

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr von Jolly spricht über eine eingeschickte Abhandlung des Herrn H. Schröder:

„Ueber eine Reihe von Thatsachen, die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme betreffend.“

§ 1. Für eine grössere Zahl von Flüssigkeiten sind seit 1847 zuerst von Pierre, dann von H. Kopp Messungen über die Ausdehnung derselben durch die Wärme ausgeführt worden. Diesen reihten sich später weitere Untersuchungen von Pierre und Puchot und neuestens auch solche von Thorpe an.¹⁾ Diese Beobachtungen enthalten eine Reihe sehr lehrreicher Thatsachen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme oder ihre Contraction durch Abkühlung vom Siedepunkt ab, die ich weder von den Autoren der Beobachtungen selbst, noch von sonst einer Seite her vorgehoben finde.

Ich habe sie aus einem zweifachen Grunde einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Sie führen einerseits im Zusammenhang mit den Siedepunkten und Volumen zu sehr wesentlichen theoretischen Aufschlüssen über

1) Die Kopp'schen Beobachtungen finden sich in Pogg. Annal. Phys. Chem. Bd. 72 und in Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. 94, 95 und 98. Die Pierre'schen in Annal. Ch. Phys. [3] Bd. 15, 19, 20, 21, 31 und 33. Diejenigen von Pierre und Puchot Ann. Chem. Phys. [4] Bd. 22, 28 und 29. Die Thorpe'schen in dem Journal of the Chemical Society für 1880.

das Verhalten der Körper und namentlich über das Walten des Sterengesetzes (§ 26 bis 29); andererseits sind sie von praktischer Bedeutung für eine Reihe anderweiter Untersuchungen (§ 25). Die erwähnten Ausdehnungsbeobachtungen sind in der Art ausgeführt und durch Interpolationsformeln wiedergegeben, dass sich das Volum bei Kochhitze berechnen lässt, wenn das bei 0° oder bei mittlerer Temperatur durch Dichtigkeitsbestimmung beobachtet ist, und dass sich das Volum für bestimmte Temperaturabstände vom Kochpunkt berechnen lässt, wenn das beim Kochpunkt gleich 1,0000 gesetzt wird.

Ich lege überall lediglich die von den betreffenden Forschern wirklich beobachteten und auf 760 mm Druck reducirten Siedepunkte, und die für diese Siedepunkte aus den Dichtigkeits- und Ausdehnungs-Messungen der betreffenden Beobachter sich berechnenden Molecularvolumen, die ich kurz *Volumen* nenne, zu Grunde. Demnächst berechne ich die Zusammenziehungen oder *Contractionen*, welche eine Flüssigkeit erleidet, wenn sie von ihrem Siedepunkt ab um 50° C abgekühlt wird, und gebe diese *Contractionen* bei allen folgenden Untersuchungen, obwohl in Zehntausendtheilen des Volums bei Kochhitze berechnet, doch nur in Tausendtheilen an, weil verschiedene Beobachtungen für die nämliche chemische Verbindung schon in den Tausendtheilen nicht immer völlig übereinstimmen. Wenn also z. B. geschrieben wird:

$$\begin{aligned} \text{Bromantimon} = \text{SbBr}_3 \cdot S &= 275^{\circ},4 \text{ K. } v = 114,6 \text{ K. C} \\ &= 44 \text{ K.} \end{aligned}$$

so heisst das: das Bromantimon hat nach Kopp's Beobachtungen den Siedepunkt $275^{\circ},4$, hat bei diesem Siedepunkt das Volum 114,6 und eine *Contraction* von 44 Tausendtheilen dieses Volums, wenn es vom Siedepunkt ab um 50° abgekühlt wird.

Eine Beobachtung von Kopp bezeichne ich als solche kurz durch Nebenansetzung des Buchstaben K; der nebenstehende Buchstabe P., oder P.P. oder Th bezeichnet ebenso, dass eine Beobachtung von Pierre, oder von Pierre und Puchot, oder von Thorpe herrührt. In einigen Fällen, für Substanzen von niederm Siedepunkte, habe ich die Contraction nur für 35° oder 40° berechnet, und bezeichne, dass dann durch C_{35} oder C_{40} ; während C für sich dann immer die Contraction für 50° bedeutet.

§ 2. An anderer Stelle, und zwar in dem demnächst erscheinenden Heft 14 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, und in einem der nächsterscheinenden Hefte von Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie habe ich über die Volumconstitution flüssiger Verbindungen eine Reihe sehr bemerkenswerther Thatsachen und theoretischer Gesetzmässigkeiten mitgetheilt, auf welche ich mich hier mehrfach berufen muss, und ich füge dann l. c. bei.

Damit das Folgende verständlich wird, muss ich Einige der Resultate, zu welchen ich gelangt bin, hier kurz reproduciren.

Ich weise l. c. nach, dass die Volume der Componenten und beziehungsweise der Elemente jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, d. h. sich als Multipla mit einfachen ganzen Zahlen von irgend einer Raumgrösse, dem Massvolum, das ich die Stere nenne, ausdrücken lassen. Ich bezeichne die Atomzahl mit einer ganzen Zahl rechts unten neben dem Zeichen eines Elementes, die Sterenzahl, mit welcher dieses Element in der Verbindung enthalten ist, mit einer ganzen Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes. Dabei bezieht sich das Volum, wenn nichts Anderes angegeben wird, selbstverständlich immer auf den Kochpunkt. Wenn also z. B. geschrieben wird:

Bromaethyl = $C_2^2 H_5^5 Br_1^4$. $v = 78,4 P. = 11 \times \overline{7,13}$;
 so heisst das: Für das Bromaethyl berechnet sich nach Pierre's Beobachtungen das Molecularvolum beim Kochpunkt $v = 78,4$; jedes Atom Kohlenstoff und Wasserstoff im Aethyl = $C_2 H_5$ nimmt den Raum einer Stere ein; das Bromatom hat eine Raumerfüllung von vier Steren; das Bromaethyl selbst also von elf Steren: und die Stere oder das Volummass des Bromaethyls ist $\overline{7,13}$. Diese Zahl 7,13 bezeichnet Cubikcentimeter, wenn die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt sind. Die Atomgewichte sind so angenommen, wie sie in dem Jahresberichte der Chemie für 1878 aufgeführt sind.

§ 3. Obwohl ich auf den l. c. gegebenen Nachweis der Volumconstitution der am zahlreichsten untersuchten Verbindungsklassen, wie der Alkohole, Aldehyde und Ketone, der Säuren, der Aetherarten und der Halogenverbindungen der Alkoholradicale der Fettreihe, welche nur einwerthig verbundene Kohlenstoffatome enthalten, hier nicht näher eingehen kann, so führe ich diese Volumconstitution im Nachfolgenden doch an, weil sie im Zusammenhang mit den Siedepunkten und Contractionen, wie schon erwähnt, zu wichtigen theoretischen Schlüssen führt, dann aber auch, weil sich diese Volumconstitution durch ihre überaus grosse Einfachheit auszeichnet, und schon dadurch sich als ein erwünschter Ausdruck der in der Natur waltenden Gesetzmässigkeit zu erkennen gibt.

Die Steren der Kohleverbindungen bei Kochhitze sind, wie ich l. c. nachweise, nicht völlig gleich, aber sie schwanken in gesetzmässiger Weise nur in den engen Grenzen 6,8 bis 7,4 etwa. Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erfüllen den nämlichen Raum einer Stere überall da, wo sie nach den jetzt üblichen

Structurformeln an einwerthige Elemente oder Gruppen, oder an mehrwerthige doch nur einwerthig gebunden sind. Es nimmt deshalb jedes Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atom der Alkoholradicale der Fettreihe den Raum Einer Stere ein.

Auch der zweiwerthige Sauerstoff, an zwei einwerthige Elemente oder Gruppen gebunden, wie im Hydroxyl, in den Alkoholen, im Aether u. s. w. nimmt den Raum Einer Stere ein. Dagegen ist der an ein vierwerthiges Kohlenstoffatom zweiwerthig gebundene Sauerstoff in CO, also in den Aldehyden, Ketonen, Säuren und deren Aetherarten, in den doppelten Raum ausgedehnt; er ist darin als O_1^2 enthalten.

Im Carboxyl = CO.OH = $C_1^1 O_1^2 O_1^1 H_1^1 = C_1^1 O_2^2 H_1^1$, also in den Säuren und zusammengesetzten Aetherarten nehmen demnach die zwei Atome Sauerstoff den Raum von drei Steren ein.

Das Erwähnte genügt vorerst zum Verständniss aller der Verbindungen, deren Volumconstitution ich im Folgenden zugleich mit ihrer Contraction vorlegen werde.

§ 4. Für isomere Körper weise ich l. c. nach: Siedepunkt und Volummaass einer Säure ist etwas grösser, als Siedepunkt und Volummaass der dieser Säure isomeren Aetherart. Ich setze die Volumconstitution, wie ich sie l. c. entwickle, das Volum beim Kochpunkt, und das Volummaass oder die Stere hier hin, und stelle die Contraction daneben:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäure} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 \cdot v = 63,4 K = 9 \times \overline{7,04} \cdot C_{35} = 42 K. \\ \text{Ameisensaures Methyl} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 \cdot v = 63,1 K = 9 \times \overline{7,01} \cdot C_{35} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad = 50 K. \end{array} \right.$$

2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Propionsäure} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_2^3 = v = 85,9 \text{ K} = 12 \times \overline{7,16}. C = 61 \text{ K.} \\ \quad \quad \quad v = 86,0 \text{ P.P.} = 12 \times \overline{7,17}. C = 59 \\ \quad \quad \quad \text{bis } 60 \text{ P.P.} \\ \text{Ameisensaures Methyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_2^3 = v = 84,7 \text{ K} = 12 \times \overline{7,06}. \\ \quad \quad \quad C = 69 \text{ K.} \\ \quad \quad \quad v = 85,4 \text{ P.} = 12 \times \overline{7,12}. \\ \quad \quad \quad C = 70 \text{ P.} \\ \text{Essigsaures Methyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_2^3 = v = 83,9 \text{ K} = 12 \times \overline{6,99}. \\ \quad \quad \quad C = 70 \text{ K.} \end{array} \right.$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Normalbuttersäure} = \text{C}_4^4 \text{H}_8^8 \text{O}_2^3. v = 108,0 \text{ P.} = 15 \times \overline{7,19}. C = 60 \text{ P.} \\ \text{Ameisensaures Propyl} = \text{C}_4^4 \text{H}_8^8 \text{O}_2^3. v = 106,9 \text{ P.P.} = 15 \times \overline{7,13}. \\ \quad \quad \quad C = 68 \text{ P.P.} \\ \text{Essigsaures Aethyl} = \text{C}_4^4 \text{H}_8^8 \text{O}_2^3. v = 107,4 \text{ K} = 15 \times \overline{7,16}. C = 71 \text{ K.} \\ \quad \quad \quad v = 107,7 \text{ P.} = 15 \times \overline{7,18}. C = 71 \text{ P.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Isovaleriansäure} = \text{C}_5^5 \text{H}_{10}^{10} \text{O}_2^3. v = 130,4 \text{ K} = 18 \times \overline{7,24}. C = 63 \text{ K.} \\ \quad \quad \quad v = 130,6 \text{ P.P.} = 18 \times \overline{7,26}. C = 56 \\ \quad \quad \quad \text{bis } 57 \text{ P.P.} \\ \text{Isobuttersaures Methyl} = \text{C}_5^5 \text{H}_{10}^{10} \text{O}_2^3. v = 127,1 \text{ K} = 18 \times \overline{7,06}. C \\ \quad \quad \quad = 71 \text{ K.} \\ \quad \quad \quad v = 128,3 \text{ P.P.} = 18 \times \overline{7,13}. C \\ \quad \quad \quad = 72 \text{ P.P.} \end{array} \right.$

Ausnahmslos ist die Contraction des Aethers etwa $\frac{7}{6}$ mal so gross als die Contraction der isomeren Säure. Ausnahmslos ist das Volummaass oder die Stere der Säure etwas grösser.

§ 5. Ich weise l. c. desgleichen nach: Siedepunkt und Stere einer Normalverbindung ist etwas grösser, als Siedepunkt und Stere der isomeren Isoverbindung. Thorpe hat aus seinen eigenen Beobachtungen ebenfalls schon richtig entnommen, dass das Volum der Normalverbindung etwas grösser ist. Hier weise ich nach, dass die Contraction der Normalverbindung stets die kleinere ist. Die vergleichbaren Beobachtungen sind:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Normalbuttersäure} = C_4^4 H_8^8 O_2^3. v = 108,0 P. = 15 \times \overline{7,19}. C = 60 P. \\ \text{Isobuttersäure} = C_4^4 H_8^8 O_2^3. v = 106,7 K = 15 \times \overline{7,11}. C = 62 K. \\ v = 106,5 P.P. = 15 \times \overline{7,10}. C = 63 P.P. \end{array} \right.$$

$$2. \left\{ \begin{array}{l} \text{Normalbuttersaures Aethyl} = C_6^6 H_{12}^{12} O_2^3. v = 150,8 P. = 21 \times \overline{7,18}. \\ C = 69 P. \\ \text{Isobuttersaures Aethyl} = C_6^6 H_{12}^{12} O_2^3. v = 149,7 K = 21 \times \overline{7,12}. C \\ = 71 K. \end{array} \right.$$

$$3. \left\{ \begin{array}{l} \text{Normales Heptan} = C_7^7 H_{16}^{16}. v = 162,9 Th. = 23 \times \overline{7,08}. C = 69 Th. \\ \text{Aethylamyl} = C_7^7 H_{16}^{16}. v = 162,3 T. = 23 \times \overline{7,05}. C = 70 Th. \end{array} \right.$$

$$4. \left\{ \begin{array}{l} \text{Normales Octan} = C_8^8 H_{18}^{18}. v = 186,9 Th. = 26 \times \overline{7,19}. C = 70 Th. \\ \text{Diisobatyl} = C_8^8 H_{18}^{18}. v = 185,5 Th. = 26 \times \overline{7,13}. C = 70 Th. \\ v = 184,8 K = 26 \times \overline{7,10}. C = 70 K. \end{array} \right.$$

§ 6. Für intermediäre Aetherarten ist l. c. constatirt, dass die Aetherart mit kleinerem Atomgewicht der Säure einen etwas höheren Siedepunkt, wie schon Linnemann bewiesen²⁾, und ein etwas grösseres Volum, also Volummaass hat. Dem höheren Siedepunkt und Volummaass entspricht nun auch die kleinere Contraction. Die Beobachtungen sind:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Ameisensaures Aethyl} = C_3^3 H_6^6 O_2^3. v = 84,7 K = 12 \times \overline{7,06}. C = 69 K. \\ v = 85,4 P. = 12 \times \overline{7,12}. C = 70 P. \\ \text{Essigsaures Methyl} = C_3^3 H_6^6 O_2^3. v = 83,9 K = 12 \times \overline{6,99}. C = 70 K. \end{array} \right.$$

$$2. \left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsaures Propyl} = C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3. v = 129,5 P.P. = 18 \times \overline{7,19}. C = 71 P.P. \\ \text{Propionsaures Aethyl} = C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3. v = 126,7 K = 18 \times \overline{7,04}. C = 72 K. \\ v = 128,6 P.P. = 18 \times \overline{7,13}. C = 73 P.P. \end{array} \right.$$

2) Annal. Chem. Pharm. Bd. 162 S. 39.

ebenso von intermediären Aetherarten (§ 6) liegen sich Siedepunkte, Volummaass und Contraction stets sehr nahe; gleichwohl ist eine gesetzmässige Verschiedenheit derselben durch die Beobachtungen völlig sicher gestellt. Diese gesetzmässige Verschiedenheit ist aber um so fester und sicherer begründet, als sie sich völlig übereinstimmend in dreierlei verschiedenen physikalischen Eigenschaften ausspricht: im Siedepunkt, im Volum, und in der Contraction. Für alle 3 Arten von Isomerieen (§ 4, 5, 6) gilt völlig das gleiche Gesetz: der flüchtigeren Verbindung entspricht das kleinere Volummaass, und die grössere Contraction. Das gleiche Gesetz gilt auch noch für die Isomerie:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aceton} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_1^2 \cdot v = 77,4\text{K} = 11 \times \overline{7,04} \cdot \text{S} = 56^\circ,3\text{K} \cdot \text{C} = 72\text{K}. \\ \text{Propylaldehyd} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_1^2 \cdot v = 75,0\text{P.P.} = 11 \times \overline{6,82} \cdot \text{S} = 46^\circ\text{P.P.} \\ \text{C} = 78\text{P.P.} \end{array} \right.$$

Der flüchtigeren Verbindung entspricht auch hier die kleinere Stere und die grössere Contraction.

Das Volummaass betreffend lässt sich der Satz gleichwohl nicht auf andere Isomerieen, deren Glieder ganz verschiedenen chemischen Gruppen angehören, ausdehnen.

§ 8. Ganz allgemein bestätigt sich jedoch der zuerst von Pierre ausgesprochene Satz, dass der flüchtigeren Verbindung die grössere Contraction entspricht. Die bis jetzt noch nicht erwähnten, und den Satz gleichwohl bestätigenden Isomerieen sind:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} \text{Allylalkohol} = \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O} \cdot \text{S} = 96^\circ,6\text{Th} \cdot \text{C} = 59\text{Th}. \\ \text{Aceton} = \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O} \cdot \text{S} = 56^\circ,3\text{K} \cdot \text{C} = 72\text{K}. \end{array} \right.$$

2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Anilin} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N H}_2 . \text{S} = 183^{\circ},7 \text{ Th} . \text{C} = 49 \text{ K} . \text{C} = 51 \text{ Th} . \\ \text{Picolin} = \text{C}_6\text{H}_7\text{N} . \text{S} = 133^{\circ},5 \text{ Th} . \text{C} = 57 \text{ Th} . \end{array} \right.$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Isobutylalkohol} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} . \text{S} = 180^{\circ} \text{ P.P.} . \text{C} = 62 \text{ P.P.} \\ \text{Aether} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} . \text{S} = 35^{\circ},7 \text{ P.} . \text{C} = 76 \text{ P.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylenchlorid} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 . \text{S} = 83^{\circ},5 \text{ Th} . 2 = 61 \text{ Th} . \\ \text{Aethylidenchlorid} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 . \text{S} = 59^{\circ},9 \text{ Th} . \text{C} = 67 \text{ Th} . \end{array} \right.$
5. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Dem Acetyltrichloridisomer} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 . \text{S} = 140^{\circ} \text{ P.} . \text{C} = 50 \text{ bis } 60 \text{ P.} \\ \text{Acetyltrichlorid} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 . \text{S} = 74^{\circ},8 \text{ P.} . \text{C} = 67 \text{ P.} \end{array} \right.$

Ausnahmslos hat das höhersiedende Glied eines isomeren Paares auch die kleinere Contraction.

§ 9. Für die Halogenverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons habe ich l. c. nachgewiesen, dass die Siedepunctsdifferenz entsprechender Paare abnimmt, die Volumdifferenz aber zunimmt, wenn man vom Phosphor-Paar zum Arsen- und Antimon-Paar, oder wenn man vom Chlor- zum Brom- und Jod-Paar übergeht. Das Volummaass wächst also bei diesen Verbindungen mit dem Atomgewicht der entsprechenden Triaden-Elemente. Eine völlig analoge Gesetzmässigkeit spricht sich in den Contractionen aus.

Für Antimon, Arsen und Phosphor hat man die Relationen:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromantimon} = \text{Sb Br}_3 . \text{C} = 44 \text{ K.} \\ \text{Bromphosphor} = \text{P Br}_3 . \text{C} = 47 \text{ P.} \end{array} \right.$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorantimon} = \text{Sb Cl}_3 . \text{C} = 47 \text{ K.} \\ \text{Chlorarsen} = \text{As Cl}_3 . \text{C} = 54 \text{ P.} . \text{C} = 54 \text{ Th.} \\ \text{Chlorphosphor} = \text{P Cl}_3 . \text{C} = 63 \text{ P.} . \text{C} = 60 \text{ Th.} \end{array} \right.$

Es ist hier also mit dem höheren Atomgewicht der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon das grös-

sere Volummaass und die kleinere Contraction verbunden.

§ 10. Die nämliche gesetzmässige Beziehung stellt sich in Bezug auf die Elemente Fluor, Chlor und Brom heraus für die Paare:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromantimon} = \text{Sb Br}_3 . C = 44 \text{ K.} \\ \text{Chlorantimon} = \text{Sb Cl}_3 . C = 47 \text{ K.} \end{array} \right.$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorarsen} = \text{As Cl}_3 . C = 54 \text{ P.} . C = 54 \text{ Th.} \\ \text{Fluorarsen} = \text{As Fl}_3 . C = 67 \text{ Th.} \end{array} \right.$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromphosphor} = \text{P Br}_3 . C = 47 \text{ P.} \\ \text{Chlorphosphor} = \text{P Cl}_3 . C = 63 \text{ P.} . C = 60 \text{ Th.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromsilicium} = \text{Si Br}_4 . C = 47 \text{ P.} \\ \text{Chlorilicium} = \text{Si Cl}_4 . C = 74 \text{ P.} . C = 70 \text{ Th.} \end{array} \right.$

Wie man sieht, nimmt die Contraction ab, wenn man vom Fluorid zum Chlorid und Bromid übergeht.

Auch hier stehen dreierlei physikalische Eigenschaften in übereinstimmender gesetzmässiger Beziehung: Siedepunct, Volum und Ausdehnung durch die Wärme.

Ich mache noch auf die Thatsache aufmerksam, dass die Contractions von Bromphosphor und Chlorantimon völlig gleich sind. Sie findet weiter unten ein Analogon.

§ 11. Für die Halogenverbindungen der Alkoholradicale habe ich l. c. die nämlichen gesetzmässigen Beziehungen constatirt. Die Siedepunctsdifferenzen entsprechender Paare nehmen ab, die Volumdifferenzen nehmen zu, wenn man vom Chlor-Paar zum Brom- und Jod-Paar übergeht. Das Volummaass wächst also mit dem Atomgewicht des Triadenelementes Chlor, Brom, Jod. Ich füge die l. c. abgeleitete Volumconstitution dieser Verbindungen bei, welche dadurch gegeben ist, dass in den

Alkoholradicalen jedes Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atom den Raum Einer Stere, das Chlor den Raum von drei Steren, das Brom von vier, das Jod von fünf Steren erfüllt.

Auch hier entspricht die dritte physikalische Eigenschaft, die Ausdehnung durch die Wärme: dem grösseren Volummaass kommt die kleinere Contraction zu. Es ist beobachtet:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodisoamyl} = \text{C}_6^5 \text{H}_{11}^{11} \text{J}_1^5 \cdot v = 158,8 \text{ K} = 21 \times \overline{7,56} \cdot \text{C} = 58 \text{ K}. \\ \text{Bromisoamyl} = \text{C}_5^5 \text{H}_{11}^{11} \text{Br}_1^4 \cdot v = 149,2 \text{ P.} = 20 \times \overline{7,46} \cdot \text{C} = 62 \text{ bis } 63 \text{ P.} \\ \text{Chlorisoamyl} = \text{C}_5^5 \text{H}_{11}^{11} \text{Cl}_1^3 \cdot v = 136,9 \text{ KP.} = 19 \times \overline{7,21} \cdot \text{C} = 66 \text{ P.} \end{array} \right.$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodisobutyl} = \text{C}_4^5 \text{H}_9^9 \text{J}_1^5 \cdot v = 129,2 \text{ P.P.} = 18 \times \overline{7,18} \cdot \text{C} = 58 \text{ bis } 59 \text{ P.P.} \\ \text{Bromisobutyl} = \text{C}_4^4 \text{H}_9^9 \text{Br}_1^4 \cdot v = 122,9 \text{ P.P.} = 17 \times \overline{7,23} \cdot \text{C} = 64 \text{ P.P.} \\ \text{Chlorisobutyl} = \text{C}_4^4 \text{H}_9^9 \text{Cl}_1^3 \cdot v = 113,4 \text{ P.P.} = 16 \times \overline{7,09} \cdot \text{C} = 68 \text{ P.P.} \end{array} \right.$

Das Volum des Jodisobutyls ist von Pierre und Puchon ohne Zweifel etwas zu klein beobachtet.

3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodpropyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_7^7 \text{J}_1^5 \cdot v = 107,9 \text{ P.P.} = 15 \times \overline{7,19} \cdot \text{C} = 62 \text{ P.P.} \\ \text{Brompropyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_7^7 \text{Br}_1^4 \cdot v = 100,3 \text{ P.P.} = 14 \times \overline{7,16} \cdot \text{C} = 66 \text{ bis } 67 \text{ P.P.} \\ \text{Chlorpropyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_7^7 \text{Cl}_1^3 \cdot v = 91,6 \text{ P.P.} = 13 \times \overline{7,05} \cdot \text{C} = 68 \text{ P.P.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodaethyl} = \text{C}_2^2 \text{H}_5^5 \text{J}_1^5 \cdot v = 86,0 \text{ P.} = 12 \times \overline{7,17} \cdot \text{C} = 60 \text{ P.} \\ \text{Bromaethyl} = \text{C}_2^2 \text{H}_5^5 \text{Br}_1^4 \cdot v = 78,4 \text{ P.} = 11 \times \overline{7,13} \cdot \text{C} = 67 \text{ P.} \\ \text{Chloraethyl} = \text{C}_2^2 \text{H}_5^5 \text{Cl}_1^3 \cdot v = 71,2 \text{ P.} = 10 \times \overline{7,12} \cdot \text{C} = 71 \text{ P.} \end{array} \right.$

Die entsprechenden Methylverbindungen sind nicht im reinen Zustande auf ihre Ausdehnung durch die Wärme geprüft.

Stets nimmt die Contraction ab, wenn man vom Chlorid zum Bromid und Jodid übergeht; das Volummaass oder die Stere nimmt zu.

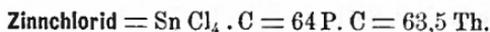
§ 12. Dass die Contraction abnimmt, wenn man von der Chlor- zur Brom- und Jod-Verbindung übergeht, bestätigt sich auch bei den nachfolgenden Paaren, deren Volumconstitution und Volummaass ich übrigens hier vorerst unerörtert lassen muss.

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylenchlorjod} = \text{C}_2 \text{H}_4 \text{ClJ} . \text{C} = 52,8 \text{ Th.} \\ \text{Aethylenbromid} = \text{C}_2 \text{H}_4 \text{Br}_2 . \text{C} = 53 \text{ P. C} = 54 \text{ Th.} \\ \text{Aethylenchlorid} = \text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2 . \text{C} = 61 \text{ P. C} = 61 \text{ Th.} \end{array} \right.$

Aethylenbromid und Aethylenchlorjod scheinen gleiche Contraction zu haben.

2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Phosphorylbromchlorid} = \text{P O Br Cl}_2 . \text{C} = 55,4 \text{ Th.} \\ \text{Phosphorylchlorid} = \text{P O Cl}_3 . \text{C} = 55,4 \text{ Th.} \end{array} \right.$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromoforn} = \text{C H Br}_3 . \text{C} = 52 \text{ Th.} \\ \text{Chloroforn} = \text{C H Cl}_3 . \text{C} = 63 \text{ P. C} = 64 \text{ Th.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trichlorbrommethan} = \text{C Br Cl}_3 . \text{C} = 58 \text{ Th.} \\ \text{Tetrachlormethan} = \text{C Cl}_4 . \text{C} = 63 \text{ bis } 64 \text{ P. C} = 63 \text{ Th.} \end{array} \right.$

Dieses Abnehmen der Contraction mit dem Wachsen des Atomgewichts tritt aber doch nur dann regelmässig ein, wenn die betreffenden Elemente einer homologen Reihe angehören. Für Zinn und Titan z. B. scheint diess nicht der Fall zu seyn, denn es ist beobachtet:



Hier ist die Contraction des Zinnchlorids die grössere, obwohl sein Atomgewicht das grössere ist; aber auch der Siedepunct des Titanchlorids liegt höher.

§ 13. Ganz dasselbe Gesetz stellt sich für entsprechende Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen heraus. Ich habe l. c. nachgewiesen, dass die Siedepunctsdifferenz

zweier Sauerstoffverbindungen grösser, die Volumdifferenz kleiner ist, als für die entsprechenden Schwefelverbindungen. Das Volummaass der Schwefelverbindung ist daher das grössere, die Contraction ist kleiner als für die entsprechende Sauerstoffverbindung.

Die Volumconstitution der folgenden beiden ersten Paare ergibt sich aus der nun bekannten Volumconstitution der Alkoholradicale, und der l. c. ermittelten Thatsache, dass der an einwerthige Elemente oder Gruppen oder an mehrwerthige einwerthig gebundene Sauerstoff Eine Stere, der ebenso gebundene Schwefel aber drei Steren Raumerfüllung hat. Volumconstitution und Stere des dritten Paares lasse ich hier vorerst unerörtert.

Die vergleichbaren Thatsachen sind:

- | | | |
|----|---|---|
| 1. | { | <p>Isoamylmercaptan = $C_6^5 H_{11}^{11} \cdot S_1^3 H_1^1 \cdot v = 140,1 K = 20 \times \overline{7,01} \cdot C = 61 K.$</p> <p>Isoamylalkohol = $C_6^5 H_{11}^{11} \cdot O_1^1 H_1^1 \cdot v = 123,3 K = 18 \times \overline{6,85} \cdot C = 63 \text{ bis } 64 K.$</p> |
| 2. | { | <p>Schwefelaethyl = $C_2^2 H_5^5 S_1^3 \cdot C_2^2 H_5^5 \cdot v = 121,5 P. = 17 \times \overline{7,15} \cdot C = 68 P.$</p> <p>Aether = $C_2^2 H_5^5 O_1^1 \cdot C_2^2 H_5^5 \cdot v = 106,2 K = 15 \times \overline{7,08} \cdot C = 76$
ungefähr.</p> |
| 3. | { | <p>Thiophosphorylchlorid = $P \cdot S Cl_3 \cdot C = 55 Th.$</p> <p>Phosphorylchlorid = $P \cdot O Cl_3 \cdot C = 60 Th.$</p> |

Stets ist das Volummaass der Schwefelverbindung das grössere, die Contraction die kleinere. Das Volummaass nimmt also, wie in allen vorausgehenden Gruppen, mit dem Atomgewicht zu, die Contraction nimmt ab.

§ 14. Es ist zunächst eine interessante Frage, ob die gleiche gesetzmässige Beziehung auch gültig ist für die

3. { Isovaleriansaures Aethyl = $C_7^7 H_{14}^{14} O_2^3$. $v = 174,7 \text{ P.P.} = 24 \times \overline{7,28}$. $C = 69 \text{ P.P.}$
3. { Isovaleriansaures Isoamyl = $C_{10}^{10} H_{20}^{20} O_2^3$. $v = 244,6 \text{ K} = 33 \times \overline{7,41}$.
 $C = 67 \text{ K.}$
 $v = 245,7 \text{ P.P.} = 33 \times \overline{7,45}$.
 $C = 65 \text{ P.P.}$
4. { Benzoësaures Aethyl = $C_9 H_{10} O_2$. $v = 175,1 \text{ K} = 24 \times \overline{7,30}$. $C = 58 \text{ K.}$
4. { Benzoësaures Isoamyl = $C_{12} H_{16} O_2$. $v = 246,4 \text{ K} = 33 \times \overline{7,41}$. $C = 47 \text{ K.}$

Stets ist ganz nach der allgemeinen Regel mit dem grösseren Volummaas des Aethers von höherem Atomgewicht auch die kleinere Contraction verbunden.

§ 19. Nur die Alkohole befolgen, wie ich schon l. c. hervorgehoben habe, die umgekehrte Regel, indem der höhere Alkohol die kleinere Stere und die grössere Contraction hat.

- { Aethylalkohol = $C_2^2 H_6^6 O_1^1$. $v = 62,2 \text{ K} = 9 \times \overline{6,91}$. $C = 59 \text{ K.}$
 $v = 61,7 \text{ P.} = 9 \times \overline{6,86}$. $C = 57 \text{ P.}$
- { Isoamylalkohol = $C_5^5 H_{12}^{12} O_1^1$. $v = 123,6 \text{ K} = 18 \times \overline{6,87}$. $C = 63$
 bis 64 K.
 $v = 122,8 \text{ P.} = 18 \times \overline{6,82}$. $C = 61 \text{ P.}$

Die Umkehrung der gewöhnlichen Regel bei den Alkoholen spricht sich l. c. auch in den Siedepunctsrelationen aus.

In Bezug auf das Volummaass, nicht in Bezug auf die Contraction, befolgen auch die Aldehyde die umgekehrte Ordnung; denn man hat:

- { Aldehyd = $C_2^2 H_4^4 O_1^2$. $v = 56,9 \text{ K} = 8 \times \overline{7,11}$
 $v = 56,8 \text{ P.} = 8 \times \overline{7,10}$. $C = 78 \text{ P.}$
- { Isoamylaldehyd = $C_5^5 H_{10}^{10} O_1^2$. $v = 118,6 \text{ K} = 17 \times \overline{6,98}$. $C = 68 \text{ K.}$
 $v = 118,7 \text{ P.P.} = 17 \times \overline{6,98}$ P.P. $C = 70 \text{ P.P.}$

§ 20. Vergleicht man noch die Contractionen der Alkohole und Säuren, so ergeben sie sich nahe gleich gross für die Paare:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Weingeist} = \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O} . \text{C} = 59 \text{ K} . \text{C} = 57 \text{ P.} \\ \text{Essigsäure} = \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2 . \text{C} = 59 \text{ K.} \end{array} \right.$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Propylalkohol} = \text{C}_3 \text{H}_8 \text{O} . \text{C} = 57 \text{ P.P.} \\ \text{Propionsäure} = \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2 . \text{C} = 59 \text{ bis } 60 \text{ P.P.} . \text{C} = 61 \text{ K.} \end{array} \right.$
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Gährungsbutylalkohol} = \text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O} . \text{C} = 62 \text{ P.P.} \\ \text{Isobuttersäure} = \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 . \text{C} = 62 \text{ K} . \text{C} = 63 \text{ P.P.} \end{array} \right.$
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Isoamylalkohol} = \text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O} . \text{C} = 63 \text{ bis } 64 \text{ K} . \text{C} = 61 \text{ P.} \\ \text{Isovaleriansäure} = \text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2 . \text{C} = 63 \text{ K} . \text{C} = 56 \text{ bis } 57 \text{ P.P.} \end{array} \right.$

Doch ist sie für die Säure etwas kleiner bei den Paaren:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Holzgeist} = \text{CH}_4 \text{O} . \text{C} = 59 \text{ bis } 60 \text{ K} . \text{C} = 63 \text{ P.} \\ \text{Ameisensäure} = \text{CH}_2 \text{O}_2 . \text{C} = 54 \text{ K.} \end{array} \right.$
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Benzoëalkohol} = \text{C}_7 \text{H}_8 \text{O} . \text{C} = 51 \text{ K.} \\ \text{Benzoësäure} = \text{C}_7 \text{H}_6 \text{O}_2 . \text{C} = 47 \text{ K.} \end{array} \right.$

§ 21. Ordnet man alle auf ihre Ausdehnung durch die Wärme beobachteten Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer Contraction für eine Abkühlung von 50° unter ihren Siedepunct, so steht das Wasser mit der kleinsten Contraction $\text{C} = 30 \text{ K}$ obenan; dann folgen Bromantimon mit $\text{C} = 44 \text{ K}$; Chlorantimon und Bromsilicium mit $\text{C} = 47 \text{ K}$ u. P.; Bromphosphor mit $\text{C} = 47 \text{ P}$. 48 Th. Sofort folgt nun die grosse Mehrzahl der aromatischen Verbindungen: Benzoësäure und Benzoësaures Isoamyl mit $\text{C} = 47 \text{ K}$; Anilin und Nitrobenzol mit $\text{C} = 49 \text{ K}$; Phenol mit $\text{C} = 50 \text{ K}$; Naphthalin und Benzoëalkohol mit $\text{C} = 51 \text{ K}$; Chlorbenzoyl mit $\text{C} = 52 \text{ K}$; Bittermandelöl mit $\text{C} = 53 \text{ K}$; Cyanphenyl mit $\text{C} = 54 \text{ K}$ u. s. f.

6. { **Benzoësaures Isoamyl** = $C_6 H_5 . CO . O . C_5 H_{11}$. $v = 246,4 K$. $C = 47 K$.
Isovaleriansaures Isoamyl = $C_4 H_9 . CO . O . C_5 H_{11}$. $v = 244,6 K$. $C = 67 K$.
 $v = 245,7 P.P.$. $C = 65 P.P.$
7. { **Cymol** = $C_6 H_5 . C_4 H_9$. $v = 184,3 K$. $C = 58 K$.
Diisobutyl = $C_4 H_9 . C_4 H_9$. $v = 184,8 K$. $C = 70 K$.
 $v = 185,5 Th$. $C = 69,5 Th$.

Nur Benzoëssäure und Isovaleriansäure stimmen nicht so genau, vielleicht weil das Volum der Benzoëssäure bei dem hohen Siedepuncte derselben nicht ebenso scharf zu bestimmen war. Man hat:

8. { **Benzoëssäure** = $C_6 H_5 . CO . OH$. $v = 126,5 K$. $C = 47 K$.
Isovaleriansäure = $C_4 H_9 . CO . OH$. $v = 130,4 K$. $C = 63 K$.
 $v = 130,6 P.P.$. $C = 56$ bis $57 P.P.$

Mir scheint aus dieser überraschenden Uebereinstimmung der Volume entsprechender Phenyl- und Isobutyl-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden und zusammengesetzten Aetherarten hervorzugehen, dass Phenyl und Isobutyl bei gleicher Dampfspannung wirklich gleiche Volume haben.

Das Contractionsverhältniss schwankt von 1,17 bis 1,40, und ist im Mittel = 1,25, d. h. die Isobutylverbindung hat durchschnittlich eine $\frac{5}{4}$ mal so grosse Contraction als die entsprechende Phenyl-Verbindung.

§ 23. Man kann diese Gleichheit der Volume entsprechender Phenyl- und Isobutyl-Verbindungen, obwohl sich eine andere Erklärung, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, besser empfiehlt, zwar daraus zu erklären versuchen, dass im Phenyl = $C_6 H_5$ zwei Atome Kohlenstoff den nämlichen Raum einnehmen, wie vier Atome Wasser-

stoff im Isobutyl = C_4H_{10} , man darf aber nicht, wie es früher geschehen ist, daraus schliessen, dass überhaupt ein Atom Kohlenstoff den nämlichen Raum erfülle, wie zwei Atome Wasserstoff. In all den Verbindungen, deren Volumconstitution ich im Vorstehenden mitgetheilt habe, nehmen vielmehr ein Atom Kohlenstoff und ein Atom Wasserstoff den nämlichen Raum einer Stere ein.

Es hängt hiernach lediglich von der besonderen Structur des Phenyls und Isobutyls ab, dass ihre Volume übereinstimmen.

Es sind im Vorhergehenden vielfache Belege beigebracht worden, dass das Volummaass entsprechender Verbindungen, die Stere bei Kochhitze, in der Regel mit dem Atomgewicht wächst, nur bei den Alkoholen und den Aldehyden der Normalreihe nimmt sie mit dem Atomgewicht ab; das Verhältniss des Volummaasses zweier Verbindungen wird sich in der Regel für die einem andern Druck, als dem von Einer Atmosphäre, entsprechenden Kochpunkte ändern.

Die Sterengleichheit der verschiedensten Paare entsprechender Phenyl- und Isobutyl-Verbindungen schliesst einen solchen Wechsel aus; sie wird unzweifelhaft auch für andere correspondirende Temperaturen, d. h. für die jedem andern Druck entsprechenden Siedetemperaturen derselben gültig bleiben.

Von den hier erwähnten Phenyl- und Isobutyl-Paaren ist bis jetzt keines auf die Abnahme oder Zunahme der Spannkraft seiner Dämpfe mit der Temperatur untersucht. Aus dem Zusammenhang der ermittelten Volum- und Contractions-Verhältnisse glaube ich jedoch die theoretische Vorausbestimmung wagen zu dürfen, dass eine Phenyl-Verbindung um etwa $\frac{5}{4}$ mal so viele Grade abgekühlt oder erwärmt werden muss, als die entsprechende Isobutyl-Verbindung,

wenn ihre Dampfspannung um gleich viel erniedrigt oder erhöht werden soll; denn diess ist die Bedingung, dass die Volume beider auch bei den einem anderen Druck entsprechenden Siedepuncten derselben gleich bleiben.

§ 24. Für jeden Kern scheinen die Contractionen seiner Verbindungen, kleine relative Verschiebungen abgerechnet, im Allgemeinen die gleiche Ordnung zu befolgen. Die kleinste Contraction entspricht dem Alkohol, der Säure und dem Jodid, dann folgen das Bromid, die zusammengesetzten Aetherarten und das Chlorid; die grösste Contraction hat stets das Aldehyd und, so weit beobachtet, das Cyanid. So hat man:

- | | | | | | |
|----|---|---|----|---|--|
| 1. | { | Alkohol C = 57 P. C = 59 K.
Essigsäure C = 59 K.
Jodaethyl C = 60 P.
Bromaethyl C = 67 P.
Essigsäure Aetherarten C = 69 bis 71.
Chloraethyl C = 71 P.
Aldehyd C = 78 P. | 2. | { | Propylalkohol C = 57 P.P.
Propionsäure C = 59 bis 60 P.P.
C = 61 K.
Jodpropyl C = 62 P.P.
Brompropyl C = 66 bis 67 P.P.
Chlorpropyl C = 68 P.P.
Propylaldehyd C = 78 P.P. |
| 3. | { | Jodisobutyl C = 58 bis 59 P.P.
Isobutylalkohol C = 62 P.P.
Isobuttersäure C = 62 K. C = 63 P.P.
Bromisobutyl C = 64 P.P.
Isobuttersäure Aether C = 67 bis 71.
Chlorisobutyl C = 68 P.P.
Isobutylaldehyd C = 76 P.P. | 4. | { | Jodisoamyl C = 58 K.
Isoamylalkohol C = 61 P. C = 63 K.
Isovaleriansäure C = 63 K.
Bromisoamyl C = 62 bis 63 P.
Isovaleriansäure Aether C = 65 bis 68
Chlorisoamyl C = 66 P.
Isoamylaldehyd C = 68 K C = 70 P.P. |
| | | 5. | | { | Benzoësäure C = 47 K.
Anilin C = 49 K.
Benzoëalkohol C = 51 K.
Benzoësäure Aether C = 47 bis 58 K
Bittermandelöl C = 53 K.
Cyanphenyl C = 54 K. |

§ 25. Es lassen sich nun aus den mitgetheilten Thatsachen einige practische Regeln gewinnen für die Berechnung des Volums einer Verbindung bei Kochhitze aus ihrem beobachteten Volum bei 0° oder mittlerer Temperatur, und der beobachteten Ausdehnung einer anderen Substanz durch die Wärme, deren Ausdehnung mit der zu untersuchenden voraussichtlich übereinstimmt, oder in bekanntem Verhältnisse steht. Schon H. Kopp hat 1856 zum Zwecke des Studiums der Volumverhältnisse flüssiger Körper bei Kochhitze mehrfach solche Berechnungen ausgeführt. Seitdem ist das Beobachtungsmaterial ausserordentlich angewachsen, und viele lehrreiche Thatsachen lassen sich feststellen, wenn die Volume bei Kochhitze in richtiger Weise berechnet werden können. Die wirkliche Ausführung solcher Rechnungen wird die Basis einer anderen Untersuchung bilden. Aus dem Mitgetheilten ergeben sich für diesen Zweck unter Anderen die nachfolgenden Anhaltspunkte.

1. Zur Berechnung der Ausdehnung eines Alkohols der Fettreihe kann man ohne erheblichen Fehler diejenige der entsprechenden Säure anwenden und umgekehrt; weil die Contractionen der Säuren und Alkohole sich stets sehr nahe liegen.

2. Zur Berechnung der Ausdehnung der Verbindung eines Alkoholradicals der Normalreihe kann man ohne erheblichen Fehler diejenige der entsprechenden Verbindung des benachbarten normalen Alkoholradicals benutzen, weil die Contractionen für die wachsenden Alkoholradicale der Normalreihe sich nur sehr langsam ändern. Rascher scheint diese Aenderung bei den Isoverbindungen statt zu haben, denn die Contraction einer Isoamylverbindung ist stets etwas kleiner als diejenige der entsprechenden Isobutylverbindung.

3. Die Contraction des Bromids eines Alkoholradicals
[1881. 1. Math.-phys. Cl.]

ist stets sehr nahe genau die mittlere zwischen der Contraction des Chlorids und des Jodids dieses Alkoholradicals.

4. Die Contraction des Chlorids und des Acetats eines Alkoholradicals stimmen meist nahe überein.

5. Die Ausdehnung einer Phenylverbindung ist etwa $\frac{5}{4}$ mal zu nehmen, um die Ausdehnung der entsprechenden Isobutylverbindung zu erhalten.

6. Sehr nahe liegen sich die Ausdehnungen der entsprechenden isobuttersauren und essigsäuren Aetherarten, so dass eine nach der anderen berechnet werden kann,

7. Die Ausdehnung einer Aetherart ist etwa $\frac{7}{6}$ mal so gross als die Ausdehnung der dieser Aetherart isomeren Säure der Fettreihe.

Auch diese Beziehung wird in manchen Fällen zu einer angenäherten Berechnung dienlich sein.

§ 26. Es ist dargelegt worden, dass die Grösse der Stere verschiedener Verbindungen bei ihrer respectiven Kochhitze nicht völlig die gleiche ist; sie schwankt gesetzmässig in engen Grenzen und nimmt in der Regel (jedoch nicht bei den normalen Alkoholen und Aldehyden) mit wachsendem Atomgewicht in jeder Reihe etwas zu. Der grösseren Stere entspricht in diesen Fällen die kleinere Contraction. Wenn das Dalton'sche Gesetz giltig wäre, wonach die Flüssigkeiten von ihren Kochpunkten ab um gleichviel Grade erwärmt oder abgekühlt werden müssten, damit ihre Dampfspannung sich in gleicher Weise ändere, so hätte offenbar die grössere Stere bei Abnahme des Drucks die kleinere Contraction, und die Steren müssten bei niederen Drucken bei den respectiven Kochpunkten sich noch mehr von der Gleichheit entfernen.

Die wirkliche gleiche Abnahme der Spannung der Dämpfe, soweit dahin gehörige Beobachtungen vorliegen, scheint jedoch in homologen Reihen bei niederen Drucken

für die Glieder von höherem Atomgewicht grössere Abkühlungen zu erfordern, und dadurch die Wirkung der kleineren Contraction für gleichviel Grade mehr als abzugleichen. Wo man in der That eine dahin gehörige Rechnung ausführen kann, scheinen desshalb die Steren der Flüssigkeiten einer homologen Reihe bei correspondirenden Temperaturen um so mehr der Gleichheit sich zu nähern, je niedriger die Drucke sind.

§ 27. Ich will diese Rechnung für die Fettsäurereihe, für welche Landolt³⁾ die Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt hat, vorlegen. Ich gebe für jede Säure das Molecularvolum beim Kochpunkt für Eine Atmosphäre Druck und die entsprechende Stere, wie ich sie l. c. abgeleitet, und im Vorausgehenden mitgetheilt habe, an; füge dann bei, um wie viel Grade sich die betreffende Säure nach Landolt abkühlen muss, damit ihre Dämpfe von der Spannung von 760 mm auf die Spannung von 30 mm herabsinken, und bezeichne diese Anzahl Grade durch Δt . Dann füge ich noch die für dieses Δt nach Kopps oder Pierres Ausdehnungsversuchen berechnete Contraction in 10000 Theilen des Volums bei Kochhitze bei. Hiernach hat man:

$$\text{Ameisensäure} = C_1^1 H_2^2 O_2^3 \cdot v = 41,8 K = 6 \times \overline{6,97} \cdot \Delta t = 80^{\circ},8 L \cdot C \\ = 837 K.$$

$$\text{Essigsäure} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 \cdot v = 63,4 K = 9 \times \overline{7,04} \cdot \Delta t = 88^{\circ},1 L \cdot C = 970 K.$$

$$\text{Propionsäure} = C_3^3 H_6^6 O_2^3 \cdot v = 85,9 K = 12 \times \overline{7,16} \cdot \Delta t = 88^{\circ},1 L \cdot C \\ = 1010 K.$$

$$\text{Normalbuttersäure} = C_4^4 H_8^8 O_2^3 \cdot v = 108,0 P. = 15 \times \overline{7,19} \cdot \Delta t = 99^{\circ},4 L \cdot C \\ C = 1118 P.$$

$$\text{Isovaleriansäure} = C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3 \cdot v = 130,4 K = 18 \times \overline{7,24} \cdot \Delta t = 105^{\circ},8 L \cdot C \\ C = 1202 K.$$

Man sieht, dass mit wachsendem Atomgewicht die Stere zunimmt; aber auch Δt nimmt zu; und weil der grösseren

3) Annal. Chem. Pharm. Supplem. VI. S. 129.

Stere auch die grössere Contraction entspricht, so nähern sich die Steren der Gleichheit.

Berechnet man nun nach den Kopp'schen und Pierre'schen Ausdehnungsbeobachtungen die Molecularvolumne für die dem Dampfdruck von 30 mm entsprechenden Siedetemperaturen, so erhält man die Reihe:

$$\text{Ameisensäure} = C_1^1 H_2^2 O_2^3 . v = 38,3 K = 6 \times \overline{6,38}.$$

$$\text{Essigsäure} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 . v = 57,3 K = 9 \times \overline{6,37}.$$

$$\text{Propionsäure} = C_3^3 H_6^6 O_2^3 . v = 77,2 K = 12 \times \overline{6,43}.$$

$$\text{Normalbuttersäure} = C_4^4 H_8^8 O_2^3 . v = 95,9 P. = 15 \times \overline{6,39}.$$

$$\text{Isovaleriansäure} = C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3 . v = 114,7 K = 18 \times \overline{6,37}.$$

Bei 30 mm Druck sind also die Steren der Ameisensäure, Essigsäure, Normalbuttersäure und Isovaleriansäure wirklich schon gleich, im Mittel = $\overline{6,38}$; nur die Propionsäure stimmt nicht genau, wohl weil es bis jetzt nicht zu gelingen scheint, sie rein genug darzustellen.

§ 28. In einer Arbeit über Siedepunkte und correspondirende Temperaturen, die ich hoffe bald vorlegen zu könnenweise ich nach, dass, wie diess auch aus den Regnault'schen Beobachtungen der Dampfspannungen von Chloräethyl, Bromäethyl und Jodaethyl, und aus den Landolt'schen für die Fettsäuren hervorgeht, — dass für die Glieder einer solchen Reihe die Differenz correspondirender Siedetemperaturen mit dem Druck abnimmt, und mit wachsendem Drucke sich einem für höhere Drucke constanten Werthe nähert. Dieser Grenzwert ist für die genannten Säuren nach Landolt schon bei Einer Atmosphäre Druck erreicht.

Dass sich die Steren solcher Flüssigkeiten bei niederen Drucken der Gleichheit nähern, wie diejenigen der Fettsäuren, wird sich wohl für alle die Gruppen bestätigen, für welche ich im Vorstehenden Abnahme der Siedepunktdifferenz der Paare, Zunahme des Volum-

maasses und Abnahme der Contraction mit wachsendem Atomgewicht nachgewiesen habe.

Es scheint diese für Flüssigkeiten geltende Thatsache einer Beziehung der Körper in Gasform zu entsprechen. Für gasförmige Körper ist die Gleichheit der Molecularvolume (und also des Volummaasses oder der Stere) bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nur streng gültig für sehr verdünnte Gase bei niederen Drucken; nicht selten weichen bei hohen Drucken auch die Molecularvolume der Gase, und also ihre Steren, von der völligen Gleichheit mehr und mehr ab.

§ 29. Ich erkenne in der Thatsache, dass sich das Volummaass entsprechender flüssiger Körper für sehr niedere Drücke der Gleichheit nähert, ebenso auch eine Analogie für das Verhalten fester Körper.

Für feste Körper, deren Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur meist der Grenze Null zueilt, erscheint die Stere nicht selten für ganze Gruppen von entsprechenden Körpern als nahe constant, wie ich diess nun für so viele Reihen derselben festgestellt habe.

Wir vermögen die correspondirenden Temperaturen für feste Körper bis jetzt nicht anzugeben. Die Differenz correspondirender Temperaturen zweier fester Körper ist, dem niederen Dampfdruck entsprechend, wahrscheinlich kleiner, als die Siedepunktsdifferenz der entsprechenden Flüssigkeiten. Aber wenn sie auch etwas grösser wäre, so würde diess doch nicht hindern, bei gleicher mittlerer Temperatur, oder z. B. bei 0° die Steren fester Körper für zahlreiche Gruppen nahe übereinstimmend zu finden, weil die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme in der Regel eine so geringe ist, dass sie z. B. für 100° auf die Ziffern des Molecularvolums, so weit sich dasselbe bis jetzt genau beobachten lässt, meist noch keinen sehr erheblichen Einfluss auszuüben vermag.

In dieser Weise kann man sich eine theoretische Rechenschaft geben über das bei festen Körpern waltende Sterengesetz, wie ich dasselbe in den Sitzungsberichten der K. Akademie der Wissenschaften 1877 erstmals ausführlicher entwickelt habe. Man gelangt dadurch zu einer zwar noch hypothetischen, aber insofern werthvollen theoretischen Auffassung, als dieselbe für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper übereinstimmende Gültigkeit hat.

§ 30. Für die Richtigkeit des Sterengesetzes spricht noch eine andere sehr bemerkenswerthe Thatsache.

Die Volumformeln im festen und flüssigen Zustande erscheinen, wie l. c. schon hervorgehoben, in der Regel identisch, oder mit anderen Worten: die Volumconstitution der Körper im festen und flüssigen Zustande, so weit solche Vergleiche bis jetzt möglich sind, ist meist durch die nämliche Formel dargestellt.

So erscheint das mit einwerthigen Elementen oder Gruppen verbundene Chlor im festen und flüssigen Zustande als Cl_1^3 , das Brom als Br_1^4 . Es ist z. B. wie ich dargelegt habe.⁴⁾

$$\text{Festes Chlorkalium} = \text{K}_1^4 \text{Cl}_1^3 = 7 \times \overline{5,4} = \underline{37,8}.$$

$$,, \text{ Chlornatrium} = \text{Na}_1^2 \text{Cl}_1^3 = 5 \times \overline{5,4} = \underline{27,0}.$$

$$,, \text{ Bromkalium} = \text{K}_1^4 \text{Br}_1^4 = 8 \times \overline{5,4} = \underline{43,2}.$$

$$,, \text{ Bromnatrium} = \text{Na}_1^2 \text{Br}_1^4 = 6 \times \overline{5,4} = \underline{32,4}.$$

$$\text{Flüssiges Chlorpropyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_7^7 \text{Cl}_1^3 = 91,6 = 13 \times \overline{7,05}.$$

$$,, \text{ Chloraethyl} = \text{C}_2^2 \text{H}_5^5 \text{Cl}_1^3 = 71,2 = 10 \times \overline{7,12}.$$

$$,, \text{ Brompropyl} = \text{C}_3^3 \text{H}_7^7 \text{Br}_1^4 = 100,3 = 14 \times \overline{7,16}.$$

$$,, \text{ Bromaethyl} = \text{C}_2^2 \text{H}_5^5 \text{Br}_1^4 = 78,4 = 11 \times \overline{7,13}.$$

Die feste Stere ist etwa 5,4, die flüssige beim Kochpunkt ist etwa 7,1, und es steht lediglich Propyl

4) *Annal. Chem. Pharm.* Bd. 192 S. 295 u. ff.

= $C_3^3 H_7^7$ und Aethyl = $C_2^2 H_5^5$ u. s. f. an der Stelle von K_1^4 und Na_1^2 in den festen Verbindungen.

Es sei noch ein zweites Beispiel vorgeführt.

Für feste Ameisensäure und Essigsäure hat Pettersson die Molecularvolumen sehr genau festgestellt; für erstere $v = 32,4$; für letztere $v = 48,7$. Nun ist nach dem Sterengesetz hieraus zu entnehmen:

$$\text{Feste Ameisensäure} = C_1^1 H_2^2 O_2^3 = 6 \times \overline{5,4} = 32,4 \text{ wie beob.}$$

$$\text{„ Essigsäure} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 = 9 \times \overline{5,4} = 48,6 \text{ wie beob.}$$

Aber für diese flüssigen Säuren beim Kochpunkt hat sich damit völlig übereinstimmend ergeben:

$$\text{Flüssige Ameisensäure} = C_1^1 H_2^2 O_2^3 = 41,8 = 6 \times \overline{6,97}.$$

$$\text{„ Essigsäure} = C_2^2 H_4^4 O_2^3 = 63,4 = 9 \times \overline{7,04}.$$

Die Volumconstitution ist im festen und flüssigen Zustande völlig die gleiche; nur die Grösse der Stere ist verschieden.

Ganz dasselbe gilt ferner von den festen Silbersalzen und den flüssigen Aetherarten der Säuren der Fettreihe.

Für die Silbersalze dieser Säuren im festen Zustande habe ich⁵⁾ nachgewiesen, dass sie das Silber mit seinem Metallvolum als Ag_1^2 enthalten, und dass z. B.

$$\text{Festes Silberacetat} = C_2^2 H_3^3 Ag_1^2 O_2^3 = 51,3 \text{ Schröder} = 10 \times \overline{5,13}.$$

$$\text{„ Silberbutyrat} = C_4^4 H_7^7 Ag_1^2 O_2^3 = 82,9 \text{ Schröder} = 16 \times \overline{5,18}.$$

$$\text{„ Silberisovalerianat} = C_5^5 H_9^9 Ag_1^2 O_2^3 = 98,7 \text{ Schröder} = 19 \times \overline{5,19}.$$

Ganz entsprechend sind nach dem Vorausgehenden bei Kochhitze

$$\text{Flüssiges Essigsäures Aethyl} = C_2^2 H_3^3 \cdot C_2^2 H_5^5 O_2^3 = 107,4 \text{ K} = 15 \times \overline{7,16}.$$

$$\text{„ Isobuttersäures Aethyl} = C_4^4 H_7^7 \cdot C_2^2 H_5^5 O_2^3 = 150,8 \text{ P. K} = 21 \times \overline{7,16}.$$

$$\text{„ Isovaleriansäures Aethyl} = C_5^5 H_9^9 \cdot C_2^2 H_5^5 O_2^3 = 174,7 \text{ P.P.} = 24 \times \overline{7,28}.$$

5) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 10 S. 852 u. f.

Die Volumconstitution der festen Silbersalze und der flüssigen Aetherarten stimmt völlig überein, nur steht in den letzteren überall das Aethyl = $C_2^2 H_5^5$ an der Stelle des Silbers = Ag_1^2 in den ersteren, und die Stere ist bei den genannten flüssigen Aetherarten bei Kochhitze = $\overline{7,16}$ bis $\overline{7,28}$; bei den festen Silbersalzen aber = $\overline{5,13}$ bis $\overline{5,19}$.

Diese Beispiele mögen genügen.

Fortan wird sich die Volumtheorie auf der nun gewonnenen festen Grundlage mit jeder Erweiterung des Beobachtungsgebietes sehr rasch und sicher fortentwickeln, und in Zukunft, ja in Bälde, auch zur Kenntniss der chemischen Natur der Verbindungen das ihrige reichlich beitragen.
