben mitgetheilten Untersuchungen konnte man voraussehen, dass das Lauron $C_{23}H_{46}O$ sich mit quantitativem Erfolg in den correspondirenden Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{48}$, das normale

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 289; Pogg. Ann. LXXXVI, 590.

Tricosan ($\epsilon\lambda\kappa\sigma\iota = 20$) werde umwandeln lassen. Der Versuch, welcher mit nur geringer Mühe verknüpft ist, bestätigte, dass sich selbst beträchtlichere Mengen dieses Hydrocarburs ganz auf dem schon zur Erreichung der niederen Homologen aus Ketonen eingeschlagenen Wege gewinnen lassen. Die Analyse des neuen Kohlenwasserstoffs führte zu 85.11 pCt. Kohlenstoff und 14.99 pCt. Wasserstoff, während die Thorie für $C_{23}H_{48} = 85.185$ pCt. Kohlenstoff und 14.815 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Tricosan schmilzt bei 47.7° und bildet wiedererstarbt eine stark alabasterglänzende und transparente, harte und spröde, völlig geruchlose Masse von besonders nach langsamem Erstarren grosskrystallinischem aber dichtem Gefüge. Es wird aus der ätherischen Lösung, die man sehr concentrirt herstellen kann, durch Alkoholzusatz in glänzenden Blättchen ausgefällt, da es in Weingeist bereits sehr schwer löslich ist. Die freilich nur bei Combination mehrerer Vorsichtsmaassregeln hier wie für die noch höheren Homologen leicht ausführbare Siedepunksbestimmung ergab für einen Druck von 15 mm constant 234° des Quecksilberthermometers. Von Interesse ist für die Bestätigung des vorstehend aufgestellten Volumgesetzes das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers. Es fand sich $d_{47.7} = 0.7785$; $d_{60.8} = 0.7570$; $d_{98.8} = 0.7456$.

Man gewinnt nach Overbeck das Myriston $C_{27}H_{54}O$ aus myristinsäurem Baryt und zwar am zweckmässigsten ganz in der von mir für die Laurondarstellung angegebenen Weise und reinigt zuletzt durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol. Bei den einander so nahe liegenden Eigenschaften dieser hochmolekularen Ketone erscheint es begreiflich, dass die Trennung eines Gemenges von mehreren Homologen auf grosse Schwierigkeiten stösst. Geht man jedoch diesem Uebelstande durch Verwendung einer völlig reinen Fettsäure, wie sie nach meinen früheren Angaben sehr leicht zu erhalten ist, aus dem Wege, so bemerkt man von einer anderenfalls hartnäckigen Abweichung des Schmelzpunktes nach oben oder unten nichts mehr. Das reine Myriston krystallisirt in silberglänzenden Blättern, schmilzt bei 76.3° (nach Overbeck 75°) und zeigt verflüssigt die folgenden Dichten: $d_{70.3} = 0.8013$; $d_{80.8} = 0.7986$; $d_{90.8} = 0.7922$. Die Elementaranalyse führte mit 82.24 pCt. Kohlenstoff und 13.83 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.93 pCt. Sauerstoff) zur erwarteten Formel $C_{27}H_{54}O$, welche 82.23 pCt. Kohlenstoff, 13.71 pCt. Wasserstoff und 4.06 pCt. Sauerstoff verlangt.

Durch Reduktion des Myristons gelangt man in glattem Reaktionsverlauf zu einem weiteren hochmolekularen Paraffin, dem normalen Heptacosan $C_{27}H_{56}$. Die Analyse ergibt zwar auch hier noch den procentischen Kohlenwasserstoffgehalt mit Genauigkeit, bietet aber keinen Anhaltspunkt mehr für die Molekulargrösse, da, wie bereits

einmal bemerkt, namentlich die höheren Glieder der Paraffinreihe ihr Zusammensetzungsverhältniss nur noch unmerklich ändern. Ausgangsmaterial und physikalische Eigenschaften des Produktes bieten jedoch in allen beschriebenen Fällen eine völlig ausreichende Garantie für die Zuverlässigkeit der Molekularformel. Im letztgenannten Produkt fand ich 85.28 pCt. Kohlenstoff und 14.92 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{27}H_{56} = 85.264$ pCt. Kohlenstoff und 14.736 pCt. Wasserstoff berechnen. In Aether ist der Körper noch ziemlich löslich, in Alkohol fast unlöslich; die übrigen beim Tricosan erwähnten äusseren Eigenschaften gehören auch dem Heptacosan zu. Es schmilzt bei 59.5° und wiegt nach dem Schmelzen nur ein sehr geringes mehr als die tieferen Paraffine unter gleicher Bedingung: $d_{59.5} = 0.7796$; $d_{60.8} = 0.7659$; $d_{99} = 0.7545$. Unter einem Druck von 15 mm liegt der Siedepunkt bei 270° .

Bei der trockenen Destillation des palmitinsäuren Baryts entsteht nach Piria ¹⁾ das Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, welches am besten nach dem obigen (s. Lauron) Verfahren dargestellt und, nachdem man die Beimengungen im stark luftverdünnten Raume abdestillirt hat, mit Aether ausgewaschen und aus Butylalkohol umkrystallisirt wird. Den Rest der Mutterlauge entfernt man nach dem Auspressen wiederum durch Waschen mit Aether. Es wurde ebenfalls zur Kontrolle seiner Reinheit analysirt: der Versuch ergab 82.54 pCt. Kohlenstoff und 13.86 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.60 pCt. Sauerstoff), die Theorie verlangt 82.66 pCt. Kohlenstoff, 13.77 pCt. Wasserstoff und 3.55 pCt. Sauerstoff. Der Schmelzpunkt der silberglänzenden Blätter lag bei 82.8° und das specifische Gewicht der verflüssigten Substanz betrug: $d_{82.8} = 0.7997$; $d_{90.9} = 0.7947$.

Aus diesem Körper bildet sich bei der wieder nach alter Vorschrift ausgeführten Hydrogenisirung ein Kohlenwasserstoff von bereits ungewöhnlicher Molekulargrösse: das normale Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ (von *τριάνοντα* = 30). So wenig die Darstellung der Substanz auf Schwierigkeiten stösst, so scharf lassen sich auch in dieser Höhe noch die wesentlichen Eigenschaften derselben feststellen. In der äusseren Erscheinung freilich gleicht der Körper vollständig den tieferen Homologen, dagegen ist die Aenderung im physikalischen Verhalten regelmässig fortgeschritten; so löst sich dies Paraffin beispielsweise in Aether schon ziemlich schwer auf. Auch der Schmelzpunkt liegt wiederum ein merkliches höher: an einem zehntelgradigen Normalthermometer wurden für das vorliegende Präparat 68.1° abgelesen. Das Gewicht der Flüssigkeit war auch hier das nahezu constante eines geschmolzenen Paraffins: $d_{68.1} = 0.7808$; $d_{90.8} = 0.7730$; $d_{98.8} = 0.7619$. Den Siedepunkt konnte ich ohne besondere Alteration der Substanz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 249.

unter einem Druck von 15 mm noch mit vollkommener Schärfe bei 302° ablesen (für diese höheren Bestimmungen wurde ein Quecksilberthermometer benutzt, dessen Milchglasskala mit enger Theilung gegen 200° begann). Was die Analyse anbetrifft, deren Resultat schon nach vorstehenden Daten nicht zweifelhaft sein konnte, so wurde dieselbe an einem Präparat, welches zweimal zu je 3 Volumgewichtsbestimmungen gedient hatte, und dazwischen zweimal destillirt worden war, ausgeführt und giebt also zugleich den Grad der Reinheit noch nach dieser Behandlung an: Gefunden 85.23 pCt. Kohlenstoff und 14.87 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{31}H_{64} = 85.32$ pCt. Kohlenstoff und 14.68 pCt. Wasserstoff.

Das Stearon, $C_{35}H_{70}O$, wurde zuerst von Heintz ¹⁾ rein dargestellt, indessen beschränkt auch seine bisherige Kenntniss sich auf eine Schmelzpunktsangabe. Ich befolgte hier nochmals das angegebene, wesentlich verbesserte Darstellungsverfahren mit sehr befriedigendem Ergebnisse, wengleich in Folge von Spaltung die Ausbeute an reiner Substanz nicht die Hälfte der theoretischen Menge erreicht. Das aus Butylalkohol umkrystallisirte und zuletzt mit Aether gewaschene Keton enthielt 83.01 pCt. Kohlenstoff und 13.99 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.00 pCt. Sauerstoff), statt 83.00 pCt. Kohlenstoff, 13.84 pCt. Wasserstoff und 3.16 pCt. Sauerstoff für obige Formel $C_{35}H_{70}O$. Unmittelbar oberhalb des gefundenen Schmelzpunktes von 88.4° (frühere Angabe 87.8°, wahrscheinlich uncorr.) war das specifische Gewicht $d_{88.4} = 0.7979$; $d_{85} = 0.7932$.

Die Reduktion des Stearons durch successives Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffphosphormischung ergibt fast quantitativ das normale Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$. Eine Elementarbestimmung, welche wieder mit dem bereits zu mehreren Bestimmungen benutzten Präparate ausgeführt wurde, wies 85.24 pCt. Kohlenstoff und 14.88 pCt. Wasserstoff nach; für vorstehende Formel, die durch Bildungsweise und Eigenschaften der Substanz jedem Zweifel entrückt wird, berechnen sich 85.366 pCt. Kohlenstoff und 14.634 pCt. Wasserstoff. — Zur definitiven Reinigung des Rohprodukts (wenig ölige Beimengung, Schmelzpunkt ca. 72° und relativ wenig tiefer, als in anderen Rohprodukten) genügte einmalige Umkrystallisation aus Aether, worin sich der Körper übrigens selbst in der Wärme schwer löst. Ueber seine äusseren sehr schönen Eigenschaften lässt sich das schon oben beim Tricosan angegebene wörtlich wiederholen, obwohl natürlich beim näheren Zusehen feinere in der Differenz der Zusammensetzung begründete Unterschiede sich alsbald kund thun. Der Schmelzpunkt liegt bei 74.7° und das specifische Gewicht im flüssigen Zustande

¹⁾ Pogg. Ann. XCVI, 65.

war: $d_{71.7} = 0.7816$; $d_{80.8} = 0.7775$; $d_{99.2} = 0.7664$. Unter 15 mm stellte sich der Quecksilberfaden sogleich und definitiv in den Dämpfen des so gut wie unzersetzt übergehenden Pentatriacontans auf 331^0 ein. —

Die vorstehend beschriebene Reihe von 15 fast durchweg neuen, jedenfalls aber durchgehends zum ersten Male im Zustande grosser chemischer Reinheit dargestellten, in Bezug auf besonders wichtige Eigenschaften genau untersuchten und in's übliche System eingefügten Kohlenwasserstoffen ist im Stande, ein vollständiges Bild von den höheren Normalparaffinen zu geben. Schon weil diese Experimentaluntersuchung in ihrem gesammten Umfange nicht leicht durch den Einzelnen controlirbar sein dürfte, muss es nochmals als ein wesentlicher Vorzug derselben betont werden, dass Jedermann durch beliebige Wiederdarstellung von nur ein' oder dem anderen der vielen hier zusammengereichten Präparate mit verhältnissmässig sehr geringem Zeit- oder Arbeitsaufwand eine scharfe Controlle über die ganze Versuchsreihe auszuüben vermag. Dieser Umstand lässt jede, auf Grund des directen Vergleichs leicht ausführbare Kritik der durchaus unzulänglichen älteren Arbeiten in gleicher Richtung (zusammengestellt von Beilstein, Handb. d. org. Chem. u. a. a. O.) hier wenigstens völlig überflüssig erscheinen. Nur darauf sei kurz hingewiesen, dass das specifische Gewicht reiner, flüssiger Normalparaffine den Betrag 0.78 überhaupt nicht merklich überschreiten kann (siehe unten). Für solche Wiederholungsversuche ist übrigens die Reduction der Ketone bequemer und ergiebiger, als die nur partielle der Säuren.

Obwohl es nummehr leicht ist, die Eigenschaften der höheren noch fehlenden Normalparaffine für etwaige Identifikationen oder für praktische Zwecke mit genügender Genauigkeit durch Interpolation zu ermitteln, wünschte ich doch noch einige der Kohlenwasserstoffe, denen ich bei Fortführung dieser Arbeiten des öfteren zu begegnen erwarte, schon jetzt in Substanz durch meine Hände gehen zu lassen, um alles Spätere auf eine möglichst positive Grundlage aufbauen zu können. Auch das so reichlich vorliegende Ausgangsmaterial ermunterte schliesslich noch dazu, wenigstens bis zum 24. Gliede der normalen Paraffinreihe für deren thatsächliche Vollständigkeit zu sorgen. Da die höheren Homologen des Acetons, nach der oben erwähnten Behandlung mit überschüssigem PCl_5 bis auf schliesslich ca. 200^0 , leicht und vollständig durch die Jodphosphormischung reducirbar sind, ging ich für die normalen Kohlenwasserstoffe mit 20, 21, 22 und 24 Kohlenstoffatomen ebenfalls von solchen Körpern aus. Auf deren völlige Reindarstellung konnte hier jedoch verzichtet werden, wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher ihre Reduktionsprodukte, die Hydrocarbure, sich behandeln lassen, wenn nur von vornherein die Entstehung benachbarter Homologen ausgeschlossen wird.

Durch die früher (diese Berichte X, 2034) beschriebene Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume bequem gewinnbares Oenanthol, $C_7H_{14}O$, lässt sich bei Anwendung einer einfachen Vorsichtsmaassregel leicht und ausschliesslich in Heptylsäure umwandeln. Erwärmt man verdünnte Salpetersäure (auf 1 Volumtheil Säure 1.4 nimmt man 2 Theile Wasser), die in geräumigen Retorten mit dem halben Gewicht Oenanthol (je 120—150 g) überschichtet ist, so beginnt bald von einem Punkte der Berührungsfläche aus unter eigenthümlicher Farbenerscheinung — welche der Eisenvitriolreaktion auf Salpetersäure auffallend ähnelt und vielleicht auch von einem nicht sehr verschiedenen Prozesse herrührt — eine sich rasch fortsetzende, von wiederholten Explosionsstössen begleitete Reaktion, deren Heftigkeit die Oxydation grösserer Mengen von Oenanthol zu einer unerquicklichen Arbeit macht. Dagegen verläuft die Operation unter gleichmässiger Wärme- und Gasentbindung, wenn man sie, sobald die Reaktion beginnt, dadurch mässigt, dass man nach Entfernung des Feuers die freischwebenden Retorten sofort in geräumige Wasserbäder eintauchen lässt, indem man letztere durch Aufwinden eines Stativs hebt. Ueberdestillirtes Oenanthol wird beim freiwilligen Nachlassen der Reaktion wieder zurückgegossen und nochmals kurze Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Man wäscht die entstandene Fettsäure, rectificirt im luftverdünnten Raume und nimmt, um ein sehr reines Präparat zu erhalten, noch eine Umkrystallisation durch das Barytsalz hindurch vor. Die von anderen Seiten erwähnte Bildung niederer Homologen wurde bei solch' regelmässigem Reaktionsverlauf nicht wahrgenommen. Da dergestalt beträchtliche Mengen von normalheptylsaurem Baryt, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, zur Verfügung standen, habe ich denselben in verschiedenen Operationen mit normalem myristinsaurem oder palmitinsaurem oder endlich stearinsaurem Baryt (sowie etwas gepulvertem Aetzkalk) verrieben und durch die trockene Destillation (unter 10—15 mm) dieser Gemenge Ketone mit 20, 22 und 24 Kohlenstoffatomen erhalten, welche nach wiederholter Rektifikation im Vacuum und einer Krystallisation aus viel Alkohol constant siedeten und sich dann auch als geeignete Grundlage einer ersten Darstellung der correspondirenden Kohlenwasserstoffe erwiesen.

Ein zu der ganz wie in allen früheren Fällen leicht ausführbaren Synthese normalen Eicosans, $C_{20}H_{42}$, passendes Keton entsteht demnach bei der trockenen Destillation von Baryumheptylat mit Baryummyristat. Es ist eine hochschmelzende, unter einem Druck von 11 mm vollständig zwischen 210—211° übergehende Substanz. Das Reduktionsprodukt dieses Körpers wird nach der gewöhnlichen Behandlung mit Wasser und Kalilauge unter genügender Luftverdünnung rektificirt und aus einer concentrirten, ätherischen Lösung durch Alkoholzusatz gefällt, respective aus Aetherweingeist umkrystallisirt.

Man erhält so ein Hydrocarbür, dessen Schmelzpunkt sich sehr bald bei 36.7° einstellt und dessen völlig constanter Siedepunkt unter ca. 15 mm bei 205° liegt. Die Analyse ergab 85.13 pCt. C und 15.16 pCt. H; für die Formel $C_{20}H_{42}$ berechnen sich 85.10 pCt. C und 14.9 pCt. H. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs ist bei 36.7° bezogen auf Wasser von $4^{\circ} = 0.7779$, und ferner ist $d_{90.2} = 0.7487$; $d_{99.2} = 0.7363$. In Betreff der bei diesem und den noch anzuführenden Paraffinen ins Auge fallenden Eigenschaften braucht den früheren Bemerkungen nichts beigelegt zu werden: höhere benachbarte Glieder dieser schönen, homologen Reihe sind bei gleichmässiger Reinheit auch für den geübtesten Blick ohne genaue Prüfung nicht von einander zu unterscheiden.

Das Material zur Darstellung normalen Docosans, $C_{22}H_{46}$, ist ein durch Erhitzen von Baryumpalmitat mit Baryumheptylat entstehendes, gut krystallinisches Keton, das gereinigt unter 10 mm bei 231° überging. Der daraus reducirte Kohlenwasserstoff enthielt, nachdem er einer leichten Reinigung vermittelst Rektification im Vacuum und Krystallisiren aus Aetherweingeist unterworfen worden war, 85.17 pCt. C und 15.06 pCt. H; die Berechnung fordert für $C_{22}H_{46} = 85.16$ pCt. C und 14.84 pCt. H. Normaldocosan schmilzt im Capillarröhrchen bei 44.4° und siedet unter ca. 15 mm bei 224.5° . Für das geschmolzene Hydrocarbür war $d_{44.4} = 0.7782$; $d_{79.6} = 0.7549$; $d_{99.2} = 0.7422$.

Schliesslich wurde normales Tetracosan, $C_{24}H_{50}$, durch Reduktion des entsprechenden Ketons (aus Baryumstearat mit Baryumheptylat, siedet unter 10 mm bei 248°) dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 51.1° , und seine Dichte ist im flüssigen Zustande $d_{51.1} = 0.7786$; $d_{76} = 0.7628$; $d_{98.0} = 0.7481$. Der Kochpunkt des Tetracosans liegt unter 15 mm bei 243° . Die Verbrennung ergab 85.22 pCt. C und 14.97 pCt. H, gegenüber 85.21 pCt. C und 14.79 pCt. H für $C_{24}H_{50}$. An die im Verlaufe dieser Arbeiten bereits ausgeführten Elementaranalysen mag sich die Notiz anknüpfen, dass ich mich seit lange und stets mit grosser Sicherheit der sonst weniger beliebten schwarzen und ziemlich harten Gummipropfen behufs Verschluss der Verbrennungsröhren bediene. Die jetzt gewöhnlichen hellgrauen, weichen Stopfen verdienen, wenn man der Qualität nicht sehr sicher ist, für vollkommene Apparatverschlüsse ein nur mässiges Vertrauen.

Die Bildung eines nach Entstehungsweise und Eigenschaften normalen Heneicosans, $C_{21}H_{44}$, durch trockene Destillation von undecylensaurem Baryt und Reduktion des so resultirenden wasserstoffärmeren Ketons kann begreiflicherweise nicht als der bequemste oder ergiebigste Weg zur Erreichung des genannten Hydrocarbürs, sondern nur als ein synthetisches Probestück zur Ermittlung der Grenzen für die anfangs beschriebene Methode betrachtet werden.

Gleichwohl führte auch hier, wie ausnahmslos in den früheren Fällen, ein einziger Versuch glücklich zu einer genügenden Menge reinen Kohlenwasserstoffs. Es darf daher fast als ein eigenthümliches Zutreffen bezeichnet werden, wenn ganz allein das aus Undecylensäure direkt erhaltene Präparat, dessen Beobachtung doch zu so vielen anderen gelungenen veranlasste, selbst bei Wiederholung des Versuchs von zweifelhafter Qualität war. Der Schmelzpunkt des Heneicosans liegt bei 40.4° und sein specifisches Gewicht als Flüssigkeit ist $d_{40.4} = 0.7783$; $d_{74.7} = 0.7557$; $d_{98.0} = 0.7400$. Unter einem Druck von 15 mm Quecksilber destillirt es bei 215° über. Die Verbrennung gab 85.10 pCt. C und 15.00 pCt. H, statt der für $C_{21}H_{44}$ berechneten 85.13 pCt. C und 14.87 pCt. H.

Das normale Heneicosan füllt die letzte Lücke in der langen Reihe von 19 homologen Paraffine aus, deren positive Kenntniss einstweilen wünschenswerth schien. Weitere Angaben über Gewinnungsmethoden dieser Körper sowie deren Verhalten in Richtungen, die bei einer ersten Uebersicht noch nicht eingeschlagen werden mochten, müssen der fortgesetzten Arbeit vorbehalten bleiben. Für manche Zwecke wird das Herausgreifen von drei oder zwei, ja selbst von nur einem Repräsentanten der Reihe genügen. —

Einen Ueberblick über einige der wichtigsten Thatsachen, welche im Vorstehenden mitgetheilt wurden, gestattet die nachstehende Tabelle Seite 1720 und 1721.

Schon weiter oben war die Untersuchung zu dem Satze gelangt: Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht — und da derselbe dort nur aus wenig Daten und so jedenfalls nicht für die ganze homologe Reihe mit Sicherheit abgeleitet werden konnte, wurde er einer im darauffolgenden beschriebenen weiteren Prüfung unterworfen. Wie man nun aus der vollständigen Aufzählung der bereits anfänglich und noch späterhin dargestellten Kohlenwasserstoffe (ohne Nonan und Decan) sieht, gilt dieser Satz für die lange Folge der höheren Sumpfgashomologen, also die 25 Hydrocarbure vom Undecan $C_{11}H_{24}$ bis zum Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$. Während für die genannten Homologen — von denen 17 sorgfältig durch mich untersucht wurden, so dass über die fraglichen Eigenschaften der augenblicklich noch fehlenden 8 Zwischenglieder keinerlei Zweifel besteht — das Molekulargewicht ($H_2 = 2$) von 156 auf 492 steigt, bleibt das absolute Gewicht der soeben geschmolzenen Körper fast das nämliche, indem es für 1 L zwischen 773 und 781 g, also um nur etwa 1 pCt. seines Gesamtbetrages, schwankt. Es liegt ferner auf der Hand, dass diese schon genügend ausgedehnte Reihe sich mit demselben Ergebniss noch um ein beträchtliches nach oben hin fortsetzt.

Normaler Kohlenwasserstoff		Procentische Zusammensetzung	
Benennung	Formel	Berechnet für H = 1, C = 12	Gefunden
Undecan	$C_{11} H_{24}$	C = 84.615; H = 15.385	C = 84.58; H = 15.52
Dodecan	$C_{12} H_{26}$	» 84.706; » 15.294	» 84.71; » 15.28
Tridecan	$C_{13} H_{28}$	» 84.78; » 15.22	» 84.74; » 15.31
Tetradecan	$C_{14} H_{30}$	» 84.85; » 15.15	» 84.83; » 15.23
Pentadecan	$C_{15} H_{32}$	» 84.905; » 15.095	» 84.90; » 15.28
Hexadecan	$C_{16} H_{34}$	» 84.96; » 15.04	» 84.93; » 15.25
Heptadecan	$C_{17} H_{36}$	» 85.00; » 15.00	» 84.98; » 15.20
Octadecan	$C_{18} H_{38}$	» 85.04; » 14.96	» 84.99; » 15.19
Nonadecan	$C_{19} H_{40}$	» 85.075; » 14.925	» 85.06; » 15.12
Eicosan	$C_{20} H_{42}$	» 85.10; » 14.90	» 85.13; » 15.16
Heneicosan	$C_{21} H_{44}$	» 85.13; » 14.87	» 85.10; » 15.00
Docosan	$C_{22} H_{46}$	» 85.16; » 14.84	» 85.17; » 15.06
Tricosan	$C_{23} H_{48}$	» 85.185; » 14.815	» 85.11; » 14.99
Tetracosan	$C_{24} H_{50}$	» 85.21; » 14.79	» 85.22; » 14.97
Heptacosan	$C_{27} H_{56}$	» 85.264; » 14.736	» 85.28; » 14.92
Hentriacontan	$C_{31} H_{64}$	» 85.32; » 14.68	» 85.23; » 14.87
Pentatriacontan	$C_{35} H_{72}$	» 85.366; » 14.634	» 85.24; » 14.88

Zur Aufstellung eines einfachen Volumgesetzes für den tropfbar flüssigen Zustand ist man auf derartige Thatsachen hin dann vollständig befugt, wenn auch noch die genannte, zwar geringfügige, aber doch ausserhalb etwaiger Versuchsfehler liegende Abweichung von einem ganz constanten Gewichte als blosse Störung eines im günstigsten Falle mit völliger Genauigkeit zutreffenden Naturgesetzes betrachtet werden muss. In der That ist man, wie ich alsbald zeigen werde, zu dieser Auffassung der Sachlage berechtigt und es führt die Deutung jener kleinen Deviation mit ihrer allmählichen Steigerung zu einer vorläufig ge-

Schmelzpunkt	Spec. Gewicht der Flüssigkeiten beim Schmelzpkt. Wasser von 4 = 1000°	Molek.-Gew. $H_2 = 2$	Molek.-Volumen Mol.-Gew. : Sp.-Gew.	Molekular-Volumen Reducirt $C_{35}H_{72} = 492$	Siedepunkt unter circa 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. und Siedepunkt wächst mit dem Molekular-Gewicht.
- 26.5°	774.5	156	201.4	157.4	81°	107.5°
- 12°	773.1	170	219.9	171.8	98°	110°
- 6.2°	775.5	184	237.3	185.5	114°	120.2°
+ 4.5°	775.3	198	255.4	199.6	129.5°	125°
+ 10°	775.8	212	273.2	213.5	144°	134°
+ 18°	775.4	226	291.4	227.7	157.5°	139.5°
+ 22.5°	776.7	240	309.0	241.5	170°	147.5°
+ 28°	776.8	254	326.9	255.5	181.5°	153.5°
+ 32°	777.4	268	344.7	269.4	193°	161°
+ 36.7°	777.9	282	362.5	283.3	205°	168.3°
+ 40.4°	778.3	296	380.3	297.3	215°	174.6°
+ 44.4°	778.2	310	398.3	311.3	224.5°	180.1°
+ 47.7°	778.5	324	416.2	325.3	234°	186.3°
+ 51.1°	778.6	338	434.1	339.3	243°	191.9°
+ 59.5°	779.6	380	487.4	380.9	270°	210.5°
+ 68.1°	780.8	436	558.4	436.4	302°	233.9°
+ 74.7°	781.6	492	629.47	492	331°	256.3°

nügenden Erklärung der ganzen, schon in ihrer hier vorliegenden Annäherungsform überraschend einfachen Gesetzmässigkeit.

Zunächst bedarf es wohl keiner längeren Erörterung, um die Ausnahmestellung der mitgetheilten Zahlenreihe hervorzuheben und daran zu erinnern, dass die specifischen Gewichte sowohl fester als tropfbar flüssiger Substanzen in der Regel um grosse Beträge differiren, werde die Beobachtung auch unter den verschiedensten Temperaturbedingungen ausgeführt. Jedermann kennt die systematisch so werthvollen Resultate, welche Hr. L. Meyer für die Elemente im starren Zustande

aus dieser Sachlage zu ziehen wusste. Es kann füglich nicht bezweifelt werden, dass die von dem genannten und zahlreichen andern Forschern aufgefundenen Regelmässigkeiten sich späterhin einer einheitlichen Formulierung werden unterziehen lassen, allein gerade deren Ermittlung ist sicher keine einfache Aufgabe. Handelt es sich doch um Aufindung einer Gleichung, welche möglichst einfache Beziehungen zwischen Qualität und Quantität aller chemisch verschiedenen Individuen (Moleküle) anzugeben, und welche dabei, was vielleicht das schwierigste ist, deren wechselndem Wärmeinhalt Rechnung zu tragen hat. Dies sind drei vom heutigen Stande der Wissenschaft vorgesehene Variable, deren jede für sich noch dazu in Componenten zerlegbar sein kann. Die erschöpfende experimentelle Beantwortung einer so vielseitigen Frage wird nun häufig als etwas ganz unthunliches bezeichnet, ja man geht manchmal so weit, die Existenz einfacher Volumbeziehungen für Solide und Liquide von vorneherein, beispielsweise unter der Hindeutung auf vermuthete complicirte, inter- und intramolekulare Anziehungerscheinungen und ähnliches in Abrede zu stellen. Und doch muss die Forschung solche Hemmnisse beseitigen, um die Grenzen, zwischen welche Gay-Lussac's schöne Beobachtungen und Avogadro's scharfe Spekulationen über Gase sie vorläufig einschliessen, in gesundem Fortschritte zu erweitern.

Bei der oben geschilderten Synthese der höheren Normalparaffine war ich bestrebt, eine Körpergruppe zu gewinnen, in welcher einmal die erste der angeführten 3 Variablen, die wechselnde Qualität der Materie, möglichst eliminirt und in der sodann der Wärmeinhalt ein stetig mit dem Molekulargewicht wachsender wäre, so dass also von 2 Variablen so viel nur irgend möglich abstrahirt und die Frage in dieser Beschränkung gestellt werden könnte: wie ändert sich das Molekularvolumen flüssiger (und fester) Körper bei Aenderung des Molekulargewichts?

Auf die langsamste Aenderung des procentischen Kohlen- und Wasserstoffgehalts der Paraffine C_nH_{2n+2} wurde bereits oben ausdrücklich hingewiesen. Vom Undecan $C_{11}H_{24}$ bis zum Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ aufwärts beträgt dieselbe, obwohl das Molekulargewicht sich mehr als verdreifacht, nur ± 0.751 pCt. (Der Kohlengehalt steigt von 84.615 pCt. nur auf 85.366 pCt., während der Wasserstoffgehalt von 15.385 pCt. nur auf 14.634 pCt. sinkt). Sonach unterscheiden sich besonders die höheren Sumpfgashomologen (von den zehn ersten Gliedern der Reihe abgesehen) wenig von polymeren Substanzen. Am günstigsten zur Lösung mechanischer Probleme lägen natürlich die Zusammensetzungsverhältnisse bei den Aethylenhomologen oder »Olefinen«, welche als wirkliche Polymere aufzufassen sind und insgesamt der Formel C_nH_{2n} mit 85.714 pCt. Kohlenstoff und 14.286 pCt. Wasserstoff entsprechen: ob aber bei diesen Körpern — deren nicht leichte Reindarstellung in engem Anschluss an das Vorliegende in Angriff

genommen wurde — der bekanntlich bei den Anfangsgliedern stark ausgeprägte Charakter »ungesättigter Verbindungen« nach oben hin mehr und mehr verschwindet und zwar in einer Weise, dass die Vergleichbarkeit dieser Homologen wiederum durch eine Störung von eigenthümlichem Charakter gehindert wird oder nicht, kann erst durch die Untersuchung festgestellt werden. —

Jedenfalls wird man nicht leicht ein regelmässigeres Fortschreiten der Eigenschaften finden, als es bei den höheren Normalparaffinen vorhanden ist; während Nonan-Decan-Undecan noch sehr deutlich eine periodische Schwankung der Fusionstemperaturen für gerade und ungerade Kohlenstoffatomzahl aufweisen, tritt weiter nach oben in der Reihe, abstrahirt man auch von der stetigen Abnahme der Schmelzpunktsdifferenzen für jedes weitere CH_2 , diese Oscillation der Schmelzpunktscurve immer mehr und bald fast ganz zurück. — Ein einfaches Mittel auch aus Reihen mit starker Schwankung der Eigenschaften brauchbare Versuchsobjekte für vorläufige Studien zu machen, besteht selbstverständlich darin, nur deren abwechselnde (gerade oder ungerade) Glieder in Betracht zu ziehen. — Vorstehende Andeutungen mögen zur Fixation einiger Punkte genügen, welche bei dieser Arbeit, mit im Hinblick auf spätere, ins Auge gefasst wurden.

Ich finde also den Grund für die fast genau übereinstimmenden specifischen Gewichte soeben geschmolzener Normalparaffine in deren ähnlicher procentischer Zusammensetzung neben der gleichmässigen Aenderung ihrer Eigenschaften: die unbedeutende Schwankung der Volumgewichte wird wesentlich durch die allmähliche Aenderung des Kohlenwasserstoffgehalts veranlasst. Zum Nachweis für die Richtigkeit dieser Ansicht vorzüglich geeignet erscheinen einige Volumgewichtsbestimmungen, die von mir grösstentheils gelegentlich der früheren Arbeiten über die höheren Fettsäuren ausgeführt, aber bis jetzt nirgends mitgetheilt wurden.

Bekanntlich nimmt in der Essigsäurereihe das specifische Gewicht mit dem Wachsen der homologen Moleküle ab: man kann nicht umhin, diesen Umstand hauptsächlich dem Sinken des Sauerstoffgehaltes zuzuschreiben, indem ein Blick auf die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ lehrt, dass durch die ganze Reihe das gegenseitige Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff ein constantes bleibt (nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n} = 12n : 2n = 6 : 1$). Nun vermag man zwar aus den älteren Daten die Abnahme des specifischen Gewichts dieser Flüssigkeiten beim Schmelz- oder Erstarrungspunkt, beispielsweise mit der Essigsäure beginnend — die flüssig bei 17° das specifische Gewicht 1.06 hat — durch die Reihe aufwärts nur approximativ festzustellen, da die meisten Beobachtungen in einiger Entfernung vom Erstarrungspunkt ausgeführt wurden; jedoch zeigt sich mit vollster Regelmässigkeit in den beifolgenden Dichten der soeben geschmolzenen höheren Fettsäuren diese Abnahme, und

ferner auch die zugleich mit der procentischen wachsende, wie diese schliesslich verlangsamende Annäherung an die Volumgewichte der gänzlich sauerstofffreien Hydrocarbure:

$C_n H_{2n} O_2$	Schmp. (nach älteren Angaben)	Spec. Gewicht (eben geschm.)	Mol.-Gew. ($H_2 = 2$)	Mol.-Vol. (Mol.- Gewicht : Spec. Gewicht.)	Mol.-Vol. (Laurins. = 200)	Zusammen- setzung
$C_{12} H_{24} O_2$ Laurinsäure	43.6 ^o	0.8750	200	228.5	200	72.00 pCt. C 12.00 » H 16.00 » O
$C_{14} H_{28} O_2$ Myristinsäure	53.8 ^o	0.8622	228	264.4	231.4	73.69 » C 12.28 » H 14.03 » O
$C_{16} H_{32} O_2$ Palmitinsäure	62.0 ^o	0.8527	256	300.2	262.7	75.00 » C 12.50 » H 12.50 » O
$C_{18} H_{36} O_2$ Stearinsäure	69.2 ^o	0.8454	284	335.9	294.0	76.05 » C 12.68 » H 11.27 » O

Immerhin ist das spezifische Gewicht der geschmolzenen Stearinsäure, ihrem ansehnlichen Sauerstoffgehalt entsprechend, noch wesentlich von demjenigen der Paraffine verschieden: und somit wird diese Tabelle in passender Weise durch einige Dichtebestimmungen der Ketone vervollständigt, wie sie nach der früheren Beschreibung beim Erwärmen von Salzen vorgenannter Säuren mit Acetaten sich bilden. Der Anschluss der beiden Gruppen ist, abgesehen von ihrer differirenden chemischen Funktion, schon darum ein ganz ungezwungener, weil auch für die Ketone $C_n H_{2n} O$ der Kohlen- und Wasserstoffgehalt wiederum das nämliche gleichbleibende Gewichtsverhältniss 6 : 1 hat.

$C_n H_{2n} O$	Schmp.	Spec. Gewicht (eben geschm.)	Mol.-Gew. $H_2 = 2$	Mol.-Vol. (Mol.- Gewicht : Spec. Gewicht)	Mol.-Vol. $H_{26}C_{13}O$ = 198)	Zusammen- setzung
$C_{13} H_{26} O$	28 ^o	0.8229	198	246.6	198	78.79 pCt. C 13.13 » H 8.08 » O
$C_{15} H_{30} O$	39 ^o	0.8182	226	276.2	227.3	79.65 » C 13.27 » H 7.08 » O
$C_{17} H_{34} O$	48 ^o	0.8140	254	312.0	256.7	80.31 » C 13.39 » H 6.30 » O
$C_{19} H_{38} O$	55.5 ^o	0.8108	282	347.8	286.2	80.85 » C 13.48 » H 5.67 » O

Der Sauerstoffgehalt ist beim letztgenannten Keton schon beträchtlich herabgesunken, so dass die specifischen Gewichte dieser Substanzen denjenigen der Kohlenwasserstoffe ein bedeutendes näherrücken. In hervorragender Weise aber nähert sich der Kohlen- und Wasserstoffgehalt — immer noch mit dem constanten Verhältniss 6 : 1 — in den hochmolecularen, durch Erhitzen der fettsauren Salze für sich allein entstandenen Ketonen $C_n H_{2n} O$ dem procentischen Gehalt der Paraffine, während zugleich der Sauerstoffbetrag vom Lauron bis zum Stearon ein weit geringerer wird, als in der grossen Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen.

$C_n H_{2n} O$	Schmp.	Spec. Gewicht (eben geschm.)	Mol.-Gewicht ($H_2 = 2$)	Mol.-Vol. (Mol. Gewicht : Spec. Gewicht)	Mol.-Vol. (Laurins. = 338)	Zusammensetzung
$C_{23} H_{46} O$ Lauron	69.0°	0.8036	338	420.6	338	81.65 pCt. C 13.61 » H 4.74 » O
$C_{27} H_{54} O$ Myriston	72.3°	0.8013	354	491.7	395.1	82.23 » C 13.77 » H 4.06 » O
$C_{31} H_{62} O$ Palmiton	82.8°	0.7997	450	562.7	452.2	82.666 » C 13.777 » H 3.555 » O
$C_{35} H_{70} O$ Stearon	88.4°	0.7979	506	634.1	509.5	83.004 » C 13.834 » H 3.162 » O

In der ganzen untersuchten Körpergruppe ändert sich das Volumen von Flüssigkeiten bei ihrem Erstarrungspunkt vor allem mit der procentischen Zusammensetzung, wird dagegen durch die Grösse des Molekulargewichts mindestens nicht wesentlich, wahrscheinlich sogar nur in verschwindender Weise beeinflusst. Wie man sieht, kommt das specifische Gewicht für eben geschmolzenes Stearon, $C_{35} H_{70} O$ mit 0.7979 demjenigen des Pentatriacontans, $C_{35} H_{72}$, mit 0.7816 bereits so nahe, dass an einem Zusammenfallen beider convergirenden Zahlen beim weiteren Vorrücken in diesen zwei — oder auch beliebigen anderen — homologen Reihen, gleichviel wie sehr das Moleculargewicht wächst, wenn nur der Sauerstoffgehalt immer geringer wird und die Zusammensetzung sich mehr und mehr der Formel $C_n H_{2n}$ nähert, nicht zu zweifeln ist. Die mitgetheilten Beobachtungen berechtigen also zur Aufstellung des Satzes:

»Gleiche Volume von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten haben gleiches Gewicht.«

Das kurz ausgedrückte »procentisch« bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung, während »thermisch vergleichbar« vorläufig dahin gedeutet werden mag, dass der Gesamtwärmeinhalt verschiedener Verbindungen deren Molekulargewicht proportional sei. — Der Satz lässt sich übrigens in eine für manche Zwecke bequemere Fassung bringen und lautet dann:

»Das Molekularvolumen von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht direkt proportional.«

In den entsprechend bezeichneten Spalten der obigen Zusammenstellungen findet man neben dem Molekulargewicht zunächst das Molekularvolumen in seiner allgemein vergleichbaren Form als Quotienten des specifischen Gewichts in das Molekulargewicht. Ein für die weitere Untersuchung interessantes Resultat ergibt sich, wenn man die durch ein CH_2 veranlasste Volumvermehrung innerhalb aller hier betrachteten Gruppen in's Auge fasst. Man sieht dann sofort aus den Differenzen der Molekularvolumina, dass diese Zunahme in den verschiedenen homologen Reihen, wie auch in ungleicher Höhe derselben merklich die nämliche ist. Für die Normalparaffine beträgt sie 17.83, für die höheren Ketone 17.79, für die sogenannten gemischten Ketone 17.92 und für die höheren Fettsäuren 17.90. — Man weiss, dass Herr H. Kopp in seinen umfangreichen Arbeiten über Molekularvolumina beim Siedepunkte zu einer entsprechenden Zahl 22 gelangt ist. — Angesichts dieses regelmässigen Wachsthums begreift es sich leicht, dass die Proportionalität von Molekularvolumen (der eben geschmolzenen Substanzen) und Molekulargewicht eine um so vollkommener werden muss, je ähnlicher die Zusammensetzung der fraglichen Substanzen derjenigen $n(\text{CH}_2)$ wird. Um nun die zweite Formulirung meines Gesetzes an den gemachten Beobachtungen zu demonstrieren, ist das Molekularvolumen behufs möglichst unmittelbarer Vergleichung mit dem Molekulargewicht, innerhalb der einzelnen Gruppen, in geeigneter Weise reducirt, z. B. für die Normalparaffine durchgehends mit $492 : 629.47$ multiplicirt, dagegen für die höheren Ketone mit $338 : 420.6$ u. s. w. Der Vergleich der betreffenden Spalten zeigt nun ohne weiteres, dass die Proportionalität von Molekulargewicht und Molekularvolumen eine um so vollständigere wird, je grösser die procentische Vergleichbarkeit in den verschiedenen Flüssigkeitsreihen ist. Bei den höheren Normalparaffinen beträgt der Unterschied des nach Angabe reducirten Molekularvolumens vom Heptadecan bis zum Pentatriacontan für je zwei benachbarte Glieder 13.92, ist mithin nur sehr wenig geringer als die Zunahme ($\text{CH}_2 =$) 14 des Molekulargewichts, und das Verhältniss beider differirt nur unbedeutend von 1 : 1. Dagegen findet man in der Gruppe der höheren Ketone vom Lauron bis zum Stearon ein Wachstumsverhältniss von 14.3 : 14, bei den sogenannten gemischten Ketonen von $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ bis $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ schon ein solches von 14.7 : 14. Bei den eben geschmolzenen Fettsäuren endlich, oberhalb

der Laurinsäure, wächst das Molekularvolumen ein beträchtliches rascher als das Molekulargewicht, nämlich wie 15.7:14. — Da die Frage nach dem Volumen der integrierenden Atome sich stets im Hintergrunde derjenigen nach dem Molekularvolumen befindet, könnten derartige Ergebnisse dazu veranlassen, mit Hülfe einfacher Rechenoperationen in bekannter Weise auch in dieser Richtung Aufschlüsse zu suchen: man wird sich aber hierbei, so schwierig das vielleicht erscheinen mag, stets bewusst sein müssen, dass ein solches Vorgehen den Boden der Hypothese in ungleich höherem Maasse betritt, als dies für eine erste, grundlegende Experimentaluntersuchung statthaft ist. Dagegen erscheint die Ausdehnung des entwickelten Fundamentalsatzes auf Flüssigkeiten überhaupt als ein vollkommen naturgemässer Schritt.

In aller Kürze mag schliesslich noch der bei der mitgetheilten ersten Versuchsreihe für den flüssigen Zustand der Paraffine bevorzugte Erstarrungspunkt gewürdigt werden, gegenüber dem von der Mehrzahl ähnlicher Untersuchungen gewählten Siedepunkt. Die bequeme Zugänglichkeit der ersteren Normaltemperatur bei allen hier in Betracht kommenden Substanzen — nur wenige tiefschmelzende Paraffine ausgenommen, konnte man schon vor Beginn der Untersuchung erwarten. Als Vergleichungstemperatur schien sie aber darum den Vorzug vor anderen zu verdienen, weil wenige Phaenomene von äusseren Einflüssen in so hohem Grade unabhängig und darum wesentlich durch die Eigenschaften der direkt beteiligten Materie bedingt sind, als dasjenige der Schmelzung. Man weiss, wie wenig dasselbe durch fremde Einwirkungen alterirt wird und sich dadurch vor dem aus theilweise wohl noch nicht genügend erkannten Ursachen höchst veränderlichen Siedepunkte sehr vortheilhaft auszeichnet.

Nachdem nun die Frage in Betreff der Raumerfüllung anderer als der gasförmigen Körper auf's Neue gestellt, der Weg zu ihrer allgemeinen Beantwortung angegeben und für die nächstliegende wie auch schwierigste Seite des Problems mit Erfolg benutzt worden ist, wird es zwar immer noch eines beträchtlichen Zeit- und Müheaufwandes bedürfen, bis man nach allen Seiten die in Aussicht stehenden Vortheile gewinnen kann: jedenfalls ist aber ein Gebiet, dessen lohnender Bearbeitung vorher ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegenzustehen schienen, nunmehr verhältnissmässig leicht zugänglich und für den sorgfältigen Experimentator geebnet.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.