

bekanntes und zu berechnendes 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.

Aus den Reibungscoefficienten der Gase und vermitteltst Untersuchungen über die Transpiration von Dämpfen lässt sich auf bald zu ersehende Weise das Verhältniss der Axenlängen der Dampfmolekeln zu einander bei der Temperatur des Kochpunktes unter Atmosphärendruck der zu dem Dampf gehörigen Flüssigkeit berechnen. Dabei ergibt sich sofort eine bestimmte Relation und diese Relation der Axenlängen der Molekeln zu einander erhalte ich ebenfalls, wenn ich für gewisse homologe Reihen flüssiger Substanzen das Verhältniss  $d_I/d_{II}$  beim Kochpunkt als das der Axenlängen der Molekeln betrachte und nach Gleichung I berechne, mithin bei jenen Reihen das Verhältniss der Axenlängen der Molekeln als proportional dem Verhältniss der Distanz ihrer Centren von einander annehme. In Berechnung des Verhältnisses  $d_I/d_{II}$  benutze ich die bekannten specifischen Gewichte des Kochpunkts und die gebräuchlichen Molekulargewichte, wie sie die Dampfdichten der Glieder jener Reihen schon wenige Grade über den Kochpunkt der Flüssigkeit bestätigen. Es steht demnach in der folgenden Tabelle unter der Rubrik m die Angabe des gebräuchlichen Molekulargewichts unter s die des specifischen Gewichts beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck. Unter  $d_I/d_{II}$  finden sich diejenigen Zahlen, welche sich ergeben, wenn man, von der zuerst aufgeführten Substanz in jeder Quer- oder Horizontalabtheilung ausgehend, deren Molekelaxenlänge  $d_I = 1$  setzt und dann die der nachfolgenden Verbindungen vermitteltst Gleichung I berechnet. Die drei letzten mit

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}, \sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}} \text{ und } \sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

überschriebenen Columnen deuten zugleich die aufgefundenene Relation der Axenlängen der Molekeln zu einander an. Diese verhalten sich bei den Gliedern gewisser homologer Reihen im flüssigen Zustande bei Kochpunkt unter Atmosphärendruck wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten der normalen Dampfdichten. Demzufolge bedeutet für jede Substanz die zugehöriger Zahl unter der mit

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

bezeichneten Spalte den Werth, welchen das Verhältniss der Quadratwurzel aus ihrem Molekulargewicht und aus dem der in betreffender nummerirter Horizontalabtheilung zuerst aufgeführten Verbindung (diese Wurzel = 1 gesetzt) liefert. Analog die Deutung der Ziffern unter den Rubriken

$$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}} \text{ und } \sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

Jene Ziffern signalisiren ebenfalls eine neue Relation der  $m_{II}$  Axenlängen halogensubstituirtter Molekeln organischer Substanzen.

Tabelle I.

N a m e	m	s	$d_I \cdot d_{II}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Benzol . . .	78	0.8111	1	1		
Toluol . . .	92	0.7780	1.071	1.074		
Xylol . . .	106	0.7559	1.158	1.166		
(Aethylbenzol) .	(106)	(0.7611)	(1.123)	(1.166)		
Mesitylen . . .	120	0.7372	1.192	1.240		
Cymol . . .	134	0.7248	1.243	1.311		
2. Propionsäure .	74	0.8635	1	1		
Buttersäure . .	88	0.8141	1.08	1.09		
Valeriansäure .	102	0.7816	1.151	1.174		
3. Methylformiat .	60	0.9566	1	1		
Aethylformiat .	74	0.8731	1.106	1.11		
Propylformiat .	88	0.8074	1.202	1.21		
Isobutylformiat .	102	0.7784	1.28	1.30		
4. Methylacetat .	74	0.8826	1	1		
Aethylacetat . .	88	0.8294	1.082	1.09		
Propylacetat . .	102	0.7918	1.154	1.17		
Isobutylacetat .	116	0.7589	1.222	1.25		
5. Chloroform . .	119.5	1.4081	1	1		
Chlorkohlenstoff	154	1.4802	1.070		1.065	
Bromoform . . .	253	2.219	1.103			1.098

Aus vorliegender Tabelle ersieht man die nahe Uebereinstimmung der unterhalb  $d_I/d_{II}$  befindlichen Werthe mit den unter

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

u. s. w. stehenden. Für sämmtliche in der Tabelle angeführten Substanzen, von der Valeriansäure an abwärts, erhielt man aus den Reibungscoefficienten ihrer gesättigten Dämpfe für die Temperatur des Kochpunkts der entsprechenden Flüssigkeit unter Atmosphärendruck dasselbe Verhältniss der Axenlängen der Molekeln =  $d_I/d_{II}$ , wie es in der vorliegenden Tabelle aufgeführt ist. Ehe ich aber zu den Arbeiten L. Meyer's, O. Schumann's und Victor Steudel's übergehe, erübrigt es, an dieser Stelle einer Arbeit von A. Naumann zu gedenken (Ann. Chem. Pharm. 75, 597). Die Formel von E. O. Meyer

zur Bestimmung des Reibungscoefficienten von Gasen ist, wie bekannt,

$$\eta = \frac{m u}{r^2 \pi},$$

und daraus die von Naumann für das Verhältniss der Molekulardurchmesser abgeleitete

$$\frac{r_I}{r_{II}} = \sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}} \sqrt[4]{\frac{m_I \tau_I}{m_{II} \tau_{II}}}.$$

Naumann hat für  $\tau$  (= Grad der absoluten Temperatur) = 0 und für die bekannten neunzehn von Graham zuerst auf den Reibungscoefficienten untersuchten gasförmigen Substanzen das Verhältniss der Molekeldurchmesser berechnet, sagt aber am Schluss seiner Abhandlung, dass sich einfache, gesetzmässige Beziehungen bei der von ihm gewählten Temperatur nicht erkennen lassen. Dies spricht um so eher für meine Vermuthung, dass beim Kochpunkt oder bei Temperaturen, bei denen, gleicher Druck vorausgesetzt, die verflüssigten Gase zu sieden anfangen, die Axenlängen der Molekeln sich verhalten wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten. Ich rechnete daher zuvörderst das Verhältniss  $r_I/r_{II}$  der Naumann'schen Formel für die absolute Temperatur des Kochpunkts unter einer Atmosphäre Druck =  $\tau$  um. Die Werthe für letzteren Factor lieferten mir die Bestimmungen von Olscewsky und Wroblewsky. Unter den erwähnten neunzehn Gasen sind nur vier homologen Reihen angehörige. Ich theilte daher die übrigen in nummerirte Gruppen ein mit möglichst naheliegenderem Kochpunkt bei gleichem Drucke (falls Angaben über den Kochpunkt bei Atmosphärendruck nicht zu erlangen waren) und verglich die Glieder jener Gruppen in Bezug auf das Verhältniss der Längen der Molekelaxen mit dem jeweiligen Anfangsglied, dessen Molekelaxenlänge = 1 gesetzt wurde, ganz wie in der bereits aufgestellten Tabelle. In der folgenden stehen unter  $m$  das Molekulargewicht, unter  $\sqrt{m}$  die Wurzeln daraus, unter  $\tau$  die absoluten Kochpunkte für jede Gruppenabtheilung bei gleichem Druck, unter  $d_I/d_{II}$  (Naumann) das Verhältniss der Molekelaxenlängen die des Wasserstoffs = 1 und  $\tau = 0$  gesetzt. Die hier erhaltenen Zahlen zeigen mit geringer Abweichung einzelner Fälle dasselbe Verhältniss zu einander wie die unter

$$\frac{d_I \tau_I}{d_{II} \tau_{II}}$$

stehenden. Die Rubriken  $d_I \tau_I/d_{II} \tau_{II}$  und

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

haben die Bedeutung der dritten und vierten Columnne der letzten Tabelle.

Tabelle II.

N a m e	Formel	m	$V_m$	$\tau$	$d_I, d_{II}$ (Nau- mann)	$\frac{d_I \tau_1}{d_2 \tau_2}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Methylchlor.	$\text{CH}_3\text{Cl}$	50.5	7.106	251° C.	2.01	1	1
Aethylchlor.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	64.5	8.031	287° C.	2.23	1.147	1.130
2. Sumpfgas .	$\text{CH}_4$	16	4	120° C. ca. 1)	1.48	1	1
Aethylen . .	$\text{C}_2\text{H}_4$	28	5.291	172° C. ca. 2)	1.78	1.317	1.323
3. Sauerstoff .	$\text{O}_2$	32	5.657	90—91° C. 3)	1.32	1	1
Stickstoff . .	$\text{N}_2$	28	5.291	81.5° C. 4)	1.37	1	0.94
Kohlenoxyd	$\text{CO}$	28	5.291	92° C.	1.37	1.04	0.94
Stickoxyd .	$\text{NO}$	30	5.477	?	1.37	1.04	0.97
4. Chlor . . . .	$\text{Cl}_2$	71	8.426	241° C.	1.95	1	1.053
Schwefliges Säureanhyd- rid . . . . .	$\text{SO}_2$	64	8	265° C.	1.95	1.025	1
5. Cyan . . . .	$\text{C}_2\text{N}_2$	52	7.211	250° C.	2.10	1	1
Methyläther	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	46	6.782	254° C.	2.08	0.99	0.94
6. Kohlens.- anhydrid .	$\text{CO}_2$	44	6.633	193° C.	1.65	1	1
Stickoxydul	$\text{N}_2\text{O}$	44	6.633	183° C.	1.65	0.95	1
Salzsäuregas	$\text{HCl}$	36.5	6.041	195° C. ca.	1.59	0.963	0.911
7. Schwefel- wasserstoff	$\text{H}_2\text{S}$	34	5.831	201° C.	1.71	1.05	0.900
8. Wasserstoff	$\text{H}_2$	2	1.414	60° C. 5)	1	1	1
Ammoniak .	$\text{NH}_3$	17	4.123	234° C.	2.22	2.32	2.92

Aus Tabelle II ersehen wir wiederum neue Belege für die bereits mitgetheilte Relation der Molekelaxenlängen der Glieder homologer Reihen [Methyl- und Aethylchlorid, Sumpfgas und Aethylen]. Nur handelt es sich diesmal um die Molekeln im dampfförmigen Zustande

1) Wroblewsky, diese Berichte XVII, Ref. 412.

2) Olsewsky, diese Berichte XVII, Ref. 401.

3) Wroblewsky, diese Berichte XVII, Ref. 248, auch Olsewsky, diese Berichte XVII, 401.

4) Ibid.

5) Mills, diese Berichte XVII, Ref. 521.

allerdings für einige (wie beim Sauerstoff z. B.) bei der Temperatur des Kochpunkts im flüssigen Zustande unter Atmosphärendruck. Jedenfalls lässt sich durch Betrachtung der Tafel der Schluss entnehmen, dass die aufgefundenene Relation der Molekelaxenlängen auch noch in weiteren Grenzen als für die Glieder homologer Reihen allein gültig ist. Die folgenden Tabellen sind nach den Arbeiten von L. Meyer und O. Schumann (Pogg. Ann. [2] XIII, 1) sowie Victor Steudel's (Pogg. Ann. [2] XVI, 370) entworfen worden, welche Forscher für eine Reihe von organischen Verbindungen den Reibungscoefficienten der gesättigten Dämpfe bei 760 mm Druck bestimmten unter der Voraussetzung, dass, 20° C. über dem Kochpunkt die Dichte normal, unterhalb desselben der Ausdehnungscoefficient  $\alpha' = 0.004$  sei. In der folgenden Tabelle steht unter der Rubrik: 760 mm Dr. der Kochpunkt, unter Q befinden sich die Verhältnisszahlen, welche angeben den Querschnitt der relativen Summe von Molekeln, die innerhalb je eines Cubikcentimeter Dampfes der untersuchten Flüssigkeit vorhanden sind, und zwar habe ich die in den Originalarbeiten fünfstelligen Zahlen unter Q um zwei Ziffern gekürzt. Werden nun diese Zahlen mit dem Ausdruck  $(1 + \alpha\theta)$ , worin  $\theta$  gleich dem Kochpunkt bei 760 mm Dr., multiplicirt, so erhält man die Werthe unter Ueberschrift  $r^2\pi$  in der Tabelle, d. h. die relativen Zahlen für die Querschnitte einer stets gleichen Anzahl Molekeln im dampfförmigen Zustande und beim Kochpunkt unter 760 mm Druck. Die Querschnitte einer gleichen Anzahl Molekeln verhalten sich aber wie die Querschnitte der einzelnen Molekeln selbst und nimmt man letztere als kugelförmig an, so werden erstere zu grössten Kreisen, deren Durchmesser sich wie die Axenlängen der zugehörigen Molekeln verhalten. Die relativen Zahlen für die Werthe der Durchmesser oder Axenlängen sind daher mit  $2r$  überschrieben und analog den Werthen  $d_I/d_{II}$  in Tabelle I. Auch hier ist  $2r$  für die zuerst angeführte Substanz jeder nummerirten Horizontalabtheilung = 1 gesetzt und die übrigen Verbindungen der Abtheilung sind danach berechnet worden. Die so erhaltenen Ziffern stehen mit Ausnahme der Gruppe der Ameisenester unter  $2r_{II}$ . Daneben berechnete ich sämtliche Durchmesser oder Axenlängen von der des Methylformiats = 1 ausgehend und stellte sie unter  $2r_1$  zusammen. Die Bedeutung von

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

ist aus Tabelle I klar.

Tabelle III.

N'a m e	760 mm Dr.	Q	r <sup>2</sup> <sub>7</sub>	m	2r <sub>r</sub>	$\sqrt{\frac{m}{m_{II}}}$	2r <sub>n</sub>	$\sqrt{\frac{m}{m_{II}}}$
1. Ameisensaures Methyl . . .	32.3 <sup>o</sup> C.	251	—	60	1	1	—	—
» Acetyl . . .	54.4 <sup>o</sup>	306	—	74	1.14	1.11	—	—
» Propyl . . .	81.0 <sup>o</sup>	314	—	88	1.20	1.21	—	—
» Isobutyl . . .	97.9 <sup>o</sup>	306	—	102	1.22	1.30	—	—
» Amyl . . .	123.2 <sup>o</sup>	336	—	116	1.32	1.39	—	—
2. Essigsäures Methyl . . .	57.6 <sup>o</sup>	308	—	74	1.14	1.11	1	1
» Acetyl . . .	77.1 <sup>o</sup>	330	—	88	1.23	1.21	1.06	1.09
» Propyl . . .	100.4 <sup>o</sup>	327	—	102	1.26	1.30	1.11	1.17
» Isobutyl . . .	116.3 <sup>o</sup>	352	—	116	1.34	1.39	1.18	1.25
» Amyl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Propionsäures Methyl . . .	79.9 <sup>o</sup>	318	—	88	1.21	1.21	1	1
» Acetyl . . .	98.3 <sup>o</sup>	340	—	102	1.28	1.30	1.06	1.07
» Propyl . . .	122.2 <sup>o</sup>	353	—	116	1.35	1.39	1.12	1.15
» Isobutyl . . .	136.8 <sup>o</sup>	348	—	130	1.36	1.47	1.13	1.21
» Amyl . . .	160.2 <sup>o</sup>	365	—	144	1.44	1.55	1.19	1.28
4. Buttersäures Methyl . . .	102.3 <sup>o</sup>	328	—	102	1.27	1.30	1	1
» Acetyl . . .	119.8 <sup>o</sup>	339	—	116	1.32	1.39	1.04	1.07
» Propyl . . .	142.7 <sup>o</sup>	346	—	130	1.37	1.47	1.08	1.13
» Isobutyl . . .	156.9 <sup>o</sup>	352	—	144	1.40	1.55	1.10	1.19
» Amyl . . .	178.6 <sup>o</sup>	382	—	158	1.50	1.62	1.18	1.25
5. Isobuttersäures Methyl . . .	92.0 <sup>o</sup>	348	—	102	1.29	1.30	1	1
» Acetyl . . .	110.2 <sup>o</sup>	371	—	116	1.36	1.39	1.06	1.07
» Propyl . . .	135.0 <sup>o</sup>	369	—	130	1.40	1.47	1.09	1.13
» Isobutyl . . .	146.5 <sup>o</sup>	372	—	144	1.43	1.55	1.11	1.19
» Amyl . . .	169.0 <sup>o</sup>	385	—	158	1.49	1.62	1.16	1.25
6. Valeriansäures Methyl . . .	116.7 <sup>o</sup>	337	—	112	1.31	1.39	1	1
» Acetyl . . .	134.3 <sup>o</sup>	342	—	130	1.35	1.47	1.03	1.06
» Propyl . . .	135.9 <sup>o</sup>	361	—	144	1.42	1.55	1.09	1.11
» Isobutyl . . .	168.7 <sup>o</sup>	399	—	158	1.52	1.62	1.16	1.17

Von sämmtlichen angegebenen Ameisensäureestern und Essigsäureestern von Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäureestern (bis zum Propylester gerechnet, buttersaures Propyl ausgenommen), valeriansaures Methyl noch mit eingerechnet, stehen die Molekulardurchmesser auf den des ameisensauren Methyls (= 1 gesetzt) bezogen, für die Dämpfe beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck im Verhältniss der Wurzeln aus den Molekulargewichten, d. h. wenn man den Grad experimenteller Genauigkeit der angezogenen Untersuchungsmethoden berücksichtigt. Bei sämmtlichen eben nicht genannten Estern (Propionsäure, Buttersäure vom Propylester an, Valeriansäure vom Aethyl-ester an gerechnet) finden Abweichungen zwischen den theoretisch angenommenen und berechneten Werthen statt, die aber eine gewisse Constanz und ein stetes Minus der berechneten gegenüber den angenommenen Werthen aufweisen und dadurch erklärt werden könnten, dass vielleicht für die höher siedenden Ester schon tiefer als  $20^{\circ}$  über den Siedepunkt die normale Dichte beginnt, denn dann wird, wie aus den Berechnungen der angeführten Autoren zu ersehen,  $Q$  grösser und nähert sich das Verhältniss von  $2_r$  dem theoretisch abgeleiteten. Für gleiche Molekulargewichte scheint auch  $2_r$  gleich zu sein (die Abweichungen der 2. Decimale fallen in die Kategorie der Versuchsfehler). Für die von mir gestellte Frage giebt aber die folgende Tabelle die Entscheidung, wo in jeder der nummerirten Horizontal- oder Querabtheilungen die Molekulardurchmesser der einzelnen Substanzen ebenfalls auf den der ersten (= 1 gesetzt) bezogen wurden. Die Kochpunkte unter  $Q$  sind fortgelassen, da ich die Werthe von  $r^2\pi$  in den angezogenen Arbeiten direct angegeben fand.

(Siehe die Tabellen auf Seite 2060 und 2061.)

Ich glaube, dass die Anzahl aufgeführter Stoffe genügt, um folgende Sätze auszusprechen. 1) Die Molekulardurchmesser der Dämpfe verschiedener homologer Flüssigkeiten beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck verhalten sich wie die Wurzeln aus den Moleculargewichten. 2) Nach Substitution schwerer Atome an Stelle von leichteren (Tabelle III, Abth. 9. 10. 11. 12. fettgedruckte Zahlen) und wahrscheinlich nach Verkettung von zwei Kohlenstoffatomen (Abth. 1, Aethylalkohol) verhalten sich die Molekulardurchmesser der Dämpfe unter obigen Bedingungen wie die vierten Wurzeln, mit wachsender Schwere der eingetretenen Atome wie die achten, resp. zwölfsten Wurzeln (Abth. 10). Wenn man sich die letzte Tabelle in dieser Beziehung genauer ansieht, wird man finden, dass bei Vermehrung der Molekelmasse um das Gewicht eines Chloratoms die Molekulardurchmesser im Verhältniss der vierten Potenzen (Tab. III, Abth. 9 und 11) um ein Brom für ein Chlor im Verhältniss der achten Potenzen (Abth. 10), um zwei Brom für zwei Chlor im Verhält-

Tabelle III.

Name	Formel	$r^2\pi$	m	2r	$\sqrt{\frac{m_1}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_1}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_1}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_1}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_1}{m_{II}}}$
1. Methylalkohol . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	282	32	1	1	—	—	—	—
Äthylalkohol . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	327	46	<b>1.08</b>	1.200	<b>1.09</b>	—	—	—
Propylalkohol . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	361	60	1.42	1.37	—	—	—	—
Butylalkohol . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	433	74	1.56	1.52	—	—	—	—
2. Isopropylalkohol . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	332	60	1	1	—	—	—	—
Isobutylalkohol . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	425	74	1.11	1.13	—	—	—	—
3. Propylchlorid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Cl}$	384	78.5	1	1	—	—	—	—
Butylchlorid . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Cl}$	443	92.5	1.07	1.08	—	—	—	—
4. Isopropylchlorid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Cl}$	380	78.5	1	1	—	—	—	—
Isobutylchlorid . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Cl}$	431	92.5	1.07	1.08	—	—	—	—
5. Äthylbromid . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br}$	366	109	1	1	—	—	—	—
Propylbromid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Br}$	406	123	1.05	1.06	—	—	—	—
6. Isopropylbromid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Br}$	410	123	1	1	—	—	—	—
Isobutylbromid . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Br}$	455	137	1.053	1.055	—	—	—	—
7. Methyljodid . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J}$	352	142	1	1	—	—	—	—
Äthyljodid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{J}$	392	156	1.055	1.048	—	—	—	—
Propyljodid . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{J}$	439	170	1.12	1.09	—	—	—	—
Butyljodid . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{J}$	490	184	1.17	1.14	—	—	—	—

Name	Formel	$r^2\pi$	m	$2r$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$
8. Isopropyljodid	$C_3H_7 \cdot J$	$441 \left( \frac{461}{441} \right)$	170	1	1	—	—	—	—
Isobutyljodid	$C_4H_9 \cdot J$	481	184	1.044	1.040	—	—	—	—
9. Chloroform	$CH \cdot Cl_3$	385	119.5	1	1	—	—	—	—
Chlorkohlenstoff	$C \cdot Cl_4$	435	154	1.063	1.135	1.068	—	—	—
Bromoform	$CH \cdot Br_3$	471	253	1.106	1.455	—	1.098	—	—
10. Äthylenchlorid	$CH_2 \cdot Cl$ $CH_2 \cdot Cl$	406	99	1	1	—	—	—	—
Äthylenchlorobromid	$CH_2 \cdot Cl$ $CH_2 \cdot Br$	448	143.5	1.048	1.204	—	1.048	—	—
Äthylenbromid	$CH_2 \cdot Br$ $CH_2 \cdot Br$	446	188	1.048	—	—	—	1.055	—
11. Äthylenchlorid	$CH_2 \cdot Cl$ $CH_2 \cdot Cl$	406	99	1	1	—	—	—	—
Äthylidientrichlorid (Chlormethyl- Methylenchlorid)	$CH_2 \cdot Cl$ $CH \cdot Cl_2$	458	134.5	1.062	1.165	1.070	—	—	—
12. Äthylidenchlorid	$CH \cdot Cl_2$ $CH_3$	397	99	1	1	—	—	—	—
Trichlöräthyliden (Methylchloro- form)	$C \cdot Cl_3$ $CH_3$	412	134.5	1.019	1.165	—	1.019	—	—

niss der zwölften Potenzen (Abth. 10), um drei Brom für drei Chlor im Verhältniss der achten Potenzen (Abth. 9), um ein Jod <sup>1)</sup> für ein Chloratom im Verhältniss der zwölften Potenz sich verhalten. Bei den zwei letztangeführten Substitutionen war nur ein Kohlenstoffatom, in allen übrigen Fällen waren zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome in der, Bestandtheile austauschenden, Molekel vorhanden. Bei den zwei letztangeführten Substitutionen ist daher das Verhältniss der Molekelaxenlänge vor und nach der Substitution, das Verhältniss einer niederen Potenz aus den Moleculargewichten in beiden Zuständen, in den zuerst betrachteten Fällen ist jenes Verhältniss durchgängig das einer höheren Potenz. Bei diesem Umstande ist die Zunahme der Axenlänge nicht so bedeutend, wenn das Moleculargewicht sich vergrössert. Wir können daher sagen: Im Ganzen wächst der Durchmesser in allen betrachteten Fällen um so weniger, je grösser die in die Molekel eintretende Atommasse und was die zwei letzt angeführten Substitutionen betrifft, je grösser die Masse im Anziehungscentrum der Molekel sein wird (zwei Kohlenstoffatome gegen eines, wie schon erwähnt). Dies Alles weist auf die Existenz einer anziehenden Kraft zwischen den Atomen hin, welche mit der Masse zunimmt. Denn bei Eintritt eines schweren Atoms in die Molekel an Stelle eines leichteren kann die gegenseitige Anziehung innerhalb der Molekel in dem Masse grösser werden, dass sie eine gegenseitige Annäherung der sich bewegenden Bestandtheile der Molekel und damit eine Tendenz zur Verkürzung ihrer Axe hervorbringt, welche Tendenz bei gleichzeitiger Vergrösserung der Axe durch Vermehrung der Molekelmasse, das Maass der Vergrösserung einschränkt. Ist diese Erklärung zutreffend so wird auch diese Tendenz zur Verkürzung der Molekelaxe vermehrt werden, mit der Masse des Kerns, den die Molekel besitzt.

<sup>1)</sup> Isobutylchlorid,  $r^2\pi = 431$ ,  $m_I = 92.5$  und Isobutyljodid,  $r^2\pi = 481$ ,  $m_{II} = 184$  liefern das Verhältniss  $d_I d_{II}$  oder  $2r_I \cdot 2r_{II} = 1,1056 = \sqrt[12]{\frac{m_I}{m_{II}}}$  (siehe Tab. IV, Abth. 4 und 8).