343. S. M. Losanitsch: Die Isomerie-Arten bei den Homologen der Paraffin-Reihe.

[Auszug aus der Mittheilung der südslavischen Akademie der Wissenschaft zu Agram.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Cayley[1]) hat für CH_4 bis $C_{13}H_{28}$ summarisch gefunden und durch eine Formel ausgedrückt, wie die Structurisomerien bei den Paraffinen wachsen, jedoch die Frage unberührt gelassen, wie gross die Zahl der einzelnen Isomerie-Arten bei den Paraffinen ist und wie deren Zahl beim Aufsteigen zu den Homologen wächst. Diese Frage hat aber einiges Interesse für die Chemie und für die Mathematik. Die chemischen Permutationen, Combinationen und Variationen sind von den entsprechenden mathematischen Operationen verschieden, da sie die chemischen Wiederholungen auslassen und die Entfernungen der Seitengruppen berücksichtigen. Die Zahlen der Isomerien solcher homologen Reihen zeigen, wie wir sehen werden, eine auffallende Regelmässigkeit.

Die möglichen Isomerien der Paraffine hat Cayley durch gewisse analytische Figuren ermittelt. Ich habe bei jedem Paraffin zuerst die Arten der Isomerien aufgesucht, indem ich in die normale Hauptkette eine oder mehrere, kleinere oder grössere, gleiche oder ungleiche, normale oder verzweigte Seitengruppen eingeführt habe. Die in einzelnen Fällen möglichen Combinationen hängen von der Zahl der Kohlenstoffatome ab. Die Isomerie-Arten habe ich nachher durch die Verschiebungen der permutirten und combinirten Seitengruppen in die möglichen Isomerien zerlegt. Um die Wiederholungen und das Uebersehen im Falle einer grösseren Zahl von Seitengruppen zu beseitigen, habe ich dieselben zuerst zusammen verschoben, dann in zwei, drei u. s. w. Glieder getheilt, bis sie in einzelne Gruppen getrennt vorkommen. Wenn die Seitengruppen verschieden sind, wurde dasselbe mit jeder ihrer chemischen Permutationen ausgeführt. Bei allen diesen Operationen ist noch zu berücksichtigen, ob die Seitengruppen symmetrisch oder unsymmetrisch geordnet sind, weil im ersten Falle eine kleinere Anzahl von Isomerien möglich ist, als im zweiten. Auf diese Weise kann man nicht nur alle Isomerien leicht finden, sondern man kann die homologen Arten in ihre Reihen trennen. Die Reihen wachsen, wie wir sehen werden, nach gewissen Regeln und stehen untereinander in Beziehung.

Ueber die Stellung der Seitengruppen habe ich Folgendes zu erwähnen: Die normalen Gruppen sollen von den Enden der Hauptketten wenigstens um soviel entfernt sein, als sie Kohlenstoffatome

[1]) Diese Berichte 8, 1056.

enthalten. Die verzweigten Gruppen werden beliebig geordnet und in folgender Weise gebunden: Die erste verzweigte Gruppe darf nicht neben der entsprechenden normalen, und die anderen nicht neben den früheren stehen, wenn dieselben in der Hauptkette vorkommen. Die doppelten Seitengruppen, gleiche (z. B. $\underset{(CH_3)_2}{CH_3.\ddot{C}.CH_3}$) oder ungleiche (z. B. $CH_3.CH_2.\underset{CH_3\;\,C_2H_5}{C}.CH_2.CH_3$), haben dieselbe Bedeutung wie die einfachen; nur im Falle dass sie ungleich sind, wird die grössere berücksichtigt. Wie sich diese doppelten Gruppen von den einfachen unterscheiden, zeigt die Analyse.

Die grosse Tabelle enthält alle Arten der Isomerien und ihre Zahlen für die Paraffine CH_4 bis $C_{12}H_{26}$. Bei weiteren Paraffinen bis $C_{20}H_{42}$ stehen nur die homologen Fortsetzungen. Ausserdem habe ich gefunden, dass $C_{13}H_{28}$ 126 Arten mit 802 Isomerien und $C_{14}H_{30}$ 230 Arten mit 1855 Isomerien hat. Die horizontalen Reihen dieser Tabelle sind also die Arten der Isomerien und die verticalen ihre Homologen. Um die Regelmässigkeiten dieser homologen Reihen kennen zu lernen, erlaube ich mir auf die Analysen derselben überzugehen. Zuerst werden wir die homologen Reihen mit gleichen und dann mit ungleichen Seitengruppen analysiren.

1. Die Isomerien homologer Paraffine mit einer oder mit mehreren gleichen Seitengruppen.

1. Die normalen Paraffine, bei denen keine Seitengruppen vorhanden sind, haben folgende homologe Reihe:

1 1 1 1 1 1 1 1 ...

2. Die homologen Reihen der Paraffine mit einer Seitengruppe (R):

$$CH_3 \ldots \underset{R}{\dot{C}H} \ldots CH_3 \text{ oder } CH_3 \ldots \underset{R_2}{\ddot{C}} \ldots CH_3,$$

wo R den Werth 1, 2, 3 ... haben kann, d. h. CH_3, C_2H_5, C_3H_7 ..., haben folgende Isomerien:

R 1 1 2 2 3 3 4 4 5 5 ...

3. Die homologen Reihen der Paraffine mit zwei gleichen Seitengruppen:

$$CH_3 \ldots \underset{R}{\dot{C}H} . \underset{R}{\dot{C}H} \ldots CH_3 \text{ oder } CH_3 \ldots \underset{R_2}{\ddot{C}} . \underset{R_2}{\ddot{C}} \ldots CH_3,$$

wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zwei Reihen:

RR	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	...
R—R		1	2	4	6	9	12	16	20	25	...
	1	2	4	6	9	12	16	20	25	30	...

Homologe Isomerie-Arten der Paraffine.

Seitengruppen.

Zu Seite 1918.

C_nH_{2n+2}	Normale	CH_3	$CH_3 . C . CH_3$	$(CH_3)_2$	C_2H_5	$CH_3 . C . CH_3, CH_3$	CH_3, C_2H_5	$(CH_3)_3$	$CH_3 . C . C_2H_5$	$(CH_3 . C . CH_3)_2$	$(CH_3)_2, C_2H_5$	$C_2H_5 . C . C_2H_5$	$CH_3 . C . CH_3, C_2H_5$	$CH_3 . C . CH_3, (CH_3)_2$	$CH_3 . C . C_2H_5, CH_3$	C_3H_7	$(C_2H_5)_2$	CH_3, C_3H_7
CH_4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	1	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	1	2	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	1	3	2	4	1	3	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	1	3	3	6	2	6	3	2	1	2	1	1	1	2	1	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	1	4	3	9	2	10	6	6	2	4	3	1	3	6	3	1	1	1
$C_{11}H_{24}$	1	4	4	12	3	15	10	10	2	6	10	2	6	16	6	1	2	3
$C_{12}H_{26}$	1	5	4	16	3	21	15	19	3	9	20	2	10	30	10	2	4	6
$C_{13}H_{28}$	1	5	5	20	4	28	21	28	3	12	39	3	15	54	15	2	6	10
$C_{14}H_{30}$	1	6	5	25	4	36	28	44	4	16	63	3	21	84	21	3	9	15
$C_{15}H_{32}$	1	6	6	30	5	45	36	60	4	20	100	4	28	128	28	3	12	21
$C_{16}H_{34}$	1	7	6	36	5	55	45	85	5	25	144	4	36	180	36	4	16	28
$C_{17}H_{36}$	1	7	7	42	6	66	55	110	5	30	205	5	45	250	45	4	20	36
$C_{18}H_{38}$	1	8	7	49	6	78	66	146	6	36	275	5	55	330	55	5	25	45
$C_{19}H_{40}$	1	8	8	56	7	91	78	182	6	42	366	6	66	432	66	5	30	55
$C_{20}H_{42}$	1	9	8	64	7	105	91	231	7	49	468	6	78	546	78	6	36	66
Anzahl der Arten	1	2	3	4	—	6	—	—	—	10	—	—	—	—	15	—	—	—

C_nH_{2n+2}	$(CH_3)_2, C_3H_7$	$(CH_3)_2, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3)_4$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3, C_2H_5$	$CH_3 . C . C_2H_5, (CH_3)_2$	$C_2H_5 . C . C_2H_5, CH_3$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, CH_3$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_2H_5$	$CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3, (C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3, C_2H_5$	$CH_3 . C . CH_3, C_3H_7$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3, C_3H_7$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3 . C . CH_3, (CH_3)_3$	$CH_3 . C . C_2H_5, C_2H_5$	$CH_3 . C . C_3H_7$	$CH_3 . C . C_3H_7, CH_3$	$CH_3 . C . C_3H_7, (CH_3)_2$
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	1	1	1	1	1	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{11}H_{24}$	2	2	3	6	8	3	6	3	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
$C_{12}H_{26}$	7	6	9	18	10	6	16	6	3	5	6	3	4	4	10	3	1	3	2
$C_{13}H_{28}$	14	11	19	40	20	10	30	10	6	12	20	6	12	10	30	6	2	6	7
$C_{14}H_{30}$	29	23	38	75	39	15	54	15	10	26	50	10	28	22	70	10	2	10	14
$C_{15}H_{32}$	48	38	66	126	63	21	84	21	15	45	105	15	55	43	140	15	3	15	29
$C_{16}H_{34}$	79	64	110	196	100	28	128	28	21	75	196	21	96	76	252	21	3	21	48
$C_{17}H_{36}$	116	95	170	288	144	36	180	36	28	112	336	28	154	124	420	28	4	28	79
$C_{18}H_{38}$	169	141	255	405	205	45	250	45	36	164	540	36	232	190	660	36	4	36	116
$C_{19}H_{40}$	230	194	365	550	275	55	330	55	45	225	825	45	333	277	990	45	5	45	169
$C_{20}H_{42}$	311	266	511	726	366	66	432	66	55	305	1210	55	460	388	1430	55	5	55	230
Anzahl der Arten	—	—	—	—	—	—	—	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

C_nH_{2n+2}	$CH_3 . C . C_3H_{7\,iso}, (CH_3)_2$	$C_2H_5 . C . C_2H_5, (CH_3)_2$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_2H_5, CH_3$	$CH_3 . C . CH_3, C_2H_5 . C . C_2H_5$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, C_2H_5$	$(CH_3 . C . CH_3)_3$	$C_3H_{7\,iso}$	C_2H_5, C_3H_7	CH_3, C_2H_5, C_3H_7	$CH_3, C_2H_5, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3)_2, (C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3, C_3H_7$	$(CH_3)_3, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3)_5$	$CH_3 . C . CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3 . C . CH_3, (C_2H_5)_2$	$CH_3 . C . CH_3, (CH_3)_2, C_2H_5$	$CH_3 . C . C_2H_5, CH_3, C_2H_5$
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{11}H_{24}$	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	2	3	6	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2
$C_{13}H_{28}$	6	10	18	6	10	6	1	3	5	4	5	5	5	8	3	5	18	9
$C_{14}H_{30}$	11	20	40	10	20	10	2	6	15	11	20	16	15	12	6	12	60	24
$C_{15}H_{32}$	23	29	75	15	39	19	2	10	34	25	52	40	36	28	10	26	150	50
$C_{16}H_{34}$	38	63	126	21	63	28	3	15	65	49	117	85	75	66	15	45	315	90
$C_{17}H_{36}$	64	100	196	28	100	44	3	21	111	86	225	161	141	126	21	75	588	147
$C_{18}H_{38}$	95	144	288	36	144	60	4	28	175	139	400	280	245	236	28	112	1008	224
$C_{19}H_{40}$	141	205	405	45	205	85	4	36	260	211	656	456	400	396	36	164	1620	324
$C_{20}H_{42}$	194	275	550	55	275	110	5	45	369	305	1019	705	621	651	45	225	2475	450
Anzahl der Arten	—	—	—	—	—	43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

C_nH_{2n+2}	$CH_3 . C . C_2H_5, (CH_3)_3$	$CH_3 . C . C_3H_{7\,iso}, CH_3$	$C_2H_5 . C . C_2H_5, C_2H_5$	$C_2H_5 . C . C_3H_7$	$C_2H_5 . C . C_3H_7, CH_3$	$C_2H_5 . C . C_3H_7, (CH_3)_2$	$C_2H_5 . C . C_3H_{7\,iso} (CH_3)_2$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, C_3H_7$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, (CH_3)_2$	$C: (CH_3)_2, C: (C_2H_5)_2, CH_3$	$(CH_3 . C . C_2H_5)_2$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_3H_7$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_3H_7, CH_3$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_3H_{7(i)}, CH_3$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, CH_3 . C . C_2H_5$	Summe
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_3H_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_4H_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
C_5H_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
C_6H_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
C_7H_{16}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9
C_8H_{18}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18
C_9H_{20}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
$C_{10}H_{22}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75
$C_{11}H_{24}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	159
$C_{12}H_{26}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	354
$C_{13}H_{28}$	6	3	3	1	3	2	2	2	2	16	6	2	3	4	4	3	—
$C_{14}H_{30}$	20	6	6	2	6	7	6	7	6	48	18	4	6	12	10	10	—
$C_{15}H_{32}$	50	10	10	2	10	14	11	14	11	108	40	6	10	28	22	20	—
$C_{16}H_{34}$	105	15	15	3	15	29	23	29	23	216	75	9	15	55	43	39	—
$C_{17}H_{36}$	196	21	21	3	21	48	38	48	38	384	126	12	21	96	76	63	—
$C_{18}H_{38}$	336	28	28	4	28	79	64	79	64	640	196	16	28	154	124	100	—
$C_{19}H_{40}$	540	36	36	4	36	116	95	116	95	1000	288	20	36	232	190	144	—
$C_{20}H_{42}$	825	45	45	5	45	169	141	169	141	1488	405	25	45	333	277	205	—
Anzahl der Arten	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	—

Die zweite Reihe ist um eine Stelle nach rechts geschoben, weil ihr Anfangsglied ein Kohlenstoffatom mehr hat, als die erste Reihe. In den späteren Tabellen sind solche analytische Reihen nach der Zahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes untereinander geschrieben.

Die Summe dieser zwei analytischen Reihen ist gleich der zweiten Reihe um eine Stelle nach links geschoben.

4. Die homologen Reihen der Paraffine mit drei gleichen Seitengruppen, wenn diese zusammen oder in zwei oder drei Glieder getrennt verschoben werden, geben folgende drei Reihen:

RRR	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RR—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
	1	2	6	10	19	28	44	60	85	110 . . .

Die Summe dieser drei analytischen Reihen ist gleich der dritten Reihe um zwei Stellen nach links verschoben.

5. Die homologen Reihen der Paraffine mit vier gleichen Seitengruppen, wenn diese zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende sechs Reihen:

R_4	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
R_3—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_2—R_2		1	2	4	6	9	12	16	20	25 . . .
R_2—R—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R_2—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R—R				1	3	9	19	38	66	110 . . .
	1	3	9	19	38	66	110	170	255	365 . . .

Die Summe dieser sechs analytischen Reihen ist gleich der sechsten Reihe um drei Stellen nach links verschoben.

6. Die homologen Reihen der Paraffine mit fünf gleichen Seitengruppen, wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zehn analytischen Reihen:

R_5	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
R_4—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_3—R_2		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_3—R—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R_3—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R_2—R_2—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R_2—R—R_2			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R_2—R—R—R				1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R_2—R—R				1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R—R—R—R					1	3	12	28	66	126 . . .
	1	3	12	28	66	126	236	396	651	1001 . . .

Hier ist auch die Summe der analytischen Reihe gleich der letzten Reihe, um vier Stellen nach links verschoben. Diese Regel ist also allgemein.

Auf diese Weise können wir die Isomeriereihen der Paraffine mit sechs und mehreren Seitengruppen finden.

Ueber die Regelmässigkeiten dieser Reihen und ihren Zusammenhang wird später noch gesprochen werden.

II. Die Isomerien homologer Paraffine mit einer oder mehreren ungleichen Seitengruppen.

1. Die homologen Reihen der Paraffine mit einer heterogenen Seitengruppe (RR'), wenn dieselbe verschoben wird, haben folgende Isomerien:

RR' 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 . . .

2. Die homologen Reihen der Paraffine mit zwei ungleichen Seitengruppen (R : R' = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 2, 2 : 3, 2 : 4 . . .) z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{C_2H_5}{\underset{\cdot}{CH}} \ldots CH_3 \quad \text{oder} \quad CH_3 \ldots \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{(CH_3)_2}{\underset{\cdot\cdot}{C}} \ldots CH_3,$$

wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zwei Reihen:

RR'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
R—R'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55 . . .

Die Summe dieser zwei analytischen Reihen ist gleich der zweiten Reihe, verschoben um eine Stelle nach links.

3. Die homologen Reihen der Paraffine mit drei ungleichen Seitengruppen bestehen aus folgenden analytischen Reihen:

a) R : R : R' = 1 : 1 : 1, 2 : 2 : 2 . . . z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{(CH_3)_2}{\underset{\cdot\cdot}{C}} \ldots CH_3$$

RR'R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
RR'—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—RR'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R'—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R'			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
	2	6	16	30	54	84	128	180	250	330 . . .

b) R : R : R' = 1 : 1 : 2, 2 : 2 : 3 . . . z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . \underset{C_2H_5}{\underset{\cdot}{CH}} \ldots CH_3$$

RR'R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR'		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
RR'—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R'			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—RR'			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R'—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R'				1	4	10	20	35	56	84 . . .
	1	3	10	20	39	63	100	144	205	275 . . .

c) R : R : R′ = 1 : 1 : 3; R = normal Propyl.

RR′R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR′			1	2	3	4	5	6	7	8 . . .
RR′—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R′				1	3	6	10	15	21	28 . . .
R—RR′				1	3	6	10	15	21	28 . . .
R—R′—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R′					1	4	10	20	35	56 . . .
	1	2	7	14	29	48	79	116	169	230 . . .

d) R : R : R′ = 1 : 1 : 3; R = Isopropyl.

RR′R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR′				1	2	3	4	5	6	7 . . .
RR′—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R′					1	3	6	10	15	21 . . .
R—RR′					1	3	6	10	15	21 . . .
R—R′—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R′						1	4	10	20	35 . . .
	1	2	6	11	23	38	64	95	141	194 . . .

In den letzten vier Fällen haben die Seitengruppen je zwei Ordnungen gehabt; deswegen sind die Summen der analytischen Reihen gleich der Summe der letzten zwei Reihen. Diese Reihen sind demnach aus zwei Reihen zusammengesetzt.

e) R : R′ : R″ = 1 : 1 : 2.

$$\begin{array}{c} CH_3 \ldots \underset{\textstyle CH_3}{CH} . \underset{\textstyle (CH_3)_2}{C} — \underset{\textstyle C_2H_5}{CH} \ldots CH_3 \end{array}$$

RR″R′	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
RR′R″		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
R′RR″		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
RR″—R′		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R″R′		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR′—R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R′R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R′R—R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R′—RR″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R″—R′			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R′—R″				1	4	10	20	35	56	84 . . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	56	84 . . .
	1	6	18	40	75	126	196	288	405	550 . . .

Da hier die Seitengruppen drei verschiedene Ordnungen haben, ist die Summe der analytischen Reihen gleich der Summe der letzten drei Reihen. Diese Reihe ist demnach aus drei Reihen zusammengesetzt. Diese Regel ist allgemein: die Hauptreihe ist aus so vielen Reihen zusammengesetzt, als die Seitengruppen Ordnungen besitzen. Um die Tabellen zu verkürzen, werden wir von jetzt an nur die letzten analytischen Reihen verschiedener Ordnung angeben.

f) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Propyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	165	. . .
R—R′—R″			1	4	10	20	35	56	84	. . .
R′—R—R″			1	4	10	20	35	56	84	. . .
	1	4	12	28	55	96	154	232	333	. . .

g) R : R′ : R″ = 1 : 1 : 3; R″ = Isopropyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	165	. . .
R—R′—R″				1	4	10	20	35	56	. . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	56	. . .
	1	4	10	22	43	76	124	190	277	. . .

h) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 2.

$$\begin{array}{ccccc} & & & CH_3 & \\ CH_3\ldots & CH\,. & CH\,. & C & \ldots CH_3 \\ & CH_3 & C_2H_5 & C_2H_5 & \end{array}$$

R—R′—R″	1	4	10	20	35	56	84	124	. . .
R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R′—R—R″		1	4	10	20	35	56	84	. . .
	2	9	24	50	90	147	224	324	. . .

i) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Propyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R—R′—R″		1	4	10	20	35	56	84	. . .
R′—R—R″			1	4	10	20	35	56	. . .
	1	5	15	34	65	111	175	260	. . .

j) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Isopropyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R—R′—R″			1	4	10	20	35	56	. . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	. . .
	1	4	11	25	49	86	139	211	. . .

4. Homologe Reihen der Paraffine mit vier ungleichen Seitengruppen.

a) R : R : R : R′ = 1 : 1 : 1 : 1.

$$\begin{array}{cccccc} CH_3\ldots & CH\,. & CH\,. & CH\,. & C & \ldots CH_3 \\ & CH_3 & CH_3 & CH_3 & (CH_3)_2. & \end{array}$$

R—R—R—R′	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R′—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
	2	10	30	70	140	252	420	660	. . .

b) R : R : R : R′ = 1 : 1 : 1 : 2.

R—R—R′—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R—R′		1	5	15	35	70	126	210	. . .
	1	6	20	50	105	196	336	540	. . .

c) $R : R : R : R' = 1 : 1 : 1 : 3.$

R—R—R'—R	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R—R—R—R'			1	5	15	35	70	126 . . .
	1	5	16	40	85	161	280	456 . . .

d) $R : R : R : R' = 1 : 1 : 1 : 3$; R' = Isopropyl.

R—R—R'—R	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R—R—R—R'				1	5	15	35	70 . . .
	1	5	15	36	75	141	245	400 . . .

e) $R : R : R' : R' = 1 : 1 : 1 : 1.$

R—R—R'—R'	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R—R'—R—R'	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R—R'—R'—R	1	3	9	19	38	66	110	170 . . .
R'—R—R—R'	1	3	9	19	38	66	110	170 . . .
	4	16	48	108	216	384	640	1000 . . .

f) $R : R : R' : R' = 1 : 1 : 2 : 2.$

R—R—R'—R'		1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R'—R—R'		1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R'—R'—R	1	3	9	19	38	66	110	170 . . .
R'—R—R—R'			1	3	9	19	38	66 . . .
	1	5	20	52	117	225	400	656 . . .

g) $R : R : R' : R'' = 1 : 1 : 1 : 2.$

R—R—R'—R''		1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R'—R—R''		1	5	15	35	70	126	210 . . .
R'—R—R—R''		1	5	15	35	70	126	210 . . .
R'—R—R''—R	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R'—R''—R—R	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
R—R'—R''—R	1	5	15	35	70	126	210	330 . . .
	3	18	60	150	315	588	1008	1620 . . .

Diese letzte Reihe würde bei der vollständigen Analyse 48 analytische Reihen geben.

Die homologen Reihen der Paraffine mit ungleichen Seitengruppen wachsen ebenso nach gewissen Regeln und stehen untereinander im Zusammenhange, aber sie unterscheiden sich von den homologen Reihen mit gleichen Seitengruppen, wie wir weiter sehen werden.

III. Uebersicht der homologen Reihen.

Die Natur der homologen Reihen können wir durch folgende Regel ausdrücken.

Die mehr, als eine Seitengruppe enthaltenden homologen Reihen sind der Summe der verschiedenen regelmässigen Reihen gleich. Die Ursache liegt in der Natur der Sache: mehrere Gruppen werden bei diesen Operationen in zwei, drei u. s. w. Glieder getrennt, bis sie in die einzelnen Gruppen zerfallen sind; alle diese Fälle haben aber ihre homologen Reihen. Wie diese analytischen Reihen eine unter der anderen geschrieben sein sollen, ist durch die Zahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes bedingt.

Die gleichen Seitengruppen können nur eine Ordnung haben; die ungleichen aber, wenn ihre Zahl grösser ist, als zwei, können verschiedene Ordnungen haben. Die homologen Reihen mit gleichen Seitengruppen entstehen also durch analytische Operationen einer Ordnung, dagegen die homologen Reihen mit ungleichen Seitengruppen aus den Operationen mehrerer Ordnungen. Die ersten Reihen sind demnach einfach, die zweiten zusammengesetzt. Darin liegt die Ursache, dass die einfachen Reihen den analytischen Reihen der getrennten Seitengruppenverschiebungen gleich sind, die zusammengesetzten Reihen bestehen aber aus der Summe der analytischen Reihen getrennter Seitengruppenverschiebungen verschiedener Ordnungen.

Die Verschiebung der Seitengruppen ist sehr verschieden, aber dennoch ist sie nur zweierlei Art, da die symmetrisch geordneten Gruppen nach einer und die unsymmetrisch geordneten nach einer anderen Regel verschoben werden. Die Zahl der unsymmetrischen Seitengruppenverschiebungen ist grösser, als die der symmetrischen; deswegen ist die Zahl ihrer Isomerien grösser und ihre homologen Reihen wachsen schneller, als bei den symmetrischen Seitengruppen.

Homologe Reihen mit gleichen Seitengruppen gehören zu den symmetrischen Combinationen. Homologe Reihen mit ungleichen Seitengruppen, welche verschiedene Ordnungen haben können, sind eine Zusammensetzung verschiedener, entweder nur unsymmetrischer oder theilweise symmetrischer und unsymmetrischer Reihen. Um den Zusammenhang dieser Reihen zu überblicken, werde ich die Reihen mit 1, 2, 3 . . . unsymmetrischen und symmetrischen Seitengruppen in zwei Tabellen ordnen.

I. Homologe Reihen der Paraffine mit unsymmetrischen Seitengruppen.

O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	. . .
(R_2)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	. . .
R_2	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55	66	. . .
R_3	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220	286	. . .
R_4	1	5	15	35	70	126	210	330	495	715	1001	. . .
R_5	1	6	21	56	126	252	462	792	1287	2002	3003	. . .
R_6	1	7	28	84	210	462	924	1716	3003	5005	8008	. . .
R_7	1	8	36	120	330	792	1716	3432	6435	11440	19448	. . .
R_8	1	9	45	165	495	1287	3003	6435	12870	24310	43758	. . .
R_9	1	10	55	220	715	2002	5005	11440	24310	48620	92378	. . .
R_{10}	1	11	66	286	1001	3003	8008	19448	43758	92378	184756	. . .
u. s. w.												

II. Homologe Reihen der Paraffine mit symmetrischen Seitengruppen.

O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	...
R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	...
R_2	1	2	4	6	9	12	16	20	25	30	36	...
R_3	1	2	6	10	19	28	44	60	85	110	146	...
R_4	1	3	9	19	38	66	110	170	255	365	511	...
R_5	1	3	12	28	66	126	236	396	651	1001	1512	...
R_6	1	4	16	44	110	236	472	868	1519	2520	4032	...
R_7	1	4	20	60	170	396	868	1716	3235	5720	9752	...
R_8	1	5	25	85	255	651	1519	3235	6470	12190	21942	...
R_9	1	5	30	110	365	1001	2520	5720	12190	24310	46252	...
R_{10}	1	6	36	146	511	1512	4032	9752	21942	46252	92504	...
u. s. w.												

Aus diesen Tabellen sieht man, dass nicht nur die Reihen nach gewissen Regeln wachsen, sondern dass sie auch untereinander in gewissem Zusammenhange stehen. Dieses zeigt sich schon auf den ersten Blick, da die horizontalen Reihen den entsprechenden verticalen gleich sind.

Bezeichnet man mit U_K ($K = 1, 2, 3 \ldots$) das allgemeine Glied einer in der unsymmetrischen Tabelle vorkommenden unendlichen Reihe und V_K das allgemeine Glied der nächstfolgenden Reihe, so wird, wie man leicht ersieht:

$$U_K = V_{K+1} - V_K.$$

Das Wachsen unsymmetrischer Reihen lässt sich also durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:

$$N_o^c = \frac{(c + o - 2)!}{(c-1)(o-1)!}$$

Die in der symmetrischen Tabelle vorkommenden Reihen sind nicht so einfach wie jene der unsymmetrischen, weil sie aus Zahlen zweier verschiedener Reihen zusammengesetzt sind, welche alternirend nacheinander kommen. Wenn die an den unpaaren und paaren Stellen vorkommenden Zahlen dieser Reihen in zwei neue Reihen getrennt werden, dann lässt sich das Wachsen für jede dieser neugebildeten Reihen durch eine speciell nur für jede einzelne Reihe geltende Formel ausdrücken.

Ausserdem stehen auch die symmetrischen und unsymmetrischen Reihen untereinander in Beziehung, was man durch einen Vergleich finden kann.

Wie mittels symmetrischer und unsymmetrischer Reihen die homologen Isomerie-Arten der Paraffine gefunden werden können, ist aus den Analysen ersichtlich.

Die allgemeine Reihe der Paraffine haben wir in homologe Arten getrennt, welche entweder einfach oder zusammengesetzt sind. Die einfachen homologen Arten enthalten gleiche Seitengruppen; z. B.:

$$\mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3},\quad \mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3} \text{ u. s. w.}$$

Diese Reihen sind immer symmetrisch. Die zusammengesetzten homologen Arten enthalten dieselben, aber ungleichen Seitengruppen, welche verschieden geordnet werden können; z. B.:

$$1)\ \mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R'}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3} \text{ und } \mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R'}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3}$$

$$2)\ \mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R'}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R''}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3},\ \mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R''}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R'}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3} \text{ und}$$

$$\mathrm{CH_3} \ldots \underset{\mathrm{R'}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}} . \underset{\mathrm{R''}}{\mathrm{CH}} \ldots \mathrm{CH_3}$$

Diese Reihen sind also aus soviel einfachen Reihen zusammengesetzt, als ihre Seitengruppen Ordnungen haben. Diese einfachen Reihen sind aber entweder unsymmetrisch oder symmetrisch.

Es ist möglich, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften einfacher Homologen (mit gleichen oder ungleichen, aber mit denselben und gleich geordneten Seitengruppen) eine grössere Regelmässigkeit zeigen werden. Für diesen Vergleich fehlt aber das nöthige Material.

---

344. Victor Meyer und Max von Recklinghausen: Vorarbeiten zu einer Untersuchung über Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden.

(Eingegangen am 24. Juli.)

I. Einleitende Bemerkungen, von V. Meyer.

In meinem auf der Lübecker Naturforscherversammlung 1895 gehaltenen Vortrage: »Probleme der Atomistik« habe ich die Nothwendigkeit betont, wenn irgend möglich Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen zwischen 2000—3000° auszuführen, während die Widerstandsfähigkeit der Gefässe solche bisher nur bei 1600°, 1700° und allenfalls — in den neuesten Versuchen von H. Biltz — bei 1800° gestattet. Ich kündigte auch an, dass ich Gefässe aus widerstandsfähigem Material gewonnen habe, welche erst im Knallgasgebläse schmelzen und deren Schmelzpunkt weit höher, als der des Platiniridiums liegt, dass es mir gelungen sei, kleine Gefässe aus diesem Materiale vollkommen gasdicht