

## Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

Von

C. FREESE.

Während diejenigen zusammengesetzten Körper, deren Bestandteile zwar chemisch verschieden, aber nur mit einander gemengt sind, in den meisten Fällen physikalische Eigenschaften zeigen, die zu denjenigen ihrer Bestandteile in so naher Beziehung stehen, dass sie sich aus letzteren und dem obwaltenden Mischungsverhältnis unmittelbar ableiten lassen, ist die Besonderheit der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen für diese geradezu charakteristisch, indem diese Verbindungen meistens physikalische Eigenschaften zeigen, die von denen der sie zusammensetzenden Elemente gänzlich unabhängig zu sein scheinen. Vergleichen wir z. B. den Schwefelkohlenstoff, eine unangenehm riechende, farblose, höchst flüchtige und giftige Flüssigkeit, bezüglich der physikalischen Eigenschaften mit den Elementen, aus denen diese Verbindung besteht, dem Schwefel und dem Kohlenstoff, also mit Körpern, die fest, geruchlos und weder farblos noch giftig sind, oder vergleichen wir die physikalischen Eigenschaften des Wassers mit denjenigen seiner Bestandteile, also mit denen von Gasen, deren Verflüssigung bis vor wenigen Jahren als unmöglich galt, so muss es Verwunderung erregen, dass sich die physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente in ihren Verbindungen in keiner Weise abspiegeln.

Ferner zeigen nun auch Verbindungen, die aus denselben chemischen Elementen zusammengesetzt, also qualitativ gleich sind, häufig keineswegs ähnliche physikalische Eigenschaften. So wird aus dem flüssigen Chlorphosphor durch weitere chemische Bindung von Chlor ein Chlorphosphor von festem Aggregatzustande; ja in der organischen Chemie ist die Zahl der qualitativ gleich zusammengesetzten Verbindungen, welche die verschiedensten physikalischen Eigenschaften besitzen, geradezu unübersehbar.

Endlich giebt es eine ungemein grosse Zahl von chemischen Verbindungen, die mit anderen nicht bloß qualitativ, sondern auch quantitativ gleich zusammengesetzt sind und doch zeigen solche Verbindungen, die wir isomere nennen, nicht gleiche physikalische Eigenschaften.

Wir kennen z. B. ein schwarzes, amorphes und ein rotes, krystallisiertes Schwefelquecksilber, welche beide dieselben Elemente in gleicher Menge enthalten; namentlich bieten uns aber auch hier viele organische Verbindungen Beispiele für physikalische Verschiedenheit bei gleichem chemischen Inhalt.

Nun liegt wohl auf der Hand, dass die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen nicht zufällige sein können, sondern dass sie durch die Art und Menge der die Verbindungen zusammensetzenden Elemente im wesentlichsten bedingt sein müssen. Diese beiden Faktoren reichen aber im Hinblick auf die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Isomeren zur völligen Bestimmung einer Verbindung nicht aus, sondern es muss auch noch die besondere Art der chemischen Vereinigung der Elemente, also die chemische Constitution auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung bestimmend einwirken. Bei dem heutigen Stande der Wissenschaft sind wir aber erst in verhältnismässig wenigen Fällen in der Lage, über diesen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Körper vollständig Rechenschaft geben zu können. In dieser Beziehung hat die physikalische Chemie erst in geringem Grade den Charakter einer exacten Naturwissenschaft erlangt und muss der Zukunft die vollständige Erforschung des beregten Zusammenhanges vorbehalten bleiben. Dass solche nicht schon in nächster Zeit erfolgen werde, ist leider wegen der besonderen Schwierigkeiten, die sich hier der Forschung entgegenstellen, wahrscheinlich.

Diese Schwierigkeiten entspringen aus dem Umstande, dass die physikalischen Eigenschaften der Elemente im freien Zustande meistens nicht zur Feststellung derjenigen ihrer Verbindungen benutzt werden können. Wir müssen vielmehr nach dem Obigen von der Annahme ausgehen, dass die verschiedenen Elemente bei der chemischen Verbindung mit einander und durch die bei dieser Verbindung obwaltenden Verhältnisse ganz andere physikalische Eigenschaften erlangen, wie diejenigen sind, die sie im freien Zustande besitzen; sie werden hierbei in Modifikationen übergeführt, die wir an sich zu beobachten nicht Gelegenheit haben, in Modifikationen, die eben nur in chemischer Verbindung mit ganz bestimmten anderen Elementen existieren, wenn ein bestimmtes Mengenverhältnis und eine besondere Bindungsart obwaltet und die äusseren Umstände der Erhaltung dieses Zustandes nicht hinderlich sind. Gelingt es uns, diese Eigenschaften der Elemente unter den obwaltenden Bedingungen zu ermitteln, so werden wir im Stande sein, aus ihnen die physikalischen Eigenschaften ihrer Verbindungen mit derselben Sicherheit abzuleiten, wie diejenigen der Gemenge aus den Eigenschaften ihrer Bestandteile.

Zur Feststellung solcher Eigenschaften der Elemente können wir nur durch das vergleichende Studium der physikalischen Eigenschaften zweckmässig gewählter Verbindungen derselben gelangen. Hierbei müssen wir zunächst die Eigenschaften der in den Verbindungen enthaltenen Atomgruppen unter den obwaltenden Umständen zu erforschen suchen, um aus ihnen dann auf die Eigenschaften der Elemente solcher Atomgruppen zu kommen. Dazu ist aber die genaue Kenntnis der Constitution der Verbindungen nötig. Umgekehrt sind wir in einzelnen Fällen, wie wir in der Folge sehen werden, im Stande, aus den anderweitig ermittelten physikalischen Eigenschaften jener Atomgruppen die Constitution der Verbindungen abzuleiten. Diese Abhängigkeit einiger der wichtigsten physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen von deren Zusammensetzung wollen wir hier, soweit ihre vollständige Erforschung nicht schon älteren Datums ist, zum Gegenstande der Erörterung machen.

Was zunächst die Beziehungen der specifischen Gewichte der Körper zu ihrer chemischen Zusammensetzung betrifft, so sind solche bisher erst bei den gas- resp. dampfförmigen Körpern vollständig erforscht. Nachdem nämlich von Boyle und Mariotte gefunden, dass die Volumina der Gase dem Druck, unter dem sie stehen, umgekehrt proportional sind und Gay-Lussac entdeckt hatte, dass alle Gase annähernd denselben Ausdehnungscoefficienten haben, stellte Avogadro die Hypothese auf, dass gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur auch eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Dieser Avogadro'sche Satz blieb lange Zeit hindurch wenig beachtet; erst mit der Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie gelangte er zu seiner vollen Bedeutung, wie Krönig und Clausius aus ihm und der Annahme einer fortschreitenden Bewegung der Moleküle umgekehrt das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz ableiteten. Aus der Kenntnis der Volumverhältnisse, in denen sich elementare Gase chemisch verbinden und derjenigen der Volumina der entstandenen gasförmigen Verbindungen folgerte man mit Hilfe des Avogadro'schen Satzes, dass auch die Moleküle der Elemente in Gasform aus mehreren, nämlich aus je 2 Atomen bestehen (Ausnahmen bieten Phosphor, Arsenik, Cadmium und Quecksilber), dass also bei den elementaren Gasen (mit den erwähnten Ausnahmen) das Atomgewicht die Hälfte des Molekulargewichts ausmacht. Wie nun allgemein der Wasserstoff zur Einheit für die Atomgewichte und auch für die specifischen Gewichte aller Gase angenommen wurde, so dass diesem Elemente nunmehr das Molekulargewicht 2 zukommt, ergab sich hieraus und dem Avogadro'schen Satze für alle Gase, dass ihr specifisches Gewicht die Hälfte ihres Molekulargewichts beträgt; für die gasförmigen Elemente (mit obigen Ausnahmen) sind somit die specifischen Gewichte gleich ihren Atomgewichten.

Die Erkenntnis dieser einfachen Beziehungen zwischen den specifischen und den Molekulargewichten gasförmiger Körper musste die Frage nahe legen, ob auch bei flüssigen und festen Körpern derartige Relationen bestehen.

Schon vor längerer Zeit hat Kopp die specifischen oder Molekularvolumina einer grossen Anzahl von organischen Körpern im flüssigen Zustande ermittelt, indem er die Molekulargewichte derselben durch die bezüglichen specifischen Gewichte beim Siedepunkte der Flüssigkeiten, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , dividierte. Letztere Gewichte, die er durch Bestimmung des specifischen Gewichts bei gewöhnlicher Temperatur, des Siedepunktes und des Ausdehnungscoefficienten zwischen  $0^{\circ}$  und dem Siedepunkte der Flüssigkeiten erlangte, glaubte er, um vergleichbare Werte zu erlangen, in die Rechnung einführen zu müssen, indem er von der Annahme ausging, dass die verschiedenen Flüssigkeiten zwischen ihren specifischen und ihren Molekulargewichten dann die einfachsten Beziehungen, und zwar ähnliche wie die Gase unter einander bei gleichem Druck zeigen werden, wenn ihre Dämpfe gleiche Tension besitzen. Solches ist aber bei den verschiedenen Flüssigkeiten beim Sieden unter gleichem Druck der Fall. Von der Zulässigkeit dieser Annahme wird weiter unten die Rede sein.

Kopp folgerte nun u. a. aus seinen Versuchen, dass in vielen Fällen die Differenzen der Molekularvolumina denen der Molekulargewichte in den homologen Reihen proportional sind; so entspricht nach ihm die Zunahme eines Moleküls um  $\text{CH}_2$  einer Vergrößerung des specifischen Volumens um 22; durch Substitution von einem Bromatom für ein Chloratom wird dieses Volumen um 5 erhöht; ferner ändert nach Kopp die Substitution von einem Kohlenstoffatom durch 2 Wasserstoffatome nicht das Molekularvolumen gewisser organischer Flüssig-

keiten; auch sollen isomere und metamere flüssige Körper in der Regel dasselbe Molekularvolumen zeigen, mit Ausnahme gewisser Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.

Aus seinen Versuchsergebnissen berechnete dann Kopp die Zahlenwerte für die spezifischen Volumina der Elemente und ergaben sich ihm meistens für dieselben Elemente auch dieselben Werte, z. B. für den Kohlenstoff die Zahl 11, für Wasserstoff 5,5; dagegen glaubte er für Sauerstoff und Schwefel wegen der oben angedeuteten Ausnahmen variable Werte annehmen zu müssen; seine Versuche schienen ihm anzudeuten, dass der Sauerstoff in zwei verschiedenen Werten, nämlich mit den spezifischen Volumina 12,2 und 7,8, dagegen der Schwefel mit den Werten 28,6 und 22,6 in Verbindungen existiert.

Diese Verschiedenheit im spezifischen Volumen des Sauerstoffs und Schwefels kann wohl nur in der verschiedenen Bindung dieser Elemente ihre Ursache haben, und zwar scheint die höhere Zahl für den Sauerstoff zu gelten, wenn derselbe mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist; dagegen die kleinere, wenn sich die Bindung auf zwei verschiedene Atome erstreckt. Ähnliches gilt für den Schwefel.

Wären diese Folgerungen aus den Kopp'schen Arbeiten richtige, so besäßen wir darin wichtige Mittel zur Erforschung der Constitution von vielen organischen Verbindungen. Indessen zeigen die direkt ermittelten spezifischen Volumina vieler Körper so erhebliche Abweichungen von den aus den Kopp'schen Constanten berechneten, dass die Anwendbarkeit letzterer bezweifelt werden muss. Somit schien es dringend geboten, durch erneuerte Versuche die Richtigkeit der von Kopp ermittelten Zahlen zu prüfen und festzustellen, ob der von Kopp gefolgerte Zusammenhang thatsächlich existiert.

Von den in den letzten Jahren zu diesem Zweck unternommenen Arbeiten ist zunächst diejenige von Thorpe<sup>1)</sup> beachtenswert. Dieser Forscher verwandte nicht bloß die grösste Sorgfalt auf die Reindarstellung der in Frage kommenden Flüssigkeiten, sondern suchte auch durch weitere Vervollkommnung der Kopp'schen Methode die Beobachtungsfehler auf ein Minimum zu beschränken.

Thorpe folgert nun aus seinen Versuchen, dass viele isomere Flüssigkeiten und sogar solche von demselben chemischen Typus nicht gleiche spezifische Volumina bei ihren Siedepunkten haben. Solche Fälle werden am häufigsten bei Körpern angetroffen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; so zeigen nach Thorpe viele normale Kohlenwasserstoffe bei ihren Siedepunkten ein niedrigeres spezifisches Gewicht, als ihre Isomeren; sie besitzen also ein grösseres spezifisches Volumen, wie diese. Hiernach scheinen die spezifischen Volumina von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht invariabel zu sein; sie müssen vielmehr durch die Gruppierung innerhalb der Verbindungen bedingt sein. Für diese Ansicht sprechen namentlich einzelne Benzolderivate, bei denen ganz erhebliche Abweichungen von dem Kopp'schen Gesetze der gleichen Molekularvolumina vorkommen. Auch für Stickstoff muss, wie solches schon für Sauerstoff und Schwefel von Kopp ermittelt ist, ein variables spezifisches Volumen angenommen werden.

Die Unregelmässigkeit in der Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme macht die Kopp'sche Untersuchungsmethode nicht bloß umständlich, sondern auch unsicher, so dass auch in die absolute Richtigkeit der von Thorpe gefundenen Zahlen Zweifel gesetzt werden

<sup>1)</sup> Chem. soc. 1880. I, 341.

müssen. Es gewährt deshalb eine andere, zuerst von Ramsay befolgte Methode zur Bestimmung der Molekularvolumina, nach welcher die spezifischen Gewichte der fraglichen Flüssigkeiten bei ihren respectiven Siedepunkten direkt bestimmt werden, grössere Genauigkeit. Ramsay<sup>1)</sup> bedient sich eines dünnwandigen Glaskügelchens von etwa 10 ccm Inhalt, das am oberen Ende mit einer gebogenen Capillarröhre versehen ist. Das Volumen des Apparates wird durch Wägen des ihn füllenden kochenden Wassers bestimmt. Um nun das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkte zu ermitteln, füllt man mit ihr das Kügelchen und hängt dieses mittels eines Platindrahtes in den oberen Teil eines Glasgefässes, welches unten eine ringförmige Ausweitung trägt, in die vorher eine kleine Menge derselben Flüssigkeit gegossen worden. Erhitzt man nun von aussen das Gefäss, so gelangt die untere Flüssigkeit zum Kochen, ihr Dampf umgiebt und erwärmt die Kugel, so dass deren Inhalt teilweise austropft, bis derselbe auf Siedetemperatur gebracht ist; nun wird die Kugel herausgenommen, abgetrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Bei leicht flüchtigen oder oxydierbaren Substanzen erfordert diese Methode besondere Vorsichtsmassregeln, auch bedingt die Ausdehnung des Glases eine besondere Correctur.

Ramsay gelangte durch seine Untersuchungen zu Resultaten, die mit denen von Kopp im ganzen genommen sehr nahe übereinstimmen; wie Kopp fand er für Sauerstoff und Schwefel zwei verschiedene Werte, für Stickstoff sogar 5 solche, deren Aufzählung hier zunächst überflüssig sein dürfte.

In neuester Zeit hat Robert Schiff<sup>2)</sup> die Molekularvolumina einer grossen Anzahl flüssiger organischer Körper bestimmt; anfangs mit dem Ramsay'schen Apparate arbeitend, fand er, dass bei dessen Benutzung häufig Schwierigkeiten oder doch wenigstens Zeitverluste dadurch entstehen, dass sich während des Erwärmens des Glaskügelchens Dampfblasen innerhalb der Capillarröhre ansammeln, die durch kein Mittel zu entfernen sind, so dass der Versuch von neuem angefangen werden muss.

Schiff bediente sich aus diesem Grunde statt des Glaskügelchens eines kleinen dilatometerartigen Fläschchens; am unteren Ende des oberen dünnröhrigen Theiles war der Nullpunkt angebracht; der Inhalt des Fläschchens bis zu dieser Marke wurde durch Auswägen mit Quecksilber von 0° bestimmt. Hierauf wurde die ganze capillare Röhre auf Null abgekühlt und 1,359 g Quecksilber eingeführt; damit war  $\frac{1}{10}$  ccm abgegrenzt; der nunmehrige Stand der Quecksilberoberfläche wurde mit 10 bezeichnet und die Röhre zwischen 0 und 10 in 10 gleiche Teile geteilt; die Untereinteilung war fein genug, um  $\frac{1}{1000}$  ccm bequem und ohne Loupe abschätzen zu können.

Zur Ausführung der spezifischen Gewichtsbestimmung füllt man das Fläschchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hängt es in einen Glasmantel, wie ihn V. Meyer zur Dampfdichtebestimmung benutzt. Auf dem Boden dieser Umhüllung bringt man einige Gramme derselben Flüssigkeit in starkes Sieden. Die Dämpfe erwärmen das Fläschchen und bald ist alle bei der betreffenden Temperatur überschüssige Flüssigkeit über den Rand des oberen capillaren Halses geflossen. Nun zieht man schnell das Fläschchen in die Höhe, entfernt mittels einer capillaren Pipette noch eine kleine Menge Flüssigkeit, so dass nun die Oberfläche

<sup>1)</sup> Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XII, 1024.

<sup>2)</sup> Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XIV, 2761.

der Flüssigkeit sich innerhalb der Teilung befindet, senkt das Fläschchen wieder in die Dämpfe der Heizflüssigkeit und beobachtet den Meniskus in der Röhre; hat derselbe einen festen Stand erreicht, so liest man diesen ab, zieht das Fläschchen heraus, schliesst, trocknet und wägt es nach dem Erkalten. Hiermit hat man alle Daten zur Berechnung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit bei deren Siedetemperatur.

Auch die von Schiff erhaltenen Zahlen stimmen mit den von Kopp ermittelten im allgemeinen gut überein, soweit sich beide Forscher mit derselben Verbindung beschäftigten. Dagegen ist nach Schiff von den von Kopp berechneten constanten specifischen Volumen, wie 11 für Kohlenstoff, 5,5 für Wasserstoff u. s. w. gänzlich abzusehen, indem diese Werte nur Durchschnittszahlen sind, ermittelt aus einer grossen Zahl von Beobachtungen an Substanzen, die sowohl normale, als sekundäre, als auch ungesättigte Kohlenstoffketten enthalten, Zahlen, die auf viele Substanzen in weiten Grenzen ungefähr, auf sehr wenige aber genau passen. Die wichtigeren Ergebnisse der Schiff'schen Untersuchungen<sup>1)</sup> sind folgende:

Das Atomvolumen des Kohlenstoffs ist nicht in allen Verbindungen dasselbe, sondern es wird sowohl durch Änderung der Atomverkettung bei gleicher Valenzbeanspruchung, als auch durch lückenhafte Aneinanderkettung (sog. Doppelbindung) afficiert. Ähnliches gilt für den Sauerstoff.

Wie schon Kopp vermuthete, ist das Volumen von 2C gleich dem von 4H, jedoch genau nur in vergleichbaren Verbindungen.

Durch den Vergleich einer Reihe gesättigter Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und wechselnde Anzahl Wasserstoffatome enthalten, fand Schiff, dass der Wert des specifischen Volumens des Wasserstoffs constant, nämlich 5,6 ist. Diese Constanz erklärt sich wohl daraus, dass der Wasserstoff keine wechselnde Valenz zeigt, also immer nur auf dieselbe Art gebunden wird.

Durch Vergleich gesättigter und ungesättigter Verbindungen, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen, aber ungleiche Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, ergibt sich, dass jede sogenannte Doppelbindung das specifische Volumen der Verbindungen um 4 Einheiten erhöht.

Das letztere Resultat beweist wohl, dass die sogenannten Doppelbindungen keineswegs festere Verbindungen sind, wie die einfachen; jene Bezeichnung scheint hiernach nur geschaffen zu sein, um sonst nicht unterzubringende Valenzen zu verwerthen; ja man ist im Gegentheil nach obiger Thatsache zu der Annahme berechtigt, dass die vermeintlichen Doppelbindungen losere Verbindungen sind, wie einfache, die besser „Lücken“ heissen.

Von besonderem Interesse ist die aus den Schiff'schen Untersuchungen gezogene Folgerung, dass im Benzol keine Doppelbindungen oder Lücken vorhanden sind, ein Ergebnis, dessen weitere Bestätigung noch an anderer Stelle zur Sprache kommen wird.

Zur Lösung der Frage nach den Beziehungen zwischen dem specifischen Volumen und der chemischen Constitution der Verbindungen hat auch H. Schröder in Carlsruhe schon seit längerer Zeit Material gesammelt, aus dem er u. a. das Sterengesetz entwickelte.

Nach Schröder<sup>2)</sup> stehen nämlich sowohl bei festen als auch bei flüssigen Körpern

<sup>1)</sup> Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XV, 1270 und XVI, 2759.

<sup>2)</sup> Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XIII, 1560 und XIV, 15.

die Volumina der Componenten resp. die der Elemente jeder einzelnen Verbindung in einfachen, rationalen Verhältnissen, so dass also deren Volumen durch das nämliche Mass, welches Schröder eine Stere genannt hat, in ganzen Zahlen ausdrückbar ist. Nun ist aber die Grösse einer Stere in verschiedenen Verbindungen nicht ein und dieselbe, auch kann das Volumen derselben Componente nicht in allen Verbindungen durch dieselbe Zahl von Steren ausgedrückt werden.

Was zunächst den ersten Punkt betrifft, so wächst in den meisten Gruppen vergleichbarer Verbindungen die Grösse der Stere mit dem Molekulargewicht, jedoch nicht so, dass die Zunahme des letzteren der Grössenzunahme der Stere direkt proportional ist, sondern in einigen Gruppen findet anfangs ein verhältnismässig stärkeres, in anderen ein geringeres Wachsen der Stere statt; es erfolgen aber diese Abweichungen innerhalb derselben Gruppe von Verbindungen meistens in demselben Sinne und auch in gewisser Gesetzmässigkeit, so dass bei einer später verhältnismässig geringeren Grössenzunahme der Stere bald ein constanter Grenzwert für diese erreicht wird.

In einigen Gruppen von Verbindungen findet ausnahmsweise mit Zunahme des Molekulargewichts ein Kleinerwerden der Stere statt, so namentlich bei den Anfangsgliedern in der Reihe der Alkohole und der Aldehyde.

Die Grenzwerte der Stere für alle von Schröder bisher in dieser Beziehung untersuchten flüssigen Kohlenstoffverbindungen sind 6,7 und 7,5 und zwar bedeuten diese Zahlen Kubikcentimeter, wenn man die Molekulargewichtszahlen Gramme bedeuten lässt.

Wie schon oben bemerkt, ist das Volumen einzelner Componenten oder Atome desselben Elements in verschiedenen Verbindungen nicht immer durch dieselbe Sterenzahl ausdrückbar, jedoch stehen diese verschiedenen Volumina derselben Componente in einem möglichst einfachen Verhältnis zu einander und ist ihre Grösse durch die chemische Constitution, also durch die Strukturformel der Verbindung und durch den Körper, mit dem die Verbindung eingegangen wird, bedingt. So füllen die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Verbindungen im allgemeinen den nämlichen Raum und zwar denjenigen einer Stere aus. Während indessen z. B. der Sauerstoff in der Hydroxylgruppe und im Äthyläther den Raum einer Stere einnimmt, beträgt das Volumen desselben in der mit zwei Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebundenen CO-Gruppe zwei Steren. Ein Kohlenstoffatom, das an einwertige Elemente oder mit nur einer Valenz an andere Kohlenstoffatome gebunden ist, nimmt den Raum einer Stere, dagegen ein mehrfach gebundenes einen grösseren Raum ein, so z. B. im Benzolkern, wo der Raum der 6 Kohlenstoffatome 8 Steren gross anzunehmen ist. Das Wasserstoffatom erfüllt zwar in den meisten Fällen den Raum einer Stere, jedoch machen nach Schröder die drei Atome dieses Elements im Ammoniak zusammen nur zwei Steren aus.

Das Wechseln des Volumens ein und desselben Elementes in verschiedenen Verbindungen bringt nun Schröder dadurch zur Anschauung, dass er in die chemischen Formeln der Verbindungen auch die Sterenzahl für die einzelnen Elemente aufnimmt und zwar schreibt er die Atomzahl der Elemente rechts unten, deren Sterenzahl rechts oben hinter die Zeichen der Elemente, also z. B. Aldehyd =  $C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 O_1^1 H_1^1$ , Essigsäure =  $C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 O_1^1 \cdot O_1^1 H_1^1$ , Cyanmethyl =  $C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 N_1^1$ , Benzol =  $C_6^6 H_6^6$  u. s. f., so dass also das Produkt aus dem Wert der Stere und der Summe der oberen Zahlenreihe das Molekularvolumen der Verbindung ausmacht.

Die Richtigkeit des durch Schröder entwickelten Sterengesetzes, dessen Existenz von verschiedenen Forschern bezweifelt worden ist, hat Edward Wilson in einer grösseren durch Professor Stocker<sup>1)</sup> publicirten Arbeit, die 39 Elemente und etwa 400 Verbindungen derselben umfasst, vollständig bestätigen können.

Auch Krafft in Basel hat in den letzten Jahren wertvolle Arbeiten zur Erforschung der Beziehungen der physikalischen Eigenschaften zur chemischen Constitution flüssiger und fester Körper ausgeführt und aus denselben wichtige Schlüsse gezogen<sup>2)</sup>. Derselbe hat zunächst eine grosse Anzahl bis dahin noch nicht näher untersuchter Körper aus der Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n+2}$  und derjenigen der Fettsäuren rein dargestellt und deren spezifisches Gewicht bestimmt. Während die meisten Forscher auf diesem Gebiete die spezifischen Gewichte der zu vergleichenden Körper bei ihrem Siedepunkte ermittelten und ihren Arbeiten zu Grunde legten, hat Krafft die Bestimmung dieser Gewichte beim Schmelzpunkte der betreffenden Verbindungen ausgeführt und auf Wasser von  $4^\circ$  als Einheit berechnet. Natürlich bietet eine derartige Bestimmung beim Schmelzpunkte der Substanz manche Vorteile gegenüber derjenigen beim Siedepunkte, weil wenige Phänomene so vollkommen unabhängig von äusseren Einflüssen sind, wie die Schmelzung, während der Siedepunkt einer Substanz durch manche, sogar teilweise noch nicht bekannte Ursachen bedingt wird.

Krafft findet nun, dass die spezifischen Gewichte der höheren Glieder der Sumpfgasreihe sehr nahe übereinstimmen, nämlich vom Undecan  $C_{11} H_{24}$  bis zum Pentatriacontan  $C_{35} H_{72}$  steigen sie nur von 0,773 bis 0,781, während doch ihre Molekulargewichte innerhalb der Grenzen 156 und 492 liegen. Somit wären die Molekularvolumina der höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe  $C_n H_{2n+2}$  ihren Molekulargewichten nahezu direkt proportional; allein die scheinbar geringen Verschiedenheiten in den spezifischen Gewichten dieser Körper sind bedeutend genug, um weitere Fragen anzuregen. Berücksichtigt man nämlich die procentische Zusammensetzung der hier verglichenen Körper, so zeigt sich in ihr keine grössere Verschiedenheit wie in den spezifischen Gewichten, denn der Kohlenstoffgehalt des Undecans beträgt 84,62%, der des Pentatriacontans 85,37%; der Wasserstoffgehalt sinkt in dieser Körperreihe nur von 15,38 auf 14,63%. Wäre die procentische Zusammensetzung nicht bloss annähernd, sondern vollständig übereinstimmend, lägen hier also wirkliche Polymere vor, so würden nach Krafft's Ansicht auch die spezifischen Gewichte dieser Körper dieselben sein; ihre Verschiedenheit ist nach ihm hauptsächlich eine Folge der verschiedenen procentischen Zusammensetzung.

Am geeignetsten zur Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht wäre die Reihe der Äthylenhomologen, indem hier wirkliche Polymere, der Formel  $C_n H_{2n}$  entsprechend, vorliegen; allein die nähere Untersuchung der höheren Glieder dieser Reihe ist noch nicht weit genug gefördert, um hier ausschlaggebend sein zu können.

Krafft führt deshalb zur Bestätigung seiner Ansicht, dass die verschiedene procentische Zusammensetzung der hauptsächlichste Grund für die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte sei, einige von ihm ausgeführte Bestimmungen des Volumgewichts von Fettsäuren an. Diese Reihe, in der bekanntlich das spezifische Gewicht mit dem Wachsen des Molekulargewichts abnimmt, erscheint insofern zur Lösung der beregten Frage geeignet, als in ihren Gliedern das

<sup>1)</sup> Royal Soc. XXXII, 457.

<sup>2)</sup> Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XV, 1711.

gegenseitige Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff ein constantes ist, nämlich 6 zu 1. Während die unteren Glieder dieser Reihe nicht sehr brauchbares Material liefern, indem die auf sie bezüglichen Zahlen nur mit Vorsicht aufzunehmen sind, bilden die specifischen Gewichte ihrer höheren Glieder, die an den soeben geschmolzenen Fettsäuren ermittelt sind, eine mit grösster Regelmässigkeit absteigende Reihe; so hat

|                       |                     |                         |        |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|--------|
| die Laurostearinsäure | $C_{12} H_{24} O_2$ | das specifische Gewicht | 0,875, |
| „ Myristinsäure       | $C_{14} H_{28} O_2$ | „ „                     | 0,862, |
| „ Palmitinsäure       | $C_{16} H_{32} O_2$ | „ „                     | 0,853, |
| „ Stearinsäure        | $C_{18} H_{36} O_2$ | „ „                     | 0,845. |

Nun ist das specifische Gewicht der letzteren Säure zwar noch erheblich verschieden von dem des Pentatriacontans, das 0,781 beträgt; indessen ist zu berücksichtigen, dass jene Säure noch immerhin 11,3% Sauerstoff und nur 76,1% Kohlenstoff enthält, gegenüber 85,4% Kohlenstoff in letzterem Körper. Diese Kluft sucht nun Krafft zu überbrücken durch Einschaltung einer Reihe von ihm dargestellter Ketone  $C_n H_{2n} O$ , in denen das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zum Wasserstoff das nämliche wie in den Fettsäuren, also 6 zu 1, der Sauerstoff aber nur zu einem Atom im Molekül der Verbindung enthalten ist. Nun ist

|                                    |                   |   |           |
|------------------------------------|-------------------|---|-----------|
| das specifische Gewicht des Ketons | $C_{13} H_{26} O$ | = | 0,823,    |
| „ „                                | $C_{15} H_{30} O$ | = | 0,818,    |
| „ „                                | $C_{17} H_{34} O$ | = | 0,814 und |
| „ „                                | $C_{19} H_{38} O$ | = | 0,811.    |

Der Sauerstoffgehalt des letzten Ketons beträgt nur noch 5,7%, der Gehalt an Kohlenstoff ist schon auf 80,8% gestiegen, also führt in der That in dieser Ketonreihe eine Annäherung der procentischen Zusammensetzung an diejenige der höheren Sumpfgashomologen auch eine solche an ihre specifischen Gewichte herbei, nur der Sauerstoffgehalt der vorgeführten Ketone und Fettsäuren, also überhaupt die verschiedene procentische Zusammensetzung ist nach Krafft die Ursache für die Verschiedenheit der specifischen Gewichte der verglichenen Körper.

Wären nun die specifischen Gewichte der von Krafft untersuchten Normalparaffine thatsächlich nur insoweit verschieden, als es ihre wechselnde procentische Zusammensetzung selbst bei einem Gemenge von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bedingen würde, so müsste gefolgert werden, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in dieser Reihe von Homologen constante Volumina besitzen und wären somit die Krafft'schen Untersuchungsergebnisse eine Bestätigung der zuerst von Kopp ausgesprochenen Constanz der Atomvolumina. Andererseits ist, wie wir oben gezeigt haben, von verschiedenen Forschern ein Wechseln der Atomvolumina desselben Elements in homologen Reihen ermittelt. Diese Widersprüche dürften auf einfache Weise zu schlichten sein. Wenn nämlich nach Schröder in den meisten Fällen die Grösse einer Stere innerhalb derselben homologen Reihe sich mit dem Molekulargewicht der Verbindung ändert, so liegt der Schluss nahe, dass die Endglieder einer Kette von Atomen desselben Elements in einer Verbindung eine andere Contraction erfahren haben wie ihre inneren Glieder; berechnen wir also aus der Zahl und dem Gesamtvolumen gleichartiger Atome das durchschnittliche Atomvolumen, so wird die Grösse der Steren verschieden ausfallen je nach der Anzahl der Atome; je grösser diese Zahl, desto kleinere Unterschiede werden sich ergeben. Erklärt sich nun das Wechseln in der Grösse der Schröder'schen Steren dadurch, dass hier

nur Durchschnittsgrößen vorliegen, so muss andererseits zugegeben werden, dass die Atomenzahlen in den Molekülen der von Krafft untersuchten Körper zu gross sind, um noch Unterschiede in den Durchschnittsvolumen der Atome aus den spezifischen Gewichten der Verbindungen ableiten zu können.

Sehen wir jetzt nach, auf welche Weise die spezifischen Volumina der Elemente in festen und flüssigen Verbindungen von Schalfew<sup>1)</sup> berechnet worden sind. Dieser Forscher glaubt, da das Quecksilber bei verhältnismässig nahen Temperaturen sich mit dem Sauerstoff verbindet und auch wieder aus dieser Verbindung abgeschieden wird, wobei keine erheblichen Wärmetönungen vor sich gehen, annehmen zu können, dass das spezifische Volumen des Quecksilbers in seinem Oxyde dasselbe ist, wie dasjenige des Quecksilbers im freien Zustande. Auf Grund dieser Annahme lassen sich dann die spezifischen Volumina aller übrigen Elemente in ihren Verbindungen ableiten. Zieht man nämlich von dem spezifischen Volumen des Quecksilberoxyds = 19 dasjenige des Quecksilbers = 15 ab, so ergibt sich als spezifisches Volumen des Sauerstoffs die Zahl 4 und ist also die Volumformel des Quecksilberoxyds =  $\text{Hg}^{15} \text{O}^4$ . Das spezifische Gewicht des Sauerstoffs im Quecksilberoxyd ist nun der Quotient aus dem Atomgewicht des Sauerstoffs durch dessen spezifisches Volumen, also  $\frac{16}{4} = 4$ , mithin hat der Sauerstoff im Quecksilberoxyd die Verdichtung  $\frac{4000}{0,0899 \cdot 16} = 2790$  oder fast 2800 erfahren.

Nimmt man nun ferner mit Schalfew an, dass das spezifische Volumen des Sauerstoffs in allen Oxyden dasselbe ist, so muss das spezifische Volumen des Wasserstoffs im Wasser, da letzteres das spezifische Volumen 18 hat,  $\frac{18}{2} = 9$  sein. Hieraus ergibt sich das spezifische Gewicht des Wasserstoffs im Wasser = 0,1428 und die Verdichtung desselben = 1594 oder rund 1600. Dieselben Größen für das spezifische Volumen und die Verdichtung des Wasserstoffs lassen sich auch aus den Versuchen von Beketoff<sup>2)</sup> über die Ermittlung der Wärmecapazität des Wasserstoffs in seiner Legierung mit Palladium herleiten.

Schalfew hat nun ferner die spezifischen Volumina des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs in den gesättigten einwertigen Verbindungen der Fettreihe ermittelt. Was zunächst die Fettsäuren betrifft, so ergab sich aus deren spezifischen Volumen und denen einiger Salze derselben, dass dem durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff ein doppelt so grosses Volumen zukommt, wie dem Wasserstoff im Wasser, nämlich 14, dem übrigen Wasserstoff aber das Volumen 7 und sollen diese Größen von dem Molekulargewicht der Verbindungen ganz unabhängig sein.

Auch für den Sauerstoff trifft letzteres zu und ist sein Volumen in der fraglichen Gruppe von Verbindungen 4 oder 8, nämlich 4 (wie im Wasser) in den Säuren, Alkoholen, Äthern und Estern, während von den drei Sauerstoffatomen der Säureanhydride nur zwei solche das Volumen 4 haben; das dritte Sauerstoffatom in ihnen hat, wie der Sauerstoff in den Aldehyden und Ketonen, das Volumen 8.

Mannigfaltiger sind nach Schalfew die spezifischen Volumina des Kohlenstoffs, aber stets Multipla der Zahl 3. In der mit  $\text{CH}_2$  oder  $\text{COOH}$  verbundenen Gruppe  $\text{CH}_3$  ist sein Atomvolumen 9, in dem  $\text{CH}_3$  der Gruppe  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  beträgt es 6, in  $\text{CH}_2$  und  $\text{COOH}$  ist dasselbe 3. In den Aldehyden und den Ketonen  $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}$ , in den Kohlenwasserstoffen

<sup>1)</sup> J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, (1), 241.

<sup>2)</sup> J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. XI, 4.

$C_n H_{2n+2}$  und in den Äthern  $C_n H_{2n+2} O$  kommt ein einziges Kohlenstoffatom mit dem Volumen 15, in den Estern  $C_n H_{2n} O_2$  ein solches mit 21 und in den Säureanhydriden ein einziges Kohlenstoffatom mit dem Volumen 27 vor. Das Volumen der Homologendifferenz  $CH_2$  ist  $3 + 2 \cdot 7 = 17$ , das der Gruppe  $COOH$  beträgt  $3 + 4 + 4 + 14 = 25$ , während das Volumen der Gruppe  $CH_3$  in der zuerst genannten Art von Bindung  $9 + 3 \cdot 7 = 30$ , dagegen das Volumen derselben Gruppe in  $CH (CH_3)_2$  nur  $6 + 3 \cdot 7$  oder 27 beträgt.

Durch lange Tabellen, deren Wiedergabe ich hier nicht angezeigt erachte, weist Schalfjew auf die Übereinstimmung der direkt aus Versuchsdaten ermittelten spezifischen Volume der fraglichen Verbindungen mit den von ihm auf die angegebene Weise berechneten hin.

Um zu so befriedigenden Resultaten zu gelangen, ist es jedoch nötig, für die einzelnen Verbindungen diejenigen spezifischen Gewichte in die Rechnung einzuführen, welche der Temperatur der einfachen Kommensurabilität der Elemente entsprechen. Diese Temperatur steigt in derselben Körperreihe zugleich mit dem Molekulargewicht der Verbindungen. Für das Wasser ist sie  $4^0$ , weil bei ihr dessen spezifisches Volumen = 18 ist und das einfache Volumverhältnis der das Wasser zusammensetzenden Elemente  $7 \cdot 2 : 4$  vorliegt. Da mit der Temperatur sich auch die Volumina der Körper ändern, so wird von ihrer richtigen Wahl auch die Brauchbarkeit der berechneten spezifischen Volumina zu Vergleichen abhängen und ist somit das Aufsuchen solcher Temperaturen der einfachen Kommensurabilität für die einzelnen Verbindungen von grösster Wichtigkeit. Schalfjew hat für eine grosse Anzahl von Verbindungen diese Temperaturen festgestellt und will er nie auf einen Fall gestossen sein, in dem das theoretisch ermittelte Volumen der Verbindung grösser gewesen wäre, als das Volumen derselben bei ihrer Siedetemperatur.

Schalfjew folgert nun aus seinen Untersuchungen, dass die oben bezeichneten Verbindungen der Fettreihe nach der Grösse ihrer spezifischen Volume in fünf Gruppen geteilt werden können. In die erste Gruppe mit dem geringsten Volumen gehören die Aldehyde und Ketone, in die zweite Säuren, in die dritte Alkohole, in die vierte Kohlenwasserstoffe, Ester und Säureanhydride und endlich in die fünfte Gruppe einfache Äther. Bezeichnet man die Volumina der Verbindungen der ersten Gruppe mit der Grösse  $A$ , so werden die Volume der Körper der zweiten  $A + 1$ , der dritten  $A + 4$ , der vierten  $A + 6$  und die der fünften Gruppe  $A + 10$  sein.

Aus den vorstehenden Daten ergeben sich die folgenden Formeln zur Berechnung der spezifischen Volume der oben bezeichneten Verbindungen:

$$\text{Säuren } C_n H_{2n} O_2 = \underbrace{\{9 + 3(n-1)\}}_{C_n} + \underbrace{\{7(2n-1) + 14\}}_{H_{2n}} + \underbrace{(4 \cdot 2)}_{O_2}$$

$$\text{Alkohole } C_n H_{2n+2} O = \underbrace{\{9 + 3(n-1)\}}_{C_n} + \underbrace{\{7(2n+2)\}}_{H_{2n+2}} + \underbrace{4}_O$$

$$\text{Aldehyde und Ketone } C_n H_{2n} O = \underbrace{\{15 + 3(n-1)\}}_{C_n} + \underbrace{7 \cdot 2n + 8}_{H_{2n} O}$$

$$\text{Kohlenwasserstoffe } C_n H_{2n+2} = \underbrace{\{15 + 3(n-1)\}}_{C_n} + \underbrace{7(2n+2)}_{H_{2n+2}}$$

$$\begin{aligned} \text{Äther } C_n H_{2n+2} O &= \frac{\{15+3(n-1)\}}{C_n} + 7 \frac{(2n+2)}{H_{2n+2}} + \frac{4}{O} \\ \text{Ester } C_n H_{2n} O_2 &= \frac{\{21+3(n-1)\}}{C_n} + \frac{(7 \cdot 2n)}{H_{2n}} + \frac{4 \cdot 2}{O} \\ \text{Säureanhydride } C_n H_{2n-2} O_3 &= \frac{\{27+3(n-1)\}}{C_n} + \frac{\{7(2n-2)\}}{H_{2n-2}} + \frac{(4 \cdot 2+8)}{O_3} \end{aligned}$$

Aus diesen Formeln ergibt sich unmittelbar, dass die mittlere Grösse des specifischen Volumens der Kohlenstoffatome sich umsomehr der Zahl 3 nähert, je grösser  $n$  wird.

In ähnlicher Weise wie die genannten Körper unterwarf Schalfjew<sup>1)</sup> einer vergleichenden Untersuchung der theoretischen und der durch Versuche gefundenen specifischen Volumina verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$ ,  $C_n H_{2n-2}$ ,  $C_n H_{2n-4}$  und  $C_n H_{2n-6}$ , Glycole  $C_n H_{2n+2} O_2$ , Äther der Glycole und Glycerine, einzelne mehrwertige Säuren, Ester mehrwertiger Säuren und Alkohole, einfache und gemischte Äther und Ester ungesättigter Säuren und verschiedene aromatische Verbindungen, nämlich solche Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Phenole und Alkohole. Er stiess hierbei auf keine einzige Thatsache, die den von ihm angenommenen Grössen der Volumina der Elemente widersprochen hätte, indem die theoretisch ermittelten Volumina immer mit denjenigen zusammenfielen, welche durch Versuche bei leicht zugänglichen Temperaturen gefunden wurden. Die Schlussfolgerungen Schalfjews für die specifischen Volumina des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in den untersuchten Verbindungen sind nun die folgenden. Die Volumina des Kohlenstoffs sind stets Multipla der Zahl 3 und hängen von der Sättigung, Struktur und dem Typus der Verbindungen ab. Während in den Verbindungen der Fettreihe die Kohlenstoffvolumina durch ungerade Zahlen ausgedrückt werden, geschieht solches in denen der aromatischen Reihe durch gerade Zahlen. Das Volumen des Kohlenstoffs ist in den Verbindungen der Fettreihe bei gleicher Sättigung grösser als in denen der aromatischen Reihe; in den Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n}$  ist für erstere dieses Volumen = 21, für letztere = 12. Dagegen ist bei geschlossener Kette in den Verbindungen der Fettreihe das Volumen des Kohlenstoffs kleiner, als in den aromatischen Verbindungen. Auch in letzteren sind die Volumina des Wasserstoffs und Sauerstoffs veränderlich und durch den Typus der Verbindung bedingt, erstere 7 oder 14, letztere 4, 8 oder 16; stets sind sie wie beim Kohlenstoff durch ganze Zahlen ausdrückbar. Auch Schalfjew ist zu der Überzeugung gelangt, dass die Ausdrücke: einfache und mehrfache Bindung, nicht dem wirklichen Verhalten der Atome untereinander entsprechen, weder im direkten noch im umgekehrten Sinne.

Wenn nun auch die Resultate, zu denen Schalfjew gelangte, noch einer weiteren Bestätigung bedürfen, umsomehr, als die Voraussetzungen, von denen derselbe bei Feststellung der specifischen Volumina der Elemente in ihren Verbindungen ausging, wohl schwerlich allgemeine Anerkennung finden werden, so gebührt ihm doch meines Erachtens schon jetzt das Verdienst, zuerst darauf aufmerksam gemacht zu haben, dass man immer, um vergleichbare Werte für die specifischen Volumina von Körpern in nicht gasförmigem Zustande zu er-

<sup>1)</sup> J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883, (1) 210.

langen, die specifischen Gewichte derselben bei ihrem Siedepunkte zu benutzen hat, wie es bisher nach dem Vorgange von Kopp allgemein geschah, sondern die specifischen Gewichte der Körper bei solchen Temperaturen, welche der Vergleichung günstiger sind.

Zwar liegt die Kopp'sche Annahme am nächsten, dass die Flüssigkeiten die einfachsten Beziehungen zwischen ihren Molekulargewichten und Molekularvolumen unter gleichem Druck bei ihren Siedetemperaturen zeigen werden, indem sie hier den Dämpfen, bei denen die fraglichen Beziehungen ja so einfache sind, falls ihre Tension dieselbe, in ihrem Zustande insofern am ähnlichsten sein werden, als ihre Dämpfe bei den Siedetemperaturen unter gleichem Druck auch gleiche Tension besitzen. Allein was bei den siedenden Flüssigkeiten für die aus ihnen aufsteigenden Dämpfe gilt, ist wohl nicht ohne weiteres auf die noch liquiden Partien derselben zu übertragen. Schon die höchst unregelmässige Ausdehnung der Flüssigkeiten in der Nähe ihres Siedepunktes muss uns hier zur Vorsicht mahnen. Die Erforschung der für die beabsichtigte Vergleichung geeignetsten Temperaturen und die Ermittlung ihres Zusammenhanges mit den übrigen Eigenschaften der Körper ist freilich keine leichte Aufgabe.

Über die Beziehungen der Siedetemperaturen zu der chemischen Constitution und den specifischen Volumen bei diesen Temperaturen sind uns erst in neuerer Zeit einige weitere Aufschlüsse geworden. Von verschiedenen Forschern ist constatirt, dass selbst nähere Isomere nicht dieselben Siedepunkte, und bei ihren verschiedenen Siedepunkten nicht gleiche specifische Volumina haben. So ergibt sich u. A. aus einer Arbeit von Städeler<sup>1)</sup> über die Halogen-derivate des Äthans, dass die specifischen Volumina der symmetrischen Derivate dieser Gruppe stets kleiner sind, als diejenigen der unsymmetrischen Isomeren; umgekehrt ist es mit den bezüglichen Siedetemperaturen. Dasselbe Verhältnis fand Brown zwischen dem normalen und dem sekundären Propyljodid. Ebenso hat nach Zander der Normal-Propylalkohol bei der Siedetemperatur von 97,4° das specifische Volumen 81,2, während bei dem Siedepunkte 82,8° der Isopropylalkohol das specifische Volumen 82,8 zeigt. Noch in vielen anderen Fällen ist in neuester Zeit erwiesen, dass derartige Isomere verschiedene Siedepunkte haben und dass die höher siedende Substanz das kleinere specifische Volumen bei ihrer Siedetemperatur besitzt.

Diese Thatfachen finden jedenfalls ihre Erklärung darin, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nur insoweit zutrifft, als die Moleküle der Dämpfe verschwindend klein gegen ihre Abstände sind; solange werden also auch ihre relativen Dimensionen nicht in Betracht kommen. Bei der Verdichtung der Dämpfe werden nun aber die Abstände der Moleküle von einander kleiner, die verschiedenen Dimensionen der letzteren machen sich geltend und haben zur Folge, dass in demjenigen Dampfe, dessen Moleküle voluminöser oder sperriger constituirt sind und somit kürzere Strecken bis zum Stosse an einander oder an eine Wand zu durchlaufen haben, sich die Zahl dieser Stösse, also die Tension langsamer verringert, wie unter gleichen Umständen in einem Dampfe, dessen Moleküle eine kompaktere Anordnung ihrer Atome besitzen; ersterer Dampf wird sich somit bei niedrigerer Temperatur in eine Flüssigkeit verwandeln, wie letzterer.

Die eben gegebene Erklärung für die in Rede stehende Thatfache steht nicht in Einklang mit der von Lothar Meyer in seinen „modernen Theorien der Chemie“ gegebenen Auffassung der bezüglichen Umstände. Derselbe sagt dort, dass von den fraglichen Isomeren

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XV, 2559.

diejenige die geringste Flüchtigkeit, also den höheren Siedepunkt besitzt, in welcher die Atome eine einzige unverzweigte Kette bilden, und dass die Flüchtigkeit um so mehr zunimmt, je zahlreicher die Verzweigungen sind, je kürzer also die Hauptkette wird. Dieses trifft vollständig zu; allein Lothar Meyer meint nun, dass die langgestreckten und unverzweigten Moleküle unter sonst gleichen Umständen in den Bewegungen des Gaszustandes sich gegenseitig die Flugbahn mehr versperren, darum häufiger zusammentreffen und sich leichter zu grösseren Aggregaten verdichten, als die mehr zusammengeballten Moleküle mit verästelter Kette. Hiergegen ist jedoch zu sagen, dass bei dem Bau der langgestreckten, unverzweigten Moleküle gerade so, wie bei den symmetrisch angeordneten mit dem Raum weit ökonomischer verfahren sein wird, wie bei dem Bau der unregelmässig verzweigten; erstere Moleküle sind weniger voluminös, denn wenn sie auch länger, so ist diese grössere Länge mehr wie aufgewogen durch die kleine und namentlich gleichmässige Dicke; sie prallen also, da der Zusammenstoss nach allen Dimensionen erfolgen wird, bei der Verdichtung der Dämpfe weniger oft aufeinander, wie die voluminöser gebauten Moleküle; das für die Einleitung der Condensation erforderliche Minimum von Stössen in einer gegebenen Zeit wird mithin bei Dämpfen ersterer Art früher, d. h. bei höherer Temperatur erfolgen, wie bei Dämpfen mit voluminöser gebauten Molekülen.

Zwischen der Schmelztemperatur und der Atomanordnung in den Molekülen der Verbindungen hat man nun auch gewisse Beziehungen aufgefunden. Schon im Jahre 1877 machte Baeyer<sup>1)</sup> die Wahrnehmung, dass in gewissen homologen Reihen die Schmelzpunkte der Verbindungen mit der geraden oder ungeraden Anzahl der in ihren Molekülen enthaltenen Kohlenstoffatome in Zusammenhang stehen, indem solche Verbindungen, welche eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen, einen verhältnismässig höheren Schmelzpunkt zeigen, wie diejenigen Körper von gleicher Constitution in derselben homologen Reihe mit ungerader Kohlenstoffzahl.

Dieses fand seine weitere Bestätigung durch die von Krafft<sup>2)</sup> ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen an den von ihm dargestellten normalen Fettsäuren. Während man früher anzunehmen gewohnt war, dass die Schmelzpunkte dieser Säuren mit der Zahl der Kohlenstoffatome in ihrem Molekül stetig steigen, sind sie vielmehr in dieser Beziehung in zwei Reihen von Körpern mit gerader und mit ungerader Kohlenstoffzahl zu sondern. In beiden Reihen steigt der Schmelzpunkt mit dem Molekulargewicht; indessen liegt der Schmelzpunkt irgend eines Körpers der Reihe mit ungerader Kohlenstoffatomenzahl niedriger wie der Schmelzpunkt desjenigen Körpers aus der andern Reihe, welcher ein Kohlenstoffatom weniger enthält. Ferner ist in jeder der beiden Reihen die Zunahme der Schmelztemperatur bei den Gliedern mit grösserem Molekulargewicht eine geringere, als bei denen mit kleiner Atomenzahl.

Nicht in allen Punkten treffen wir diese Verhältnisse in anderen homologen Reihen wieder. So z. B. lassen sich die der normalen Bernsteinsäure gleich constituirten Homologen auch in zwei Reihen sondern, so dass jedes Glied der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffzahl einen tiefern Schmelzpunkt zeigt, wie das um ein Kohlenstoffatom ärmere Glied der andern Reihe, allein es steigen die Schmelzpunkte mit dem Molekulargewicht nur in der unpaaren

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. X, 1286.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XV, 1706.

Reihe; umgekehrt sinken die Schmelztemperaturen in der paaren Reihe mit der Zunahme der Kohlenstoffzahl. Häufig ist auch ein solches Schwanken der Schmelzpunkte nur bei den niederen Gliedern homologer Reihen erkennbar, die höheren Glieder gewisser Reihen zeigen eine stetige Änderung der Schmelztemperatur. Alle diese verschiedenen Gesetzmässigkeiten sind jedenfalls durch die chemische Constitution der Verbindungen bedingt, ihre vollständige Begründung ist uns aber vor der Hand noch unmöglich.

Für isomere Verbindungen scheinen bezüglich ihrer Schmelzpunkte dieselben Beziehungen zu gelten, wie wir solche für ihre Siedetemperaturen oben angegeben haben. So hat Carnelly<sup>1)</sup> durch Vergleichung der bezüglichen Schmelzpunkte ermittelt, dass von den isomeren Benzolderivaten, die aus dem Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome entstanden sind, die Paraverbindungen (1,4 Stellung) bei höheren Temperaturen schmelzen als die Orthoverbindungen (1,2 Stellung) und die Metaverbindungen (1,3 Stellung). Nun ist aber die Struktur der Moleküle in den Paraverbindungen eine kompaktere, weniger sperrige wie in den übrigen Verbindungen, weil dort eine symmetrische Anordnung der Atome, hier eine unsymmetrische obwaltet. Auch die isomeren Mono- und Pentaderivate des Benzols, die keine symmetrische Anordnung ihrer Atome zeigen können, haben im allgemeinen einen verhältnissmässig niedrigeren Schmelzpunkt, wie die entsprechenden Körper der Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Derivate. Die Verallgemeinerung dieser Beziehungen führt uns also bezüglich der Schmelzpunkte und der Siedepunkte von Isomeren auf dieselbe Gesetzmässigkeit.

Bei der Charakterisirung eines Körpers schliesst sich an die Daten über Schmelz- und Siedetemperatur naturgemäss die nähere Angabe des Zustandes innerhalb dieser Temperaturen eng an, und so wollen wir nun auch zunächst in Erörterung ziehen, wie weit die Beziehungen zwischen der specifischen Zähigkeit flüssiger Körper und ihrer chemischen Constitution erforscht sind. Zum Messen dieser Zähigkeit kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Lässt man aus Röhren von passender Weite die zu vergleichenden Flüssigkeiten langsam austropfen, so wird die Zahl der Tropfen, in die sich gleiche Mengen derselben teilen, einen Vergleich der Zähigkeit gestatten, indem die Tropfenzahl der Zähigkeit der Flüssigkeiten umgekehrt proportional ist. Sodann geben auch die Zeiten, welche gleiche Mengen verschiedener Flüssigkeiten gebrauchen, um unter gleichen Bedingungen durch ein Kapillarrohr zu fliessen, einen Massstab für die specifische Zähigkeit; letztere ist nämlich der Durchflusszeit, die man auch Transpirationszeit genannt hat, direkt proportional.

Nun ist von verschiedenen Forschern, namentlich durch Přibram und Handl<sup>2)</sup> ermittelt, dass die Transpirationszeiten in homologen Reihen mit den Molekulargewichten wachsen. Ferner ist erwiesen, dass verschieden constituirte Isomere auch verschiedene Transpirationszeiten zeigen; es ist nämlich die specifische Zähigkeit derjenigen Isomeren die grössere, welche den höheren Siedepunkt und das grössere specifische Gewicht, also das kleinere Molekulargewicht besitzt.

Wenden wir uns jetzt zu den Beziehungen zwischen der Refraktion und der chemischen Constitution der Körper. Bekanntlich stellte Newton beim Ausbau seiner Emissionstheorie als Mass für die lichtbrechende Kraft einer Substanz das um 1 verminderte Quadrat des

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine, Ser. V. Vol. XIII, 1882, p. 112a, 180.

<sup>2)</sup> Wiener Acad. Berichte Bd. 78, S. 113 u. Bd. 80, S. 17.

Brechungsindex  $n$  derselben, also den Ausdruck  $n^2 - 1$  hin, aus welchem sich, da die Energie, mit der die Körper das Licht ablenken, proportional der Dichte  $d$  derselben wächst, der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{d}$  als das spezifische Brechungsvermögen ergab, nämlich als ein Wert, der nicht mehr von der Dichte, sondern nur noch von der chemischen Beschaffenheit der Substanz abhängig sein sollte.

Wenn sich nun auch der Wert  $n^2 - 1$ , dessen theoretische Bedeutung durch die Einführung der Vibrationstheorie eine andere werden musste, bei Gasen in der That im Verhältnis der Dichte ändert, so ist nach den Untersuchungen von Gladstone und Dale, von Wüllner, Landolt u. A. solches bei festen und flüssigen Körpern nicht der Fall, sondern der Wert  $\frac{n^2 - 1}{d}$  wechselt hier mit der Temperatur. Andererseits ist nun durch die Arbeiten der eben genannten Forscher der Wert  $n - 1$  empirisch als ein solcher ermittelt, der sich sehr annähernd in derselben Weise bei Temperaturwechsel ändert, wie die Dichte, so dass also der Ausdruck  $\frac{n - 1}{d}$ , nun als spezifisches Brechungsvermögen bezeichnet, von der Temperatur fast unabhängig und für Stoffe in allen drei Aggregatzuständen anwendbar ist.

Nun ist aber für den Vergleich der Substanzen hinsichtlich ihrer lichtbrechenden Kraft zu berücksichtigen, dass deren Dispersion eine verschiedene ist, indem solche Substanzen, die für die eine Wellenlänge denselben Brechungsindex haben, nicht auch für eine andere Wellenlänge übereinstimmende Brechungsexponenten besitzen. Für schwach brechende Mittel macht dieser Unterschied zwar nicht viel aus, man kann hier den Brechungsindex für irgend eine Wellenlänge in die obige Formel einführen; dagegen ist bei stärker brechenden Substanzen keiner der direkt ermittelten Brechungsexponenten zu benutzen, sondern der aus diesen abgeleitete, von der Wellenlänge und damit der Dispersion unabhängige Exponent  $A$  für Licht von unendlicher Wellenlänge, wie er sich am einfachsten aus der von Cauchy aufgestellten Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

ergiebt, wenn man ebensoviele Gleichungen dieser Form, wie Glieder der rechten Seite ausser  $A$  berücksichtigt werden sollen, mit ersterer Gleichung combinirt, in welcher  $n$  den beobachteten Brechungsexponenten für die Wellenlänge  $\lambda$  bedeutet, während in den übrigen Gleichungen statt  $n$  und  $\lambda$  die entsprechenden Werte für Licht von anderen Wellenlängen desselben Mittels enthalten sind. Die Grössen  $B, C, \dots$  sind, wie der Refraktionsindex  $A$ , in allen Gleichungen dieselben constanten Unbekannten, deren Wert sich gleichzeitig mit  $A$  ergeben würde. Im allgemeinen genügt zur Bestimmung des wahren Refraktionscoefficienten  $A$  für selbst stark brechende Substanzen schon die Aufstellung von 2 Gleichungen, die zweckmässig die Brechungsexponenten und Wellenlängen für die beiden Wasserstofflinien  $H\alpha$  und  $H\gamma$  derselben Substanz enthalten. Natürlich müssen, um dann das spezifische Refraktionsvermögen  $\frac{n - 1}{d}$  zu erlangen, die Grössen  $A$  und  $d$  für gleiche Temperaturen ermittelt sein.

Es hat sich nun aus älteren Untersuchungen der oben genannten Forscher ergeben, dass das spezifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit annähernd gleich der Summe der Vermögen ihrer Bestandteile ist; ziemlich gleichgültig schien hierbei zu sein, in welcher Weise diese Bestandteile aneinander gefügt sind, so dass also nur die Art und Menge der in dem Körper enthaltenen Elemente in Betracht kommt und wir die Formel

$$\frac{N - 1}{D} \cdot P = \frac{n_1 - 1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} \cdot p_2 + \dots$$

in welcher  $N$  den Brechungsexponenten,  $D$  die Dichte und  $P$  die Menge der Verbindung,  $n_1, n_2, \dots, d_1, d_2, \dots$  und  $p_1, p_2, \dots$  die entsprechenden Grössen ihrer Bestandteile bedeuten, aufstellen können. Bedeuten in dieser Gleichung  $P$  das Molekulargewicht einer Verbindung und  $p_1, p_2, \dots$  die Produkte aus den Atomgewichten und der Anzahl der Atome ihrer Elemente, so besagt sie, dass das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraction  $\frac{N-1}{D} \cdot P$  einer Verbindung gleich ist der Summe der Refraktionsäquivalente oder Atomrefractionen ihrer Bestandteile, unter letzteren Bezeichnungen die Produkte aus den spezifischen Brechungsvermögen und den Atomgewichten der Elemente der Verbindung verstanden.

Hiernach haben isomere und polymere Verbindungen sehr annähernd gleiche Molekularrefraktion und besitzt jedes Element ein constantes Refraktionsäquivalent, welches sich durch Vergleich von Verbindungen, die nur um ein Atom dieses Elements in der Zusammensetzung differieren, berechnen lässt.

So hat Landolt durch bezügliche Vergleichen organischer Verbindungen als Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen die Atomrefraktion für Kohlenstoff = 4,86, für Wasserstoff = 1,29 und für Sauerstoff = 2,80 ermittelt. Mit Hilfe dieser Constanten lässt sich nun die Molekularrefraktion einer Verbindung  $C_x H_y O_z$  berechnen, indem sie =  $4,86 x + 1,29 y + 2,80 z$  ist.

In der That stimmt die auf diese Weise berechnete Molekularrefraktion der Verbindung mit der beobachteten in der Regel sehr nahe überein und Gladstone hat ähnliches auch für unorganische Körper bestätigen können.

Spätere Untersuchungen von Gladstone haben jedoch ergeben, dass sich viele Körper und zwar namentlich organische Verbindungen dem in Rede stehenden Gesetze nicht fügen; besonders die kohlenstoffreicheren Substanzen besitzen eine grössere Molekularrefraktion, wie die aus ihrer Zusammensetzung nach obiger Formel berechnete. Somit muss die Molekularrefraktion einer Verbindung ausser durch die Art und Menge ihrer Elemente auch noch durch die Struktur ihrer Moleküle bedingt sein.

Von den in neuerer Zeit zur Klarstellung dieser Erscheinungen unternommenen Arbeiten sind besonders diejenigen von Brühl<sup>1)</sup> wichtig. Durch zahlreiche Versuche konnte dieser Forscher zunächst bestätigen, dass die Molekularrefraktion solcher organischen Verbindungen, in denen die mehrwertigen Elemente nur mit je einer Valenz an einander gekettet sind, eine normale ist, d. h. sich aus den Atomrefractionen ihrer Elemente nach obiger Gleichung richtig berechnen lässt. Es ist somit das Refraktionsäquivalent derjenigen Atome, deren Affinität in Verbindungen voll verbraucht wird, constant, gleichgültig wie dieselben sonst verbunden sind. Dagegen ergab sich eine grössere Molekularrefraktion, wie die normale, zunächst für diejenigen gesättigten Kohlenstoffverbindungen, welche Kohlenstoffatome in mehrfacher Bindung enthalten; nämlich für solche Körper, die eine Kohlenstoffdoppelbindung besitzen, wurde die Molekularrefraktion um etwa 2 grösser gefunden, als sich solche aus der Summe der spezifischen Brechungsvermögen der Atome berechnet; bei Körpern, in deren Molekül zwei Kohlenstoffdoppelbindungen, beträgt dieser Überschuss ungefähr 4, und bei Verbindungen mit drei solchen etwa 6. Hieraus folgert Brühl, dass sich ganz allgemein die Molekularrefraktion der Körper mit Kohlenstoffdoppel-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. d. Ch. Bd. 200, S. 139 u. Bd. 203, S. 1 u. 255.

bindungen berechnen lässt, indem man zu ihrer normalen Molekularrefraktion die Zahl  $2z$  addiert, unter  $z$  die Anzahl der Kohlenstoffdoppelbindungen verstanden.

Es liegt nun nahe, auch den Einfluss einer dreifachen Bindung zwischen einem Kohlenstoffatompaar, wie solche in Substanzen, die die Acetylengruppe enthalten, angenommen wird, auf die Molekularrefraktion in Frage zu ziehen. Brühl hat in dieser Beziehung einige Propargylverbindungen untersucht und gefunden, dass hier die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Molekularrefraktion im Mittel nur den Wert 1,8 erreicht. Da dieser Wert noch kleiner ist, wie die bezügliche Differenz bei einer Kohlenstoffdoppelbindung, so muss es vorläufig dahingestellt bleiben, ob eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome überhaupt möglich ist.

Für den Sauerstoff ist nun auch eine Verschiedenheit der Atomrefraction bei verschiedener Inanspruchnahme seiner Valenzen constatirt. Landolt und Brühl fanden auf verschiedenen Wegen für die Atomrefraktion desjenigen Sauerstoffs, der mit seinen beiden Valenzen an zwei andere Atome gebunden ist, übereinstimmend den mittleren Wert 2,8. Für den mit seinen beiden Valenzen an ein einziges Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff beträgt dagegen nach Brühl die Atomrefraktion im Mittel 3,4, falls man annimmt, dass dieses Kohlenstoffatom trotz seiner Doppelbindung an Sauerstoff diejenige Refraktion bewahrt, die es in einfacher Bindung zeigt. Letztere Annahme ist aber nicht zulässig, indem das Kohlenstoffatom wegen dieser Doppelbindung seine Refraktion gewiss auch erhöhen wird. Da es nun aber nicht zu entscheiden ist, wieviel an dieser Refraktionserhöhung von 2,8 auf 3,4 dem Sauerstoff, und wieviel davon dem Kohlenstoffatom zuzuschreiben, so ist es streng genommen nicht möglich, den zweiten Wert der Atomrefraktion des Sauerstoffs zu ermitteln; Thatsache bleibt nur, dass das Refraktionsäquivalent der Gruppe  $C=O$  um 0,6 grösser ist, wie dasjenige der Gruppe  $C-O$ ; ersteres beträgt 8,4 und letzteres 7,8. Für die Berechnung der Molekularrefraction sauerstoffhaltiger Verbindungen genügt natürlich die Kenntnis dieser Thatsache, die der Sonderwerte der Refractionen beider Atomarten in jenen beiden Gruppen ist dazu nicht erforderlich.

Da nach dem Vorstehenden die verschiedene Atomrefraktion eines Elements durch die verschiedene Inanspruchnahme seiner Valenzen bedingt ist, so liegt der Gedanke nahe, dass die einwertigen Elemente auch nur eine einzige Atomrefraktion zeigen können. Solches ist nun auch in der That durch neuere Versuche von Brühl erwiesen. Wie der Wasserstoff immer die Atomrefraktion 1,3 zeigt, haben die Halogene Chlor, Brom und Jod in allen Verbindungen eine constante Atomrefraktion, wie diese Verbindungen auch constituirt sein mögen, und zwar ist für Licht von unendlicher Wellenlänge die Atomrefraktion des Chlors = 9,53, die des Broms = 14,75 und die des Jods = 23,55 gefunden.

Wenn nun auch nach den übereinstimmenden Beobachtungen der verschiedensten Forscher diejenigen isomeren Verbindungen, bei denen die Valenz der Atome auf dieselbe Weise in Anspruch genommen ist, die sich also nur durch verschiedene Atomgruppierung innerhalb des Moleküls unterscheiden, gleiche Molekularrefraktion besitzen, so sind sie doch nicht gleich stark lichtbrechend, sondern durch neuere Versuche ist festgestellt, dass von derartigen Isomeren die primären Verbindungen grössere Brechungsexponenten haben, wie die sekundären. Bezüglich ihrer Molekularvolumen verhalten sich solche Isomeren, wie oben gezeigt worden ist, umgekehrt, indem die primären Körper ein grösseres spezifisches Gewicht besitzen, wie die sekundären Isomeren. Letztere Thatsache erklärt nun leicht die Verschiedenheit im

Brechungsexponenten bei gleicher Molekularrefraktion unserer Isomeren, denn eine grössere Dichte  $d$  gegen eine solche  $d_1$  muss einen grösseren Brechungsexponenten  $n$  gegen einen anderen  $n_1$  zur Folge haben, weil wegen der gleichen Molekularrefraktion und des gleichen Molekulargewichts  $\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}$  ist.

Während bei Aufsuchung der hier dargelegten Beziehungen zwischen der Molekularrefraktion und der chemischen Constitution der Körper für das spezifische Brechungsvermögen der empirisch gefundene Wert  $\frac{n-1}{d}$  als constant angenommen ist, haben H. A. Lorentz<sup>1)</sup> und L. Lorenz<sup>2)</sup> auf theoretischem Wege und zwar von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend den Wert  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  als constant ermittelt. In der That ist dieser Ausdruck innerhalb eines grösseren Temperaturumfanges gültig, als der erstere. Aus diesem Grunde hat Landolt<sup>3)</sup> die Rechnungen, welche zu den von ihm und Brühl gefundenen Beziehungen führten, mit Benutzung der Lorenz'schen Constanten wiederholt und gefunden, dass in beiden Fällen sich durchgängig dieselben Beziehungen ergeben.

Ähnlich dem oben besprochenen, von Schröder in Carlsruhe aufgestellten Sterengesetz, welches die Beziehungen zwischen dem Molekularvolumen und der chemischen Constitution der Verbindungen ausdrückt, hat dieser Forscher nun auch ein Refraktionssterengesetz entwickelt<sup>4)</sup>, durch welches der Zusammenhang der Molekularrefraktion mit der chemischen Zusammensetzung dargelegt wird. Hierbei hat Schröder sowohl die Lorenz'sche als die empirisch gefundene Constante für das spezifische Brechungsvermögen benutzt und ist auch er, wie Landolt, auf beiden Wegen zu denselben Resultaten gelangt. Es haben nun nach ihm die Elemente in Verbindungen nicht eine constante Atomrefraktion, sondern solche wächst mit dem Molekulargewicht der Verbindung, allerdings nur innerhalb enger Grenzen. Ferner sind nach Schröder die Atomrefraktionen der einwertig verketteten Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in allen Verbindungen einander gleich und betragen eine Refraktionsstere, während das mit zwei Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom zwei solche Steren ausmacht. Dasselbe Gesetz gilt für die Volumconstitution, so dass die Formeln, welche letztere ausdrücken, gleichzeitig zur Bezeichnung der Refraktionsconstitution aller sogenannten gesättigten Verbindungen dienen können. Für Verbindungen, welche mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, sind die Formeln für beide Constitutionsarten jedoch nicht übereinstimmend. So soll z. B. dem Benzol die Volumconstitution  $C_6^3H_6^3$  und die Refraktionsconstitution  $C_6^{12}H_6^3$  zukommen. Es empfiehlt sich nicht, hier schon näher auf diese Art von Schröder'schen Sterengesetzen einzugehen, indem dieselben noch erst durch weitere Forschungen von anderer Seite auf ihre Stichhaltigkeit geprüft werden müssen.

Von besonderem Interesse sind nun ferner die Beziehungen der thermischen Eigenschaften der Körper zu ihrer chemischen Beschaffenheit, insofern die Ermittlung der durch ihre chemische Einwirkung auf einander hervorgerufenen Wärmemengen uns nicht blos in den Stand setzt, die inneren Vorgänge bei diesen chemischen Prozessen mit Zuhilfenahme der mechanischen Wärmetheorie zu enthüllen und mit wissenschaftlicher Schärfe zu begründen,

1) Wiedemanns Ann. d. Phys. u. Ch. IX. 641.

2) Ebend. XI, 70.

3) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XV, 1031.

4) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XIV, 2513 u. XV, 994.

sondern auch die chemische Constitution der entstandenen Verbindungen näher festzustellen. Zwar befinden wir uns hier noch in den Anfangsstadien einer neuen Disciplin, der Thermochemie, aber mit Sicherheit lässt sich jetzt schon behaupten, dass es durch weitere Arbeiten auf diesem Gebiete gelingen wird, die Beziehungen zwischen Kraft und Stoff in ihrem vollen Umfange zu erforschen, also auch die sämtlichen physikalischen Eigenschaften der Körper als notwendige Consequenzen ihrer chemischen Constitution hinzustellen.

Den Ausgangspunkt für die Erforschung des beregten Zusammenhangs bildet, wie schon gesagt, die Ermittlung der bei chemischen Prozessen sich entwickelnden Wärmemengen. Wir nehmen nämlich nicht blos nach der mechanischen Wärmetheorie eine fortschreitende oder vibrirende äussere Bewegung der Moleküle eines Körpers an, welche seine Temperatur bedingt, sondern denken uns auch die die Moleküle zusammensetzenden Atome sich gegen einander bewegen; durch diese letztere Bewegung innerhalb der Moleküle wird eine Wirkung auf das Thermometer unmittelbar nicht hervorgebracht. Wirken nun aber verschiedene Körper chemisch auf einander ein, so wird die innere Bewegung der Moleküle teilweise in äussere umgesetzt, indem die verschiedenen Atome ihre bisherige Sonderbewegung innerhalb des Moleküls teilweise zu einer Bewegung combinieren, die den Molekülen der neu entstandenen Verbindungen zu gute kommt. Diese Moleküle werden sich also mit grösserer Energie bewegen, d. h. ihre Temperatur wird sich erhöhen. Umgekehrt wird die bei einzelnen chemischen Reaktionen beobachtete Temperaturerniedrigung, die indessen immer auf gleichzeitig stattfindende physikalische Vorgänge zurückzuführen ist, dafür sprechen, dass die äussere Bewegung der Moleküle sich teilweise in innere Bewegung der neu entstandenen Moleküle umgesetzt hat. Wir gelangen auf diese Weise zu dem Princip der molekularen Arbeit, nach welchem die Menge der bei irgend einer Reaktion entwickelten Wärme ein Mass giebt für die Summe der chemischen und physikalischen Arbeiten, die sich bei dieser Reaktion vollzogen haben.

Diese Wärmemenge, für welche Thomsen die Bezeichnung Wärmetönung eingeführt hat, und welche natürlich eine positive oder negative Grösse ist, je nachdem bei der Reaktion Erwärmung oder Erkaltung stattfindet, setzt uns nun auch in den Stand, in einzelnen Fällen die Constitution chemischer Verbindungen zu ermitteln. So ist u. a. von Thomsen, der sich nächst Berthelot wohl am meisten um die Entwicklung der Thermochemie verdient gemacht hat, die bei Verbrennungen beobachtete Wärmetönung benutzt worden, um die Constitution einzelner Kohlenwasserstoffe festzustellen. Um nämlich zu ersehen, ob ein Kohlenwasserstoff diese oder jene chemische Constitution besitzt, können wir zunächst für die Wärmetönung bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs  $C_nH_m$  aus seinen Elementen bei constantem Volumen eine allgemeine Formel entwickeln und dann prüfen, bei welcher von den überhaupt möglichen Constitutionen die aus den beobachteten Verbrennungswärmen sich ergebende Bildungswärme mit der aus jener Formel berechneten übereinstimmt. Zu letzterer gelangen wir durch die folgenden Betrachtungen.

Damit der an sich feste Kohlenstoff mit dem Wasserstoff sich chemisch verbinde, ist zunächst nötig, dass derselbe in den dissociirten, nämlich gasförmigen Zustand übergeführt werde; wird die hierzu für ein Kohlenstoffatom (12 Gewichtsteile) nötige Wärmemenge mit  $d$  bezeichnet, so beträgt die für die Verbindung  $C_nH_m$  nötige Dissociationswärme  $nd$ . Durch das Verbinden der  $n$  dissociirten Kohlenstoffatome mit den  $m$  Wasserstoffatomen wird, wenn

wir mit  $q$  diejenige Wärmemenge bezeichnen, die bei der Verbindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoffatom erzeugt wird, die Wärmetönung  $mq$  bewirkt. Ferner wird noch Wärme dadurch erzeugt, dass sich die Kohlenstoffatome unter einander binden; beträgt die Anzahl dieser einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bezüglich  $x$ ,  $y$  und  $z$ , und die dadurch bewirkte Wärmetönung für jede dieser Bindungen beziehentlich  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$ , so ergibt sich für die Bindungen der Kohlenstoffatome unter einander die Wärmemenge  $xv_1 + yv_2 + zv_3$ . In Summa haben wir also bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  aus festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff bei constantem Volumen die Wärmetönung

$$- n d + m q + x v_1 + y v_2 + z v_3.$$

Andererseits ergibt sich nun diese Wärmetönung aus der beobachteten Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$ . Es muss nämlich die Verbrennungswärme unseres Kohlenwasserstoffs gleich derjenigen seiner Bestandteile minus der Wärmetönung sein, die bei seiner Bildung aus seinen Elementen stattgefunden hat. Nun ist die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und die des Wasserstoffs durch Versuche längst festgestellt und auch diejenige des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  mag vorliegen; diese Kenntnis genügt aber noch nicht für die Erlangung eines zweiten Ausdrucks für die fragliche Wärmetönung, da bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs aus seinen Elementen nicht, wie wir oben angenommen haben, das Volumen constant bleibt, sondern eine Contraction stattfindet, wodurch Wärme erzeugt wird. Diese Wärmemenge beträgt nach Thomsen für jedes verschwindende Molekularvolumen  $580^\circ$  bei  $20^\circ$ , so dass also, da das Molekularvolumen des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  um  $\frac{m}{2} - 1$  Molekularvolumina kleiner ist als das Volumen des in ihm enthaltenen Wasserstoffs im freien Zustande,  $(\frac{m}{2} - 1) 580^\circ$  zu der Bildungswärme bei constantem Volumen addiert werden müssen, um die Bildungswärme bei constantem Druck zu erhalten. Bezeichnen wir also die Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  mit  $W$ , diejenige von einem Kohlenstoffatom mit  $w_c$  und solche von einem Wasserstoffatom mit  $w_h$ , so ist

$$W = n w_c + m w_h - \{ (- n d + m q + x v_1 + y v_2 + z v_3) + (\frac{m}{2} - 1) 580 \},$$

woraus für die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffs bei constantem Volumen folgt:

$$- n d + m q + x v_1 + y v_2 + z v_3 = - W + n w_c + m w_h - (\frac{m}{2} - 1) 580.$$

Die rechte Seite der letzten Gleichung enthält nur Werte, die sich aus Versuchsdaten und der Atomzusammensetzung des Kohlenwasserstoffs ergeben und mit ihrer Hülfe können wir die constanten unbekanntenen Werte  $d$ ,  $q$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$  der linken Seite unserer Gleichung, also diejenigen in dem allgemeinen Ausdruck für die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs aus seinen Elementen bei gleichen Volumen ermitteln, wie wir nun zeigen wollen.

Die aus den bezüglichlichen Verbrennungswärmen und der stattgehabten Contraction auf die angegebene Art berechnete Bildungswärme bei constantem Volumen ist

|              |                                 |                   |
|--------------|---------------------------------|-------------------|
| für Acetylen | $(H - C \equiv C - H)$          | $= - 48290^\circ$ |
| „ Äthylen    | $(H_2 = C = C = H_2)$           | $= - 4740^\circ$  |
| „ Propylen   | $(H_3 \equiv C - C \equiv H_3)$ | $= + 24510^\circ$ |
| „ 2 Methan   | $(CH_4, CH_4)$                  | $= + 39140^\circ$ |

Offenbar bilden hier die Bildungswärmen eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung, denn die Differenzen sind  $43550^\circ$ ,  $29250^\circ$  und  $14630^\circ$ . Wir sind also wohl zu der Annahme

berechtigt, dass sich die Reihe unserer vier Verbindungen mit zwei Kohlenstoffatomen nach oben fortsetzt durch den Körper  $C \equiv C$ , dem dann die Bildungswärme  $-106630^\circ$  zukommen muss. Die Wärmemenge  $106630^\circ$ , die wir mit  $a$  bezeichnen wollen, wird also nötig sein, um zwei Atome amorphen Kohlenstoff in den normalen gasförmigen Zustand zu versetzen und das Molekül  $C \equiv C$  zu bilden. Nehmen wir nun wie früher an, dass für die blosse Vergasung die Wärmemenge  $2d$  nötig sei, und bei der Bildung des Moleküls  $C \equiv C$  aus den beiden Kohlenstoffatomen erfolge die Wärmetönung  $v_4$ , so ist offenbar  $-a = -2d + v_4 = -106630^\circ$ . Bezeichnen wir ferner die Differenz der ersten Differenzenreihe der obigen arithmetischen Progression zweiter Ordnung, deren wahrscheinlichste Grösse  $14573^\circ$  beträgt, mit  $r$  und, wie früher schon gethan, die Wärmetönungen bei der Verbindung von zwei Kohlenstoffatomen mit 1, 2 und 3 Valenzen durch  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$ , auch wie früher die Wärmetönung bei der Verbindung von einem Wasserstoff- mit einem Kohlenstoffatom durch  $q$ , so ergeben sich die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe obiger Reihe durch die folgenden Gleichungen, denen wir diejenige für  $C \equiv C$  voranstellen wollen:

|   |              |                    |                   |
|---|--------------|--------------------|-------------------|
| Bildungswärme für $(C \equiv C)$              | $= -a$       | $= -2d + v_4$      | $= -106630^\circ$ |
| " " $(H - C \equiv C - H)$                    | $= -a + 4r$  | $= -2d + v_3 + 2q$ | $= -48338^\circ$  |
| " " $(H_2 = C = C = H_2)$                     | $= -a + 7r$  | $= -2d + v_2 + 4q$ | $= -4619^\circ$   |
| " " $(H_3 \equiv C - C \equiv H_3)$           | $= -a + 9r$  | $= -2d + v_1 + 6q$ | $= 24527^\circ$   |
| " " $2(C H_4)$                                | $= -a + 10r$ | $= -2d + 8q$       | $= 39100^\circ$   |
| Hieraus folgt: $v_4 - v_3 = 2q - 58292^\circ$ |              |                    |                   |
| $v_3 - v_2 = 2q - 43719^\circ$                |              |                    |                   |
| $v_2 - v_1 = 2q - 29146^\circ$                |              |                    |                   |
| $v_1 = 2q - 14573^\circ$                      |              |                    |                   |

In den letzten 5 Gleichungen kommen die 6 Unbekannten  $d$ ,  $q$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  und  $v_4$  vor; somit hätten wir uns noch nach einer sechsten Gleichung umsusehen. Indessen liefern uns die Oxyde des Kohlenstoffs, indem wir daran ähnliche Betrachtungen knüpfen, wie oben an die Kohlenwasserstoffe, den numerischen Wert von  $d$ . Es ist nämlich die Bildungswärme des Kohlendioxyds aus Kohlenstoff und Sauerstoff bei constantem Volumen gleich derjenigen bei constantem Druck, nämlich  $96960^\circ$ , da dieses Oxyd sein gleiches Volumen Sauerstoff enthält. Ferner beträgt die Bildungswärme des Kohlendioxyds aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff bei constantem Druck  $68370^\circ$ , folglich bei constantem Volumen  $68370 - \frac{180}{2} = 68080^\circ$ . Die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds ist aber gleich der Differenz der Wärmetönungen bei Bildung des Kohlendioxyds auf die beiden angegebenen Arten, also  $96960 - 68080 = 28880^\circ$ . Vergleichen wir nun die Bildung von zwei Molekülen Kohlenmonoxyd mit der von einem Molekül Kohlendioxyd aus seinen Elementen, so ist für erstere Bildung ein Atom Kohlenstoff mehr zu dissociiren, wie für letztere, im übrigen herrscht thermische Gleichheit; es ergibt sich somit die Dissociationswärme  $d$  für ein Kohlenstoffatom aus der Differenz der Bildungswärmen von zwei Molekülen Kohlenmonoxyd und derjenigen von einem Molekül Kohlendioxyd aus Kohlenstoff und Sauerstoff, indem  $-d = 2 \cdot 28880 - 96960 = -39200^\circ$  ist. Setzen wir nun in die obige Gleichung  $-2d + 8q = 39100^\circ$  für  $d$  den eben ermittelten Wert  $39200^\circ$ , so ergibt sich  $q = 14662^\circ$ . Ferner folgt aus den obigen Gleichungen und durch Einsetzung dieses Wertes für  $q$  in dieselben:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 2q - 14573 = 14851^\circ \\
 v_2 &= v_1 + 2q - 29146 = 15025^\circ \\
 v_3 &= v_2 + 2q - 43719 = 634^\circ \\
 v_4 &= v_3 + 2q - 58292 = -28334^\circ
 \end{aligned}$$

Berücksichtigt man nun, dass die den vorstehenden Gleichungen zum Grunde gelegten numerischen Werte aus Verbrennungswärmebestimmungen hervorgegangen sind, die mit Versuchsfehlern behaftet sein werden, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass  $v_1 = v_2 = r = q$  und zwar im Mittel  $= 14662$ ,  $v_3 = 0$  und  $v_4 = -2v_1$  ist und ergibt sich dann für den oben entwickelten Wert der Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  statt der allgemeinen Formel  $-nd + mq + xv_1 + yv_2 + zv_3$  der speciellere Ausdruck

$$-39200n + 14662(m + x + y).$$

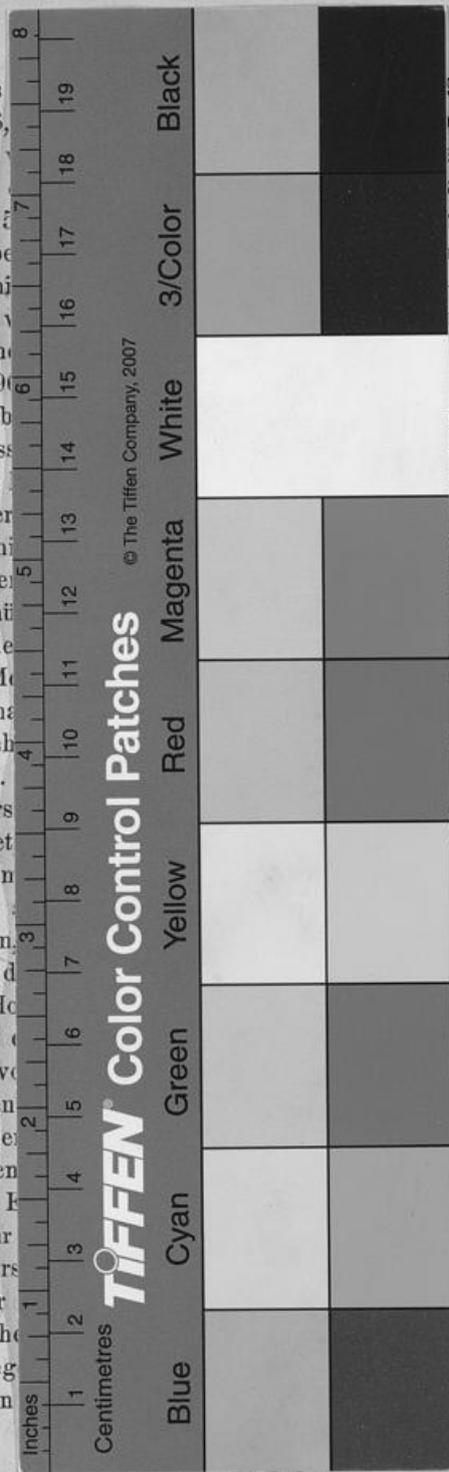
Bevor wir auf die Verwendbarkeit dieser Formel für die Erforschung der Constitution eines Kohlenwasserstoffs näher eingehen, wollen wir die eben ermittelten Werte für die Energie der Bindung mehrerer Kohlenstoffatome an einander einer Betrachtung unterwerfen. Man muss nach dem Begriff der Valenzen von vornherein der Ansicht sein, dass die Bindung zweier Kohlenstoffatome eine um so festere sei, je mehr Valenzen sie verknüpfen. Diese Ansicht widerspricht aber sowohl den Erfahrungen bezüglich der Zersetzbarkeit von Verbindungen, als auch den in Rede stehenden Zahlenwerten. Denn vielfach ist constatirt, dass organische Verbindungen gerade dort am leichtesten zerfallen, wo man mehrfache Bindungen anzunehmen gewöhnt ist. So sehen wir nun auch hier aus den Thomsen'schen Arbeiten sich ergeben, dass zwei Kohlenstoffatome bei doppelter Bindung an einander nur dieselbe Energie entwickeln, wie bei einfacher Bindung und dass bei dreifacher Bindung die entwickelte Energie als Null anzusehen ist. Eine genügende Erklärung für diese Erscheinung ist unter Beibehaltung des Begriffes der Valenzen nicht zu geben; allenfalls kann man sagen, dass wenn die Bindung zweier Kohlenstoffatome mit einer Valenz sich unter Entwicklung der Energie  $r$  vollzieht, dann die zweite Valenz die Energie Null, die dritte aber die Energie  $-r$  hervorbringt, so dass bei zweifacher Bindung auch nur  $r$  herauskommt, bei dreifacher Bindung aber die Gesamtenergie Null ist. Ist schon weiter oben darauf hingewiesen, dass der Begriff der Valenzen vielfach nicht den Thatsachen Rechnung trägt, so haben wir hier einen weiteren Belag für die Richtigkeit jenes Ausspruchs. Lässt uns nun auch dieser Valenzenbegriff oft im Stiche, so können wir ihn nach dem heutigen Stande der Wissenschaft doch nicht entbehren, ohne etwas Besseres an seine Stelle gesetzt zu haben; hierzu ist aber bis jetzt wenig Aussicht.

Was nun die Verwendung des Ausdrucks  $-39200n + 14662(m + x + y)$  für die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffs  $C_n H_m$  zur Erforschung der Constitution des letzteren betrifft, so wollen wir solche an einem bestimmten Beispiel zeigen und zwar an dem Benzol, über dessen Constitution ja schon so sehr viel gesprochen und geschrieben ist. Von möglichen Constitutionen des Benzols kommen nur zwei in Betracht; entweder sind die sechs Kohlenstoffatome durch drei einfache und drei doppelte, oder durch neun einfache Valenzen verknüpft. Indem nämlich die sechs Kohlenstoffatome zusammen 24 Valenzen besitzen, sind durch die sechs Wasserstoffatome deren 6 in Anspruch genommen, so dass 18 Valenzen für die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome übrig bleiben, und diese sind nun auf eine der beiden genannten Weisen verteilt. Ist die erste Annahme richtig, sind also die sechs Kohlenstoffatome durch drei einfache und drei doppelte Bindungen verknüpft, so haben wir in die Formel für

die Bildungswärme unseres einzusetzen:  $n = 6$ ,  $m = 6$ , sechs Kohlenstoffatome, so sein. Die ersteren Werte constantem Volumen = — 786840° grösser als diejenig trahieren wir diese Werte v sich die Verbrennungswärme 6 Kohlenstoffatome =  $6 \cdot 9786840^\circ$  resultiert. Somit b bezeichnete Constitution dess solche, falls das Benzol die muss. Nun ist durch neuer zols der Wert 787950° ermi Constitution des Benzols bei Annahme entspringt und mü fache Valenzen mit einande

Die vorstehende M zweifelhafter Constitution n anderweitig oder sonst noch resp. erforschen zu können.

Haben wir in Vors messene Raum es gestattet Eigenschaften und der chem ist, andererseits aber auch Erforschung entgegenstell Errungenschaften während d um in uns die schönsten Ho wenn wir behaupten, dass e Geister gelingen wird, den v physikalischen Eigenschaften chemischen Vorgänge werde Mechanik und mit derselben die meisten physikalischen F und der Chemie wird mehr einer einzigen Disciplin vers gereichen werden, zu einer dern auch wegen ihres hohe regen muss und deren Pfleg lichen höheren Schulen sein



$9200n + 14662(m + x + y)$  ber 9 einfache Valenzen die egen  $x = 9$ ,  $y = 0$  zu setzen zols aus seinen Elementen bei t — 15270°. Nun ist die Bil aein erörtert, um  $(\frac{6}{2} - 1) 580^\circ$  — 58096° resp. — 14110°. Sub ente des Benzols, so ergibt die Verbrennungswärme der  $6 \cdot 34180^\circ$ , woraus die Summe e des Benzols, falls die zuerst — 58096)° = 844936°, während — 14110)° = 800950° sein Verbrennungswärme des Ben ler zweiten Annahme für die demjenigen, der aus der ersten tome im Benzol durch 9 ein-

wasserstoffen mit nicht mehr allgemein in den Stand, die Kohlenwasserstoffen bestätigen

und soweit der uns hier zuge zwischen den physikalischen immer mehr erkannt worden die sich dessen vollständiger eises auf die Gesamtheit der biete menschlicher Thätigkeit,

Wir übertreiben wohl nicht, rastlose Forschen der grössten Kraft und Stoff, zwischen den der Körper zu ergründen. Die gemein gültigen Prinzipien der ten vermögen, wie heute schon nde Kluft zwischen der Physik le Wissenschaften werden zu Menschheit zu Nutz und Wehr teriellen Nutzens halber, son mittel das Interesse Aller er zelner, sondern unserer sämt-

die Bildungswärme unseres Kohlenwasserstoffs ( $C_n H_m$ ) =  $-39200n + 14662(m + x + y)$  einzusetzen:  $n = 6$ ,  $m = 6$ ,  $x = 3$  und  $y = 3$ . Verknüpfen aber 9 einfache Valenzen die sechs Kohlenstoffatome, so wird  $n$  und  $m$  wie vorhin = 6, dagegen  $x = 9$ ,  $y = 0$  zu setzen sein. Die ersteren Werte ergeben die Bildungswärme des Benzols aus seinen Elementen bei constantem Volumen =  $-59256^\circ$ , die letzteren dagegen den Wert  $-15270^\circ$ . Nun ist die Bildungswärme des Benzols bei constantem Druck, wie oben allgemein erörtert, um  $(\frac{6}{2} - 1) 580^\circ = 1160^\circ$  grösser als diejenige bei constantem Volumen, also =  $-58096^\circ$  resp.  $-14110^\circ$ . Subtrahieren wir diese Werte von der Verbrennungswärme der Elemente des Benzols, so ergibt sich die Verbrennungswärme unserer Verbindung. Nun ist aber die Verbrennungswärme der 6 Kohlenstoffatome =  $6 \cdot 96960^\circ$ , die der 6 Wasserstoffatome =  $6 \cdot 34180^\circ$ , woraus die Summe  $786840^\circ$  resultiert. Somit berechnet sich die Verbrennungswärme des Benzols, falls die zuerst bezeichnete Constitution desselben die richtige ist, auf  $786840^\circ - (-58096^\circ) = 844936^\circ$ , während solche, falls das Benzol die letztere Constitution besitzt,  $786840^\circ - (-14110^\circ) = 800950^\circ$  sein muss. Nun ist durch neuere Versuche von Thomsen für die Verbrennungswärme des Benzols der Wert  $787950^\circ$  ermittelt. Dieser Wert liegt dem aus der zweiten Annahme für die Constitution des Benzols berechneten Werte sehr viel näher als demjenigen, der aus der ersten Annahme entspringt und müssen demnach die sechs Kohlenstoffatome im Benzol durch 9 einfache Valenzen mit einander verknüpft sein.

Die vorstehende Methode, deren Richtigkeit an Kohlenwasserstoffen mit nicht mehr zweifelhafter Constitution nachgewiesen wurde, setzt uns ganz allgemein in den Stand, die anderweitig oder sonst noch nicht ermittelte Constitution von Kohlenwasserstoffen bestätigen resp. erforschen zu können.

Haben wir in Vorstehendem an einzelnen Beispielen und soweit der uns hier zugemessene Raum es gestattet, gezeigt, wie der Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Körper immer mehr erkannt worden ist, andererseits aber auch auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich dessen vollständiger Erforschung entgegenstellen, so bedarf es nur noch des Hinweises auf die Gesamtheit der Errungenschaften während der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiete menschlicher Thätigkeit, um in uns die schönsten Hoffnungen für die Zukunft anzuregen. Wir übertreiben wohl nicht, wenn wir behaupten, dass es in nicht allzuferner Zeit durch das rastlose Forschen der grössten Geister gelingen wird, den vollständigen Zusammenhang zwischen Kraft und Stoff, zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Körper zu ergründen. Die chemischen Vorgänge werden wir in Zukunft durch dieselben, allgemein gültigen Prinzipien der Mechanik und mit derselben wissenschaftlichen Präzision zu erklären vermögen, wie heute schon die meisten physikalischen Erscheinungen. Die jetzt noch bestehende Kluft zwischen der Physik und der Chemie wird mehr und mehr überbrückt werden; beide Wissenschaften werden zu einer einzigen Disciplin verschmelzen, deren Früchte der ganzen Menschheit zu Nutz und Wehr gereichen werden, zu einer Wissenschaft, die nicht blos ihres materiellen Nutzens halber, sondern auch wegen ihres hohen Wertes als allgemeines Bildungsmittel das Interesse Aller erregen muss und deren Pflege eine Hauptaufgabe nicht blos einzelner, sondern unserer sämtlichen höheren Schulen sein wird.

