

403. C. Schall: Beziehungen zwischen den Capillarconstanten der Glieder homologer Reihen in Bezug auf das spezifische Gewicht.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der letzten Abhandlung wurde gefunden, dass sowohl die Trennungsgewichte als auch die Steighöhe in einer Capillare von 1 mm Radius beim Erwärmen mit der achtdrittelsten Potenz der spezifischen Gewichte abnehmen. Schon in der vorletzten Abhandlung verglich ich die Trennungsgewichte verschiedener Verbindungen bei Temperaturen, welche den Kochpunkten der Versuchssubstanzen unter 50 mm Quecksilberdruck entsprechen. Bei diesem Wärmegrade verhielten sich die Trennungsgewichte zweier Flüssigkeiten wie die achtdrittelste Potenz ihrer spezifischen Gewichte. Doch konnte ich Ausnahmen von dieser Regel constatiren, und zwar stets in dem Falle, wo die Substanz eine Substitution durch eine stark negative Gruppe erfahren hatte. Das Trennungsgewicht fiel alsdann bedeutend geringer aus, als es die ebenerwähnte Relation forderte; auch zeigten derartige Verbindungen, wenn man sie in Tropfenform auf Glasplatten fallen und dann darüber hinfließen liess, ein Bestreben, sich auf der Platte auszubreiten, wie dies z. B. in sehr hohem Grade bei dem Petroleum der Fall ist. Da nun für ein und denselben Körper Trennungsgewichte und Steighöhen mit Zunahme der Wärme sich nach der gleichen Relation zur Abnahme der spezifischen Gewichte, vermindern, so war nach Analogie der Trennungsgewichte verschiedener Flüssigkeiten zu erwarten, dass sich die Steighöhen zweier Substanzen bei ihrem Kochpunkt verhalten würden wie die achtdrittelste Potenz ihrer beiderseitigen spezifischen Gewichte bei diesem Wärmegrad. Diese Vermuthung hat sich denn auch, zunächst für die Alkohol- und Benzolreihe, als zutreffend erwiesen. Statt der Steighöhe a^2 bediene ich mich in Folgendem der von Schiff vorgeschlagenen Constante aus bald zu ersiehendem Grunde. Dieselbe bedeutet die von der Längeneinheit des Umfangs der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand innerhalb einer Capillare gezogene Anzahl Molekeln.

Schiff bezeichnet seine Capillarconstante mit:

$$N = 1000 \frac{a^2 s}{2m} = 1000 \frac{a^2}{2v} \quad [v = \text{Molekularvolumen, } s = \text{spec. Gew.}] \text{ I.}$$

Diese Capillarconstante, resp. die ihr entsprechenden Werthe befinden sich in der folgenden Tabelle unter »N₁₁ gefunden«. Die danebenstehende Rubrik »N₁₁ corrigirt nach Volkmann« (Ann. Chem. Pharm. 228, S. 96, siehe auch diesbezüglich letzte Abhandlung) giebt¹⁾ N, wie es sich unter

¹⁾ In letzter Zeit ist eine Erwiderung von Schiff (Ann. d. Chem., Bd. 229, S. 199) gegen die Volkmann'sche Kritik erschienen.

Zuhilfenahme der nach erwähntem Autor beim Kochpunkt corrigirten Steighöhe a^2 berechnet. Die unter der Columnne » N_{II} berechnet« stehenden Zahlen sind folgendermaassen erhalten worden. Wenn $N = 1000 \frac{a^2}{2v}$, so ist $\frac{N_1}{N_2} = \frac{a_1^2 v_2}{a_2^2 v_1}$. Setzt man nun $\frac{a_1^2}{a_2^2} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}}$ für zwei verschiedene Substanzen beim Kochpunkt, wie es sich nach schon erwähnten Analogien vermuthen lässt, so ist

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{v_2}{v_1} \dots \dots \dots \text{II.}$$

Durch diese Formel lässt sich, wenn das N des ersten Gliedes der Alkohol- oder Benzolreihe, vermittelt der Steighöhe a^2 und des specifischen Gewichts beim Kochpunkt, nach Formel I bekannt ist, das N der übrigen Glieder nach Formel II berechnen. Die erhaltenen Zahlen stehen unter der Columnne » N_{II} berechnet«. Je nachdem man nun das N des ersten Gliedes der erwähnten homologen Reihen vermittelt der Schiff'schen oder nach P. Volkmann corrigirten Werthe von a^2 berechnet, erhält man zwei Ausgangspunkte zur Berechnung von N_{II} , die in zwei Tabellen, anlässlich der Benzolreihe unter $N_I = 27.3$ und $N_I = 28.8$ des Benzols verwerthet worden sind. Für die Alkoholreihe, wie für die Fettsäurereihe u. a. m. habe ich nur die Schiff'schen Werthe von a^2 benutzt, da diese eine grössere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung geben.

Substanz	v	s	N_{II} berechnet		N_{II} gef.	corrig. n. Volkm.
Toluol	117.97	0.7780	a) $N_I = 27.3$	b) $N_I = 28.8$		
			19.87	20.96	20.1	21.3
o-Xylol	139.91	0.7559	15.51	—	16	—
Aethylbenzol	138.95	0.7611	15.91	16.78	16.2	18.7
Mesitylen	162.4	0.7372	12.50	13.19	12.6	13.1
Cymol	184.46	0.7248	10.28	11.98	10.4 ¹⁾	12

Für die Alkoholreihe wurde das N des Aethylalkohols [= 38.4] als bekannt gesetzt:

Substanz	v	s	N_{II} ber.	N_{II} gef.
Methylalkohol	42.71	0.7475	57.83	59.8
Propylalkohol	81.28	0.7365	29.206	29.20
Isopropylalkohol	81.69	0.7329	28.2	28.68
Isobutylalkohol	101.63	0.7265	22.52	21.7
Isomylalkohol	122.74	0.7154	18.89	17.4

¹⁾ Die uncorrigirten Schiff'schen Werthe sind der Uebersichtlichkeit halber fett gedruckt.

Für Wasser, welches als erstes Glied der Alkoholreihe betrachtet werden kann:

Substanz	v	s	N _{II} ber.	N _{II} gef.
Wasser	18.74	0.9581	264.72	337.16
Diisobutyl	184.49	0.6166	giebt als N _I = 10.5 genommen	
Diisoamyl	231.31	0.6126	8.213	7.7

Ein sehr interessantes Verhalten zeigen die Fettsäuren. Gehen wir von dem N_I der Propionsäure = 21.7 aus, so erhalten wir

Buttersäure	107.85	0.8141	15.98	16.4
Valeriansäure	130.2	0.7816	11.87	12.6

Diese Reihe zeigt vollständig die Gesetzmässigkeit der schon aufgeführten Reihen. Setzt man dagegen Essigsäure = N_I = 30.6, so wird

Propionsäure	85.4	0.8635	17.7	21.7
Buttersäure	—	—	11.97	16.4
Valeriansäure	—	—	8.9	12.6

Hier fallen die berechneten N_{II} zu klein gegen die gefundenen aus. Nehmen wir Ameisensäure zu N_I, so ergibt sich

Essigsäure	63.2	0.9471	26.92	30.6
Propionsäure	—	—	15.57	21.7
Buttersäure	—	—	10.53	16.4
Valeriansäure	—	—	7.83	12.6

Hier fallen die berechneten Werthe von N_{II} gegenüber den gefundenen noch kleiner aus. Bei fast allen angeführten Gliedern der Fettalkohol- und Benzolreihe finden wir die schon erwähnte Gleichung II bestätigt. In der Fettsäurereihe dagegen wird, im Falle wir Ameisen- oder Essigsäure, resp. deren Capillarconstante N als N_I nehmen, erhalten

$$N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{8/3} \frac{v_I}{v_{II}} <$$

anstatt = N_{II}; folglich für N_I und N_{II} die bekannten Ausdrücke gesetzt:

$$\frac{1000 a_I^2}{2 v_I} \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{8/3} \frac{v_I}{v_{II}} < \frac{1000 a_{II}^2}{2 v_{II}} \quad \text{oder} \quad a_I^2 \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{8/3} < a_{II}^2.$$

Es ist also als Grund des Ungleichungszeichens entweder a_I² gegen a_{II}² zu klein oder s_I gegen s_{II} zu gross, d. h. kleiner oder grösser als der betreffende Factor sein sollte, damit die mit ihm behaftete Substanz die nämliche Relation ihrer Capillarconstante N zu den Capillarconstanten der übrigen Glieder der homologen Reihe aufweise, wie z. B. ein Glied der Benzol- oder Alkoholreihe zu den übrigen. Zeigt also z. B. Benzol das ordnungsmässige, spezifische Gewicht oder

die gehörige Steighöhe a^2 , welche durch die Relation der Capillarconstanten (Gleichung II) verlangt wird, so ist dagegen a^2 oder s der Ameisen- und Essigsäure zu klein resp. zu gross zur Erfüllung der nachgewiesenen Relation. Ein Blick auf die von Schiff für den Kochpunkt einer Reihe von Substanzen bestimmten Steighöhen giebt sofort zu erkennen, dass einer kleineren Steighöhe meistens ein bedeutend grösseres Molekulargewicht entspricht. Leider hat man Substanzen mit polymerisationsfähiger Molekel, wie z. B. gewöhnlichen Aldehyd in diesem Zustande und als Paraldehyd bez. der Steighöhe noch nicht mit einander verglichen; sicher würde man die grössere Steighöhe bei dem gewöhnlichen Aldehyd beobachten. Liegt die Ursache der obigen Ungleichung nicht in einem zu kleinen a^2 , sondern in einem grösseren als dem ordnungsmässigen specifischen Gewicht der Ameisen- und Essigsäure gegenüber den übrigen angeführten Fettsäuren, nun so lässt sich ebenfalls auf eine innere Condensation der Molekeln jener Anfangsglieder der Fettsäurereihe, bez. Bildung von grösseren Molekeln derselben schliessen, als sie dem Sinne der homologen Reihe entspricht. Dieser etwas umständliche Erklärungsversuch der bei den Fettsäuren beobachteten Erscheinung stellt sich unter Anwendung der Schiff'schen Constante viel kürzer dar. Nach der Bedeutung dieser Constante weisen, wenn man von der Benzol- und Alkoholreihe ausgeht, Ameisen- und Essigsäure eine im Verhältniss zu der capillar gehobenen Anzahl der übrigen Fettsäuremolekeln relativ geringere Zahl capillar gehobener Molekeln auf, als sie der gefundenen Relation gemäss sein sollte. Der Grund davon, dass in der Fettsäurereihe (entgegen der Benzolreihe z. B.) die Capillarattraction eine relativ geringere Zahl von Ameisen- und Essigsäuremolekeln als übrige Fettsäuremolekeln zu tragen vermag, liegt alsdann wohl in einer grösseren als der ordnungsmässigen Schwere der ersteren, liegt mit einem Wort darin, dass Essig- und Ameisensäuremolekel um weniger als ein, bezüglich zwei Methyle im Gewicht beim Kochpunkt von der Propionsäuremolekel verschieden sind; eine Vermuthung, die durch das von mir für beide Säuren aus den Verdampfungszeiten hergeleitete Molekulargewicht gestützt wird. Aus den Verdampfungsgeschwindigkeiten und dem Verhalten der Capillarconstante N dürfen wir also für Ameisen- und Essigsäure eine grössere Molekel annehmen, als sie denselben als Anfangsgliedern einer homologen Reihe in Bezug auf die übrigen Glieder derselben zukommen sollten. Es liegen nun Beobachtungen von P. de Heen vor (*Essai de physique comparée*, Bruxelles, F. Hayez, 1883, p. 34—35), welche die obige Annahme für jene Substanzen auch bei gewöhnlicher Temperatur zu constatiren scheinen. Wenn mit CP die specifische Wärme einer organischen Verbindung, multiplicirt mit ihrem Molekulargewicht, d. h. die Molekularwärme bezeichnet wird, mit n die Anzahl der Atome in der Molekel, so kann

man, analog wie bei den Gasen, $CP - 2.4n$ als Arbeit auffassen, welche geleistet wurde durch Auseinanderrücken der Molekeln, indem sie ein bestimmtes Quantum Wärme aufnahmen, wobei für Flüssigkeiten die innere Arbeit als die Resultate nicht beeinflussend betrachtet werden soll. Nach den Versuchszahlen P. de Heen's wächst nun in der Alkoholreihe (l. c. S. 34) mit steigendem Molekulargewicht auch die durch $CP - 2.4n$ bezeichnete Wärmemenge. In Berechnung der entsprechenden Werthe für die Fettsäurereihe (l. c. S. 36) nimmt de Heen das n des für Ameisen- und Essigsäure bis jetzt geltenden Molekulargewichts der sogenannten normalen Dampfdichte. Da dieses Molekulargewicht, wie wir oben annehmen durften, viel zu klein, so fällt auch das entsprechende n zu klein und demzufolge die zur Molekulararbeit verwendete, berechnete, relative Wärmemenge $CP - 2.4n$ zu gross aus. De Heen erhält also das Umgekehrte wie bei der Alkoholreihe, ein Abnehmen jener Wärmemenge mit steigendem (bis jetzt angenommenen) Molekulargewicht. Betrachten wir schliesslich den Ausdehnungscoefficienten der Glieder der Fettsäurereihe, so fällt sofort auf, dass, während bei anderen homologen Reihen, z. B. der Benzolreihe, das Anfangsglied mit kleinstem Molekulargewicht sich am stärksten ausdehnt, dies bei den Fettsäuren gerade umgekehrt ist¹⁾, und auch dieser Umstand spricht für eine grössere anormale Molekel der Ameisen- und Essigsäure beim Kochpunkt in flüssigem Zustande²⁾. Ein ganz ähnliches Verhalten wie die Fettsäuren zeigen die Ester derselben. Nehmen wir die Aethylester der fünf aufgeführten Fettsäuren und Ameisen- oder Essigsäureäthylester als N_I , so finden wir bedeutend geringere Abweichungen wie bei den Fettsäuren selbst zwischen berechneten und gefundenen N_{II} der übrigen Fettsäureäthylester. Diesen geringeren Abweichungen analog weisen auch die Fettsäureester überhaupt schon nahe beim Kochpunkt eine normale Dampfdichte auf, und die Ausdehnungsverhältnisse der homologen Reihen derselben verhalten sich wie die oben erwähnten der Benzolreihe. Vom Propionsäureäthylester als N_I ab verschwinden auch hier die Abweichungen für die noch folgenden Aethylester.

¹⁾ Es lässt sich dies sehr bequem durch den Differentialquotienten $\frac{dV}{dt}$ darstellen, wie es von P. de Heen (l. c.) behufs anderer Zwecke in einer besonderen Tabelle ausgeführt ist.

²⁾ Auch folgende Schlussfolgerung drängt sich auf. Das Doppelcarbonyl in der Oxalsäure hängt mit grosser Kraft zusammen, wie aus dem stabilen Charakter der Säure hervorgeht. Sollte nicht auch ein kleiner Theil dieser anziehenden Kraft erhalten bleiben können, wenn das Carbonyl an ein Alkyl von geringer Molekulargrösse gekettet wird? Dieser Krafttheil dürfte dann die Existenz von Gruppenmolekeln veranlassen.

	N _{II} berechnet	N _{II} gefunden
Propionsäureäthylester = N _I = 15.6 giebt:		
Buttersäureäthylester	12.16	12.6
Valeriansäureäthylester	9.83	10.8
Benzoësäureäthylester	13.85?	10.6?
Für Essigsäureäthylester = N _I = 20.2:		
Propionsäureäthylester	14.91	15.6
Buttersäureäthylester	11.63	12.6
Valeriansäureäthylester	9.4	10.8
Benzoësäureäthylester	13.55?	10.6?
Für Ameisensäureäthylester = N _I = 26.8:		
Essigsäureäthylester	18.89	20.2
Propionsäureäthylester	13.87	15.6
Buttersäureäthylester	10.8	12.6
Valeriansäureäthylester	8.73	10.8
Benzoësäureäthylester	12.31?	10.6?

Beim Benzoësäureäthylester scheinen die theoretischen Werthe von N_{II} den gefundenen noch am nächsten zu kommen, wenn Ameisensäureäthylester mit wahrscheinlich complicirtester Molekel als N_I gewählt wird. Vergleichen wir die Isobutylester der Fettsäuren statt der Aethylester, so verschwinden interessanter Weise die besprochenen Abweichungen völlig, und bei den Isoamylestern tritt das Umgekehrte ein, die berechneten N_{II} fallen grösser aus als die gefundenen, wenn Ameisensäureisoamylester als N_I genommen wird.

	N _{II} berechnet	N _{II} gefunden
Ameisensäureisobutylester = N _I = 15.8:		
Essigsäureisobutylester	12.66	12.8
Propionsäureisobutylester	10.67	10.2
Buttersäureisobutylester	8.71	8.5
Ameisensäureisoamylester = N _I = 13.3:		
Essigsäureisoamylester	11.16	10.6
Propionsäureisoamylester	9.43	8.8

Diese Erscheinung kann auf's beste dadurch erklärt werden, dass in der Reihe der Ameisensäure- und Essigsäureester selbst mit dem homolog ansteigenden Alkoholradical ein ebenfalls steigender Zerfall der Gruppenmolekel stattfindet. Untersuchen wir nun auf die bislang angewendete Weise die Esterreihe einer jeden Fettsäure bis zum Isoamylalkoholradical für sich, so fällt das beobachtete N_{II} irgend eines Gliedes einer Reihe stets um den gleichen Betrag w höher aus, als das aus dem N_I des ersten Gliedes berechnete N_{II}, so dass man die allgemeine Formel aufstellen kann $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{\frac{1}{v_I}} + w$. Auch der Factor w selbst, der für eine Reihe constant ist, bleibt es nicht

beim Uebergang von einer Reihe zur andern. Er beträgt für die Glieder der Ameisensäureesterreihe = 3.44, für die Essigsäureester = 2.35, für die Propionsäureester = 1.3, für die Buttersäureester = 0.83, Valeriansäureester = 0.76 und für die Benzoëssäureester kann man w , so weit ich bis jetzt ersehe, = 0 setzen. Wenn wir, wie bei den Fettsäuren selbst den Summanden w für das berechnete Glied N_{II} als durch Dissociation von Gruppenmolekeln verursacht, auffassen können, so folgt ohne Weiteres: 1. Da die Capillarconstante N mit Aufstieg in den Reihen abnimmt, der zuaddirte Betrag w aber gleichbleibt, so muss derselbe im Verhältniss zu den N_{II} wachsen. 2. Da das grössere w der Ameisensäureester- und Essigsäureesterreihe zukommt, so nimmt die Dissociation innerhalb dieser Esterreihen beim Aufstieg in denselben weit schneller zu als in den Esterreihen der übrigen Säuren. Da nun Ameisen- und Essigsäureester mit atomarmem Alkoholradical eine complicirtere Molekel zeigen als ihr Verhältniss zu den Estern der übrigen Fettsäuren mit gleichem Alkoholradical, der gefundenen Relation gemäss, es verlangt (siehe die angeführten Abweichungen der Aethylester), so tritt der mit atomreicherm Alkoholradical stärkere Zerfall gerade bei den complicirteren Molekeln der Ameisen- und Essigester intensiver als bei den übrigen Fettsäureester-molekeln ein. Es werden daher für ein gewisses atomreicheres Alkoholradical der betreffende Ameisen- und Essigester bezw. ihre Gruppenmolekel bereits soweit zerfallen sein, dass das Verhältniss zu den Gruppenmolekeln der übrigen Fettsäureester mit gleichem Alkoholradical dem einer homologen Reihe wie der Benzolreihe gleichkommt. Wir werden dann Verhältnisse wie bei der letzteren Reihe finden, d. h. es wird sich jedes N_{II} aus dem N_I des Anfangsgliedes ohne Abweichungen berechnen lassen, wie ich dies für die Isobutylester der vier Fettsäuren gezeigt habe. Es ist indessen leicht einzusehen, dass schon bei den Isoamylestern (falls noch weiterer Zerfall von Gruppenmolekeln stattfindet) dies der Benzol- und Alkoholreihe gleiche Verhältniss durch den ungleichen Zerfall in den einzelnen Esterreihen jeder Fettsäure von neuem, und zwar nunmehr im umgekehrten Sinne der besprochenen Abweichungen gestört werden muss. Es fallen jetzt die berechneten N_{II} grösser aus als die gefundenen, wenn wir wiederum Ameisensäureisoamylester, resp. dessen N als Berechnungsausgangspunkt, als N_I wählen, wie es kurz vorher in einer kleinen Tabelle ausgeführt wurde. Es erübrigt nur noch die Tabelle, welche die Uebereinstimmung zwischen gefundener und nach der Gleichung $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{\frac{3}{v_{II}}} + w$ berechneter Capillarconstante vor Augen führt. Der Ausdruck $\frac{N_I v_I}{s_I^{\frac{3}{v_I}}}$ ist als Constante für jede Reihe speciell ausgeführt, ebenso der Werth des Summanden w .

	v.	s.	N _{II} ber.	N _{II} gef.
Ameisensäureester, const. = 2789.06, w = 3.44				
Ameisensäureäthylester . .	84.57	0.873	26.4	26.8
Ameisensäurepropylester . .	108.73	0.8075	20.37	20.6
Ameisensäureisobutylester . .	139.74	0.7784	16.21	15.8
Ameisensäureisoamylester . .	153.21	0.7554	13.5	13.3
Essigester, const. = 3175.86 (Methylester), w = 2.35				
Essigsäureäthylester . . .	105.7	0.8306	20.67	20.2
Essigsäurepropylester . . .	128.56	0.7916	15.6	15.6
Essigsäureisobutylester . . .	152.51	0.7589	12.33	12.8
Essigsäureisoamylester . . .	174.59	0.7429	10.58	10.6
Propionester, const. = 3394.54 (Methylester), w = 1.35				
Propionsäureäthylester . . .	127.83	0.7961	15.76	15.6
Propionsäurepropylester . . .	150.7	0.7680	12.44	12.6
Propionsäureisobutylester . .	173.54	0.7474	10.29	10.2
Propionsäureisoamylester . . .	196.95	0.7295	8.78	8.8
Butterester, const. = 2835.2 (Methylester), w = 0.83				
Buttersäureäthylester . . .	150.25	0.7703	12.7	12.6
Buttersäurepropylester . . .	173.85	0.7461	10.24	10.4
Buttersäureisobutylester . . .	197.66	0.7269	8.56	8.5
Valerianester, const. = 3710.5 (Methylester), w = 0.76				
Valeriansäureäthylester . . .	172.99	0.7498	10.7	10.8
Valeriansäurepropylester . . .	196.82	0.7300	8.9	8.8
Benzoëster, const. = 2682.7 (Methylester), w = 0				
Benzoesäureäthylester . . .	174.8	0.8561	10.14	10.6

Auch für die Jodide und Bromide der Fettkohlenwasserstoffe lassen sich, wenn das erste Glied der homologen Reihe bekannt ist, die übrigen Glieder aus diesem berechnen. Wie ich in einer der letzten Abhandlungen (diese Berichte XVII, S. 2572) gefunden und Anfangs dieser Abhandlung eingehend erörtert habe, verhalten sich vor und nach der Substitution negativer Gruppen die Trennungsgewichte ein und derselben Substanz nicht proportional der achtdritten Potenz des specifischen Gewichts der substituirten und unsubstituirten Verbindung, sondern die nach letzterer Relation berechneten Trennungsgewichte fallen zu hoch gegenüber den thatsächlich gefundenen aus. Es ist nun eigenthümlich, dass auch die Capillarconstante bei Eintritt negativer Gruppen¹⁾, speciell von Halogenatomen in eine Molekel erniedrigt wird, und zwar um so bedeutender, je schwerer das eintretende Halogenatom einen je bedeutenderen Theil von der Masse der ganzen Molekel es ausmacht. Dies lässt sich auf folgende Art erkennen. In

¹⁾ Auch die Fettsäuren und Fettsäureester kann man als Kohlenwasserstoffe mit substituirten, negativen Gruppen betrachten.

der Reihe der Alkyljodide z. B. ist sicher bei dem ersten Gliede der Gehalt an Halogen am grössten gegenüber dem an Kohlenwasserstoff. Mit jedem eintretenden Methyl, d. h. mit dem Aufstieg in der homologen Reihe muss sich der Halogen- gegenüber dem Kohlenwasserstoffgehalt vermindern. Durch diese Ursache wird daher die Capillarconstante von Glied zu Glied der Reihe stärker zunehmen, als es die Berechnung nach der Eingangs der Arbeit angeführten Gleichung II verlangt. Dies ist nun wirklich bei den Alkyljodiden und Bromiden der Fall. Sei w der Factor, mit dem die aus der Capillarconstante des Anfangsgliedes berechnete Capillarconstante des nächst höheren Gliedes noch multiplicirt werden muss, um gleich dem dafür thatsächlich gefundenen Werthe zu sein. Ist nun x_I die Anzahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes, x_{II} diejenige eines höheren Gliedes, so ist $x_{II} - x_I$ die Anzahl mehr eingetretener Kohlenstoffatome, resp. Methylgruppen für jenes höhere Glied. Dessen, aus dem Anfangsglied berechnete Capillarconstante muss dann, um die beobachtete zu erreichen, noch mit $w^{x_{II}-x_I}$ multiplicirt werden. Wir haben daher für die Alkyljodide die Formel

$$N_{II} = \frac{N_I v_I}{v_{II}} \left(\frac{s_{II}}{s_I} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 1.342^{x_{II}-x_I},$$

wobei $w = 1.342$. Für die Alkylbromide ist $w = 1.277$.

Nehmen wir die Schiff'schen Beobachtungen¹⁾ und daraus die Werthe für Methyljodid zur Kenntniss der Capillarconstante N_I desselben, so haben wir:

	v	s	N ber.	N gef.
Aethyljodid	86.12	1.8106	15.01	14.7
Propyljodid	107.1	1.5821	11.3	12
Isobutyljodid	128.28	1.4335	9.73	9.9
Isoamyljodid	151.08	1.3098	8.72	8.2

Für die folgenden Bromide wurde Aethylbromid als Ausgangsglied genommen, da Methylbromid nicht untersucht war.

	v	s	N_{II} gef.	N_{II} ber.
Propylbromid	97	1.2639	15.39	16.3
Isobutylbromid	119.26	1.1456	12.30	13.1
Isoamylbromid	138.63	1.0881	11.78	11

Auch aus Brombenzol kann man die Steighöhe für *o*-Bromtoluol berechnen unter Anwendung desselben Factors, da auch hier Vermehrung um ein Methyl eintritt. Wir haben für Bromtoluol N_{II} gefunden = 11, berechnet = $9.037 \times 1.277 = 11.54$. Die Zahlen für die Bromverbindungen stimmen nur leidlich. Als Ergebniss der Ab-

¹⁾ Gazz. chim. ital., t. 14, 1884.

handlung erhellt Folgendes: I. Die Steighöhen der ersten Glieder der Benzol- und auch der Alkoholreihe stehen beim Kochpunkt zu einander im Verhältniss der achtdritten Potenz der specifischen Gewichte, die Schiff'schen Constanten noch ausserdem im umgekehrten Verhältniss der Molekularvolumina, so dass, wenn man die Capillarconstante des einen Gliedes $N = \frac{1000 a^2}{2 v}$ der betr. homologen Reihen

mit N_I , die des andern mit N_{II} bezeichnet, $\frac{N_I}{N_{II}} = \left(\frac{s_I}{s_{II}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{v_{II}}{v_I}$. —

II. Die homologen Reihen der Fettsäuren, Fettsäureester und Alkylhalogene machen mit ihren ersten Gliedern eine Ausnahme von dieser Regel. In allen diesen Körpern ist eine stark elektronegative Gruppe vorhanden. Bei den Fettsäuren ist die Capillarconstante der Ameisen- und Essigsäure kleiner, als es die sub I gefundene Relation verlangt. Der Vergleich der Fettsäureester mit einem atomarmen Radical zeigt, wenn auch in geringerem Maasse, ebenfalls eine zu kleine Capillarconstante für Ameisen- und den entsprechenden Essigester. Nimmt man statt des atomäreren Radicals, z. B. Aethyl, ein atomreicheres, z. B. Isobutyl, so verschwinden die beobachteten Abweichungen von der Relation sub I völlig und treten bei den Isoamylestern nunmehr im umgekehrten Sinne wieder auf, d. h. die Capillarconstante des Ameisensäureisoamylesters ist jetzt grösser, als sie der Relation sub I nach sein sollte. Vergleicht man die Glieder der Esterreihe einer Fettsäure mit homolog ansteigendem Alkoholradical unter sich, so findet man, dass zu der nach der Relation sub I aus der Constante des Anfangsgliedes berechneten Constante irgend eines der übrigen Glieder stets ein gleicher Betrag w addirt werden muss, so dass $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{v_I}{v_{II}} + w$. Dieser Betrag w bleibt constant innerhalb

ein und derselben Fettsäureesterreihe, für verschiedene Reihen ist er verschieden, und zwar am grössten in der Ameisenesterreihe, bei den Valerianestern aber nahe = 0. — III. Alle diese Abweichungen bei den Fettsäuren und Fettsäureestern lassen sich befriedigend erklären durch die Annahme von Gruppenmolekeln, deren complicirteste der Ameisen- und Essigsäure angehören. Damit harmonirt auch das von mir aus den Verdampfungszeiten hergeleitete Molekulargewichtsverhältniss der Ameisensäure und Essigsäure zu den übrigen Fettsäuren, und zwar ebenfalls beim Kochpunkt und im flüssigen Zustande. — IV. Die Reihe der Alkylhalogene weist wie die Esterreihe einer Fettsäure einen Factor w auf, mit dem das aus N_I berechnete N_{II} multiplicirt werden muss. Dieser Factor ändert sich, wenn das Halogen sich ändert, bleibt das Halogen ungeändert, so wächst jener Factor w um die Potenz der Differenz der Kohlenstoffatomzahl zwischen dem

bekanntem und zu berechnendem Glied. Alles in Allem kann man sich der Ansicht nicht verschliessen, dass die aus seinen bekannten Druckversuchen von Spring abgeleitete Vermuthung, die Aggregatzustände seien Polymerisationszustände der Materie, durch diese Arbeit befürwortet wird.

404. C. Schall: Ueber eine Relation der Molekeldurchmesser.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnen m_1 und m_{11} die Massen zweier verschiedener Molekeln, v_1 und v_{11} die Räume, welche dieselben in den Flüssigkeiten, die durch sie gebildet werden, einnehmen, so verhalten sich offenbar s_1 und s_{11} , die specifischen Gewichte jener Flüssigkeiten, welche specifischen Gewichte ja das Gewichtsverhältniss gleicher Volumina der liquiden Substanzen ausdrücken, folgendermaassen. Das Verhältniss der Schwere der beiderseitigen gleichen Volumina ist umgekehrt proportional den Grössen v_1 und v_{11} , direct proportional m_1 und m_{11} , denn je ausgedehnter der Raum einer Molekel im Vergleich zu einer andern, desto weniger gehen davon in ein bestimmtes Volumen, dessen Gewicht mit dem der constituirenden Molekel zunimmt. Es ist also $s_1/s_{11} = m_1 v_{11}/m_{11} v_1$. Stellen wir uns den von der Molekel eingenommenen Raum als kugel- oder kubenförmig vor und bedeutet d die Axe der Kugel oder eine Seite des Cubus, so können wir offenbar den Ausdruck $v_{11}/v_1 = d_{11}^3/d_1^3$ setzen. Wir haben nun:

$$\frac{s_1}{s_{11}} = \frac{m_1 d_{11}^3}{m_{11} d_1^3} \quad \text{oder} \quad d_{11} = d_1 \sqrt[3]{\frac{s_1 m_{11}}{s_{11} m_1}} \quad \dots \quad (I).$$

In dieser Gleichung identificirt sich, wie leicht ersichtlich, das Verhältniss d_1/d_{11} mit dem der Entfernung der Molekelcentren von einander. Verbinden wir diese in der Vorstellung durch eine gerade Linie, so setzt sich letztere aus dem Durchmesser einer Molekel (eigentlich den Radien zweier Molekeln) und dem Abstände eines Punktes auf der Oberfläche einer zu dem entsprechenden Punkte auf der Oberfläche einer andern Molekel zusammen. Wäre nun das Abstandsverhältniss der Centren der Molekeln zweier verschiedener Substanzen proportional dem Verhältniss der Durchmesser oder richtiger Axen der Molekeln beider Substanzen, so würden wir für dieses letztere ebenfalls den Ausdruck d_1/d_{11} setzen können.