

## Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutionsforschung chemischer Verbindungen.

Von A. SIPPEL,

Physikalisch-chemisches Seminar der Universität Würzburg.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

## I.

Definition des Parachors nach Sugden<sup>1)</sup>.

Zur Klärung der Frage nach dem feineren Aufbau der Moleküle müssen in immer steigendem Maße Messungen der physikalischen Konstanten chemischer Stoffe herangezogen werden. In den seltensten Fällen allerdings ergibt eine experimentell direkt zugängliche Größe ohne weiteres einen brauchbaren Hinweis auf den Bau des betreffenden Moleküls. Man muß gewöhnlich mehrere Größen in bestimmter Weise kombinieren. Das einfachste Beispiel für ein solches Verfahren ist das Molvolumen  $V$ . Hier wird die Dichte  $D$ , eine direkt meßbare Größe, mit dem Molgewicht  $M$  kombiniert zu

$$(1) \quad V = \frac{M}{D},$$

wobei  $M$  aus völlig unabhängigem experimentellen Material ermittelt sein kann.

Das Molvolumen  $V$  ist bekanntlich von der Temperatur abhängig und setzt deshalb für die Vergleichung verschiedener Stoffe vergleichbare Temperaturen voraus. So hat z. B. Kopp die Größen  $V$  bei den jeweiligen Siedepunkten der einzelnen Stoffe verglichen; die praktische Bedeutung des Kopp'schen Molvolumens beim Siedepunkt ist jedoch heute nicht sehr groß. Man kann aber auch versuchen, das Molvolumen mit anderen physikalischen Eigenschaften des Stoffes zu verknüpfen, und zwar mit dem Ziel, für jeden chemischen Stoff, d. h. für jedes wohldefinierte chemische Molekül, eine Größe zu bilden, die von äußeren Bedingungen in gleichem Maße unabhängig ist wie die chemische Formel selbst, durch die ja die Unveränderlichkeit im Bau des Moleküls symbolisiert wird.

Eine solche, besonders von der Temperatur, vom Druck, also auch vom Aggregatzustand, sowie vom Lösungsmittel genügend unabhängige Größe ist dann wirklich ein Charakteristikum für ein Molekül, gebildet allein aus den Ergebnissen rein physikalischer Messungen, und sie ist einem Stoff genau so eigentümlich wie seine in ähnlichem Maße unveränderliche Strukturformel.

Das bekannteste Beispiel für eine solche Größe ist wohl die Molrefraktion  $R$ , die aus der geeigneten Verknüpfung von  $V$  mit dem direkt gemessenen optischen Brechungsindex  $n$  entsteht:

$$(2) \quad R = V \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Nach älterer Ansicht sollte  $R$  ein Maß für das wahre Eigenvolumen eines Mols vorstellen; neuerdings betrachtet man  $R$  als Maß für die Deformierbarkeit der Moleküle in einem elektrischen Felde. Es leuchtet ein, daß beide — übrigens in ihrer physikalischen Bedeutung anschauliche Größen — ziemlich weitgehend von äußeren Bedingungen unabhängig sein werden, was ja der sehr ausgedehnten experimentellen Erfahrung für  $R$  entspricht.

In diesem Referat soll über eine von S. Sugden aufgedeckte Verknüpfung von  $V$  mit einer anderen

<sup>1)</sup> Die Literatur ist am Schlusse chronologisch geordnet; eckig eingeklammerte Ziffern beziehen sich auf dieses Verzeichnis.

physikalischen Konstante berichtet werden; nämlich mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  reiner Flüssigkeiten, die Sugden [3] zu der Funktion des „Parachor“  $P^2)$  verbindet:

$$(3) \quad P = \frac{M}{D-d} \cdot \gamma^{1/4}.$$

Hier bedeuten:  $M$  das Molekulargewicht,  $D$  die Dichte des flüssigen Stoffes,  $d$  die Dichte des bei gleicher Temperatur koexistierenden Dampfes und  $\gamma$  den Zahlenwert der bei gleicher Temperatur gemessenen Oberflächenspannung<sup>3)</sup> in  $\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$ . In vielen Fällen ist  $d \ll D$ , und man kann ohne merklichen Fehler die einfache Form benutzen:

$$(3a) \quad P' = V \cdot \gamma^{1/4}.$$

Diese Funktion  $P$  erweist sich als praktisch temperatur-unabhängige Eigenschaft bei vielen Stoffen.

Am überzeugendsten geht dies aus folgender graphischen Prüfung hervor. Es ist zwar bekannt, daß beide Größen,  $D-d$  und  $\gamma$ , mit steigender Temperatur abnehmen und bei der kritischen Temperatur gleichzeitig den Wert Null erreichen. Wie verschieden jedoch der Verlauf beider Funktionen ist, veranschaulicht Abb. 1 und 2 an einem typischen Beispiel.

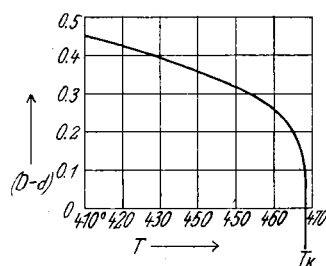


Abb. 1. Differenz  $D-d$  als Funktion der absoluten Temperatur.

Beispiel: Äthyläther.

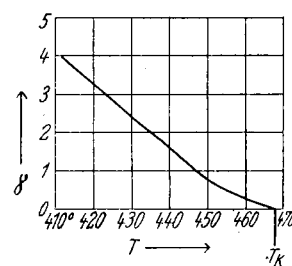


Abb. 2. Oberflächenspannung  $\gamma$  als Funktion der absoluten Temperatur.

Beispiel: Äthyläther.

Eine einfache Gesetzmäßigkeit gibt sich erst dann zu erkennen, wenn man  $\log \gamma$  als Funktion des  $\log (D-d)$  für mehrere Substanzen über einen sehr großen Temperaturbereich (etwa 200°) aufträgt<sup>4)</sup>. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist eine Schar von nahezu parallelen Geraden. Dies ist aus der folgenden Abb. 3

<sup>2)</sup> Wir behandeln entgegen Ephraim (Chemische Valenz- und Bindungslehre, S. 191) „Parachor“ als Maskulinum. Das Wort leitet sich ab von  $\delta \chi\omega\rho\varsigma$  der Raum.

<sup>3)</sup> Die experimentellen Methoden zur Ermittlung von  $\gamma$  sollen hier nicht besprochen werden.

<sup>4)</sup> In der Nähe des Siedepunktes, wo  $d$  ziemlich groß wird, kann die Dampfdichte näherungsweise berechnet werden. [4], 1540.

<sup>5)</sup> So sind I. E. Verschaffelt und F. de Block vorgegangen in einer Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Temperatur und Dichte in der Wis-en Natuurkundig Tijdschrift, Deel IV, 1928, S. 96. Ein solches Verfahren empfiehlt sich bei irgendwelchen Eigenschaften von Flüssigkeiten, siehe z. B. Perschke, Ztschr. Elektrochem. 35, 15 [1929].

zu ersehen für die Stoffe: Äthyläther, Benzol, Äthylacetat, Methylformiat, Chlorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefeldioxyd<sup>9)</sup>.

Die einzelnen Stoffe erfüllen nach diesem graphischen Befunde die lineare Beziehung:

$$(4) \quad \log \gamma = A + n \cdot \log(D-d).$$

Die Geraden sind nahezu parallel, d. h.  $n$  ist praktisch unabhängig von der chemischen Konstitution der

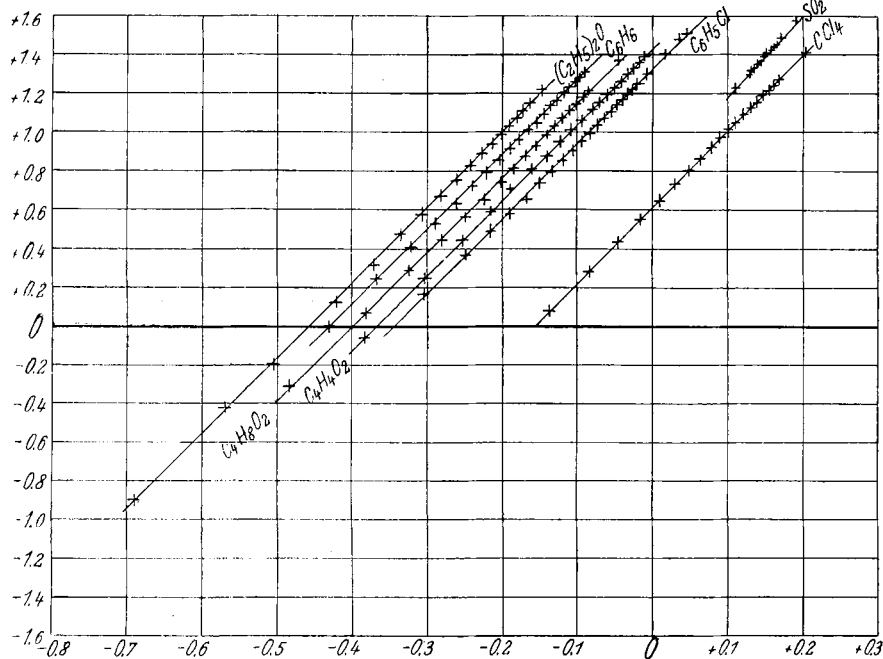


Abb. 3.  $\log \gamma$  als Funktion des  $\log(D-d)$ \*)

\*) Die vierte Kurve von links gilt für Methylformiat,  $C_2H_4O_2$ .

verschiedenen Stoffe; der Wert von  $n$  liegt sehr nahe bei 4. Dagegen stellt der Wert  $A$  eine für jeden Stoff charakteristische Größe dar, die von der Temperatur unabhängig ist. Delogarithmiert man (4), so bekommt man:

$$(4a) \quad \gamma = 10^A \cdot (D-d)^n$$

oder:

$$(4b) \quad \frac{1}{D-d} \cdot \frac{1}{\gamma^n} = 10^{\frac{A}{n}} = C$$

als temperaturunabhängige Konstante für den betrachteten Stoff.

Multiplikation dieser Gleichung mit dem Molgewicht führt nun direkt zu der Größe  $P$ , Sugdens Parachor:

$$(5) \quad \frac{M}{D-d} \cdot \frac{1}{\gamma^n} = M \cdot C = P.$$

Wenn nun  $d \ll D$  ist, dann kann man für  $\frac{M}{D-d}$  die Größe  $V$  einführen und erhält:

$$(5a) \quad V \cdot \frac{1}{\gamma^n} = MC = P.$$

<sup>9)</sup> Die Daten für die sechs ersten Stoffe sind der genannten Abhandlung von I. E. Verschaffelt und F. de Block entnommen; die Darstellungen für Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigsäure würden zwischen die der ersten sechs Stoffe hineinfallen; sie zeigen ein ganz ähnliches Bild wie diese. Siehe Anm. 14. Über  $SO_2$ , dessen Daten sich über einen Bereich von etwa  $100^\circ$  erstrecken, siehe S. 12.

<sup>7)</sup> Über die theoretische Ableitung einer derartig gebauten Formel aus der Zustandsgleichung vgl. folgende Arbeiten: I. D. v. d. Waals, Arch. Néerland. Sciences exact. nat. 28, 121 [1894]; R. D. Kleemann, Philos. Magazine (6), Bd. 21, 82 [1911]; MacLeod, Trans. Faraday Soc. 19, 38 [1923]; J. E. Verschaffelt, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences, (5) 12, 566 [1926]; A. Gyemant, Handb. d. Physik, Bd. 7, 393 ff., Berlin 1927.

Sugden setzt allgemein  $n=4$  (vgl. Formel 3 und 3a). Tatsächlich weichen aber die graphisch bestimmten Werte von  $n$  fast immer etwas davon ab; so finden Verschaffelt und Block (l. c.) bei den sechs für Abb. 3 verwendeten Stoffen im Mittel  $n=3,88$ . So geringe Abweichungen der Größe  $n$  von 4 fallen für die Geltung der später behandelten Regelmäßigkeiten praktisch wenig ins Gewicht, wenn sie bei allen Stoffen gleichmäßig vorhanden sind. Weitere Nachprüfungen unsererseits ergaben gelegentlich noch stärker von 4 abweichende Werte, z. B. bei aromatischen Aminen Werte von  $n=3,3-3,4$ , bei  $SO_2$   $n=4,2$ . Ob es zweckmäßig ist, für  $n$  einen anderen Wert als 4 allgemein zu gebrauchen oder in einzelnen Fällen statt des Mittelwerts von  $n$  den tatsächlich gefundenen Wert für die Berechnung von  $P$  zu verwenden, kann erst an Hand eines umfangreicheren Materials entschieden werden. — Unangenehmer sind die Fälle, wo sich beim Auftragen des  $\log \gamma$  gegen  $\log(D-d)$  keine Gerade, sondern eine Kurve ergibt, z. B. bei Wasser. Doch scheinen solche Fälle selten zu sein und nur bei ausgesprochen anomalen Flüssigkeiten vorzukommen.

Die Verwertung von  $P$  für Fragen der chemischen Konstitution ist das Verdienst Sugdens. Damit ist zu der Ausnützung der Eötvösschen Regel für die Abschätzung des Assoziationsgrades und zu den Arbeiten von Langmuir<sup>8)</sup>, Harkins<sup>9)</sup> und Adam<sup>10)</sup>, welche die Erscheinungen an dünnen Häuten schwerlöslicher Stoffe auf Wasser zu Messungen der Moleküldimensionen benutzt haben<sup>11)</sup>, eine dritte neuartige Nutzbarmachung von capillaren Messungen für chemische Fragen getreten. —

Um einen Anhaltspunkt für die physikalische Bedeutung des Ausdruckes  $V \cdot \gamma^{\frac{1}{n}}$  zu geben, sei an den Befund erinnert, daß  $\gamma$  etwa proportional dem Kohäsionsdruck  $\frac{a}{V^2}$  ist<sup>12)</sup>, nämlich dem Druck, der von Laplace in die Theorie der Flüssigkeiten eingeführt wurde und seit van der Waals für den gesamten liquiden Zustand (Dämpfe und Flüssigkeiten) eine so wichtige Rolle spielt.

Aus Gleichung (3) bzw. (5) geht hervor, daß allgemein für die Temperatur, bei der  $\gamma=1$  ist (was z. B. für flüssiges  $CO_2$  bei etwa  $20^\circ$  der Fall ist):

$$V = P \text{ wird.}$$

Der Parachor eines Stoffes ist also numerisch gleich dem Molvolumen für diejenige Temperatur, wo  $\gamma=1$  ist; bei diesen Temperaturen ist der Kohäsionsdruck in den verschiedenen betrachteten Flüssigkeiten daher praktisch gleich. Man kann also in dem Vorgehen Sugdens eine Reduktion des Molvolumens  $V = \frac{M}{D}$  auf möglichst gut vergleichbaren inneren Zustand der verschiedenen Stoffe erblicken.

## II.

### Allgemeines über die Anwendung des Parachors.

Eine Größe, die als Charakteristikum für ein chemisches Molekül anzusehen ist, soll dem Chemiker

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1848 [1917].

<sup>9)</sup> Harkins, Davies u. Clark, ebenda 39, 541 [1917]; eine Übersicht siehe bei Harkins, Ztschr. physikal. Chem. 139, 647 [1928].

<sup>10)</sup> Proceed. Roy. Soc., London, 99, A, 336 [1921]; 101, A, 452, 516 [1922]; 103, A, 676, 687 [1923].

<sup>11)</sup> Über die Vereinbarkeit dieser Befunde mit den Sugdenschen Anschauungen vgl. [2], 1167.

<sup>12)</sup> Siehe z. B. die Ausführungen von G. Bakker, Handh. d. Experimentalphysik 6, S. 201 f., Leipzig 1928.

möglichst deutliche Auskünfte über den feineren Bau des Moleküls liefern, besonders über die Arten der darin vorkommenden chemischen Bindungen; d. h. eine solche Funktion wie die Molrefraktion oder der Parachor soll zwei Forderungen erfüllen: a) bei normalen Verbindungen streng additiv sein, b) Besonderheiten der Bindungsarten deutlich und theoretisch verständlich wiedergeben. Demgemäß zerfällt sie in zweierlei wesentlich verschiedenartige Beiträge, nämlich erstens in eine Summe von Atomkonstanten und zweitens in eine Summe von Beiträgen, die den Bindungsarten der Atome zugeordnet sind und daher den Zustand des Gesamtmoleküls charakterisieren, z. B. die Ungesättigtheit. Hierbei setzt Sugden — ähnlich wie es bei der üblichen Zerlegung der Molrefraktion geschieht — den P-Wert einer normalen einfachen Bindung gleich Null.

Was die Forderung a) — strenge Additivität der Atomäquivalente — betrifft, so ist bekannt, daß die Molrefraktion diesem Verlangen nur mangelhaft entspricht<sup>13)</sup>, besonders z. B. bei Molekülen, die Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Die Parachoratomkonstanten dagegen tun dies fast vollständig: Für jedes Atom wird nur eine einzige Konstante verwendet, mit Ausnahme des Estersauerstoffs (dessen Konstante sich nur geringfügig von der gewöhnlichen unterscheidet) und des Hydroxylsauerstoffs<sup>14)</sup>.

Die Atomkonstanten werden in folgender Weise ermittelt: Man errechnet zunächst in einer homologen Reihe gesättigter Verbindungen durch Differenzbildung die  $\text{CH}_2$ -Konstante (Wert 39); dann setzt man diesen Wert in den Parachor eines Paraffins ein und bekommt den Wasserstoffparachor (Wert 17,1); hieraus ergeben sich dann die übrigen Atomkonstanten von selbst, wenn man zu ihrer Berechnung jeweils von gesättigten Verbindungen ausgeht. Der einfachen Bindung wird, wie nochmals betont sei, kein eigener Wert zuerkannt.

Die bis jetzt bekannten Atomkonstanten sind in folgender Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.  
Die Parachoratomkonstanten<sup>1)</sup>.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 17,1 Li ca. 50 Na „ 80 K „ 110 Rb „ 130 Cs „ 150 Au „ 54	Be 38 Hg 69	B 16,4 Al 39 Ga 50,0 Te 64	C 4,8 Si ca. 25 Ti 45,3 Sn 56,7 Pb 76,4	N 12,5 P 37,7 As 50,3 Sb 66,0 Bi 92	O <sup>2)</sup> 20,0 S 48,2 Cr 53,7 Se <sup>3)</sup> 62,5 Te ca. 86	F 25,7 Cl 54,3 Br 68,0 J 91,0	Os <sup>4)</sup> 80 Pt 68

<sup>1)</sup> Die Atomkonstanten scheinen im allgemeinen eine periodische Funktion der Ordnungszahl zu sein, wobei die Elemente der vierten Vertikalgruppe jeweils den kleinsten Wert besitzen. [4], 1526.

<sup>2)</sup> Der Wert für O in Estern beträgt 18,4, für O im Hydroxyl 13,3; dieser letzte Wert scheint in gleicher Weise für die Alkohole, Phenole und die niedrigen und mittleren Fettsäuren bis zur Caprinsäure einschließlich verwendbar zu sein. [14], 26, 27 und [22], 161.

<sup>3)</sup> Vergl. die verschiedenen Angaben [27], 1059.

<sup>4)</sup> Wird von Sidgwick angezweifelt, da der Wert nur aus einer einzigen Verbindung ( $\text{OsO}_4$ ) unter ganz bestimmten Annahmen berechnet ist.

Sind die Atomkonstanten derart festgelegt, so macht beim Parachor die Auffindung der Bindungs- und Ringincremente keine besonderen Schwierigkeiten. Die bis jetzt bekannten Konstanten sind im folgenden zusammengestellt:

<sup>13)</sup> Vgl. jedoch die neueren Bemühungen von R. Samuel, Ztschr. Physik 49, 95 [1928], 53, 380 [1929], wo eine interessante Revision der Lehre von den Refraktionsäquivalenten vorgeschlagen wird. — Zur Gegenüberstellung von Molrefraktion und Parachor siehe [12].

<sup>14)</sup> [14], 26. Die Gleichung (4) ist jedoch für Methylalkohol und besonders für Äthylalkohol gut erfüllt; in beiden Fällen ist  $n = 3,8$  (vom Verfasser berechnet). Der Parachorwert für Sauerstoff im Hydroxyl dürfte also wohl wirklich konstant und temperaturunabhängig sein.

Tabelle II.

Die Parachor-Mehrfachbindungs- und Ringkonstanten.

P=Wert der Doppelbindung (Zeichen $\equiv$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{N} \\ \text{C}=\text{O}^1) \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{N}=\text{O}^2) \\ \text{N}=\text{N}^3) \end{array} \right\}$	23,2	Dreiring <sup>4)</sup>	16,7
			Vierring	11,6
			Fünfring	8,5
			Sechsring	6,1

P=Wert der Dreifachbindung (Zeichen $\equiv$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}\equiv\text{C} \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right\}$	46,6
--	--	------

<sup>1)</sup> Gilt für jede Art von Carboxylgruppen.

<sup>2)</sup> Gilt nur für die einfache Nitrosogruppe und für  $\text{N}=\text{O}$  in Salpetrigsäureestern, ferner für die eine der beiden  $\text{N}=\text{O}$ -Bindungen in Salpetersäureestern.

<sup>3)</sup> Siehe S. 852.

<sup>4)</sup> Gemittelt aus Derivaten des Cyclopropan, aus Äthylenoxyd und Epichlorhydrin.

Die Konstanten der Atome, Mehrfachbindungen und Ringe sind, wie aus den Tabellen I und II hervorgeht, größenordnungsmäßig gleich. Auffällig hoch ist der Atomwert für Wasserstoff<sup>14a)</sup>. Im Vergleich mit den Molvolumwerten bei gewöhnlicher Temperatur sind die Parachorwerte der meisten Verbindungen sehr hoch und bewegen sich im allgemeinen zwischen 100 und 300 Einheiten. Dies erklärt sich natürlich daraus, daß die vierten Wurzeln aus der Oberflächenspannung bei den meisten Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich größer als 1 sind.

Die recht beträchtlichen Incremente der doppelten und dreifachen Bindung geben sich als Abweichung von etwa 10—30% bzw. 20—60% des Gesamtwerts P deutlich zu erkennen.

Der Fehler von P, soweit er durch die Meßmethoden gegeben ist (D auf 0,1%,  $\gamma$  auf 0,5%, d. h.  $\gamma^{1/4}$  auf etwa 0,1% genau), beläuft sich nach Sugden<sup>15)</sup> auf  $\pm 0,2\%$ . Die tatsächlich bei 167 untersuchten Stoffen gefundenen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung halten sich bei 145 Stoffen innerhalb 2%, bei 104 Stoffen innerhalb 1%. Diese Abweichungen mögen teilweise auf die oben erwähnten Schwankungen des Exponenten in der Gleichung (4a) bzw. in einigen Fällen auf Abweichungen der Kurve in Abb. 3 von der Geraden zurückgehen.

Besonders charakteristisch und für die theoretische Auffassung der P-Werte wichtig sind folgende zwei Tatsachen: a) Die Gleichheit der verschiedenen Doppelbindungsincrementen, b) der Betrag der Dreifachbindung als fast genau das Doppelte des Doppelbindungsincrementen:  $\equiv = 2 \equiv$ .

Dieser Befund hat Sugden — in Anlehnung an die Lewische Theorie der homöopolaren Bindung — wohl zuerst veranlaßt, die Bindungs-Parachorwerte als ein direktes Maß für die an einer Bindung beteiligte über die normale Zahl 2 hinausgehende Elektronenzahl oder auch für die Anzahl latenter Valenzen anzusehen. Der Elektronenüberschuß beträgt bei der Doppelbindung 2, bei der Dreifachbindung aber 4 Elektronen, also doppelt so viel, genau entsprechend den P-Äquivalenten.

Die gleiche Annahme genügt nun nach Sugden, um aus dem P-Werte  $\equiv$  des „Zweirings“ auch eine befriedigende Deutung für die P-Werte anderer Ringsysteme abzuleiten. Dies geschieht, indem die latenten Valenzen<sup>16)</sup> auf die Anzahl aller dem Ring zugehöri-

<sup>14a)</sup> Durch die Größe dieses Werts wird in den Reihen der Grimmschen „Pseudoatome“, z. B. F, OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , die fortschreitende Abnahme der Volumwerte für F, O, N, C überkompensiert und das regelmäßige Anwachsen der Volumina mit der Anzahl eingelagerter H-Atome gewährleistet. Siehe [31].

<sup>15)</sup> [7], 139, 140, und [3], 1188.

<sup>16)</sup> D. h. die Anzahl der H-Atome, die zur Verwandlung eines gesättigten Ringes in eine offene gesättigte Kette nötig wäre.

gen Atome verteilt werden. Sugden kommt so zu folgendem Quotienten  $U$  als Maß der Ungesättigtheit eines Ringes:

$$(6) \quad U = \frac{\text{Anzahl latenter Valenzen.}}{\text{Atomzahl des Ringes.}}$$

Bei der Doppelbindung ist sowohl Zähler wie Nenner dieses Bruches gleich 2, d. h. für das  $\text{C}=\text{C}$ -Increment ist  $U=1$ ; für einen beliebigen Ring gibt  $U$  daher den Bruchteil von  $\text{C}=\text{C}$ , d. h. von 23,2 an, der für den Ring als Increment zu erwarten ist.

Zur Erläuterung diene ein Beispiel: *n*-Hexen und Cyclohexan unterscheiden sich dadurch, daß ersteres einen Zweiring, letzteres einen Sechsring besitzt. Die Zahl der latenten Valenzen, nämlich 2, ist in beiden Fällen gleich, verteilt sich aber im ersten Fall auf 2, im zweiten auf 6 Atome, so daß Gleichung (6) zufolge  $U_1 = \frac{2}{2} = 1$ ;  $U_2 = \frac{2}{6} = 0,33$  ist.

Den  $U$ -Werten entsprechen (siehe unten!) die P-Incemente: für die Doppelbindung wird ein solches von 23,2, für den Sechsring ein solches von nur 6,1 Einheiten gefunden. Dies läuft darauf hinaus, daß meistens sehr sicher mit Hilfe des  $P$  zwischen ringförmiger und offener Kettenanordnung entschieden werden kann.

Wir stellen für die wichtigsten Ringe den jeweiligen theoretischen Ausdruck  $U \times 23,2$  dem direkt empirisch ermittelten Increment gegenüber:

Tabelle III.  
Berechnete und beobachtete Ringincemente.

Bindungsart	$U$	Theor. Increment $U \times 23,2$	Beob. Increment
Sechsring . . . . .	$\frac{2}{6}$	7,7	6,1
Fünfring . . . . .	$\frac{2}{5}$	9,3	8,5
Vierring . . . . .	$\frac{2}{4}$	11,6	11,6
Dreiring . . . . .	$\frac{2}{3}$	15,5	16,7
Doppelbindung . .	$\frac{2}{2}$	23,2	23,2
Dreifache Bindung	$\frac{4}{2}$	46,4	46,6

Es ergibt sich also eine hinreichend gute Übereinstimmung, welche die Grundannahme Sugdens über die Bedeutung von  $\text{C}=\text{C}$  stützt.

Für kondensierte Ringe ist nach Sugden einfach die Summe der Ringincemente zu verwenden; so sind für Naphthalin und Chinolin zwei Sechsringe zu berechnen, für Phenanthren deren drei<sup>17)</sup>.

Wie nochmals betont sei, berechtigt nur eine wirklich weitgehende Unabhängigkeit der Incemente von den Liganden zu dieser Zerlegung. Nach Sugden schwanken tatsächlich die Sechsringincemente für Benzol, Methylcyclohexan, Pyridin und Piperidin nur zwischen 5,5 und 8,2 Einheiten.

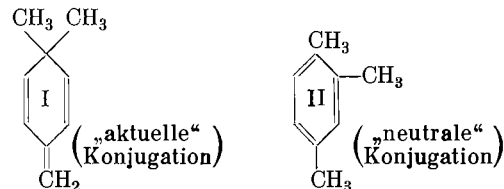
Bei Dreiringen ist Sugden allerdings gezwungen zuzugeben, daß der Parachor sich hier offenbar nicht streng additiv verhält, da das Increment je nach den Substituenten im Ring bedeutend schwankt und infolgedessen der in obiger Tabelle mitgeteilte Wert 16,7 als Mittel aus ziemlich verschiedenen Einzelwerten anzusehen ist (sie schwanken zwischen 12,9 und 20,2). —

Vor der Molrefraktion zeichnet sich der Parachor offenbar durch eine viel größere Einfachheit in den Beziehungen der Bindungsbeiträge aus. Doch haben beide Größen,  $R$  und  $P$ , ihre eigentümlichen Vorzüge. So erlauben die Exaltationen konjugierter Systeme bei der Molrefraktion oft

<sup>17)</sup> Berechnet man für kondensierte Ringe eigene Incemente aus der Ungesättigtheit des Gesamtringsystems, wie dies S. S. Bhattacharya und B. Singh tun [14], so wird die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung nicht besser; zudem müßten in eine konsequente Berechnung von  $U$  auch die Doppelbindungen der Ringe einbezogen werden; im Fall cumulierter Doppelbindungen käme man zu ganz falschen Werten. Vgl. die Carbimide [4], 1534.

zwischen Isomeren gleichen Sättigungsgrades zu unterscheiden, z. B. zwischen Formel I und II für  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ <sup>18)</sup>.

Zwischen diesen Formeln kann der Parachor nicht unterscheiden, weil beidemale 1 Sechsring + 3 Doppelbindungen vorliegen, d. h. eben gleicher Sättigungsgrad. Weitere ähnliche



$$\text{Gef.: } R_D = \text{ber. } R_D + 1,94 \quad \text{Gef.: } R_D = \text{ber. } R_D + 0,38.$$

Beispiele sind: Anilin-Picolin, Dimethylpyrazin-Phenylhydrazin, Thiocyanäureäthylester und Äthylthiocarbimid. Von allen diesen Beispielen sind nur die Parachorwerte des letzten Paares untersucht worden und haben sich als praktisch gleich ergeben (209,1 bzw. 211,7<sup>19)</sup>); dagegen gilt für die Molrefraktion aller genannten Stoffe nach Brühl der Satz<sup>20)</sup>: „Daß Sättigungs-isomere niemals auch nur in grober Annäherung gleiches Refraktions- oder Dispersionsvermögen besitzen.“

Die beiden Methoden ergänzen sich also in glücklicher Weise, und man kann sagen: So wichtig wie für die Molrefraktion die Exaltationen der konjugierten Systeme, so wichtig sind für die Parachormethode die nur von der Atomzahl abhängigen Ringincemente. (Die Ringkonstanten der Molrefraktion folgen, wenn solche überhaupt gefunden werden, komplizierten Gesetzmäßigkeiten<sup>21)</sup>).

Vergleicht man weiter den Geltungsbereich der beiden Methoden, so hat die Parachormethode den Vorzug, auch auf unpolare anorganische Verbindungen, wie Säurechloride und Säureester und — allerdings weniger gut — auf die geschmolzenen Salze anwendbar zu sein<sup>22)</sup>.

Wenn auch zweifellos für ein endgültiges Urteil das Material noch nicht genügend ausgedehnt ist, kann doch schon heute der Parachor als ein ziemlich wertvolles Hilfsmittel der Strukturchemie gelten, um so mehr als relativ wenige Messungen erforderlich sind: Eine Messung der Dichte  $D_n$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  der reinen Flüssigkeit bei gleicher — im übrigen beliebiger — Temperatur. Allerdings muß  $\gamma$  an reinen Oberflächen gemessen werden<sup>23)</sup>. Messungen an Lösungen, wie sie etwa für die Ermittlung der Molrefraktion praktisch wichtig sind, können für Berechnung von  $P$ -Werten des gelösten Stoffes nicht allgemein verwendet werden: nur wenn die  $\gamma$ -Werte für Lösungsmittel und gelösten Stoff sich wenig unterscheiden, gelten einfache Mischungsregeln (in anderen Fällen hat sich empirisch die Möglichkeit einer extrapolatorischen Bestimmung ergeben) [25]. Von unschmelzbaren Stoffen kann der  $P$  nicht bestimmt werden. [A. 86.]

(Schluß folgt.)

<sup>18)</sup> v. Auwers u. Ziegler, LIEBIGS Ann. 425, 222, 225 [1921].

<sup>19)</sup> Der einzige Fall, in dem der Parachor ausnahmsweise zwischen Sättigungs-isomeren unterscheidet, ist die Cis-trans-Isomerie. Cis-Verbindungen haben im allgemeinen einen um mehrere Einheiten höheren  $P$ . [5], 1869. Auffällig ist, daß sich die der Cis-trans-Isomerie so verwandte Isomerie der o- und p-substituierten Benzolderivate (ähnliche Fp.- und Kp.-Regelmäßigkeiten usw.) nach Sugden im Parachor nicht bemerkbar macht [6].

<sup>20)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 16, 227 [1895].

<sup>21)</sup> Vgl. v. Auwers, LIEBIGS Ann. 415, 135 [1918], 422, 148 [1921]; ferner F. Krollpfeiffer, ebenda 430, 161 [1923]. Es muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Messungen der Refraktion sich auf eine ganz unvergleichlich größere Anzahl von Stoffen erstrecken.

<sup>22)</sup> Die oben genannten Neuberechnungen von Samuel für die Molrefraktion scheinen auch hier das Bild zugunsten dieser zu ändern.

<sup>23)</sup>  $\gamma$  kann durch sehr geringe Verunreinigungen der Oberfläche u. U. recht bedeutend verändert werden. Vgl. [25].