

in letzter Zeit aus Selenwasserstoff und Cyanamid den Selenharnstoff dargestellt. Ich habe versucht, ob sich auch substituirte Selenharnstoffe auf diesem Wege gewinnen lassen.

Phenylcyanamid wurde in Benzol gelöst, und durch diese Lösung ein langsamer Strom von Selenwasserstoff geleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Krystalle aus, welche aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 182°.

Die Analyse führte zu der Formel



	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	42.21	41.9 pCt.
H ₈	8	4.02	4.1 „
N ₂	28	14.07	14.0 „
Se	79	39.70	38.2 „
	199	100.00	

Bei dem Versuche, durch Erwärmen des Monophenylselenharnstoffs mit Anilin durch Abspaltung von Ammoniak den Diphenylselenharnstoff zu erhalten, wurde allerdings eine reichliche Entwicklung von Ammoniak bemerkt; es schied sich jedoch gleichzeitig auch Selen, und zwar in kleinen graphitähnlichen Krystallen aus.

328. A. Horstmann: Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen.

(Eingegangen am 8. März.)

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung und Constitution erschienen, welche alle an die klassischen Arbeiten von H. Kopp anknüpfen. Die letzteren konnten zwar nicht durch grössere Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messungen übertroffen werden; wohl aber standen den jüngeren Forschern geeignete Verbindungen in grösserer Zahl und Mannigfaltigkeit zu Gebote, und dem umfassenderen Beobachtungsmateriale gegenüber sind manche Schlüsse unsicher geworden oder mussten in

ihrer Gültigkeit eingeschränkt werden, welche aus den früher bekannten Thatsachen mit vollem Rechte gezogen werden konnten. Die bisherige Auffassung der Volumbeziehungen scheint dadurch schwer erschüttert, und darum halte ich es an der Zeit eine Frage anzuregen, welche bei den neueren Untersuchungen kaum beachtet worden ist, obgleich sie die Grundlagen derselben berührt.

Die Volume flüssiger Verbindungen sind bisher fast ausschliesslich bei den Siedepunkten verglichen worden. Der Gedanke, die Siedepunkte als Vergleichstemperaturen zu wählen, scheint durch den Umstand angeregt worden zu sein, dass man im Gaszustand sehr einfache Beziehungen des Volums zur Zusammensetzung beobachtet. Man hoffte, ähnliche einfache Beziehungen auch bei den Flüssigkeiten zu finden, wenn man dieselben soweit erhitzte, dass sie dem Gaszustande gleich nahe wären. Dies schien bei den Siedepunkten erreicht zu sein, und der Erfolg entsprach der Erwartung. Es gelang bekanntlich H. Kopp, eine Reihe von Regelmässigkeiten aufzufinden, welche sich der Hauptsache nach in dem Satze zusammenfassen lassen, dass das Molecularvolum einer jeden flüssigen Verbindung bei ihrem Siedepunkte gleich der Summe der Atomvolumen ihrer Elementarbestandtheile sei, wobei die Atomvolumen derselben Bestandtheile (bei gleicher Art der Bindung) in allen ihren Verbindungen gleich gross angenommen werden könnten.

Von theoretischem Standpunkte aus erscheint dieses Resultat auffallend und es kann wohl nicht ohne Bedenken hingenommen werden, wenn man sich vergegenwärtigt, dass darnach z. B. gleiche Mengen von Wasserstoff oder von Kohlenstoff gleiches Volum haben bei Temperaturen, die 300° und mehr auseinander liegen, wenn die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen so viel verschieden sind (z. B. in C_4H_{10} bei 1° und in $C_{18}H_{38}$ bei 317°). Allerdings befinden sich verschiedene Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten augenscheinlich in analogem Zustande, aber doch nur in einer ganz bestimmten Beziehung, sofern eben die Möglichkeit des Uebergangs in den Gaszustand unter constantem Drucke in Betracht kommt. Ob jedoch diese Vergleichbarkeit sich nothwendig über alle diejenigen Eigenschaften der Moleküle und Atome erstreckt, von welchen die Raumerfüllung im flüssigen Zustande abhängt, ist mindestens zweifelhaft. Wenn wirklich in einer Beziehung der Zustand flüssiger Verbindungen bei ihren Siedepunkten zur Vergleichung der Volume besonders geeignet ist, so kann doch die Erwärmung auf ungleich hohe Temperaturen in anderer Beziehung ungünstig sein, weil dadurch der Bewegungszustand und der innere Zusammenhalt der Moleküle ungleich verändert werden kann.

Solche theoretische Bedenken wogen indessen leicht gegenüber der Thatsache, dass in vielen zur Zeit bekannten Beispielen die Regelmässigkeiten, welche bei den Siedepunkten deutlich hervortraten, bei

anderer Art der Vergleichung verwischt erschienen. Auf diese Thatsache hin konnte daher Kopp die Siedepunkte als Vergleichstemperaturen annehmen. Aber auch die Nachfolger Kopp's, welche alle fast ausschliesslich die Siedepunkte benutzten, haben keine anderen Gründe beigebracht, obgleich jene empirische Begründung durch die Resultate der neueren Forschungen gleichfalls erschüttert ist. Für jene Regelmässigkeiten ist stets nur angenäherte Gültigkeit beansprucht worden. Je mehr aber das Beobachtungsmaterial anwuchs, desto häufiger zeigten sich Ausnahmen und desto grösser wurden in einzelnen Fällen die Abweichungen. Die weiter unten zu erwähnenden Beispiele werden dies bestätigen. Unter diesen Umständen ist es nach meiner Meinung nothwendig nochmals zu prüfen, ob nicht andere Temperaturen mit gleichem Rechte wie die Siedepunkte, und vielleicht mit besserem Erfolge, den Untersuchungen über das Volum flüssiger Verbindungen zu Grunde gelegt werden könnten. Man darf zwar schwerlich hoffen, dass dadurch die früher angenommenen einfachen Volumbeziehungen wieder hergestellt werden könnten; wohl aber kann man erwarten, in den wahren Zusammenhang der Erscheinungen besseren Einblick zu gewinnen.

Die Siedepunkte ändern sich mit dem Drucke, aber statt der gewöhnlichen Siedepunkte unter normalem Atmosphärendruck können mit gleichem Rechte die Siedepunkte unter anderen Drucken, oder mit andern Worten, die Temperaturen gleicher beliebig grosser Dampfspannung als Vergleichstemperaturen benutzt werden. Soweit das vorhandene Beobachtungsmaterial reicht, ergeben sich in der That stets ähnliche, wenn auch nicht genau dieselben Volumbeziehungen bei den Siedepunkten unter verschiedenen Drucken¹⁾. Es scheint, dass diese Volumbeziehungen in gewissem Maasse von der willkürlich gewählten Grösse des Druckes abhängen, unter welchem die Siedepunkte bestimmt werden. Dieser Umstand würde schon darauf hinweisen, dass die Vergleichung der Volume bei den gewöhnlichen Siedepunkten allein kein vollständiges Bild der Erscheinungen gewähren könne.

Am besten vergleichbar bezüglich des Volums wie auch bezüglich anderer Eigenschaften sollten die Flüssigkeiten nach gewissen theoretischen Betrachtungen²⁾ bei den sogenannten kritischen Temperaturen oder absoluten Siedepunkten sein, oder auch bei Temperaturen, welche gleiche Bruchtheile der kritischen Temperaturen darstellen. Es bleibt jedoch der Zukunft überlassen, diese Erwartung zu bestätigen. Denn

¹⁾ A. Bartoli, Ann. chim. phys. 6, Ser. VII, 394, 1886; dagegen aber H. Kopp, Mém. sur les volumes mole des liquides, Heidelberg bei C. Winter. 1886.

²⁾ Van der Waals, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von F. Roth, Leipzig 1881, pag. 141.

bisher begegnet die Bestimmung der kritischen Temperaturen grossen Schwierigkeiten und hinreichend genaue Resultate liegen nur für wenige Verbindungen vor.

Endlich sind auch die Schmelzpunkte als Vergleichstemperaturen vorgeschlagen worden¹⁾. Doch hat die Benutzung derselben keine wichtigen Resultate zu Tage gefördert. Der Beginn des Erstarrens zeigt allerdings auch einen analogen Zustand bei verschiedenartigen Flüssigkeiten an; allein der Vorgang scheint vielmehr, als das Verdampfen von individuellen Eigenthümlichkeiten der betreffenden Verbindungen abhängig zu sein, wie dies z. B. die Aenderungen des Volums in der Nähe des Schmelzpunktes und beim Erstarren selbst, und ebenso die wenig regelmässigen Schwankungen des Schmelzpunktes in homologen Reihen verrathen. Bei den Schmelzpunkten kann man daher kaum einfache Volumbeziehungen zu finden erwarten. Ueberdies ist für viele der wichtigsten Verbindungen der Schmelzpunkt nicht bekannt oder die Ausdehnung bis zu demselben nicht untersucht.

Von den vorgeschlagenen Vergleichstemperaturen bleiben demnach allein die Siedepunkte unter Atmosphärendruck zur praktischen Anwendung übrig, und ausserdem kommen überhaupt nur noch beliebige gleiche Temperaturen in Betracht. Die Vergleichung der Volume flüssiger Verbindungen bei gleichen Temperaturen scheint stets von allen Forschern auf diesem Gebiete als unstatthaft oder wenigstens als unzweckmässig angesehen worden zu sein, weil sich die verschiedenen Flüssigkeiten beim Erwärmen nicht gleich stark ausdehnen. Wegen der ungleichen Ausdehnung ist nun allerdings die Festsetzung einer bestimmten Temperatur zur Vergleichung der Volume willkürlich, insofern sich im Allgemeinen bei 0° andere Beziehungen ergeben werden, als etwa bei 50° oder bei 100°. Allein trotz derselben Bedenken pflegt man sonst andere physikalische Eigenschaften bei gleichen Temperaturen, oder überhaupt unter möglichst gleichartigen äusseren Bedingungen, zu vergleichen. Man erwartet, dass alsdann nur noch solche Unterschiede sich zeigen werden, welche von der Natur und inneren Beschaffenheit der betreffenden Stoffe abhängig sind. Diese Erwartung ist gewiss auch bezüglich der Volume berechtigt, und sie würde wohl sicher dazu geführt haben, die Volume verschiedener Flüssigkeiten auch bei gleichen Temperaturen eingehender zu studiren, wenn nicht anfänglich die bekannten Thatsachen den Siedepunkten als Vergleichstemperaturen unbedingt den Vorzug zugesprochen hätten. Es ist aber seither nicht mehr der Versuch gemacht worden, an der Hand des vielfach erweiterten Beobachtungsmaterials zu untersuchen, ob auch heute noch die Bevorzugung der Siedepunkte

¹⁾ Tschermak, Ann. Chem. 112, 159; 114, 25; 1859. Krafft, Diese Berichte XV, 1727.

thatsächlich begründet ist und die nachfolgenden Erörterungen zeigen meiner Meinung nach, dass diese Prüfung nicht zu Gunsten der Siedepunkte ausfallen wird.

Von den Sätzen, welche Kopp für die Vergleichbarkeit der Volume bei den Siedepunkten geltend machen konnte, möge zunächst der erwähnt sein, dass die Molecularvolume isomerer Verbindungen bei gewöhnlichen gleichen Temperaturen ungleich, bei den Siedepunkten aber gleich gross seien¹⁾. Dieser Satz stützte sich hauptsächlich auf Beobachtungen an Fettsäuren und deren Aethern. Es musste indessen Kopp selbst diejenigen Fälle davon ausnehmen, in welchen die Isomerie auf verschiedener Bindungsart mehrwerthiger Atome (des Sauerstoffs namentlich) beruht, und die neueren Untersuchungen haben dargethan, dass der Satz auch schon bei feineren Unterschieden der Constitution, bei verschiedener relativer Stellung der Molecularbestandtheile gegen einander, im Allgemeinen nur näherungsweise und mit sehr erheblichen Ausnahmen im Einzelnen gilt. Vergleicht man nun näher die Molecularvolume isomerer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, so findet man immerhin zahlreiche Beispiele, welche bei den Siedepunkten merklich bessere Uebereinstimmung erkennen lassen als bei gleichen Temperaturen. Dies würde zu Gunsten der Siedepunkte sprechen, zumal in allen diesen Beispielen die Annäherung nicht etwa durch die Erwärmung auf höhere Temperatur, sondern nachweislich allein durch die Differenz der Siedepunkte herbeigeführt wird. Durch die Erwärmung auf gleiche höhere Temperaturen vergrössern sich nämlich fast ausnahmslos diejenigen Unterschiede der Molecularvolume isomerer Verbindungen, welche bei 0° schon bestehen, indem diejenige Verbindung, welche grösseres Volum besitzt, sich rascher ausdehnt. Eine Annäherung der Molecularvolume kann daher nur zu Stande kommen, wenn diejenige Verbindung, welche kleineres Volum besitzt, entsprechend höher siedet, sodass sie zur Vergleichung mehr erwärmt wird. Diese Bedingung wird durch die Siedepunkte isomerer Verbindungen in den meisten, aber freilich nicht in allen Fällen befriedigt.

Der normale Propyläther siedet bei 91°, der Isopropyläther bei 69°; das Molecularvolum des höher siedenden normalen Aethers ist bei 0° um 2.6 pCt. grösser als das des andern, und die Differenz wächst beim Erwärmen auf 60° bis zu 3.3 pCt. Wenn aber beide Aether auf ihre Siedepunkte erhitzt werden, so erscheinen ihre Molecularvolume fast genau gleich:

¹⁾ H. Kopp, Theoretische Chemie, Braunschweig 1863, pag. 188.

Molecularvolum ¹⁾ des norm. Propyläthers	Isopropyläthers	Differenz
bei 0°	133.6	137.2 2.6 pCt.
bei 60°	144.8	149.6 3.3 »
bei den Siedepunkten (91°)	150.9	(69°) 151.6 0.5 »

In einigen anderen Beispielen mag es genügen, die Vergleichstemperaturen und die Unterschiede der Molecularvolumen in Procenten anzugeben. Die Molecularvolumen von Propyl- und Isopropylalkohol ¹⁾ differiren bei 0° um 2.2 pCt., bei 80° um 3.6 pCt., aber bei den Siedepunkten (97° resp. 83°) nur noch um 1.9 pCt. — Für Aethylen- und Aethylidenchlorid ²⁾ beträgt der Unterschied bei 0° 6.2 pCt, bei 60° 7.0 pCt. und bei den Siedepunkten (83° resp. 69°) 4.1 pCt.; für Anilin und Picolin ³⁾ bei 0° 7.6 pCt., bei 130° 8.8 pCt. und bei den Siedepunkten (184° resp. 133°) 4.6 pCt. — In allen diesen Beispielen siedet die Verbindung mit kleinerem Molecularvolum höher und es sind in Folge dessen die Molecularvolumen bei den Siedepunkten weniger verschieden als bei 0°, trotzdem durch die ungleiche Ausdehnung der Unterschied vergrössert wird. Die Differenz der Siedepunkte reicht indessen nicht aus, um die Molecularvolumen völlig gleich werden zu lassen; es bleiben namentlich in den beiden letzterwähnten Fällen sehr erhebliche Unterschiede bestehen.

In andern Fällen ist nun die Differenz der Siedepunkte grösser als zur Ausgleichung der Molecularvolumen nöthig wäre. Die letzteren weichen in Folge dessen bei den Siedepunkten in entgegengesetztem Sinne von einander ab als bei gleichen Temperaturen. Das Molecularvolum des normalen Octans (C₈H₁₈, Siedepunkt 125°) findet sich z. B. bei 0° circa 1 pCt. kleiner, bei den Siedepunkten jedoch um 0.8 pCt. grösser als dasjenige des isomeren Diisobutyls [Siedepunkt 108°] ⁴⁾. — Dieselbe Erscheinung beobachtet man regelmässig und auffallend bei den Fettsäuren ⁵⁾ und den mit denselben isomeren Aethern ⁶⁾, welche letztere bei 0° grösseres Molecularvolum haben, zugleich aber um circa 85° niedriger sieden, z. B.:

Molecularvolum	bei 0°	bei den Siedepunkten
	Diff.	Diff.
Propionsäure	72.7	(141°) 85.7
Aethylformiat	78.3	(55°) 84.8
	+7.7 pCt.	-1.1 pCt.

¹⁾ A. Zander, Ann. Chem. **214**, 238. 1882.

²⁾ Städcl, Diese Berichte XV, 2559; Thorpe, Journ. chem. Soc. **37**, 371. 1880.

³⁾ Thorpe, a. a. O.

⁴⁾ Thorpe, a. a. O.

⁵⁾ Zander, Ann. Chem. Pharm. **224**, 56.

⁶⁾ Gartenmeister, Diss. Königsberg 1885.

In noch andern Fällen reicht dagegen die Siedepunktsdifferenz nicht hin, um auch nur die Folgen der ungleichen Ausdehnung zu compensiren. Die Molecularvolumen gehen daher bei den Siedepunkten weiter auseinander als bei 0°. Das Molecularvolumen des Oxalsäureäthers ist z. B. bei 0° um 1.2 pCt., bei den Siedepunkten aber um 3.9 pCt. grösser als dasjenige des isomeren Bernsteinsäuremethyläthers, trotzdem der letztere höher siedet [bei 195° gegen 186°]¹⁾.

Endlich aber hat man auch Beispiele beobachtet, wo die Siedepunkte in entgegengesetztem Sinne differiren, so dass der Unterschied der Molecularvolumen nothwendig vergrössert werden muss, wenn dieselben bei den Siedepunkten statt bei gleichen Temperaturen verglichen werden. So z. B. bei Normal-Hexan und Diisopropyl²⁾. Das Molecularvolumen des ersteren ist bei 0° um 1.1 pCt. grösser und diese Differenz ändert sich wenig mit der Temperatur, da die mittleren Ausdehnungscoefficienten der beiden Isomeren nahe gleich sind. Der Siedepunkt des Normal-Hexans (69°) ist jedoch um 11° höher als derjenige des Diisopropyls (58°), und in Folge dessen steigt die Differenz der Molecularvolumen bei den Siedepunkten auf 3.1 pCt. — Ganz ähnlich verhalten sich auch Dipropylanilin und Diisopropylanilin³⁾; das Molecularvolumen des ersteren ist bei gleichen Temperaturen circa 1 pCt., bei den Siedepunkten aber um 3 pCt. grösser, da es um 23° höher siedet (bei 221° gegen 245°).

Die bessere Uebereinstimmung der Molecularvolumen isomerer Verbindungen bei den Siedepunkten gegenüber gleichen Temperaturen, die in manchen Fällen beobachtet wird, scheint demnach mehr auf zufälligem Zusammentreffen günstiger Bedingungen, als auf einer gesetzmässigen Beziehung zwischen den Differenzen der Siedepunkte und der Molecularvolumen zu beruhen. Im Allgemeinen besteht eine solche Beziehung nach den angeführten Beispielen nicht. Wenn man die ungleichen Molecularvolumen isomerer Verbindungen nähern will, so kann dies in der Regel sicherer durch Abkühlung auf möglichst niedrige gleiche Temperaturen als durch Erhitzen bis zu den Siedepunkten geschehen.

Ein anderes Argument, welches von Kopp zu Gunsten der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen angeführt werden konnte³⁾, ist die Thatsache, dass bei den Siedepunkten das Molecularvolumen des Aethyläthers und des Wassers gleich ist dem Volum des

¹⁾ Weger, Ann. Chem. Pharm. **221**, 97.

²⁾ Zander, Ann. Chem. Pharm. **214**, 181; **224**, 94.

³⁾ H. Kopp, Pogg. Ann. LVI, 373, 1842.

Aethylalkohols, aus welchem der Aether neben Wasser entstanden gedacht werden kann, nach der Gleichung:



während bei 0° diese Uebereinstimmung verschwunden ist:

Molecularvolum 1)	bei 0°	bei den Siedepunkten
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	100.6	106.2
H_2O	18.0	18.8
Summe	118.6	125.0
$2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	114.2	124.6

Nun besteht aber auch diese Beziehung keineswegs in allen ähnlichen später bekannt gewordenen Fällen. Stellt man z. B. die Molecularvolumen von Propyläther und Propylalkohol 2) in derselben Weise zusammen, so ergibt sich folgendes Resultat:

Molecularvolum	bei 0°	bei den Siedepunkten
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	133.6	150.9
H_2O	18.0	18.8
Summe	151.6	169.7
$2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	146.8	162.2

In diesem Falle erscheint also das Volum der Bestandtheile des Alkohols nach der Umsetzung zu Aether stets erheblich verändert, und zwar bei den Siedepunkten noch mehr als bei 0°.

Andere Erfahrungen machen es noch wahrscheinlicher, dass das Beispiel des Aethyläthers mehr zufällig für die Siedepunkte als Vergleichstemperaturen spricht. Es liegt heute ein sehr umfangreiches und zuverlässiges Beobachtungsmaterial zur Beurtheilung der Volumverhältnisse bei der Entstehung der Fettsäureäther aus Säure und Alkohol vor. Man kann daraus entnehmen, dass in einzelnen Beispielen auch bei dieser Reaktion, wie bei der Entstehung des Aethyläthers, die Summe der Volume aller Bestandtheile, bei den Siede-

1) H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. XCVI, 156, 1855.

2) Zander, a. a. O.

punkten genommen, ungeändert bleibt. Es ist z. B. das Molecularvolum des Aethylformiates = 84.7, des Aethylalkohols = 62.3, der Ameisensäure = 41.0; die Summe der beiden letzten Zahlen beträgt = 103.3, und der Unterschied dieser Summe gegen das Volum des Säureäthers ist daher = 18.6, d. h. fast genau gleich dem Molecularvolum des ausgeschiedenen Wassers bei dessen Siedepunkt (18.8). — Im Allgemeinen besteht jedoch diese Beziehung entschieden nicht. Jener Unterschied, welcher dem Volum des ausgetretenen Wassers stets gleich sein sollte, variiert mit dem Kohlenstoffgehalte der betreffenden Verbindungen. Bei den niedrigen Homologen ist derselbe grösser als das Volum des Wassers, bei kohlenstoffreicheren Aethern wird er kleiner als dieses Volum, und schliesslich findet man denselben negativ, d. h. das Molecularvolum des Säureäthers ist grösser als die Summe der Molecularvolumen von Säure und Alkohol, trotzdem der Aether daraus unter Austritt von Wasser entstanden ist. Als Beispiel mögen die Aether angeführt werden, welche aus Säure und Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgehalte entstehen, also die Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n-1}O_2$ bis zu $n = 8$ ¹⁾:

n	Molecularvolumen bei den Siedepunkten.				Differenz
	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Summe	Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n-1}O_2$	
1	41.0	42.6	83.6	62.7	+20.9
2	62.8	62.3	126.1	106.1	+20.0
3	85.7	81.3	167.0	150.0	+17.0
4	108.2	101.8	210.0	197.8	+12.2
5	129.9	123.4	253.3	245.8	+ 7.5
6	152.6	146.0	298.6	—	—
7	174.2	167.9	342.1	349.7	— 7.6
8	197.6	190.3	387.9	404.5	—16.6

Unter den hier in der letzten Spalte aufgeführten Differenzen kommt keine mehr dem Molecularvolum des Wassers so nahe wie bei dem Aethylformiat; man sieht dieselben regelmässig bis zu grossen negativen Werthen abnehmen ²⁾.

¹⁾ Die Daten der folgenden beiden Tabellen sind entnommen bezüglich der Säuren und Alkohole aus: Zander, Ann. Chem. 224, 56, 1884, und bezüglich der Aether aus: Gartenmeister, Dissertation, Königsberg 1885.

²⁾ Vergl. auch R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 220, p. 301, 1882.

Stellt man nun die Molecularvolumme derselben Verbindungen bei 0° in der gleichen Weise zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

n	Molecularvolumme bei Null Grad.				Differenz
	Säuren	Alkohole	Summe	Aether	
	$C_n H_{2n} O_2$	$C_n H_{2n+2} O$		$C_n H_{2n+1} C_n H_{2n-1} O_2$	
1	37.0	39.4	76.4	59.9	+16.5
2	56.0	57.1	113.1	95.1	+18.0
3	72.7	73.4	146.1	127.3	+18.8
4	90.1	89.8	179.9	162.2	+17.7
5	106.6	106.1	212.7	195.2	+17.5
6	122.8	122.5	245.3	—	—
7	139.2	138.7	277.9	260.3	+17.6
8	155.2	155.0	310.2	292.6	+17.6

Hier ist nichts mehr von der auffallenden Erscheinung wahrzunehmen, welche sich bei den Siedepunkten zeigte. Die Differenzen in der letzten Spalte sind alle positiv und schwanken nur zwischen 16.5 und 18.8; sie kommen alle dem Molecularvolum des Wassers bei 0° (18.0) ziemlich nahe. Die einfache Beziehung, welche man bei den Siedepunkten angenommen hatte, welche bei diesen jedoch im Allgemeinen nicht besteht, tritt bei gleichen Temperaturen ziemlich deutlich hervor. Die Siedepunkte erscheinen demnach keineswegs als besonders geeignete Vergleichstemperaturen für derartige Betrachtungen.

Die zuletzt erwähnten Erscheinungen stehen im Zusammenhange mit der Zunahme der Molecularvolumme homologer Verbindungen, und die angeführten Thatsachen beweisen, dass auch diese Zunahme bei den Siedepunkten nicht regelmässiger verläuft als bei gleichen Temperaturen. Die Molecularvolumme der Fettsäuren und Alkohole nehmen bei den Siedepunkten um annähernd constante Differenzen zu; bei den Aethern aber steigt der Unterschied für je ein CH_2 von etwa 21 auf 26 bis zu den Aethern des Octyls und der Octylsäure¹⁾. Bei 0° dagegen erscheint der Zuwachs auch bei den Aethern sehr nahe constant. Man kann diese Thatsache schon in obigen Tabellen wahrnehmen; noch deutlicher zeigt sie sich an folgenden Beispielen:

Molecularvolumme	bei 0°		bei den Siedepunkten	
		Diff.		Diff.
Ameisensaures Methyl $C_2 H_4 O_2$	59.9	117.0	62.7	157.6
Ameisensaures Octyl $C_9 H_{18} O_2$	176.9	115.7	220.3	184.2
Octylsaures Octyl $C_{18} H_{32} O_2$	292.6		404.5	

¹⁾ Gartenmeister, a. a. O.

Während also hiernach bei den Siedepunkten die Differenz der Molecularvolumen von Methyl- und Octylformiat (157.6) bedeutend kleiner ist als von Octylformiat und -Octylat (184.2), sind dieselben Differenzen bei 0° merklich gleich; sie betragen 117.6, resp. 115.7 für 7CH_2 , oder 16.8, resp. 16.5 für je ein CH_2 .

In den homologen Reihen der Fettsäuren und Alkohole bis zu $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ und $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ sind, wie aus obigen Tabellen gleichfalls zu ersehen ist, die Differenzen der Molecularvolumen bei 0° etwa mit derselben Annäherung constant wie bei den Siedepunkten. In der Reihe der Säuren schwankt die Differenz für CH_2 bei den Siedepunkten zwischen 21.7 und 23.4, bei 0° zwischen 16.0 und 17.4, ausgenommen die Differenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure, die 19.0 beträgt; in der Reihe der Alkohole zwischen 19.0 und 22.4 bei den Siedepunkten, und zwischen 16.2 und 17.7 bei 0°. Auch in letzterer Reihe zeigen die beiden Anfangsglieder bei 0° die grösste Differenz.

Für manche andere homologe Reihen kann man die Molecularvolumen bei 0° vollständiger zusammenstellen als bei den Siedepunkten und man findet dabei stets dieselbe nahe gleichmässige Zunahme wie in den besprochenen Beispielen. Es möge noch die Reihe der normalen Paraffine mitgetheilt werden:

Paraffine	Bei Null Grad.		Differenz
	Spec. Gewicht	Molecularvolumen	
$\text{C}_5 \text{H}_{12}$ ¹⁾	0.6387	112.7	14.6
$\text{C}_6 \text{H}_{14}$ ²⁾	0.6757	127.3	14.6
$\text{C}_7 \text{H}_{16}$ ³⁾	0.7045	141.9	16.7
$\text{C}_8 \text{H}_{18}$ ⁴⁾	0.7188	158.6	16.0
$\text{C}_9 \text{H}_{20}$ ⁵⁾	0.7330	174.6	15.9
$\text{C}_{10} \text{H}_{22}$	0.7454	190.5	15.9
$\text{C}_{11} \text{H}_{24}$	0.7557	206.4	15.7
$\text{C}_{12} \text{H}_{26}$	0.7655	222.1	16.3
$\text{C}_{13} \text{H}_{28}$	0.7719	238.4	15.9
$\text{C}_{14} \text{H}_{30}$	0.7785	254.3	

¹⁾ Beilstein, Jahrbuch.

²⁾ Zander, Ann. Chem. Pharm. 214, 165.

³⁾ Thorpe, J. chem. Soc. XXXVII, 371.

⁴⁾ Thorpe, ebenda.

⁵⁾ F. Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 1687 (von C_9H_{20} bei $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$).

Die Differenzen schwanken in dieser Reihe zwischen 14.6 und 16.7; das Mittel beträgt 15.8. — Aehnliche Durchschnittswerthe findet man in anderen homologen Reihen bei 0°; die Differenzen für CH₂ liegen stets in der Nähe von 16, und weichen davon nirgends mehr ab als bei den Siedepunkten von dem dort angenommenen Mittelwerthe 22. Demnach rechtfertigen die heute vorliegenden Erfahrungen auch in dieser Beziehung eine Bevorzugung der Siedepunkte als Vergleichstemperatur nicht.

Die Vergleichung der Molecularvolumen bei 0° oder überhaupt bei gleichen Temperaturen verdient unter diesen Umständen erhöhte Aufmerksamkeit; sie ergibt in der That Resultate, welche die bei den Siedepunkten gewonnene Erkenntniss in wichtigen Punkten zu ergänzen und zu vermehren geeignet sind. Einen bemerkenswerthen Beleg hierzu bieten einige Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, das Amylen C₅H₁₀, das Caprylen C₈H₁₆ und das Dodecylen C₁₂H₂₄. Die specifischen Gewichte und Molecular-Volumen derselben sind folgende:

Paraffine	Siedepunkt	Bei den Siedepunkten.		Bei Null Grad.	
		Spec. Gewicht	Mol.-Volumen	Spec. Gewicht	Mol.-Volumen
C ₅ H ₁₀ ¹⁾	36°	0.6354	110.1	0.6716	104.2
C ₈ H ₁₆ ²⁾	123°	0.6306	177.7	0.7380	151.7
C ₁₂ H ₂₄ ³⁾	—	—	—	0.7730	217.3

Bei den Siedepunkten sind nur die beiden erstgenannten Verbindungen untersucht; die Differenz ihrer Molecularvolumen ergab sich dabei = 67.6 oder = 3 × 22.5 für 3CH₂, was mit dem allgemeinen Mittelwerthe bei den Siedepunkten gut übereinstimmt. Ferner sind, entsprechend den Molecularformeln C₅H₁₀ = 5 × CH₂ und C₈H₁₆ = 8 × CH₂, die Molecularvolumen der beiden Verbindungen selbst: 110.1 = 5 × 22.0 und 177.7 = 8 × 22.2. Jedes einzelne CH₂ scheint demnach bei den Siedepunkten nahe denselben Raum einzunehmen.

Bei 0° nun fallen die Differenzen der Molecularvolumen auch in die Grenzen, welche nach den oben angeführten Beispielen als normale gelten können; sie betragen vom Amylen zum Caprylen 45.7 oder 3 × 15.8 für 3CH₂, und vom Caprylen zum Dodecylen 65.6 oder 4 × 16 für 4CH₂; im Mittel also 16.2 für jedes CH₂. — Die Mole-

¹⁾ R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **220**, 90, 1883.

²⁾ R. Schiff, ebenda.

³⁾ F. Krafft, Ber. d. chem. Ges. XVI, 3018, 1883.

cularvolumen selbst stehen dagegen nicht in dem einfachen Verhältniss zu diesen Differenzen wie bei den Siedepunkten. Wenn dieses Verhältniss bestehen soll, so müssen die specifischen Gewichte der homologen Verbindungen gleich gross sein. Diese Gleichheit zeigt sich aber nach obiger Tabelle annähernd nur bei den Siedepunkten, nicht aber bei 0° . Die Molecularvolumen ergeben sich bei der Zusammensetzung C_nH_{2n} beträchtlich grösser als das n -fache der Volumendifferenz für CH_2 ; wenn man für jedes CH_2 durchschnittlich 16.2 ansetzt, so beträgt der Unterschied gegen das beobachtete Molecularvolumen jeder der drei Verbindungen bei 0° etwa 23.

In dem vorliegenden Falle ergeben sich demnach entschieden einfachere Beziehungen bei den Siedepunkten als bei 0° . Allein es scheint bei näherer Betrachtung doch, dass die Vergleichung der Molecularvolumen bei den Siedepunkten kein vollständiges Bild des wahren Zusammenhanges gewährt; denn das bei 0° erhaltene Resultat steht besser im Einklang mit der Constitution der verglichenen Verbindungen. Die Moleküle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bestehen nicht aus gleichartigen Atomgruppen CH_2 , und darum ist es a priori unwahrscheinlich, dass das gesammte Molecularvolumen dieser Verbindungen gerade n -mal so gross sein sollte, als die Volumvermehrung, welche der Eintritt von einem CH_2 in die höheren Homologen der Reihe hervorbringt. — Die Moleküle der betrachteten Verbindungen enthalten zwei durch sogenannte doppelte Bindung vereinigte Kohlenstoffatome. Die doppelte Bindung vergrössert aber vermuthlich das Molecularvolumen (vergl. weiter unten), und die fraglichen Erscheinungen können ungezwungen dahin gedeutet werden, dass dieser Einfluss bei 0° in erhöhtem Maasse bestehe. Der Ueberschuss der beobachteten Molecularvolumen über $n \times 16.2$ würde alsdann ungefähr den Betrag der Vergrösserung darstellen, welche durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bei 0° bewirkt wird, wenn man annimmt, dass im übrigen jedes CH_2 gleichgrossen Raum beansprucht.

Bei den Siedepunkten ist dieser Zusammenhang des Molecularvolumens mit der Constitution verwischt, vermuthlich weil man die gleichzusammengesetzten und gleich constituirten Verbindungen bei weit auseinanderliegenden Temperaturen vergleicht. In der That lehren auch anderweitige Erfahrungen, dass der Einfluss der doppelten Bindung auf das Molecularvolumen unter ähnlichen Umständen bei den Siedepunkten bedeutend kleiner ist, als bei 0° . Die Volumvermehrung, welche durch die Auflösung einer doppelten Kohlenstoffbindung bewirkt wird, scheint bei der Umwandlung des Amylens in das polymere Diamylen $C_{10}H_{20}$ direct wahrnehmbar zu sein¹⁾. Das Molecularvolumen des Diamylens beträgt bei dem Siedepunkt 211.3; es ist um

¹⁾ R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 220, 301.

8.9 grösser als das Volum des Amylens, aus welchem es sich bildet ($2\text{C}_5\text{H}_{10} = 220.2$). Das Diamylen siedet aber bei 156° ; die Vergleichungstemperaturen liegen sonach um 120° auseinander. Bei 0° nun ergibt sich das Molecularvolum des Diamylens = 178.0, während das Volum von $2\text{C}_5\text{H}_{10}$ bei derselben Temperatur = 208.4 ist. Die Umwandlung, bei welcher eine oder zwei Doppelbindungen gelöst werden müssen, bewirkt also bei 0° eine Abnahme des Volums um 30.8, d. i. 3.5mal so viel als bei den Siedepunkten. — Zu demselben Resultate leiten folgende Beispiele: Das Molekül des Octylalkohols enthält dieselben Bestandtheile, wie die Moleküle von Amylen und Propylalkohol oder von Pentan und Allylalkohol zusammengenommen; in dem Amylen und dem Allylalkohol sind jedoch doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorhanden, die in dem Octylalkohol fehlen. Vergleicht man mit Rücksicht auf diesem Umstand die Volume, so ergibt sich bei den Siedepunkten ein geringer, bei 0° aber ein sehr bedeutender Unterschied in dem Sinne einer Vergrösserung des Volums durch die doppelte Bindung:

		bei 0°	bei den Siedepunkten
Octylalkohol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	155.0	190.6
Amylen	C_5H_{10}	104.2	110.1
Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	73.4	81.3
	Summe	177.6	191.4
Pentan	C_5H_{12}	112.7	117.2
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	66.5	74.0
	Summe	179.2	191.2

Ich schliesse aus diesen Thatsachen, dass zur Erkenntniss derartiger Einflüsse die Vergleichung der Molecularvolumen bei gleichen Temperaturen besser geeignet ist, als bei den Siedepunkten.

Ein anderes Beispiel noch möge besprochen werden, wo die Vergleichung der Molecularvolumen bei gleichen Temperaturen neues Licht auf die Beziehungen wirft, welche man bei den Siedepunkten zu ergründen versucht hat. Nach früheren Annahmen sollte das Atomvolum der Elemente in allen ihren Verbindungen bei gleicher Art der Bindung constant sein. Diese Voraussetzung hat sich aber namentlich bezüglich des Sauerstoffs durchaus nicht bewährt¹⁾. Die Zahlen, welche man für einfach gebundenen (Hydroxyl-) Sauerstoff berechnen kann, schwanken zwischen 1 und 15 ungefähr, wenn man die Molecularvolumen der betreffenden Verbindungen bei den Siedepunkten nimmt. Bei 0° nun zeigen sich diese Schwankungen nicht weniger gross; die einzelnen Werthe sind nur durchgängig kleiner.

¹⁾ R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **220**, 309; Lossen, Ann. Chem. Pharm. **214**, 115.

Die grösste Zahl für das Atomvolum des einfach gebundenen Sauerstoffs wird z. B. bei den Siedepunkten wie bei 0° erhalten, wenn man von dem Molecularvolum des Diisopropyläthers dasjenige des Diisopropyls abzieht:

	Molecularvolum bei 0°	bei den Siedepunkten
Diisopropyläther $C_6H_{14}O$	137.2	(69°) 151.6
Diisopropyl . C_6H_{14}	125.9	(58°) 135.4
Differenz für O	11.3	15.2

Der Unterschied von Aldehyden und entsprechenden Säuren bewegt sich bei den Siedepunkten zwischen 13 und 7 etwa, und bei 0° zwischen 2.8 und 1.3. Um ähnliche Beträge vermindern sich die Differenzen in allen andern Beispielen; dadurch werden dieselben aber, wo sie bei den Siedepunkten schon klein sind, bei 0° negativ, d. h. die Molecularvolumen der Sauerstoff-haltigen Verbindungen werden kleiner als diejenigen der entsprechenden Verbindungen, welche ausser Sauerstoff dieselben Bestandtheile enthalten. Dies zeigt sich namentlich bei den Alkoholen, verglichen mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen.

n	Molecularvolumen bei 0°.		Differenz
	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	
5	106.1	112.7	— 6.6
6	122.5	127.3	— 4.8
7	138.7	141.9	— 3.2
8	155.0	158.6	— 3.6

Auch aromatische Hydroxylverbindungen haben bei 0° kleineres Molecularvolumen als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe:

Phenol	C_6H_6O	86.4	— 0.3
Benzol	C_6H_6	86.7	
Benzylalkohol . .	C_7H_8O	102.1	— 1.7
Toluol	C_6H_7	103.8	

Ebenso vermindert sich zuweilen das Molecularvolum, wenn durch den Eintritt weiterer Sauerstoffatome mehrwerthige Alkohole entstehen:

Propylalkohol . .	C_3H_8O	73.4	— 1.3
Propylenglycol . .	$C_3H_8O_2$	72.1	+ 0.2
Glycerin	$C_3H_8O_3$	72.3	

Diese negativen Differenzen beweisen nun ganz unzweifelhaft, dass die Voraussetzungen unzulässig sind, auf welche hin man das Atomvolum des Sauerstoffs zu berechnen versucht hat. Da die Vergleichung bei den Siedepunkten stets eine Vermehrung des Molecularvolums durch den Zutritt von Sauerstoff anzeigte, so konnte man an der Annahme festhalten, dass diese Volumvermehrung das Volum des hinzugetretenen Sauerstoffatoms darstelle. Dabei ist jedoch stillschweigend vorausgesetzt, dass die übrigen Bestandtheile nach wie vor den gleichen Raum einnehmen. Diese Voraussetzung muss aber nach den Erfahrungen bei O^0 nothwendig aufgegeben werden. Denn wenn sich z. B. zeigt, dass das Molecularvolumen eines Kohlenwasserstoffs grösser ist als das Molecularvolum des Alkohols, welcher durch Einschaltung eines Sauerstoffatoms aus dem Kohlenwasserstoff entstanden gedacht werden kann, so folgt daraus unbedingt, dass dieselben Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Alkohol unter dem Einfluss des Sauerstoffs weniger Raum beanspruchen als in dem Kohlenwasserstoff. Auf andere Weise kann der beobachtete Unterschied nicht zu Stande kommen.

Der Schluss gilt nun freilich zunächst nur für die Temperatur O^0 . Wenn man bei den Siedepunkten vergleicht, so erscheint der Widerspruch gehoben, weil alsdann die sauerstoffhaltige Verbindung mehr ausgedehnt ist; denn der Eintritt des Sauerstoffs erhöht stets zugleich den Siedepunkt. Allein man ist gewiss nach den oben besprochenen Erfahrungen nicht berechtigt anzunehmen, die Siedepunktdifferenzen seien stets gerade so gross, dass der Einfluss des Sauerstoffs auf das Molecularvolum dadurch aufgehoben werde. Viel näher liegt die Annahme, dass auch bei den Siedepunkten noch das Volum derselben Bestandtheile im Allgemeinen verschieden gross sein werde, je nachdem Sauerstoff zugegen ist oder nicht. Die schwankende Grösse der Volumdifferenzen, welche man als Atomvolum des Sauerstoffs angesehen hat, erklärt sich alsdann befriedigend. Diese Volumdifferenzen setzen sich zusammen aus den sämtlichen Volumänderungen, welche durch den Eintritt des Sauerstoffs veranlasst werden, und die Summe dieser Aenderungen wird verschieden gross sein müssen, je nach der Natur der übrigen Bestandtheile und nach der relativen Stellung derselben gegeneinander und gegen den eintretenden Sauerstoff. Auf diese Annahme weisen auch die Erfahrungen über die Molecularvolumen isomerer Verbindungen hin, nach welchen

überhaupt keinem Elemente mehr in allen seinen Verbindungen ein und dasselbe völlig constante Atomvolum zugeschrieben werden kann.

Zu Gunsten ausschliesslicher Benutzung der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen bezüglich der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen sprechen somit heute, wenn man die vorangehenden Betrachtungen nochmals zusammenfasst, weder theoretische Gründe, noch thatsächliche Erfahrungen von entscheidender Tragweite. Die Regelmässigkeiten, nach welchen man gesucht hat, gelten sowohl bei den Siedepunkten, als auch bei gleichen Temperaturen, nur angenähert, und der Grad der Annäherung ergibt sich bald bei der einen, bald bei der andern Art der Vergleichung befriedigender, je nach den gewählten Beispielen. Durch die Vergleichung bei gleichen Temperaturen können aber ohne Zweifel die Resultate, welche bei den Siedepunkten gewonnen worden sind, in werthvollster Weise ergänzt werden. Nach meiner Meinung kann das Ziel, die Abhängigkeit der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen von deren Zusammensetzung und Constitution in bestimmte Gesetze zu fassen, vollständig nur erreicht werden, wenn man nicht allein die Molecularvolumen bei irgend welchen mehr oder weniger willkürlich gewählten Vergleichstemperaturen berücksichtigt, sondern auch die Ausdehnung mit wechselnder Temperatur, soweit der flüssige Zustand besteht. Diese umfassendere Behandlung des Problems muss denjenigen überlassen werden, welche bis heute schon ein reiches Beobachtungsmaterial dazu herbeigeschafft haben. Meine Bemerkungen sollten nur nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die bisherige Behandlung von dem Vorwurf unberechtigter Einseitigkeit getroffen wird. Es ist sehr zu verwundern, dass man kaum in irgend einem Falle von der zugleich bequemsten Art der Vergleichung bei gewöhnlichen gleichen Temperaturen umfassenderen Gebrauch gemacht hat, obgleich H. Kopp selbst schon im Jahre 1842 ¹⁾ deutlich aussprach, dass dieselbe durch die Einführung der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen nicht an Wichtigkeit verliere, da durch sie »die Erkenntniss eines nothwendigen allgemeineren Zusammenhanges vorbereitet« werde.

¹⁾ Pogg. Ann. LVI, 377.