

# Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.

## III. Abhandlung.

Von Dr. **Richard Příbram** und Dr. **Al. Handl**,

*Professoren an der Universität zu Czernowitz.*

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. October 1881.)

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen, welche in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften (Band LXXVIII, Juni-Heft 1878 und Band LXXX, Juni-Heft 1879) mitgetheilt sind, haben wir bereits constatiren können, dass zwischen der von uns als „specifischen Zähigkeit“ bezeichneten Eigenschaft und der chemischen Constitution flüssiger homogener Verbindungen unverkennbare Beziehungen obwalten. Wir haben nunmehr durch sorgfältige Darstellung neuer reiner Substanzen das Beobachtungsmateriale wesentlich vermehrt und werden in Folgendem die Sätze darlegen, welche sich als Schlussfolgerungen aus sämtlichen Beobachtungen ergeben und welche zum Theil Bestätigungen und Erweiterungen des bereits Gesagten bilden, zum Theil aber ganz neue Gesichtspunkte eröffnen.

Die in unserer zweiten Abhandlung erwähnte Beobachtungsmethode und der daselbst beschriebene Apparat haben sich so vorzüglich bewährt, dass wir keine Veranlassung fanden, weitere Änderungen vorzunehmen.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir nun zunächst wieder eine Zusammenstellung der von uns zur Untersuchung benützten Verbindungen, nebst Angabe der Darstellungsmethode und der gewonnenen Beobachtungsergebnisse geben, soweit dies nicht bereits in den früheren Mittheilungen geschehen ist. Alle Beobachtungen sind mit einem und demselben Apparate angestellt, welchen wir in unserer zweiten Abhandlung als „Apparat III“ bezeichnet haben.

## I.

Die der Beobachtung neu unterzogenen Substanzen waren folgende:

**Methyljodid** ( $\text{CH}_3\text{J}$ )

$$m = 142.$$

Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Methylalkohol in bekannter Weise dargestellt und gereinigt. Nach wiederholter Rectification destillirte das Präparat bei  $41 \cdot 6^\circ$ . ( $B_0 = 737$ ).

$$d_0 = 1 \cdot 9803.$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 3 \cdot 9836.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
8·93	32
17·76	29·5
20·98	29
23·79	27·75
29·61	27
33·82	26·25
38·44	25

Durch graphische Interpolation erhält man die spezifische Zähigkeit:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	31·5	125
15 .....	30·5	121
20 .....	29	115
25 .....	28	111
30 .....	27	107
35 .....	25·5	101
40 .....	24·5	97

**Isopropylchlorid** ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CHCl.

$$m = 78 \cdot 5.$$

50 Grm. reinen Isopropylalkohols wurden mit dem gleichen Volum Chlorwasserstoffsäure gemischt (wobei Erwärmung

erfolgte), das Gemisch noch mit Salzsäuregas gesättigt und in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang bei einer Temperatur von  $120 - 130^\circ$  erhalten. (Linnemann, Annalen der Chemie, 136, 41.) Nach Verlauf dieser Zeit erschien die Flüssigkeit in den Röhren schwach gebräunt und es hatten sich zwei nahezu gleich grosse Schichten scharf getrennt, abgeschieden. Das Product wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, mit Chlorecalcium getrocknet und neuerlich destillirt, wobei circa 40 CC. zwischen  $34 - 40^\circ$  übergingen. Aus dem Destillate wurde durch Fractioniren die zu den Beobachtungen dienende, bei  $35 - 37^\circ$  siedende Partie abgeschieden. ( $B_0 = 739 \cdot 4$ )

$$d_0 = 0 \cdot 8929.$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 4 \cdot 8842.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10	22
20	20
31·4	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	22	107
15 .....	21	102
20 .....	20	98
25 .....	19	93
30 .....	18	88

### Isopropylbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$

$$m = 123.$$

Gemäss der Gleichung  $3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{PBr}_3 = 3\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{P}(\text{OH})_3$  wurden zu je 275 Grm. Phosphortribromid, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befanden, 50 Grm. reinen Isopropylalkohols mittelst Tropfpipette allmählig zugefügt. Unter heftiger Reaction fand der Umsatz statt und der Kolbeninhalt war nach einiger Zeit in zwei Schichten getrennt.

Die Abscheidung des Bromides erfolgte durch Abdestilliren aus dem Wasserbade. Zu dem Rückstande im Kolben wurde vorsichtig etwas Wasser zugesetzt und neuerlich destillirt, wobei unter gleichzeitiger Entwicklung von HBr noch etwas  $C_3H_7Br$  gewonnen werden konnte. Die vereinigten Destillate mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt, lieferten nebst sehr geringen Nebenfractionen ein Präparat, das bei 58 bis 61° vollständig destillirte. ( $B_0 = 739 \cdot 4$ .)

$$d_0 = 1 \cdot 3583.$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 5 \cdot 0307.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
9·5	32
18·6	30
30·1	26
37·7	25
48·5	22·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	32	161
15 .....	31	156
20 .....	29·5	148
25 .....	28	141
30 .....	27	136
35 .....	26	131
40 .....	24·5	123
45 .....	23	116
50 .....	22	111

Bei der Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse für das Normalpropylbromid in unserer ersten Abhandlung (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch., Bd. LXXVIII, II. Abth., Juni-Heft 1878, p. 148) hat sich bei der Berechnung der Zahlen für äquivalente Mengen ein Fehler eingeschlichen, welcher an dieser

Stelle berichtigt werden möge. Statt der daselbst angeführten Werthe wären folgende zu setzen:

$t^{\circ}$	Für äquival. Mengen
10 .....	155
15 .....	149
20 .....	142
25 .....	136
30 .....	130
35 .....	123
40 .....	117
45 .....	111
50 .....	104

Diese Zahlen wären auch auf Seite 135 derselben Abhandlung einzusetzen.

Die Werthe für gleiche Volumina sind richtig angegeben.

### Isopropyljodid $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$

$$m = 170.$$

Gewonnen aus Glycerin mit Jod und Phosphor. [Würtz, Dictionnaire de Chimie, Vol. II, p. 158.] Anfangs reagierte jedes Stückchen Phosphor recht heftig, später musste die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade und fleissiges Umschütteln des Kolbeninhaltes unterstützt werden. Schon bei der ersten Destillation erhält man ein nahezu constant siedendes Product, aus welchem durch weitere Fractionirung eine bei  $88.5$  destillirende Partie leicht gewonnen werden konnte. ( $B_0 = 736.$ )

$$d_0 = 1.7112$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5.5192.$$

Die Beobachtungen ergaben fast vollständige Übereinstimmung mit den für das Normalpropyljodid in unserer ersten

---

In der citirten Notiz wird das Verhältniss von 1 Phosphor zu 6 Theilen Glycerins (im Gewichtesverhältniss 2 : 1 mit Wasser verdünnt) und 6 Theilen Jod empfohlen. Es erwies sich bei meinen Versuchen zweckmässig, eine grössere als die angegebene Phosphormenge zu verwenden. (P.)

Abhandlung angegebenen Werthen. Folgende sind die gefundenen Zahlen:

$t^{\circ}$	$S$
4·3	50
16·2	43
29·8	37
44·3	30·5
50·1	29
54·5	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	47	259
15 .....	44	243
20 .....	41	226
25 .....	39	215
30 .....	37	204
35 .....	34	188
40 .....	32	177
45 .....	30	166
50 .....	29	160

### Normales Butyljodid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$

$$m = 184.$$

Dasselbe wurde aus reinem normalem Butylalkohol mit Jod und amorphem Phosphor in der für Jodäthyl bekannten Weise dargestellt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt und so schliesslich ein Product erhalten, welches bei 126—127° vollkommen destillirte. ( $B_0 = 742$ .)

$$d_0 = 1\cdot6375.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 6\cdot2425.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·1	59·5
16·0	54
27·5	47
35·0	43·5
43·7	39·5
51·1	37·5

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	58	362
15 .....	54·5	340
20 .....	51·5	331
25 .....	48·5	311
30 .....	46	295
35 .....	43·5	279
40 .....	41	264
45 .....	39	243
50 .....	38	237

**Isoamylbromid**  $C_5H_{11}Br$ 

$$m = 151.$$

Gewonnen aus dem früher beschriebenen reinen Gährungsamylalkohol durch Einwirkung von Brom und Phosphor in bekanntem Verhältnisse. Nach entsprechender Reinigung, Trocknen und fractionirter Destillation wurde ein Präparat gewonnen, das bei 117—117·5° destillirte. ( $B_0 = 741·9$ .)

$$d_0 = 1·0747.$$

$$\frac{m}{18·d_0} = 7·8057.$$

Das Präparat wurde auch auf sein optisches Drehungsvermögen geprüft und ergab in einem Polaristrobometer von Hofmann in Paris untersucht bei einer Flüssigkeitsschicht von 100 Mm. eine Drehung von 22' nach links.

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	S
15·0	72
22·2	63
30·2	56
40·4	46
50·0	40·5

Daraus erhält man durch graphische Interpolation die Zähigkeit:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	80	624
15 .....	72	562
20 .....	65	507
25 .....	60	468
30 .....	55·5	433
35 .....	51	398
40 .....	46·5	363
45 .....	43	336
50 .....	40·5	316

### Aethylidenchlorid $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$

$$m = 98.$$

Von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat erwies sich als sehr rein, wurde aber nichtsdestoweniger wiederholt fractionirt destillirt und die bei 57—57·7° ( $B_0 = 738\cdot7$ ) destillirende Flüssigkeit zu den Beobachtungen verwendet. Die Nebenfractionen waren minimal.

$$d_0 = 1\cdot2013.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 4\cdot5321.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	S
4·2	34
11·5	31·5
22·4	28



$t^{\circ}$	$S$
32·2	26
39·9	24
50·3	22

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	32	145
15 .....	30·5	138
20 .....	29	131
25 .....	27·5	125
30 .....	26	118
35 . . . . .	25	113
40 .....	24	109
45 .....	23	104
50 .....	22	100

### Monobrombenzol ( $C_6H_5Br$ )

$$m = 157.$$

Dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei zerstreutem Tageslicht. Nach Entfernung unveränderten Benzols, mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Siedepunkt des reinen Präparates  $151\cdot5^{\circ}$ . ( $B_0 = 733$ .)

$$d_0 = 1\cdot5258.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 8\cdot9897.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·3	80
19·4	68
32·8	57·5
42·5	51·5
53·3	47

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	78	701
15 .....	73	656
20 .....	68	611
25 .....	63	566
30 .....	59	530
35 .....	56	503
40 .....	53	476
45 .....	50·5	454
50 .....	48	431

**Nitroäthan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$

$$m = 75.$$

Zur Darstellung desselben wurden 320 Grm. Jodäthyl mit 400 Grm.  $\text{AgNO}_2$  genau in der von V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm., 171, 23) angegebenen Weise behandelt und dies so lange fortgesetzt, bis das Product vollkommen jodfrei war. Hierauf abdestillirt und durch wiederholte Rectification gereinigt. Die Ausbeute war eine gute. Das schliesslich erhaltene Product destillirte bei  $111\text{--}113^{\circ}$ , ( $B_0 = 735$ .)

$$d_0 = 1\cdot0796.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 3\cdot8594.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
10·3	45
15·0	42
22·6	38·5
24·9	37·5
31·6	34·5
35·2	33·5
39·9	32·5
44·7	30·5

$t^{\circ}$	$S$
51·9	28·5
54·9	27·5
60·7	26·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	45	174
15 .....	42	162
20 .....	40	154
25 .....	38	147
30 .....	36	139
35 .....	34	131
40 .....	32	123
45 .....	30·5	118
50 .....	29	112

### Normales Nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$

$$m = 89.$$

Aus reinem normalem Jodpropyl (die Darstellung desselben ist in unserer ersten Abhandlung, pag. 148, angegeben) mit Silbernitrit nach V. Meyer's Verfahren erhalten. Nach wiederholter Rectification über Silbernitrit im Wasserbade, wodurch sich allmählig die letzten Spuren von Jod entfernen liessen, wurde aus dem Ölbade abdestillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen mit Chlorcalcium getrocknet. Durch wiederholte Fractionirung liess sich das Product in zwei Hauptfractionen scheiden, die dem Volum nach ungefähr gleich waren und von welchen die eine den Salpetrigsäurepropyläther, die andere das Nitropropan enthielt. Die letztere unter Anwendung des Linnemann'schen Platinetzapparates vielfach fractionirt, gab ein Product, das bei  $125$  bis  $129^{\circ}$  ( $B_0 = 736$ ) destillirte, ohne sich in engere Siedepunktgrenzen bringen zu lassen.

$$d_0 = 1\cdot0345.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 4\cdot7795.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
11·7	54·5
19·8	49·5
30·3	42·5
41·7	37
51·1	34
57·1	32·5

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	55·5	265
15 .....	52	248
20 .....	49	234
25 .....	46	220
30 .....	43	205
35 .....	40	191
40 .....	38	182
45 .....	36	172
50 .....	34·5	165

### Isonitropropam $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$

$$m = 89.$$

Nach Meyer's Verfahren wurden gleiche Theile Isopropyljodid und Silbernitrit in der bekannten Weise behandelt. Das gewaschene und getrocknete Reactionsproduct gab eine Hauptfraction, die zwischen 110—118 destillirte ( $B_0 = 738$ ). Wiederholte Rectification liess keine engeren Siedepunktsgrenzen erzielen. Bemerkenswerth ist, dass nur eine sehr geringe Menge bei 45° siedenden Salpetrigsäureisopropyläthers gewonnen werden konnte. Dagegen erhielt man eine grössere Menge höher siedenden Destillates.

Die zu den Versuchen verwendete, bei 110—118° ( $B_0 = 738$ ) destillirende Partie ergab:

$$d_0 = 1·0325.$$

$$\frac{m}{18·d_0} = 4·7888.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·1	48
13·8	45
20·4	41
26·7	38
32·1	35·5
39·1	33
46·7	30

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	47	225
15 .....	44	211
20 .....	41	196
25 .....	39	187
30 .....	36·5	174
35 .....	34·5	165
40 .....	32	153
45 .....	30	144
50 .....	28	134

### Salpetrigsäurenormalpropylester $C_3H_7ONO$

$$m = 89.$$

Die bei der Darstellung des normalen Nitropropans (siehe dieses) erhaltene Fraction, welche zwischen 50—60° bei der Destillation übergang, wurde mehrmals fractionirt destillirt, ohne sich jedoch in wesentlich engere Siedepunktsgrenzen bringen zu lassen.

Die zwischen 53—60° ( $B_0 = 736$ ) übergehende Partie diene zu den Beobachtungen.

$$d_0 = 0.9981$$

$$\frac{m}{18 \cdot d^0} = 4.9538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
9·1	25
13·2	24
29·0	21
35·4	19
45·7	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival Mengen
10 .....	25	124
15 .....	24	119
20 .....	23	114
25 .....	22	109
30 .....	21	104
35 .....	20	99
40 .....	19	94
45 .....	18	89
50 .....	17	84

### Normales Nitrobutan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$

$$m = 103.$$

Nach dem Verfahren von V. Meyer dargestellt (Ann. d. Chem. Pharm., 171, 23). Das erhaltene Product wurde wiederholt über  $\text{AgNO}_2$  rectificirt, bis es vollständig jodfrei war, gewaschen, getrocknet und schliesslich einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen, wobei man neben einer geringen Menge von Salpetrigsäurenormalbutyläther eine Flüssigkeit erhielt, welche zwischen 145 und 151 ( $B_0 = 743$ ) destillirte, ohne bei wiederholter Destillation eine weitere Änderung im Siedepunkte zu zeigen.

$$d_0 = 0.9945.$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 5.7538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
11·3	65·5
16·3	61·5
22·4	56·5
41·3	43·5
47·5	40

Daraus durch graphische Interpolation :

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	67	385
15 .....	62·5	360
20 .....	58	334
25 .....	54	311
30 .....	50	288
35 .....	47	270
40 .....	44	253
45 .....	41	236
50 .....	39	224

### Isonitrobutan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_2$

$$m = 103.$$

140 Grm. Isobutyljodid wurden mit der gleichen Menge Silbernitrit in bekannter Weise nach der von V. Meyer angegebenen Methode verarbeitet. Ungeachtet oftmaliger Rectification über Silbernitrit und vielfach wiederholter Fractionirung konnte schliesslich nur ein Product erhalten werden, das innerhalb ziemlich weiter Grenzen, nämlich zwischen 134—144 destillirte. ( $B_0 = 757.$ )

Bei der fractionirten Destillation liessen sich circa 20% Salpetrigsäureisobutyl abscheiden.

$$d_0 = 1.0083$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 5.6751.$$

Die Beobachtungen ergaben für:

$t^{\circ}$	$S$
11·1	71
15·6	66
19·4	62
31·0	53
42·1	45·5
49·3	41

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	72	409
15 .....	67	380
20 .....	62	352
25 .....	58	329
30 .....	54	306
35 .. .....	50	284
40 .....	47	267
45 .. .....	44	250
50 .....	41	233

### Salpetrigsäureisobutylester $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$

$$m = 103.$$

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Isonitrobutans gewonnen und durch fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Versuchen benützte Präparat liess sich nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen siedend erhalten. Es destillirte zwischen 67—75. ( $B_0 = 757$ .)

$$d_0 = 0\cdot9076.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 6\cdot3047.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
3·9	53·5
11·5	46
21·4	40



30·4	34·5
40·5	30·5
49·7	26

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t_0$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	47·5	299
15 .....	44	277
20 .....	41	258
25 .....	38	239
30 .....	35·5	224
35 .....	33	208
40 .....	30·5	192
45 .....	28	176
50 .....	26	164

### Allylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$

$$m = 76·5.$$

In überschüssiges  $\text{PCl}_3$  liess man allmählig reinen Allylalkohol eintropfen. Nach beendigter Reaction wurde abdestillirt, gewaschen, getrocknet, rectificirt (Tollens, Ann. d. Chem. 156, 151) und schliesslich ein Präparat vom Siedepunkte 45—46 erhalten. ( $B_0 = 740$ .)

$$d_0 = 0·9645.$$

$$\frac{m}{18·d_0} = 4·4516.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
1·9	24
11·7	22
22·6	19·5
31·4	18·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	22	98
15 .....	21	93
20 .....	20	89
25 .....	19	84
30 .....	18·5	82
35 .....	18	80

**Allylbromid**  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$

$$m = 121.$$

Zu 100 Grm.  $\text{PBr}_3$ , welche sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befanden, wurden mittelst Tropfpipette allmählig 60 Grm. Allylalkohol zugefügt, hierauf der Kühler umgekehrt, aus dem Wasserbade abdestillirt und das Destillat gewaschen und getrocknet. Bei der nachfolgenden fractionirten Destillation ging nahezu das gesammte Product constant bei  $70^\circ$  über. ( $B_0 = 749\cdot7$ .)

$$d_0 = 1\cdot4624.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 4\cdot5967.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	S
9·8	34
16·6	31
22·4	29
30·0	27
40·2	24·5
49·0	23

Die graphische Interpolation ergibt:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	34	156
15 .....	31·5	145
20 .....	30	138

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25 .....	28·5	131
30 .....	27	124
35 .....	25·5	117
40 .....	24·5	113
45 .....	23·5	109
50 .....	23	106

### Allyljodid $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{J}$

$$m = 168.$$

Nach dem Verfahren von Tollens (Ann. d. Chem. u. Pharm. 156, 156) dargestellt. Allylalkohol wurde mit Jod und amorphem Phosphor (nach dem Verhältniss 80 Allylalkohol, 127 Jod und 10 P) vorsichtig gemischt und circa 40 Stunden stehen gelassen, dann die Hälfte des gebildeten Productes abdestillirt, zu dem Rückstande Wasser zugesetzt und der Rest des Jodallyls mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das gewonnene Jodallyl destillirte vollständig zwischen  $101$  und  $102^{\circ}$  ( $B_0 = 752\cdot5$ .)

$$d_0 = 1\cdot8435.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 4\cdot8217.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·9	46
16·6	42
26·2	38
37·2	34
47·3	31

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	45	217
15 .....	42·5	205
20 .....	40·5	196

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25 .....	38·5	186
30 .....	36·5	176
35 .....	34·5	166
40 .....	33	159
45 .....	31·5	152
50 .....	30	145

### Allylalkohol $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$

$$m = 58.$$

Nach dem von Tollens angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 156, 134, 142) durch Erhitzen von vier Theilen Glycerin und ein Theil Oxalsäure unter Zugabe von 1% Salmiak dargestellt. Das zwischen 190—260° übergehende Destillat wurde mit Pottasche versetzt, um den Allylalkohol abzuschneiden, dieser abgehoben, mit festem KOH erwärmt, abdestillirt, das Destillat vollkommen entwässert und wiederholt rectificirt. Das reine Präparat destillirte bei 90—93°. ( $B_0 = 737$ .)

$$d_0 = 0.8853.$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 3.6396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
11·7	112
14·2	106·5
20·6	90·0
25·0	80·0
30·3	72·0
35·2	64·5
40·7	57
45·3	52
49·3	48
54·8	42·8

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	116	422
15 .....	104	378
20 .....	92	335
25 .....	80	291
30 .....	72	262
35 .....	64·5	235
40 .....	58	211
45 .....	52·5	191
50 .....	47	171

**Allylacetat**  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)$

$$m = 100.$$

Aus reinem Allyljodür mit Silberacetat nach dem Verfahren von Cahours u. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 295) dargestellt. Nach mehrfacher Rectification über Silberacetat und dann über Bleioxyd wurde ein Präparat erhalten, das zwischen  $92-103^{\circ}$  übergang. Dieses unterwarf man einer wiederholten fractionirten Destillation und erhielt so eine Hauptfraction, die bei  $100-102^{\circ}$  destillirte. ( $B_0 = 731\cdot2$ )

$$d_0 = 0\cdot9376.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 5\cdot9252.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
5·3	41·5
16·8	35
25·2	32
38·2	27
44·7	26
49·1	25

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 . . . . .	38·5	228
15 . . . . .	36	213
20 . . . . .	34	201
25 . . . . .	32	190
30 . . . . .	30·5	181
35 . . . . .	29	172
40 . . . . .	27·5	163
45 . . . . .	26	154
50 . . . . .	25	148

### Normalpropylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

$$m = 60.$$

In einer unserer früheren Abhandlungen (II, pag. 33) haben wir bereits erwähnt, dass dieses Präparat aus dem Propylbenzoat gewonnen war, welches letztere wir aus normalem, reinem Jodpropyl erhalten hatten. Es sind daselbst auch die für die spezifische Zähigkeit ermittelten Zahlen angeführt. Seither fanden wir, zunächst beim Isobutylalkohol und dann auch bei anderen Alkoholen, dass die gewöhnlichen Trocknungsmittel (wie z. B. calcinirte Pottasche, Ätzbaryt u dgl.) nicht hinreichen, um einen Alkohol vollkommen wasserfrei zu machen und dass die letzten noch anhaftenden Spuren von Wasser einen sehr störenden Einfluss bei der Zähigkeitsbestimmung üben können. Wir bemerkten ferner, dass mehrstündiges Stehen an der Luft die Beschaffenheit des Alkohols in einer Weise ändern kann, die sich zwar nicht in einer Änderung des Siedepunktes, wohl aber in einer Herabminderung der für die Zähigkeit ermittelten Zahlen zu erkennen gibt. Dies war die Veranlassung, den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Untersuchung zu unterziehen, nachdem er vorher in der später beim Isopropylalkohol anzugebenden Weise über Natrium wiederholt rectificirt worden war. Siedepunkt und Dichte hatten sich bei dieser Behandlung nicht geändert. Dagegen erscheinen die Durchflusszeiten etwas grösser als früher. Dies deutet darauf hin, dass die Ermittlung der spezifischen Zähigkeit

ein bedeutend empfindlicheres Mittel für die Erkennung von geringen Änderungen in der Beschaffenheit eines Präparates darbietet, als die Bestimmung des Siedepunktes und der Dichte.

Die Beobachtung ergab bei dem mit Natrium behandelten Präparat:

$t^{\circ}$	$S$
11·8	168
19·0	140
29·6	106
40·5	82
49·8	68·5

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	175	702
15 .....	156	626
20 .....	137	550
25 .....	121	486
30 .....	105	421
35 .....	94	377
40 .....	83	333
45 .....	75	301
50 .....	68	273

Des Vergleiches wegen fügen wir hier noch die Resultate der früheren Beobachtungen aus Abb. II bei.

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	170	682
15 .....	149	598
20 .....	131	526
25 .....	115	462
30 .....	100	401
35 .....	89	357
40 .....	79	317
45 .....	70	281
50 .....	63	253

**Isopropylalkohol**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 

$$m = 60.$$

Isopropyljodid, das aus Glycerin gewonnen war, wurde nach Flawitzky (Ann. d. Chem. 175. 380) mit der zehnfachen Menge Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge Bleihydroxyd am Rückflusskühler im Wasserbade circa 10 Stunden lang erhitzt. Nachdem vom Bleijodid abdestillirt war, wurde der Alkohol aus dem Destillate mit Kaliumcarbonat abgeschieden, die letzten Spuren von Jodid mit feuchtem Silberoxyd entfernt, dann neuerlich abdestillirt, getrocknet und rectificirt. Das Präparat destillirte bei  $80^\circ$ . ( $B_0 = 737$ .)

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
11·8	162
19·2	130
29·1	100
40·4	73
48·0	61

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^\circ$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
10 .....	170	694
15 .....	148	604
20 .....	128	583
25 .....	112	457
30 .....	98	400
35 .....	86	351
40 .....	74	302
45 .....	66	269
50 .....	58	237

Die Alkohole halten bekanntlich hartnäckig Wasser zurück, welches durch die gewöhnlichen Trocknungsmittel nicht zu entfernen ist. Nun hat Lieben (Ann. d. Chem. 158, 151) darauf aufmerksam gemacht, dass es gelingt, diese letzten Spuren Wasser nahezu vollkommen zu entfernen, wenn man den betreffenden



Alkohol wiederholt mit metallischem Natrium behandelt und zwischen durch immer wieder abdestillirt. Dieses Verfahren wurde denn auch bei dem Isopropylalkohol in Anwendung gebracht und derselbe demzufolge wiederholt über Natrium rectificirt. Bei der Destillation waren Trockenapparate vorgeschaltet, um jeden Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten. Das Präparat hatte seinen Siedepunkt nicht verändert. Derselbe war  $80^{\circ}$ . ( $B_0 = 740$ .)

$$d_0 = 0.8161.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4.0843.$$

Aber eine neuerliche Prüfung der Durchflusszeit ergab grössere Werthe. Es wurde gefunden:

$t^{\circ}$	$S$
11.0	179
19.5	137
29.4	104.5
42.8	73
50.6	59.5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	184	751
15	159	649
20	135	551
25	119	486
30	103	421
35	91	372
40	79	323
45	69	283
50	60	245

Der geringe Wassergehalt, welcher den Alkoholen nach Behandlung mit den gewöhnlichen Trocknungsmitteln immer noch anhaftet, und welcher auf die Siedepunktsbestimmung ohne Einfluss ist, hat auf die spezifische Durchflusszeit eine beschleunigende Wirkung. Bei der Bestimmung derselben muss, wenn man richtige Zahlen haben will, die Entwässerung mit Natrium so

lange fortgesetzt werden, bis die Werthe für die Zähigkeit sich nicht mehr ändern. (Man sehe auch bei Isobutylalkohol.)

**Normaler Butylalkohol** ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

$$m = 74.$$

Normaler Butylaldehyd, der nach dem Verfahren von Lieben und Rossi (Ann. d. Chem. 158, 146 und 165. 145) gewonnen war, wurde in Partien von je 10 Grm. mit 250 Grm. Wasser versetzt, nach und nach 700 Grm. 1percentiges Natriumamalgam eingetragen und durch Zufügung der äquivalenten Menge Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets sauer blieb. Nach erfolgter Einwirkung wurde abdestillirt, das Destillat neuerdings mit Natriumamalgam behandelt und schliesslich die in den verschiedenen Partien erhaltenen Producte vereinigt und in der von Lieben [l. c. p. 150] angeführten Weise weiter verarbeitet.

Die von Lieben erwähnte ölige Flüssigkeit liess sich von der darunter befindlichen wässrigen Lösung des Alkohols leicht trennen. Aus der letzteren wurde dann der Butylalkohol durch Zusatz von Kaliumcarbonat abgeschieden, getrocknet und durch fractionirte Destillation, gereinigt. Das Präparat destillirte bei  $114-115^\circ$ . ( $B_0 = 733$ .)

$$d_0 = 0.8295.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4.9561.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10.5	205
19.6	159
29.6	125
38.2	101
45.3	87
56.7	66

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	212	1051
15 .....	182	902
20 .....	157	778
25 .....	137	679
30 .....	121	600
35 .....	108	535
40 .....	97	481
45 .....	87	431
50 .....	77	382

Ein zweites, in gleicher Weise dargestelltes Präparat gab mit den angeführten übereinstimmende Resultate.

Um die letzten etwa noch anhängenden Spuren von Wasser zu entfernen, wurde der Butylalkohol sechsmal über metallischem Natrium rectificirt. Der Siedepunkt wurde durch die Behandlung nicht geändert, dagegen vergrösserte sich — übereinstimmend mit den Erfahrungen bei anderen Alkoholen — die Durchflusszeit und es wurden folgende Zahlen erhalten:

$t^{\circ}$	$S$
13·7	216
21·4	174
30·6	137
40·4	106
50·0	84

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	238	1179
15 .....	208	1031
20 .....	182	902
25 .....	159	788
30 .....	139	689
35 .....	122	605
40 .....	.07	530

$t^{\circ}$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
45 .....	94	466
50 .....	84	416

Als Ausgangspunkt für die Discussion dienten die mit dem letzteren Präparate gewonnenen Werthe.

### Primärer Isobutylalkohol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

$$m = 74.$$

Aus einem von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Präparat durch fractionirte Destillation abgetrennt. Siedepunkt  $106.5^{\circ}$ . ( $B_0 = 739.4$ .)

$$d_0 = 0.8179.$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 5.0264.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
10.1	324
20.5	227
24.5	197
35.5	141
47.0	101
53.3	83

Hieraus durch graphische Interpolation.

$t^{\circ}$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
10 .....	325	1633
15 .....	275	1382
20 .....	233	1171
25 .....	198	995
30 .....	169	849
35 .....	145	729
40 .....	125	628
45 .....	108	543
50 .....	94	472

Das Präparat wurde mit Rücksicht auf die beim Isopropylalkohol (siehe diesen) bezüglich des Einflusses von Spuren von Wasser gemachten Erfahrungen, noch sechsmal über Natrium rectificirt und dann neuerlich untersucht. Die jetzt erhaltenen Werthe waren:

$t^{\circ}$	$S$
17·2	253
48·8	99

Wenn man die aus der ersten Beobachtungsreihe erhaltene Curve damit vergleicht, so findet man, dass die für 17·2 gefundene Zahl sich gut in dieselbe einfügt. Bei 48·8° ist dagegen die beobachtete Durchflusszeit für das mit Natrium behandelte Präparat etwas (3 Secunden) grösser gefunden worden als jene, welche dem ersten Präparate entspricht. Es scheint somit, dass das erste Präparat noch eine Spur Wasser eingeschlossen hatte. Um die Entwässerung bis zur äussersten Grenze fortzuführen, wurde neuerlich mit Natrium behandelt und das nach mehrmaliger Rectification erhaltene Product, welches seinen Siedepunkt nicht geändert hatte, neuerlich auf seine Zähigkeit geprüft. Die nun erhaltenen Zahlen stimmten mit den in der vorhergehenden Untersuchung gewonnenen, bis auf 0·5 Secunden überein, woraus hervorgeht, dass die letzte Natriumbehandlung keinen weiteren Einfluss mehr geübt hatte, das Präparat somit nun wasserfrei war. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass man bei dem Isobutylalkohol nur dann vollkommen richtige Resultate erzielt, wenn man, wie wir dies gethan haben, die Präparate sogleich nach deren Rectification untersucht. Lässt man den Isobutylalkohol auch nur kurze Zeit stehen, so zieht er Wasser an und dann ändert sich die Zähigkeit in erheblicher Weise. Wir haben, um diesen Einfluss zu studiren, folgende Versuche angestellt. Das vorhin als wasserfrei bezeichnete Präparat wurde nach der Untersuchung in dem Beobachtungsrohre über Nacht belassen und am nächsten Tage neuerlich untersucht.

Die hiebei gefundenen Zahlen sind in nachfolgender Tabelle mit jenen aus der Curve des ersten Präparates sich ergebenden zusammengestellt:

$t^\circ$	Beobachtet	Aus Curve I	Differenz
17·8	233°	250	17
33·0	142	154	12
34·7	135	145	10
37·4	122	134	12
48·6	89	97	8
50·6	84	92	8

Die Zähigkeit hatte somit durch mehrstündiges Stehen des Präparates erheblich abgenommen. Nunmehr wurde der Apparat entleert und der Isobutylalkohol durch wiederholte Natriumbehandlung neuerlich entwässert und dann wieder untersucht. Jetzt war die Zähigkeit wieder grösser geworden und entsprach jener des ersten Präparates bis auf 1—2 Secunden bei den verschiedenen Temperaturen. Diese Versuche zeigen somit, dass ein auch nur geringer Wassergehalt die Zähigkeit des Isobutylalkohols in erheblicher Weise beeinflusst, in dem Sinne, dass dieselbe dadurch vermindert wird. Beim Normalbutylalkohol konnten wir keine derartige Veränderung der Zähigkeit durch nachträgliche Wasseraufnahme constatiren.

### Gährungsamyalkohol

$$m = 88.$$

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen. Nach mehrmaliger Rectification über Natrium, destillirte es bei 128°. ( $B_0 = 725\cdot6$ .)

$$d_0 = 0\cdot8246.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 5\cdot9287.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$s$
9·0	378
16·7	294
21·8	249
30·2	192
41·0	138
50·0	110

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	366	2170
15	309	1832
20	264	1565
25	225	1334
30	193	1144
35	166	984
40	143	848
45	124	735
50	110	652

### Äthylenglycol ( $C_2H_4(OH)_2$ ).

$$m = 62.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und zeigte einen sehr constanten Siedepunkt =  $195^\circ$ . ( $B_0 = 751.3$ ).

$$d_0 = 1.1279.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3.0538.$$

Die Beobachtung wurde nur bei wenigen Temperaturen vorgenommen. Die Durchflusszeit war selbst bei höheren Temperaturen eine wesentlich grössere als bei allen bisher untersuchten Verbindungen. Die durch directe Beobachtung gefundenen Zahlen waren folgende:

$t^\circ$	$S$
60.1	300
59.3	306
59.0	303
57.5	327
57.3	320
56.4	339
55.4	343
54.2	357

Daraus ergibt sich für  $55^\circ$  :  $Z = 350$  für gleiche Volumina

„  $60^\circ$  :  $Z = 300$

Für äquivalente Mengen hat man bei  $55^\circ$   $Z = 1068$ .

**Acetaldehyd**  $\text{CH}_3\text{COH}$ 

$$m = 44.$$

Das Präparat wurde aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich als recht rein. Um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, wurde dasselbe in die Ammoniakverbindung verwandelt und aus derselben in bekannter Weise durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Das reine Präparat destillirte bei  $20\cdot8^\circ$ . ( $B_0 = 756$ .)

$$d_0 = 0\cdot8009.$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 3\cdot0521.$$

Wegen des niedrigen Siedepunktes konnten nur wenige Beobachtungen gemacht werden. Dieselben ergaben für gleiche Volumina:

$t^\circ$	$S$
2·5	17
9·5	16
17·0	15,

woraus

bei $10^\circ$	$S = 16$
„ 20	$S = 14\cdot5$ folgt.

Für äquivalente Mengen resultirt darnach bei  $10^\circ$  der Werth für  $S = 49$ .

**Normalpropylaldehyd**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$ 

$$m = 58.$$

Behufs Darstellung wurde ein Gemenge von gleichen Theilen Calciumpropionat und Calciumformiat gut verrieben, getrocknet und in kleinen Partien (je 10—15 Grm.) der trockenen Destillation aus kleinen Glasretorten (die durch Drahtnetzkörbchen geschützt und mit Berzeliuslampen erhitzt waren) unterworfen. Das Destillat wurde in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen, entsprechend gereinigt und fractionirt destillirt. Die zu den Versuchen benützte Partie ging zwischen  $47\text{—}50^\circ$  ( $B_0 = 741$ ) vollständig über



$$d_0 = 0.8432$$

$$\frac{m}{18d_0} = 3.9908.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
7.8	27.5
16.2	24
27.4	21
37.6	19

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	26.5	106
15	24.5	98
20	23.0	92
25	21.5	86
30	20.5	82
35	19.5	78
40	18.5	74

**Aceton** ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).

$$m = 58.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, und war, wie die Untersuchung ergab, vollkommen rein. Es destillierte bei  $55^\circ$ . ( $B_0 = 732$ .)

$$d_0 = 0.8179$$

$$\frac{m}{18d_0} = 3.9396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
6.1	26
11.5	23.5
17.6	22.5
31.0	19.5
41.3	17.5
46.3	17

Durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	<u>Pür gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
10 .....	24	94
15 .....	23	91
20 .....	22	87
25 .....	21	83
30 .....	20	79
35 .....	19	75
40 .....	18	71
45 .....	17	67
50 .....	16	63

**Normalbutylaldehyd**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}$ .

$$m = 72.$$

Zehn Theile Calciumnormalbutirat wurden mit neun Theilen Calciumformiat fein zerrieben gemengt, bei  $100^\circ$  getrocknet und das Gemenge in Partien von 10—15 Grm. in kleinen Retorten, die durch Drahtnetzkörbe geschützt waren, der trockenen Destillation unterworfen. Die Reinigung des Destillates erfolgte genau nach der Angabe von Lieben & Rossi (Ann. d. Chem. 158. 145).

Nach wiederholter Rectification des getrockneten Präparates destillirte der grösste Theil desselben zwischen  $70\text{—}80^\circ$ . ( $B_0 = 753$ .)

$$d_0 = 0.9107$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4.7955.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10.1	45
18.2	38
23.2	35
31.0	30.5
37.4	28.5
46.9	24

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	45	216
15 .....	41	197
20 .....	37	177
25 .....	34	163
30 .....	31	149
35 .....	29	139
40 .....	27	129
45 .....	25	120
50 .....	23	110

### Isobutylaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}$ .

$$m = 72.$$

Durch Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem Kalk mit Ameisensaurem Kalk in der beim Normalbutylaldehyd beschriebenen Weise gewonnen. Das gereinigte, wiederholt rectificirte Präparat destillirte bei  $59-63^{\circ}$ . ( $B_0 = 739 \cdot 6$ .)

$$d_0 = 0 \cdot 8349$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 4 \cdot 7963.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
12·7	35
21·0	30
31·0	26
40·7	23
47·2	21·5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	36·5	175
15 .....	33·5	161
20 .....	30·5	146
25 .....	28	134

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
30 .....	26	125
35 .....	24·5	117
40 .....	23	110
45 .....	22	105
50 .....	21	101

**Isovaleral**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}$ .

$$m = 86.$$

Aus einem von Kahlbaum bezogenen Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen. Das gereinigte Präparat destillirte bei  $91\cdot5$ — $92\cdot5^{\circ}$ . ( $B_0 = 739\cdot5$ .)

$$d_0 = 0\cdot8222$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 5\cdot8109.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·8	40
17·0	35
27·0	32
36·2	28·5
44·1	26
52·3	24

Man erhält daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	39·5	229
15 .....	36·5	212
20 .....	34	197
25 .....	32	186
30 .....	30·5	177
35 .....	29	168
40 .....	27·5	160
45 .....	26	151
50 .....	24·5	142

**Essigsäure**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

$$m = 60.$$

Reiner Eisessig von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat wurde noch mit Phosphorsäureanhydrid entwässert, die Flüssigkeit abgossen und destillirt. Das Destillat wurde erstarren gelassen, dann wieder theilweise geschmolzen, das Flüssige abgossen, die Krystalle dann abermals geschmolzen und destillirt. Diese Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt  $117^\circ$  ( $B_0 = 742$ .)

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10·9	82·5
14·0	78
31·0	60
49·8	46
47·2	48

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t^\circ$	<u>Für gleiche Volumina</u>
10 .....	84
15 .....	77
20 .....	71
25 .....	66
30 .....	61
35 .....	57
40 .....	53
45 .....	49·5
50 .....	46

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den, in einer unserer früheren Abhandlung benützten, von Reilstab angegebenen. Reilstab fand nämlich:

$t^\circ$	<u>Für gleiche Volumina</u>
10 .....	84·4
15 .....	77·2

$t^\circ$	Für gleiche Volumina
20 .....	71·7
25 .....	65·5
30 .....	61·4
35 .....	57·3
40 .....	53·6
45 .....	49·8
50 .....	46·3

### Propionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

$$m = 74.$$

Die von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene recht reine Säure wurde zunächst in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mehrfach umkrystallisirt und die Propionsäure dann aus dem reinen Salz durch Salzsäuregas abgeschieden. Aus der durch Abdestilliren gewonnenen Flüssigkeit wurde die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom entfernt, dann fractionirt destillirt und so ein Präparat erhalten, das den Siedepunkt  $137\cdot5$ — $138\cdot5^\circ$  zeigte. ( $B_0 = 744\cdot5$ .)

$$d_0 = 1\cdot0154$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 4\cdot0487.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
12·0	75·5
20·4	66
28·8	58
40·5	50·5
47·6	46
53·4	43

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	78	315
15 .....	72	291

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20 .....	66·5	269
25 .....	61·5	249
30 .....	57	230
35 .....	54	218
40 .....	51	206
45 .....	48	194
50 .....	45	182

Propionsäure ist auch von Rellstab untersucht worden. Unsere Zahlen sind etwas grösser als jene, welche derselbe angibt. — Rellstab findet nämlich:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina
10 .....	70·3
15 .....	65·2
20 .....	60·3
25 .....	55·7
30 .....	51·5
35 .....	48·2
40 .....	45·3
45 .....	43·1
50 .....	40·9

### Methylpropionat $C_2H_5COOCH_3$ .

$$m = 88.$$

Nach mehrfachen Versuchen, eine gute Ausbeute zu erzielen, haben sich folgende Verhältnisse der Ausgangsmaterialien als zweckentsprechend erwiesen: Gleiche Theile Kaliumpropionat und Methylalkohol (je 50 Grm.) wurden mit 40 Grm. englischer Schwefelsäure (die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte um die Reaction zu mässigen) portionweise versetzt und hierauf längere Zeit im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Es schied sich eine Ölschicht ab, die abgehoben und entsprechend gereinigt wurde. Durch fractionirte Destillation liess sich eine Hauptpartie abtrennen, die bei 77—81° destillirte. ( $B_0 = 744 \cdot 1$ .)

$$d_0 = 0.9384$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5.2098.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
9.0	31.5
17.0	28
23.2	23.5
45.5	21

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	31	161
15 .....	29	151
20 .....	27	141
25 .....	26	135
30 .....	24.5	128
35 .....	23	120
40 .....	22	115
45 .....	21	109
50 .....	20	104

**Methylisobutirat**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$ .

$$m = 102.$$

Zur Darstellung wurde in ein Gemisch von gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Methylalkohol allmählig concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch erwärmte sich mässig von selbst und der Ester schied sich als leichtere Schichte ab. Diese Schichte wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt ein Product, das zwischen 89—91° destillirte. ( $B_0 = 735.3$ ).

$$d_0 = 0.8240$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6.8770.$$



Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·1	35
17·6	33
25·3	29
37·2	26
44·7	24
51·1	22

Hieraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	35	241
15 .....	33	227
20 .....	31	213
25 .....	29	199
30 .....	27·5	189
35 .....	26	179
40 .....	25	172
45 .....	24	165
50 .....	23	158

**Äthylpropionat**  $C_2H_5COOC_2H_5$ 

$$m = 10^2.$$

Genau in der beim Methylpropionat angegebenen Weise aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. Äthylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Das mit Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und durch wiederholte Fractionirung gereinigte Präparat destillirte bei 97—100°. ( $B_0 = 744\cdot1$ .)

$$d_0 = 0\cdot9114$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 6\cdot1443.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
6·9	39
10·7	36
18·7	33
30·0	28

$t^\circ$	$S$
40·8	25·5
53·7	23

Durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	36·5	224
15 .....	34	209
20 .....	32	197
25 .....	30	184
30 .....	28	172
35 .....	27	166
40 .....	26	160
45 .....	25	154
50 .....	24	147

### Äthylisobutirat $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_5)$

$$m = 116.$$

Analog dem Methylisobutirat aus gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Äthylalkohol mit Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen, fractionirt erhielt man ein Präparat, das bei 108—109° ( $B_0 = 737\cdot8$ ) destillirte.

$$d_0 = 0\cdot8908$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 7\cdot2344.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
2·5	45
18·0	36
25·2	32·5
33·0	29·5
44·5	26
54·0	24

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 . . . . .	41	297
15 . . . . .	38	275
20 . . . . .	35	253
25 . . . . .	33	239
30 . . . . .	31	224
35 . . . . .	29	210
40 . . . . .	27	195
45 . . . . .	26	188
50 . . . . .	25	181

### Isopropylformiat $\text{HCOO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .

$$m = 88.$$

Das Präparat wurde aus reinem Isopropylalkohol, Natriumformiat und Schwefelsäure in bekannter Weise gewonnen und das erhaltene Product durch Waschen, Trocknen und wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Beobachtungen verwendete Präparat destillirte bei  $68-71^\circ$ . ( $B_0 + 750\cdot9$ .)

$$d_0 = 0\cdot8826$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 5\cdot5393.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10·4	31·5
17·6	29
20·1	28
31·6	24
39 4	23
49·8	20

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 . . . . .	32	177
15 . . . . .	30	166

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20 .....	28	155
25 .....	26·5	147
30 . . . . .	25	138
35 .....	24	133
40 .....	22·5	125
45 .....	21	116
50 .....	20	111

**Isopropylacetat**  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .

$$m = 102.$$

Dargestellt aus reinem Isopropyljodid mit Silberacetat. Nach mehrmaligem Rectificiren über Silberacetat und weiterer Reinigung erhielt man ein Product das bei  $88\text{--}91^\circ$  ( $B_0 = 734\cdot3$ ) destillirte

$$d_0 = 0\cdot9166$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 6\cdot1822.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
10·8	35·5
16·0	33
24·0	30·5
33·5	26·5
46·0	23
53·7	21·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	36	222
15 .....	34	210
20 .....	32	198
25 .....	30	185
30 .....	28	173
35 .....	26	161

$t^{\circ}$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
40 .....	24·5	151
45 .....	23	142
50 .....	22	136

### Normalpropylpropionat $C_2H_5COOCH_2CH_2CH_2$ .

$$m = 116.$$

Die Darstellung erfolgte nach der von Pierre und Puchot (Annal. d. Chem. u. Pharm. 163. 271) angegebenen Methode. 270 Grm. concentrirte Schwefelsäure wurden mit 750 Wasser verdünnt, nach dem Abkühlen 127 Grm. Normalpropylalkohol zugefügt und unter stetigem Kühlen und fortwährendem Schütteln des die Mischung enthaltenden Kolbens, 185 Grm. gepulverten Kaliumbichromates in kleinen Partien eingetragen. Nach einiger Zeit hatte sich über der grünen Flüssigkeit eine leichtere farblose Schichte abgeschieden, welche abgehoben und dann zugleich mit einer durch Destillation des Rückstandes noch erhaltenen weiteren Partie einer sorgfältigen Reinigung unterzogen wurde. Oftmalige fractionirte Destillation war nöthig, um endlich ein brauchbares Präparat zu liefern, welches bei  $120-123^{\circ}$  ( $B_0 = 737\cdot8$ ) destillirte.

$$d_0 = 0\cdot9017$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 7\cdot1469.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
2·9	54
14·6	44
25·8	38
37·0	33
45·3	30·5
54·1	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^\circ$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	48	343
15 .....	44	314
20 .....	41	293
25 .....	38	271
30 .....	36	257
35 .....	34	243
40 .....	32	228
45 .....	30·5	218
50 .....	29	207

**Isopropylpropionat** =  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .

$$m = 116.$$

Ein Gemisch von reinem Isopropylalkohol und Kaliumpropionat wurde in einem mit Condensationsrohr versehenen Kölbchen allmählig mit (wenig verdünnter) Schwefelsäure versetzt, nach Zufügung derselben kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und der abgeschiedene Ester abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Durch wiederholte fractionirte Destillation liess sich eine Partie abscheiden, die zwischen 109—111° vollständig destillirte. ( $B_0 = 749\cdot7$ .)

$$d_0 = 0\cdot8931$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 7\cdot2158.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^\circ$	$S$
11·6	41
19·4	37
29·4	33
39·5	29
50·0	26

Daraus durch graphische Interpolation die spezifische Zähigkeit:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	42	303
15 .....	39	271
20 .....	37	267
25 .....	35	252
30 .....	33	238
35 .....	31	224
40 .....	29	209
45 .....	27·5	201
50 .....	26	188

**Normal-Propylisobutirat**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

$$m = 130.$$

Wurde nach dem bei dem Methylisobutirat angeführten Verfahren aus reiner Isobuttersäure, Propylalkohol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen.

Der abgeschiedene Ester wiederholt mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, gab nach mehrmaligem Fractioniren die zu den Versuchen verwendete Partie, welche bei  $130\text{--}133^{\circ}$  ( $B_0 = 739\cdot6$ ) destillirte.

$$d_0 = 0\cdot8875$$

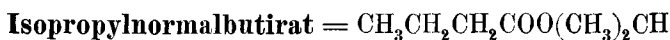
$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 8\cdot1377.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
6·1	56·5
16·3	48
20·0	45·5
30·6	40
41·1	34·5
50·4	31·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	53	431
15 .....	49	399
20 .....	45·5	370
25 .....	42·5	346
30 .....	40	325
35 .....	37·5	305
40 .....	35	285
45 .....	33	268
50 .....	31·5	256



$$m = 130.$$

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung dienten reines Isopropyljodid und Silberbutirat, welches letztere man in kleinen Portionen auf das Jodid einwirken liess. Der Umsatz erfolgte bereits in der Kälte. Später, als der Kolbeninhalt breiig zu werden anfing, wurde im Wasserbade längere Zeit erwärmt, hierauf aus dem Paraffinbade abdestillirt und das Destillat so lange über frischem Silberbutirat rectificirt, bis kein unzersetztes Propyljodid mehr vorhanden war. Das Product wurde hierauf gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Aber auch nach sehr oft wiederholter Fractionirung war es nicht möglich, ein constant siedendes Präparat abzuschneiden. Man erhielt schliesslich eine Partie, welche zwischen  $124\text{--}130^{\circ}$  destillirte ( $B_0 = 729\cdot3$ ), diese wurde zu den Versuchen verwendet.

$$d_0 = 0\cdot9027$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 8\cdot1237.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
10·0	52
20·3	43·5
29·2	39



$t^{\circ}$	$S$
42·0	33·5
48·8	30·5
50·7	30

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	52	422
15 .....	48	390
20 .....	44	357
25 .....	41	333
30 .....	38·5	313
35 .....	36·5	296
40 .....	34·5	276
45 .....	32	260
50 .....	30	244

### Isopropylisobutirat $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .

$$m = 130.$$

Isopropyljodid (aus Glycerin, Jod und Phosphor nach dem früher beschriebenen Verfahren gewonnen) wurde mit isobutter-saurem Silber (das man in kleinen Portionen zu der Flüssigkeit brachte), versetzt. Die Reaction war anfangs sehr energisch, später wurde sie durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt. Die weitere Behandlung erfolgte genau wie bei dem Isopropyl-normalbutirat angegeben. Durch fractionirte Destillation des gewaschenen, getrockneten und wiederholt rectificirten Productes, erhielt man ein Präparat, das bei 118--121° destillirte. ( $B_0 = 727$ .)

$$d_0 = 0.8787$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 8.2192.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
11·8	46
16·2	42
25·8	38

$t^{\circ}$	$S$
34·8	34
45·5	30·5
51·9	27

Daraus durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	47·5	390
15 .....	43	353
20 .....	40	329
25 .....	38	312
30 .....	36	296
35 .....	34	279
40 .....	32	263
45 .....	30	246
50 .....	28	230

### Normalbutylformiat $\text{HCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ .

$$m = 102.$$

Behufs Darstellung wurde zu einer Mischung aus gleichen Theilen Natriumformiat und reinem normalen Butylalkohol (nach Lieben's Methode gewonnen) allmähig Schwefelsäure zugefügt, einige Zeit stehen gelassen und die Reaction dann durch Erwärmen im Wasserbade am aufrechten Kühler unterstützt. Die abgeschiedene ölige Schichte nach dem Waschen und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen, lieferte ein Präparat, das zwischen 104—105 ( $B_0 = 739\cdot4$ ) vollständig destillirte.

$$d_0 = 0\cdot9058$$

$$\frac{m}{18\cdot d_0} = 6\cdot2559.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
1·9	52
17·0	41
24·2	37

$t^{\circ}$	$S$
35·8	32
45·1	29
53·9	26

Die graphische Interpolation ergibt:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	46	288
15 .....	42·5	266
20 .....	39	244
25 .....	36·5	228
30 .....	34·5	216
35 .....	32·5	203
40 .....	30·5	191
45 .....	29	181
50 .....	27·5	172

**Normalbutylacetat**  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ .

$$m = 116.$$

Aus Normalbutyljodid mit Silberacetat in bekannter Weise gewonnen.

Nach dem Fractioniren destillierte das Präparat bei 121—123. ( $B_0 = 739$ .)

$$d_0 = 0·7695$$

$$\frac{m}{18·d_0} = 8·3747.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
11·6	50·5
16·0	48
24·5	43
35·5	37
47·0	31·5
54·0	29

Durch graphische Interpolation ergibt sich:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	52	435
15 .....	49	410
20 .....	46	385
25 .....	43	360
30 .....	40	335
35 .....	37	310
40 .....	35	293
45 .....	32	268
50 .....	30·5	255

**Isobutylpropionat**  $C_2H_5COO(CH_3)_2CHCH_2$ .

$$m = 130.$$

Auf dieselbe Weise wie das Methylpropionat aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. reinen Isobutylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure gewonnen. Nach entsprechender Reinigung des abgehobenen Öles durch Waschen, Trocknen und fractionirte Destillation erhielt man ein bei  $132-135^{\circ}$  ( $B_0 = 730.6$ ) destillirendes Präparat.

$$d_0 = 0.8887$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 8.1267.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
7.3	58
17.6	49
25.6	44
35.0	39
44.5	34
52.5	31

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 .....	55.5	451
15 .....	51.5	418

$t^{\circ}$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
20 .....	47·5	386
25 .....	44·5	362
30 .....	41·5	337
35 .....	39	317
40 .....	36·5	297
45 .....	34	276
50 .....	32	250

**Normalpropylbenzoat** ( $C_6H_5COOC_3H_7$ ).

$$m = 164.$$

Das Präparat war als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Propylalkohols durch Einwirkung von normalem Jodpropyl auf fein gesiebtes trockenes benzoesaures Silber dargestellt worden. (Man vergl. Linnemann, Ann. d. Chem. 161. 29.) Das Präparat destillierte bei  $222\cdot5^{\circ}$ . ( $B_0 = 741$ .)

$$d_0 = 1\cdot0411$$

$$\frac{m}{18\cdot d^0} = 8\cdot7514.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
12·5	194
19·6	159
32·0	120
42·0	101
48·3	91
56·0	79

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t^m$	<u>Für gleiche Volumina</u>	<u>Für äquival. Mengen</u>
10 .....	206	1803
15 .....	181	1584
20 .....	158	1383
25 .....	142	1243
30 .....	126	1103

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
35 . . . . .	114	998
40 . . . . .	104	910
45 . . . . .	96	840
50 . . . . .	88	770

**Äthylmonochloracetat**  $\text{CH}_3\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ .

$$m = 124 \cdot 5.$$

In ein Gemenge von gleichen Theilen Äthylalkohol und Monochloressigsäure wurde trockenés Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, zuletzt mit Wasser der gebildete Ester abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das reine Präparat hatte den Siedepunkt  $141-142 \cdot 5^{\circ}$ . ( $B_0 = 738$ .)

$$d_0 = 1 \cdot \bar{1}749$$

$$\frac{m}{18 \cdot d_0} = 5 \cdot 887.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t^{\circ}$	$S$
8·5	87
15·6	78
25·8	65
34·2	58
41·4	51·5
51·3	45

Durch graphische Interpolation:

$t^{\circ}$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10 . . . . .	84·5	497
15 . . . . .	78	459
20 . . . . .	72	423
25 . . . . .	66	388
30 . . . . .	61	359
35 . . . . .	57	335
40 . . . . .	53	312
45 . . . . .	49	288
50 . . . . .	46	271

## II.

Unter den Fragen, deren Beantwortung mit Hilfe des nun vervollständigten Beobachtungsmateriales möglich wird, ist zunächst jene nach dem Verhalten der isomeren Ester ihrer Lösung entgegenzuführen.

Guerout hat, wie wir bereits in unseren früheren Abhandlungen erwähnten, auf Grund von vier Beobachtungspaaren den Satz ausgesprochen, dass isomere Ester für gleiche Volumina gleiche Durchflusszeiten besitzen. In dieser Fassung ist Guerout's Satz keineswegs als richtig anzuerkennen. Wir fanden allerdings, dass sich die Werthe der Zähigkeit für gleiche Volumina bei den isomeren Estern innerhalb nicht sehr weiter Grenzen bewegen und dies veranlasste uns vorläufig, vorbehaltlich weiterer Vervollständigung, zu einer anderen Formulierung des Guerout'schen Satzes, indem wir die specifischen Zähigkeiten bei den untersuchten Estern nur als nahezu gleich erklärten. Allein die Abweichungen von der Gleichheit erschienen in einzelnen Fällen doch zu gross, als dass sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden konnten.

Wenn wir das nunmehr vorliegende ausgedehntere Beobachtungsmaterial überblicken, so wird es klar, dass diese Differenzen keineswegs unbeachtet bleiben dürfen, es lässt sich unschwer erkennen, dass denselben eine Gesetzmässigkeit innewohnt und diese tritt hervor, wenn wir die isomeren Ester in Gruppen ordnen, welche schon in ihrer Zusammensetzung einfache Beziehungen ergeben.

Wir haben in dieser Hinsicht zunächst jene Ester ins Auge zu fassen, bei welchen die Isomerie durch einfachen Umtausch des Alkohol- und Säureradicales hervorgerufen ist. In der nachfolgenden Tabelle sind dieselben nebst den entsprechenden Moleculargewichten und der gefundenen specifischen Zähigkeit (für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen) zusammengestellt:

		Specifische Zähigkeit					
		Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	<i>m</i>	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Methylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	74 26	20	17	112	86	73
Äthylformiat . . . . .	HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74 25·5	20	16	112	88	71
Methylpropionat . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	88 31	24·5	20	161	128	104
Propylformiat . . . . .	HCOOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88 33·5	26	21	176	137	111
Methylnormalbutirat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	102 35·5	28·6	21·7	225	181	137
Normalbutylformiat . . . . .	HCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	102 46	34·5	27·5	288	216	172
Methylisobutirat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	102 35	27·5	23	241	189	158
Isobutylformiat . . . . .	HCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	102 44	33	26	279	209	165
Äthylpropionat . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	102 36·5	28	24	224	172	147
Normalpropylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	102 37	29	22	198	155	118
Methylisovalerat . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	116 40·8	33·7	26·7	299	247	196
Isoamylformiat . . . . .	HCOOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	116 51·4	40·7	31·1	378	299	229
Äthylnormalbutirat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	116 43	33	26	308	236	184
Normalbutylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116 52	40	30 5	435	335	255
Äthylisobutirat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	116 41	31	25	297	224	181
Isobutylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116 46	34	26	330	247	191
Äthylisovalerat . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	130 50	37	29	410	304	233
Isoamylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	130 59	43	33	484	351	267
Normalpropylisobutirat . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	130 53	40	31·5	431	325	256
Isobutylpropionat . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	130 55·5	41·5	32	451	337	250

Diese Tabelle zeigt, dass in jenen Fällen, wo ein Unterschied mit Sicherheit nachgewiesen ist, von zwei isomeren Estern jener die grössere Zähigkeit besitzt, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradical enthält, während der das höhere Säureradical enthaltende, dann selbstverständlich eine geringere Zähigkeit hat.

Andere Beziehungen lässt die nachfolgende Zusammenstellung erkennen:



	Moleculargewicht d. im Ester enthalt. Alkoholradicales	Differenz	Moleculargewicht der Ester	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
				10°	Differenz	50°	Differenz
				Methylacetat . . . . .	15		
Äthylformiat . . . . .	29	14	74	25·5	0·5	16	—1
Äthylpropionat . . . . .	29			36·5		24	
Normalpropylacetat . . .	43	14	102	37	0·5	22	—2
Normalpropylisobutirat .	43			53		31·5	
Isobutylpropionat . . . . .	57	14	130	55·5	2·5	32	0·5
Äthylpropionat . . . . .	15			31		20	
Normalpropylformiat . . .	43	28	88	33·5	2·5	21	1
Äthylnormalbutirat . . . .	29			43		26	
Normalbutylacetat . . . . .	57	28	116	52	9	30·5	4·5
Aethylisobutirat . . . . .	29			41		25	
Isobutylacetat . . . . .	57	28	116	46	5	26	1
Methylnormalbutirat . . .	15			35·5		21·7	
Normalbutylformiat . . . .	57	42	102	46	10·5	27·5	5·8
Methylisobutirat . . . . .	15			35		23	
Isobutylformiat . . . . .	57	42	102	44	9	26	3
Äthylisovalerat . . . . .	29			50		29	
Isoamylacetat . . . . .	71	42	130	59	9	33	4
Methylisovalerat . . . . .	15			40·8		26·7	
Isoamylformiat . . . . .	71	56	116	51·4	10·6	31·1	4·4

Die Unterschiede in der specifischen Zähigkeit für gleiche Volumina werden im Allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Moleculargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- (oder Säure) Radicales anwachsen. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Unterschiede bei den Isobutylverbindungen bedeutend geringer sind, als zwischen den Normalbutylverbindungen.

Interessante Beziehungen sind ferner ersichtlich, wenn man jene isomeren Ester in Betracht zieht und vergleicht, bei welchen

die Isomerie durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Alkoholradical oder im Säureradical bedingt ist.

Von solchen Verbindungen können wir aus dem uns zu Gebote stehenden Materiale folgende zusammenstellen:

Isomerie im Alkoholradical	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylformiat . . .	33·5	26	21	176	137	111
Isopropylformiat . . . . .	32	24	20	177	138	111
Normalpropylacetat . . . .	37	29	22	198	155	118
Isopropylacetat . . . . .	36	28	22	222	173	136
Normalpropylpropionat .	48	36	29	343	257	207
Isopropylpropionat . . . .	42	33	26	303	238	188
Normalpropylnormal-						
butirat . . . . .	58	43	33	469	348	267
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Normalpropylisobutirat .	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylisobutirat . . . .	47·5	36	28	390	296	230
Normalbutylformiat . . . .	46	34·5	27·5	288	216	172
Isobutylformiat . . . . .	44	33	26	279	209	165
Normalbutylacetat . . . .	52	40	30·5	435	335	255
Isobutylacetat . . . . .	45·5	34	26·5	330	247	191
<b>Isomerie im Säureradical</b>						
Methylnormalbutirat . . .	35·5	28·6	21·7	225	181	137
Methylisobutirat . . . . .	35	27·5	23	241	189	158
Äthylnormalbutirat . . . .	43	33	25·5	308	236	184
Äthylisobutirat . . . . .	41	31	25	297	224	181
Normalpropylnormal-						
butirat . . . . .	58	43	33	469	348	267
Normalpropylisobutirat .	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Isopropylisobutirat . . . .	47·5	36	28	390	296	230

Es ist unverkennbar, dass auch hier von einer Gleichheit der Werthe im Guerout'schen Sinne keine Rede sein kann. Differenzen treten sowohl bei den Zahlen für gleiche Volumina wie bei jenen für äquivalente Mengen auf. Sie entsprechen aber auch hier einer bestimmten Regel. Von den von uns untersuchten Verbindungen zeigt der das normalconstituirte Radical enthaltende Ester stets eine grössere Zähigkeit als der demselben isomere und dies gilt, mag die Isomerie im Alkohol oder im Säureradical erfolgen. Eine Ausnahme bilden für höhere Temperaturen nur die Methylbutirate. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Zahlen für das in die Tabelle mit aufgenommene Methylnormalbutirat nicht unseren eigenen Beobachtungen entstammen, sondern früheren Untersuchungen von Rellstab entlehnt sind.

Es lag nahe, zu versuchen, ob ähnliche Beziehungen, wie wir sie für die zuletzt erwähnte Gruppe der isomeren Ester gefunden, auch in anderen Reihen mit derselben Deutlichkeit sich ergeben. Für ein solche Betrachtung sind vor allem die den Estern am nächsten stehenden Halogenverbindungen der Alkoholradicale  $C_nH_{2n+1}$  ins Auge zu fassen. Vergleichbar sind von den untersuchten Verbindungen nur folgende:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylchlorid . . .	21·5	17·7	—	103	84	—
Isopropylchlorid . . . . .	22	18	—	107	88	—
Normalpropylbromid . . . .	31·3	26·2	21	155	130	104
Isopropylbromid . . . . .	32	27	22	161	136	111
Normalpropyljodid . . . . .	47·2	37·7	28 1	250	200	149
Isopropyljodid . . . . .	47	37	29	259	204	160
Normalbutyljodid . . . . .	58	46	38	362	295	237
Isobutyljodid . . . . .	55·5	43	34·5	346	269	216

Bei den isomeren Propylverbindungen sind die für gleiche Volumina beobachteten Differenzen der Zähigkeit bei allen Temperaturen verschwindend klein. Für äquivalente Mengen erschei-

nen die Unterschiede dagegen erheblicher und zwar in dem Sinne, dass die vom secundären Propylalkohol abstammenden Isopropyl-derivate die grössere Zähigkeit, die normalen Verbindungen dagegen die kleinere Zähigkeit besitzen. Für die Butylverbindungen sind die Unterschiede der Zähigkeit für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen grösser als bei den Propylverbindungen. Von den beiden vorliegenden Butyljodiden hat das normale die grössere, das primäre Isobutyljodid dagegen die kleinere Zähigkeit. Vergleichen wir das Verhalten dieser Halogenverbindungen mit dem früher besprochenen Verhalten der in analogen Isomerieverhältnissen stehenden Ester, so zeigt sich, dass die Zähigkeit des primären Isobutyljodids von jener des normalen in demselben Sinne abweicht, wie wir dies früher bei den Estern nachgewiesen haben, die Unterschiede zwischen den vom secundären Alkohol abstammenden Isopropylhalogenen und den entsprechenden normalen Verbindungen hingegen im entgegengesetzten Sinne bestehen.

Wie bei den Estern, haben auch bei den Aldehyden die normalen Verbindungen eine grössere Durchflusszeit als die isomeren. Dies zeigt nachstehende Tabelle:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylaldehyd .	26·5	20·5	—	106	82	—
Aceton . . . . .	24	20	16	94	79	63
Normalbutylaldehyd . .	45	31	23	216	149	110
Isobutylaldehyd . . . . .	36·5	26	21	175	125	101

In Bezug auf das Verhalten der isomeren Alkohole können wir folgende Beobachtungen benützen:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol . .	175	105	68	702	421	273
Isopropylalkohol . . . . .	184	103	60	751	421	245
Normalbutylalkohol . . .	238	139	84	1079	688	418
Isobutylalkohol . . . . .	325	169	94	1633	849	472

Der Normalpropylalkohol hat bei niederer Temperatur eine kleinere, bei höherer dagegen eine grössere Zähigkeit als der Isopropylalkohol, während der Normalbutylalkohol bei allen Temperaturen eine erheblich geringere Zähigkeit besitzt als der primäre Isobutylalkohol. Dieses Verhalten steht in einem auffallenden Gegensatze zu dem Verhalten der die Butylgruppe enthaltenden Ester, Halogenverbindungen und Säuren,<sup>1</sup> bei welchen durchwegs die normal constituirte Verbindung eine grössere Zähigkeit besitzt als die ihr isomere. Auf diese merkwürdige Thatsache werden wir später bei Besprechung des Zusammenhanges der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte noch einmal zurückkommen.

Wir haben, wie aus der Zusammenstellung des Beobachtungsmateriales hervorgeht, auch einige Nitroderivate der Fettreihe auf ihre Zähigkeit untersucht. Bei denselben ist zweierlei Isomerie zu unterscheiden. Dieselbe kann bedingt sein durch verschiedene Gruppierung der Atome in Alkoholradical, von welcher Art wir das normale und isomere Nitropropan und Nitrobutan zum Vergleiche haben, oder in einer Verschiedenheit der Stellung des Sauerstoffes im Molekül (Salpetrigsäureester). Von diesen Verbindungen hat nun Normalnitropropan eine grössere Zähigkeit als Isonitropropan, während von den beiden Nitrobutanen das normale die kleinere Zähigkeit besitzt. Die Salpetrigsäureester haben eine erheblich geringere Zähigkeit, als die ihnen isomeren eigentlichen Nitroverbindungen, wie dies nachstehende Tabelle zeigt:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitropropan ..	55·5	43	34·5	265	205	165
Isonitropropan .....	47	36·5	28	225	174	134
Salpetrigsäurepropyl- ester .....	25	21	17	124	104	84

<sup>1</sup> Wir haben gefunden (I. Abhandlung):

	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Gährungsbuttersäure .....	114	79	57	571	394	285
Isobuttersäure .....	—	65	48·5	—	329	245

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitrobutan . . .	67	50	39	385	288	224
Isonitrobutan . . . . .	72	54	41	409	306	233
Salpetrigsäurebutyl- ester . . . . .	47·5	35·5	26	299	224	164

Überblicken wir nunmehr in den verschiedenen Gruppen das Verhältniss der normal constituirten Verbindungen zu den ihnen isomeren, so zeigt sich: In der Mehrzahl der Fälle haben die normalen Verbindungen die grössere Zähigkeit. Diese Regel befolgen sämtliche Ester, die Aldehyde, Propylalkohole (bei 50°), Nitropropane, Buttersäuren und Butyljodide; dagegen weichen von der Regel ab, die Propylhalogene, Butylalkohole und Nitrobutane.

### III.

Aus den interessanten Untersuchungen von Brühl (Ann. d. Chem. 200. 139) geht hervor, dass eine mehrfache Bindung der Atome das specifische Brechungsvermögen der Molekel erhöht. Werden dem Propylalkohol zwei Wasserstoffatome entzogen, so dass nach den herrschenden Anschauungen eine doppelte Bindung des Kohlenstoffes hiedurch erfolgt, so wächst die Dichte, nimmt das Brechungsvermögen zu, vermindert sich jedoch, wie wir gefunden haben, die Zähigkeit in erheblicher Weise und zwar bei 10° von 175 auf 116, bei 30° von 105 auf 72, bei 50° von 68 auf 47 (für gleiche Volumina). Anders gestaltet sich das Resultat, wenn man die Verbindungen des Propyls und Allyls mit einem Säureradical, mit Chlor, mit Brom oder Jod vergleicht. Bei diesen Verbindungen bedingt der Übergang vom Propyl zum Allyl (Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und doppelte Bindung zweier Kohlenstoffe) für gleiche Volumina nur eine geringe Änderung der Zähigkeit.

Wenn man dieser Änderung überhaupt eine Bedeutung beilegen will, dann ist sie jedenfalls in anderem Sinne aufzufassen, als bei den Alkoholen, denn bei den meisten der erwähnten Sub-

stanzen hat bei allen Temperaturen für gleiche Volumina die Allylverbindung die grössere, die Propylverbindung die kleinere Zähigkeit. Die Jodide schliessen sich dem nur für höhere Temperaturen an, während für niedere Temperaturen das entgegengesetzte Verhältniss stattfindet.

	<i>m</i>	Specifische Zähigkeit					
		Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
		10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol	60	175	105	68	792	421	273
Allylalkohol . . . . .	58	116	72	47	422	262	171
Normalpropylacetat..	102	37	29	22	198	155	117
Allylacetat . . . . .	100	38·5	30·5	25	228	181	148
Normalpropylehlorid .	78·5	21·5	17·7	—	103	85	—
Allylehlorid . . . . .	76·5	22	18·5	—	98	82	—
Normalpropylbromid .	123	31·3	26·2	21	155	130	104
Allylbromid . . . . .	121	34	27	23	156	124	106
Normalpropyljodid ..	170	47·2	37·7	28·1	250	200	149
Allyljodid . . . . .	168	45	36·5	30	217	176	145

Bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd und Keton wird die Zähigkeit geringer, und hier, wo man annimmt, dass der Austritt der zwei Wasserstoffatome durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgeglichen wird, ist die Herabminderung erheblich grösser als in jenem Falle, den wir früher berührten, wo durch Austritt von Wasserstoff eine Doppelbindung zwischen gleichartigen Atomen, nämlich zwischen zwei Kohlenstoffatomen hervorgerufen wird. Folgende Zusammenstellung bringt diese Verhältnisse zum Ausdruck:

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	50°	Differenz
Propylalkohol . . . . .	175		68	
Allylalkohol . . . . .	116	59	47	21

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	10°	Differenz
Propylalkohol . . . . .	175		68	
Propylaldehyd . . . . .	26·5	148·5	16·5 <sup>1</sup>	51·5

Die bedeutende Herabminderung, welche die spezifische Zähigkeit bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd oder Keton erfährt, ist, ausgedrückt in Procenten, der Zähigkeit des Alkohols in allen untersuchten Fällen bei derselben Temperatur nahezu gleich, mag man dabei die Zahlen für gleiche Volumina oder jene für äquivalente Mengen zu Grunde legen. Sie beträgt für gleiche Volumina bei 10° im Mittel 0·843 der Zähigkeit des Alkohols, bei 30°—0·815, bei 50°—0·754. Für äquivalente Mengen bei 10° im Mittel 0·859, bei 30°—0·820, bei 50°—0·760.

Dies geht aus der Seite 65 mitgetheilten Tabelle hervor, in welcher  $Z_1$  die Zähigkeit des Alkohols, und  $Z_2$  die Zähigkeit des zugehörigen Aldehydes bedeutet:

Die absoluten Differenzen zwischen der spezifischen Zähigkeit der homologen Alkohole und jener der entsprechenden Aldehyde oder Ketone werden bei wachsendem Moleculargewichte immer grösser. In Bezug auf das optische Verhalten möge hier die Beobachtung Brühl's erwähnt werden, welcher zufolge die Differenz zwischen dem Brechungsvermögen des Alkohols und des zugehörigen Aldehydes bei steigendem Moleculargewicht kleiner wird.

#### IV.

Im Absatze IV unserer II. Abhandlung haben wir den Zusammenhang der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte innerhalb homologer Reihen untersucht und nachgewiesen, dass in höheren Temperaturen der Zuwachs an Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes proportional zu sein scheint.

<sup>1</sup> Berechnet, da der Siedepunkt 47—50° beträgt.



		Specifiche Zähigkeit													
		für gleiche Volumina							für äquivalente Mengen						
		10°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	30°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	50°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	10°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	30°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	50°	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$	$\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1}$
Äthylalkohol .....	86	0.814	—	—	—	—	—	277	228	0.830	—	—	—	—	—
Acetaldehyd .....	16	—	—	—	—	—	—	49	—	—	—	—	—	—	—
Normalpropylalkohol .....	175	0.848	105	84.5	0.804	68	51.5	702	596	0.849	421	273	0.805	207	0.757
Normalpropylaldehyd .....	26.5	—	20.5	16.5	—	—	—	106	—	—	82	66	—	—	—
Isopropylalkohol .....	148	—	108	83	0.805	60	44	751	657	0.874	421	245	0.813	182	0.742
Aceton .....	24	—	20	16	—	—	—	49	—	—	79	63	—	—	—
Normalbutylalkohol .....	238	—	139	108	0.776	84	61	1179	963	0.817	689	416	0.783	306	0.735
Normalbutylaldehyd .....	45	—	31	23	—	—	—	216	—	—	149	110	—	—	—
Isobutylalkohol .....	325	—	169	143	0.846	94	73	1633	1454	0.890	849	472	0.853	371	0.786
Isobutylaldehyd .....	36.5	—	26	21	—	—	—	175	—	—	125	101	—	—	—
Isoamylalkohol .....	366	—	193	162.5	0.842	110	85.5	2170	1941	0.896	1144	632	0.845	510	0.782
Isovaleral .....	39.5	—	30.5	24.5	—	—	—	229	—	—	177	142	—	—	—

Die nun vorliegenden Ergänzungen des Beobachtungsmaterials geben zum grössten Theil ganz befriedigende Bestätigungen dieses Gesetzes.

Zunächst fügt sich in die Reihe der normalen Verbindungen: Propylchlorid, Äthylbromid, Propylbromid, Äthyljodid und Propyljodid, das Methyljodid mit befriedigender Genauigkeit ein. Die früher für diese Reihe aufgestellte Gleichung

$$Z = 2 + 0.15m$$

für 50°, verlangt für Methyljodid ( $m = 142$ ) bei 50° die Durchflusszeit  $z = 23.3$  Secunden. Die Beobachtung ergab bei 30°: 27.0, bei 40°: 24.5.

Da die Substanz bei 41.6° siedet, müsste für 50° die Durchflusszeit durch Interpolation gefunden und der Werth derselben würde etwa 22.5—23 sein, was mit dem gerechneten so genau übereinstimmt, als man nur wünschen kann.

Anders verhält sich die Sache mit dem von uns untersuchten Butyljodid. Die Gleichung verlangt für dasselbe bei 50° die Durchflusszeit 29.6, die Beobachtung ergab 38. Diese bedeutende Abweichung lässt sich vorläufig nicht erklären; bemerkenswerth ist aber, dass gerade die Butylverbindungen in den meisten Gruppen ein auffallendes Verhalten zeigen, und sich den sonst giltigen Gesetzen nicht fügen wollen.

Eine zweite homologe Reihe von Halogenverbindungen, die wir früher bereits der Betrachtung unterzogen hatten, haben wir derart vervollständigt, dass uns die Chloride, Bromide und Jodide des Isopropyls, Isobutyls und Isoamyls vorliegen.

Schon die graphische Darstellung der gefundenen Durchflusszeiten zeigt, dass die neu untersuchten drei Isopropylverbindungen an dem wesentlichen Charakter der früher gezeichneten nichts ändern, dass aber das von uns untersuchte Isoamylbromid sich den übrigen acht Verbindungen nicht anfügt.

Zwischen jenen acht Verbindungen dieser Reihe zeigt sich aber eine ganz merkwürdige Gesetzmässigkeit, wenn man ihre Durchflusszeiten bei 50° nach dem folgenden Schema ordnet:

	Chlorid	Bromid	Jodid
Isopropyl . . . . .	16	22	28
Isobutyl . . . . .	19	25·5	34·5
Isoamyl . . . . .	22	(40·5)	40

In der ersten Verticalreihe wachsen die Durchflusszeiten für gleiche Zunahmen des Moleculargewichtes um genau gleich viel, in der dritten ebenso, wenn man 34 statt 34·5 setzt, was mit Rücksicht auf die bei den Beobachtungen mögliche Grenze der Genauigkeit wohl gestattet ist.

Wir haben also das Gesetz: Die spezifische Zähigkeit (bei 50°) der Chloride und Jodide des Isopropyls, Butyls und Amyls nimmt genau proportional dem Moleculargewichte zu. Wenn, wie wohl vorauszusetzen ist, dasselbe Gesetz auch für die Bromide gelten soll, so müsste das Isoamylbromid die Zähigkeit  $25·5 + (25·5 - 22) = 29$  zeigen, (während die Beobachtung 40·5 ergab.

Berechnet man ferner in jeder Horizontalreihe, unter Annahme der Giltigkeit desselben Gesetzes, für die verschiedenen Halogenverbindungen ein und desselben Radicals, die Durchflusszeit für das mittlere Glied (Bromid) unter der Voraussetzung, dass das Anwachsen der Zähigkeit proportional der Zunahme des Moleculargewichtes erfolge, so findet man

für Isopropylbromid . . . . .	22·2	beobachtet	22
„ Isobutylbromid . . . . .	26·3	„	25·5
„ Isoamylbromid . . . . .	31·3,		

während die vorhin angeführte Berechnung aus der Reihe der Bromide 29 ergeben hat.

Man sieht, dass beim Isopropyl und Butylbromid die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht übersteigen und dass das Gleiche auch noch bezüglich des Unterschiedes zwischen den aus zwei verschiedenen Reihen berechneten Zahlen für das Isoamylbromid gesagt werden kann.

Aus den an den beiden vorhergegangenen Reihen gemachten Wahrnehmungen lässt sich nun folgender Satz ableiten: In homologen Reihen ist im Allgemeinen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes propor-

tional; der Zuwachscoefficient  $Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$  ist aber von dem Baue der Moleküle abhängig und nur dann constant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein constantes und nur ein veränderliches Glied enthalten. In der Reihe der Halogenderivate der normal constituirten Kohlenwasserstoffe, tritt dieser Einfluss der Gestalt des Moleküls gegen den Einfluss des Moleculargewichtes noch zurück; bei den sogenannten Isoverbindungen ist er bereits deutlich bemerkbar.

Bezüglich der Säuren ist zu unseren früheren Bemerkungen nichts wesentlich Neues hinzuzufügen. Wir haben neu untersucht die Essigsäure und die gefundenen Resultate stimmen vollkommen mit jenen Rellstab's überein; nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	84	61	46	} für gleiche Volumina.
Wir .....	84	61	46	

Weiter untersuchten wir die Propionsäure und fanden zwar grössere Zahlen als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	70	52	41	} für gleiche Volumina.
Wir .....	78	57	45	

allein der Verlauf der von uns früher gezeichneten Linien (Fig. 4, Taf. III, unserer zweiten Abhandlung) wird dadurch nur wenig geändert.

Wir haben einerseits eine fast gerade Linie für die Zähigkeit bei 50° von

	Z <sub>50</sub>	Differenz
Propionsäure. ....	45	12
Normalbuttersäure ..	57	14·5
Valeriansäure .....	71·5	

andererseits fallen auch:

	Z <sub>50</sub>	Differenz
Isobuttersäure .....	48·5	23
Isovaleriansäure <sup>1</sup> ..	71·5	26
Capronsäure <sup>1</sup> .....	97·8	

nahezu in eine Gerade.

<sup>1</sup> Nach Rellstab's Beobachtungen.

Was das Verhalten der Alkohole anlangt, so lassen sich die bisher gefundenen Resultate in folgender Weise zusammenfassen: Wir untersuchten zunächst den Äthylalkohol, über welchen auch bereits von Graham und Rellstab Angaben existiren und fanden:

	10°	30°	50°
	<sup>1</sup> 92	60	41
gegen Rellstab . . .	86	59	41
„ Graham . . .	83	56	40

Ferner unterwarfen wir den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Prüfung, nachdem derselbe über Natrium rectificirt worden war und fanden wenig (um 5 Secunden) grössere Durchflusszeit, als bei einem früher (II. Abhandlung) untersuchten, nur mit Pottasche entwässerten Präparat. Wahrscheinlich sind die grösseren Werthe auf eine vollständigere Entziehung des Wassers zurückzuführen.

Für Isopropylalkohol fanden wir bedeutend grössere Durchzeiten als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°
Rellstab . . . . .	112	77	51
Wir . . . . .	<sup>2</sup> 170	98	58
	<sup>3</sup> 184	103	60

Wir dürfen wohl glauben, dass die Abweichung unserer Zahlen von jenen Rellstabs durch vollständigere Reinheit unseres Präparates begründet sei.

Wir haben auch den Normalbutylalkohol nach Lieben's Verfahren dargestellt und untersucht und für die specifische Zähigkeit desselben folgende Werthe gefunden:

	10°	30°	50°
	<sup>4</sup> 212	121	77
	<sup>5</sup> 238	139	84

Aus der Abhandlung von Rellstab entnehmen wir, dass derselbe auch einen Butylalkohol untersucht hat und die daselbst

<sup>1</sup> Über Natrium rectificirt.

<sup>2</sup> Mit Pottasche entwässertes, erstes Präparat.

<sup>3</sup> Über Natrium rectificirtes, zweites Präparat.

<sup>4</sup> Erstes, mit Pottasche entwässertes Präparat.

<sup>5</sup> Zweites, über Natrium rectificirtes Präparat.

angeführten Werthe für die Zähigkeit stimmen genau mit den von uns für den mit Pottasche entwässerten normalen Butylalkohol ermittelten. Rellstab fand nämlich:

$Z_{10}$	$Z_{30}$	$Z_{50}$
213	125	78

Nun stammt Rellstab's Untersuchung aus dem Jahre 1868, während die Entdeckung des normalen Butylalkohols durch Lieben und Rossi in das Jahr 1869 fällt.<sup>1</sup>

Rellstab verweist bezüglich der Daten für die Darstellung der von ihm benützten Präparate auf Laudolt's Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 117 u. 119). Dasselbst fanden wir die Angabe, dass der zu Rellstab's und Laudolt's Versuchen verwendete Butylalkohol aus dem Wurtz'schen Laboratorium entnommen und dort aus Fuselöl dargestellt war.

Den Siedepunkt dieses Präparates gibt Rellstab als „ungefähr bei 110°“ an.

Bekanntlich hat Erlenmeyer im Jahre 1867 (Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. V. 338) den von Wurtz aus Kartoffelfuselöl gewonnenen Gährungsbutylalkohol als Isobutylalkohol bezeichnet und wir müssen desshalb annehmen, dass das von Rellstab untersuchte Präparat solcher Isobutylalkohol gewesen sei.

Nun steht aber einer solchen Annahme die Thatsache entgegen, dass wir für die Zähigkeit des primären Isobutylalkohols wesentlich andere Zahlen als Rellstab gefunden haben, nämlich:

$Z_{10}$	$Z_{30}$	$Z_{50}$
325	169	94

Neuere Untersuchungen von A. Fitz (Ber. d. chem. Ges. IX. 1350) zeigen, dass bei der Gährung auch Normalbutylalkohol entstehen kann und Rabuteau hat (Compt. rend. LXXXVII, 500) im Vorlaufe des Kartoffelsprit und im Sprit selbst Normalbutylalkohol nachgewiesen.

Hält man diese Umstände zusammen, so wird man zu der Vermuthung geführt, dass Rellstab's Präparat kein reiner Iso-

<sup>1</sup> Möglicherweise hat auch Schöyen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 130. 233) bereits Normalbutylalkohol in Händen gehabt.

butylalkohol gewesen sein mag, sondern, dass er vielleicht Normalbutylalkohol enthielt.

Die Übereinstimmung mit unserem (als erstem Präparat bezeichneten) noch nicht ganz wasserfreien Normalbutylalkohol bleibt aber dessenungeachtet unaufgeklärt.

Wir haben weiter auch Rellstab's Angaben für Isoamylalkohol einer neuerlichen Prüfung unterzogen, und fanden:

$Z_{10}$	$Z_{30}$	$Z_{50}$
299	188	104

dagegen Rellstab:

366	193	110
-----	-----	-----

Stellt man nun die für 50° gefundenen Werthe der Zähigkeit der normalen Alkohole zusammen, so hat man:

	50°	Differenz
Methylalkohol . . . . .	24	17
Äthylalkohol . . . . .	41	27
Normalpropylalkohol	68	16
Normalbutylalkohol .	84	

und ferner:

Isopropylalkohol . . . .	60	34
Isobutylalkohol . . . . .	94	16
Isoamylalkohol . . . . .	110	

Die Differenzen sind in beiden Reihen so unregelmässig, dass von einem geradlinigen Verlaufe der beiden Curven keine Rede sein kann.

Merkwürdigerweise nehmen aber die Differenzen einen ziemlich regelmässigen Verlauf, wenn man die Stellung der beiden Butylalkohole vertauscht:

	$Z_{50}$	Differenz
Methylalkohol . . . . .	24	17
Äthylalkohol . . . . .	41	27
Normalpropylalkohol	68	26
Isobutylalkohol . .	94	
Isopropylalkohol . . . .	60	24
Normalbutylalkohol	84	26
Isoamylalkohol . . . . .	110	

Noch deutlicher tritt dies bei Betrachtung der Fig. 1 (Seite 73) hervor, in welcher die Zähigkeiten aller sieben

Alkohole (für 50°) als Functionen des Moleculargewichtes eingezeichnet sind.

Eine Erklärung dieses sehr merkwürdigen Stellenwechsels der beiden Butylalkohole lässt sich vorläufig nicht geben, da von chemischen Gesichtspunkten aus bisher durchaus kein Raum für die Vermuthung gegeben ist, dass etwa die Benennungen der beiden Alkohole verändert und damit ihre Stellung in den homologen Reihen vertauscht werden könnte.

Bei den Nitroverbindungen finden wir wieder ein normales Verhalten:

	<i>m</i>	10°	Diff.	30°	Diff.	50°	Diff.
Nitroäthan . . . . .	75	45		36		29	
Normalnitropropan	89	55·5	10·5	43	7	34·5	5·5
Normalnitrobutan	103	67	11·5	50	7	39	4·5

Die drei Punkte liegen bei allen Temperaturen nahezu in geraden Linien.

Beim Übergange von Isonitropropan zum Isonitrobutan ist der Zuwachs  $\Delta Z$  viel stärker als bei den normalen Verbindungen, entsprechend der Thatsache, dass das Isonitropropan eine kleinere, das Isonitrobutan dagegen grössere Zähigkeit besitzt als die normale Verbindung.

Wir fanden:

	$Z_{10}$	Diff.	$Z_{30}$	Diff.	$Z_{50}$	Diff.
Isonitropropan . . . .	47		36·5		28	
Isonitrobutan . . . . .	72	25	54	17·5	41	13

Wollte man, analog dem bei den Alkoholen beobachteten Verhalten der Butylgruppe, auch hier die normale Verbindung mit der ihr isomeren vertauschen, so würde man folgende Reihen erhalten, welche mindestens ebenso einfach und daher wahrscheinlich sind als die vorigen:

	$Z_{50}$	Diff.
Nitroäthan . . . . .	29	
Nitropropan . . . . .	34·5	5·5
Isonitrobutan . . . . .	41	6·5
Isonitropropan . . . . .	28	
Normalnitrobutan . . .	39	11

Die Nitroverbindungen geben also auf jeden Fall eine Bestätigung des Gesetzes, dass das Anwachsen der Zähig-



keit nahezu proportional dem Anwachsen des Moleculargewichtes erfolgt, bieten aber keinen Anhaltspunkt zur Aufklärung des eigenthümlichen Verhaltens der Butylalkohole.

Wenn sich die eben erwähnte Vertauschung von Normalbutyl und Isobutyl überhaupt einmal als zulässig erweisen sollte, dann würden sich die früher besprochenen isomeren Butylalkohole und die Nitrobutane ebenfalls dem Gesetze unterordnen, dass die Zähigkeit der normalen Verbindung grösser ist als die der ihr isomeren. Doch müsste sich dann der Umtausch auf die Alkohole und Nitroverbindungen beschränken, die Jodide (und Säuren) dagegen müssten ihre Stellung behalten.

Fig. 1.

