

247. F. Krafft: Ueber Vacuumdestillation und einige Regelmässigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die praktischen Ergebnisse, zu welchen man bei der Destillation im Vacuum der Quecksilberluftpumpe gelangen kann, bildeten den Gegenstand einiger früherer Mittheilungen¹⁾, aus denen hervorgeht, dass die Siedetemperaturen hochmolekularer Substanzen (die in einem völligen Vacuum schmelzbar sind, ohne sofort zu verdampfen) bei Entfernung des mit der Wasserluftpumpe bekanntlich nicht mehr zu beseitigenden letzten Drucks von 10—15 mm abermals um den Betrag von mindestens 80—100° sinken. Ferner wurde gezeigt, dass die Siedetemperaturen von Substanzen, welche in luftleeren Apparaten verflüchtigt und wieder condensirt werden, bei Innehaltung gleichmässiger Bedingungen und Anwendung von Kathodenlicht zur sicheren Messung des Vacuums ebenso bequem und scharf zu ermitteln sind, wie unter gewöhnlichem Druck die Siedepunkte leicht flüchtiger Verbindungen.

Die constanten Versuchsbedingungen, welche für die früheren Siedepunktsbestimmungen in leeren Räumen eingehalten wurden, habe ich (l. c. 1321 f.) genau angegeben und hierbei für die Erzielung übereinstimmender Resultate besonderes Gewicht auf die stets gleichbleibende Höhe der Dampfsäule gelegt. Die Erfahrung sowie einige, unten näher zu besprechende Versuche haben gezeigt, dass Dämpfe sehr hochmolekularer Körper in nicht zu weiten Steigeröhren verhältnissmässig scharf gegen ein darüber befindliches Vacuum abgegrenzt sind, und man kann daher die Höhe dieser Dampfsäulen ziemlich genau beobachten und angeben. Es leuchtet nun ohne weiteres ein, dass solche Dampfsäulen, über denen gar kein Luftdruck mehr lagert, wenn man ihre Höhe beträchtlich steigert, vermöge der Schwere ihrer Theilchen auf ihre untersten Schichten einen bedeutenden Druck ausüben werden; in den untersten Schichten müssen demgemäss die Siedetemperaturen eine dem Druck der darüber gelagerten Dämpfe entsprechende Steigerung erfahren. Sobald man dazu noch in Erwägung zieht, dass erfahrungsgemäss gerade die mit einer Quecksilberpumpe leicht ausführbare Entfernung des allerletzten Luftdrucks, beispielsweise das Hinabsinken desselben von 1 mm auf 0 mm, den Siedepunkt von Substanzen mit hohem Molekulargewicht sehr stark hinunterdrückt, wird es leicht verständlich, dass schon mässige Erhöhungen der Dampfsäulen, selbst wenn sie den vorgenannten kleinen Druck von 1 mm noch nicht erreichen, auf die Siedetemperatur ganz bedeutenden Einfluss haben müssen.

¹⁾ F. Krafft und Dyes, diese Berichte 28, 2583; F. Krafft und H. Weilandt, diese Berichte 29, 1316, 2240.

In der Praxis der bisher noch wenig benutzten Destillation und Sublimation im Vacuum der Quecksilberpumpe, wird man je nach Grösse des Apparats und Höhe des Dampfableitungsrohrs, sowie je nach der Menge der Substanz mit sehr wechselnden Steighöhen der Dämpfe zu arbeiten haben, und daher ist die Frage nach dem Einfluss der im Einzelfall erzeugten mehr oder weniger hohen Dampfsäulen auf die Siede- oder Sublimations-Temperatur im Vacuum, die allererste, welche man stellen und durch den Versuch beantworten muss.

1. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vacuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Ein Versuch, welcher deutlich zeigt, wie die Dampfsäulen hochmolekularer Substanzen recht scharf gegen ein darüber befindliches Vacuum von niedriger Temperatur abgegrenzt sind, besteht darin, dass man in das Steigrohr eines Siedekolbens in verschiedenen Abständen über dem Siedegefäss Elektroden einschmilzt und dann während eines, in dem möglichst evacuirten Apparate ausgeführten Destillationsversuchs feststellt, wie zwischen den oben (in der Figur 1, in welcher das eingeschmolzene Thermometer weggelassen wurde, bei *bb* und *cc*) befindlichen Elektroden noch gutes Kathodenlicht zu beobachten ist, während sich nur 20–30 mm unterhalb bereits anscheinend »gesättigte Dämpfe« befinden, für welche ein eintauchendes Thermometer die stets wieder, wie bei einer Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck, bis auf mindestens $0.5-1^{\circ}$ genau bei der betreffenden Steighöhe derselben zu beobachtende Siedetemperatur angiebt. Die Heizung des Siedekolbens geschieht hierbei durch ein kleines Bad mit Wood'scher Legirung unter den zur Vermeidung von Ueberhitzung erforderlichen Maassregeln (Regulirung des mit kleiner Flamme geheizten Bades durch ein eingetauchtes Thermometer; geringe Höherstellung des Niveaus der siedenden Flüssigkeit über dasjenige der Wood'schen Legirung; von der Thermometerkugel muss beständig die wieder condensirte Flüssigkeit abtropfen u. s. w.).

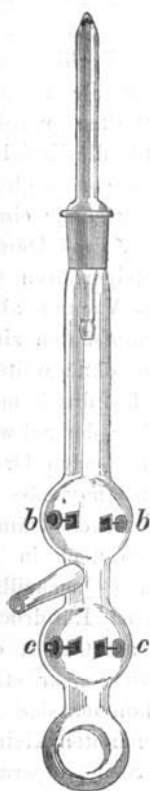


Fig. 1.

Für die Elaïdinsäure, welche zu einem solchen Versuch benutzt wurde, ist in der früheren

Mittheilung der Sdp. 154° bei einer Dampfsäule von ca. 65 mm Höhe angegeben worden. Wenn das bis dicht über die im Vacuum siedende Elaidinsäure eingeführte Thermometer bei beginnendem Sieden der Elaidinsäure im obigen Apparat sich bereits auf 142° eingestellt hat, indem die Dämpfe die unterste Kugel erfüllen und das Kathodenlicht in der an die Vorlage angeschlossenen Hittorf'schen Röhre (a) rein grün ist, so ist es bei *bb* noch grünviolet, dieser Raum also noch nahezu frei von Dämpfen, von denen sich auch sonst nichts wahrnehmen lässt, und auch bei *cc* ist das Licht nur wenig schlechter. Sobald die lebhaft siedende Elaidinsäure mit einer Steighöhe der Dämpfe von ca. 70 mm bei 155° Thermometereinstellung überzugehen beginnt, nimmt man bei den Electroden *cc* natürlich nur noch Zersetzung der dort befindlichen Dämpfe durch den Strom wahr; bei *bb* dagegen, etwa 25 mm oberhalb der Dampfsäule ist noch deutlich Kathodenlicht zu beobachten, welches vor der Vorlage, bei *a* gleichzeitig ganz tadellos erscheint.

Der nachfolgende Versuch zeigt, dass ganz wie unter gewöhnlichem Druck die Temperatur der im Vacuum siedenden hochmolekularen Flüssigkeit sich schon bei niedrigen Dampfsäulen genau nach derjenigen der darüber befindlichen Dampfsäule richtet. Der Versuch bestand in der Destillation eines etwas grösseren Quantums Palmitinsäure in einem Kolben (s. d. Figur 2), dessen Kugel einen Durchmesser von 48 mm hatte: in dem Schliff, welcher auf das breite Steigrohr aufgesetzt war, wurden zwei empfindliche Normalthermometer parallel und dicht nebeneinander angeschmolzen, sodass das eine bis in die Mitte der Kugel und zugleich mit dem sehr kleinen Quecksilbergefass noch ganz in die siedende Palmitinsäure eintauchte, während das andere Thermometer 8 mm höher angebracht war und sein Gefäss, wenig oberhalb der ruhig siedenden Palmitinsäure, ganz von den Dämpfen umhüllt wurde. Das Resultat der Vacuumdestillation war, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nur um etwa 1° höher abgelesen wurde, als diejenige der darüber befindlichen Dämpfe, sobald letztere eine Steighöhe von 50—55 mm erreicht hatten: das eintauchende Thermometer zeigte dann 137.5—138°, während die Temperatur der Dämpfe dicht oberhalb der siedenden Flüssigkeit 136—137°

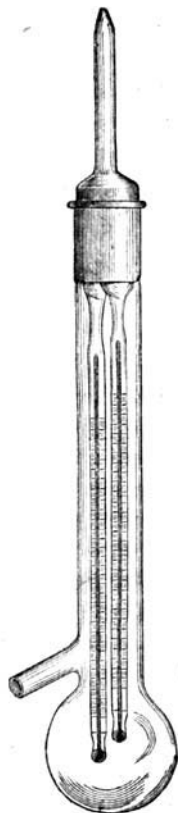


Fig. 2.

war. Letzteres stimmt gut mit der früheren Angabe, der zu Folge die Palmitinsäure beim Vacuum des Kathodenlichts, mit einer (etwas höheren) Steighöhe der Dämpfe von ca. 65 mm, bei 138—139° siedet.

Die fast völlige Uebereinstimmung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit mit derjenigen der darüber befindlichen Dämpfe ist zu betrachten als Folge eines beständigen Temperatúrausgleichs an der verdampfenden Oberfläche, sowie sehr rascher Strömungen in der Flüssigkeit selbst, welche keine Druckdifferenzen innerhalb derselben zur Geltung kommen lassen. Sobald man den Dämpfen einer im völligen Vacuum siedenden hochmolekularen Substanz gestattet, eine eigene Atmosphäre von nur ganz geringer Höhe über der Flüssigkeit zu bilden, lässt sich also, wie die vorstehenden Versuche zeigen, irgend ein wesentlicher Unterschied in den Erscheinungen bei der Vacuumdestillation von denjenigen bei der Destillation unter äusseren Drucken nicht wahrnehmen, und man sieht an den vorstehenden Versuchen sehr deutlich, wie die Ueberwindung des atmosphärischen Drucks, wie eines Drucks überhaupt, beim Uebergang der Körper in den gasförmigen Zustand nur eine zufällige Nebensache ist.

2. Die Siedetemperatur beim Vacuum des Kathodenlichts hängt für hochmolekulare Substanzen in deutlich verfolgbare Weise von der Höhe der erzeugten Dampfsäule ab.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, wie erfahrungsgemäss das Verschwinden des allerletzten Drucks ein sehr bedeutendes Fallen der Siedetemperatur zur Folge hat, und dass daher auch umgekehrt bei Destillationen oder Sublimationen im grossen Vacuum das Höherwerden der Dampfsäulen sehr stark auf die Höhe der Verdampfungstemperatur einwirken müsse. Es handelt sich nun darum, die Tragweite dieser Bemerkung durch genauere Daten festzustellen. Die Steigerung des Siedepunkts mit wachsender Dampfsäule lässt sich besonders leicht verfolgen an jeder hochmolekularen, tief-schmelzenden, aber hochsiedenden Substanz, also namentlich an den von mir untersuchten höheren Homologen der aliphatischen Reihen, sowie an verwandten Körpern.

Erhitzt man z. B. Pentadecylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$, Schmp. 59°, dessen Siedepunkt im Vacuum für eine Dampfsäule von ca. 65 mm früher in einem anderen Apparat zu 155° bestimmt worden ist, in einem Siedegefass (s. d. Figur 3), dessen Steigrohr für die Dämpfe etwa 20 cm hoch ist, während man dafür sorgt, dass tadellos gelbstichiges Kathodenlicht ein sehr gutes Vacuum anzeigt, dann kann man bei verstärktem Erhitzen das langsame Höhersteigen

der Dampfsäule sowohl an den die Wandung hinabfliessenden Schlieren, wie auch an der Erwärmungsgrenze dieser Wandung jederzeit bis auf einige Millimeter genau beobachten. Man hat nun:

Bei einer Dampfsäule von ca. 90 mm Höhe Sdp. 161° ; bei 110 mm Dampfsäule Sdp. 164.5° ; bei 145 mm Dampfsäule Sdp. 170.5° ; bei 180 mm Steighöhe, wo die Dämpfe in die Vorlage übergangen, Sdp. 176° . Der Versuch lässt sich beliebig oft mit gleichem Resultat wiederholen. Für successive Erhöhungen der Drucksäule um 20, 35.35 mm wurden somit approximativ beobachtet die Siedepunkterhöhungen 3.5° , 6° , 5.5° . Für je 10 mm Steigen der Dampfsäule beträgt die Siedepunkterhöhung durchschnittlich 1.66° .

Nachdem die Frage, ob der Siedepunkt in luftleeren Räumen sehr stark durch die Steighöhe der hochmolekularen Dämpfe beeinflusst werde, durch einige solche Versuche in positivem Sinne entschieden worden war, habe ich die weitere Frage: wie der Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts sich äussere, einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden die Siedepunkte der Laurinsäure, Palmitinsäure und Elaïdinsäure beim Vacuum des Kathodenlichts für verschiedene Steighöhen der Dampfsäule festgestellt. Das Ergebniss dieser Versuche findet sich in der nachstehenden Tabelle (S. 1628).

Die Molekulargewichte der Laurinsäure, Palmitinsäure und Elaïdinsäure verhalten sich nahezu wie 7:9:10; verglichen mit dem Mol.-Gew. der Laurinsäure nimmt also dasjenige der Palmitinsäure um 2, das der Elaïdinsäure um 3 Einheiten zu; dementsprechend steigert sich für gleiche Zunahme (von 65 auf 180 mm)

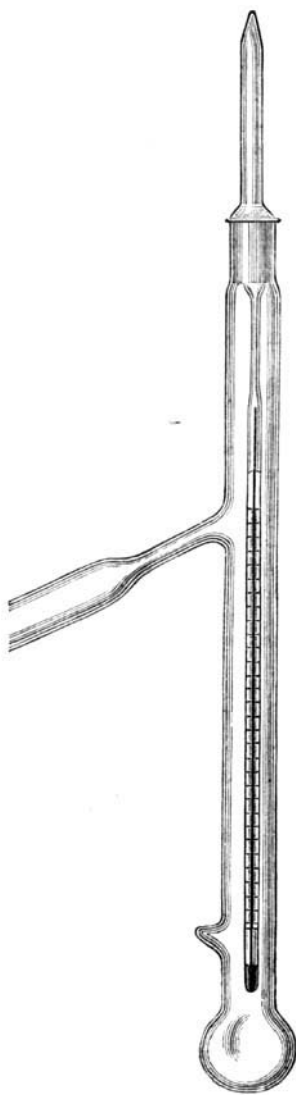


Fig. 3.

der Dampfsäulen, wenn man von der Laurinsäure ausgeht, die Siedetemperatur der Palmitinsäure um $6.2^{\circ} = 2 \times 3.1^{\circ}$ mehr, als diejenige der Laurinsäure; die Siedetemperatur sodann der Elaidinsäure steigert sich um $9.5^{\circ} = 3 \times 3.16^{\circ}$ mehr als diejenige der Laurinsäure. Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts in luftleeren Räumen, bei gleicher Zunahme der Dampfsäulen, ist hiermit experimentell erwiesen.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ Molekulargewicht 200		Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ Molekulargewicht 256		Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ Molekulargewicht 282	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	101°	65 mm	138°	65 mm	154°
Diff. 110 mm	Diff. 9°	Diff. 45 mm	Diff. 5°	Diff. 35 mm	Diff. 6°
175 mm	110°	110 mm	143°	100 mm	160°
Diff. 55 mm	Diff. 6°	Diff. 40 mm	Diff. 6°	Diff. 50 mm	Diff. 8°
230 mm	116°	150 mm	147°	150 mm	168°
Diff. 30 mm	Diff. 3°	Diff. 40 mm	Diff. 6°	Diff. 30 mm	Diff. 5°
260 mm	119°	190 mm	155°	180 mm	173°
Differenz zwischen 65 und 180 mm = 9.5° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 0.82°		Differenz zwischen 65 und 180 mm = 15.7° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 1.36°		Differenz zwischen 65 und 180 mm = 19° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 1.65°	

Noch instructiver ist ein anderer Versuch, den ich mit zwei gesättigten normalen Kohlenwasserstoffen, dem Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, und dem Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, ausgeführt habe, um den Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts in leeren Räumen festzustellen. Das Molekulargewicht der genannten Körper, die man sich nach meinen früheren Angaben leicht sehr rein verschaffen kann, steht fast genau in dem Verhältniss 1:2; ausserdem haben die beiden Substanzen ganz analoge Zusammensetzung und Constitution; bei der Molekulargrösse beider Körper kann die sehr geringfügige Differenz im Wasserstoffgehalt fast vernachlässigt und somit das Dotriacontanmolekül als eine Verdoppelung des Hexadecanmoleküls betrachtet werden. Der Versuch hat nun gezeigt, dass bei der Destillation im Vacuum, bei gleicher Erhöhung der Dampfsäulen — z. B. von 65 mm auf 180 mm — für die zwei Kohlenwasserstoffe, der Siedepunkt des Dotriacontans um doppelt so viel steigt, als derjenige des Hexadecans: der Siedepunkt ändert sich für Hexadecan und Dotriacontan bei gleicher Steigerung der Dampfsäulen im Vacuum im Verhältniss der Molekulargewichte.

Die Destillation des Dotriacontans im Vacuum des Kathodenlichts bietet dem Geübten keinerlei Schwierigkeiten, umso mehr ist das der

Fall beim Hexadecan, welches in leeren Räumen, wie schon früher bemerkt, die Flüchtigkeit des Chloroforms hat, was die Herstellung eines möglichst vollkommenen Vacuums über den Dämpfen sehr erschwert. Diese Schwierigkeit wurde jedoch überwunden, als nicht nur die Vorlage von einer Kältemischung umgeben, sondern ausserdem noch ein System von U-Röhren, gefüllt mit Paraffinschnitzeln (zur Absorption jeder Spur der Hexadecandämpfe) und gleichfalls in Kältemischungen eingetaucht, vor den Destillationsapparat mit höheren oder niedrigeren Steigröhren, vorgelegt worden war. Wenn man dann den Versuch in Gang setzt und mit der von mir empfohlenen Modification der v. Babo'schen Wasserquecksilberpumpe anhaltend evacuirt, bekommt man vor den Hexadecandämpfen ein sehr gutes Vacuum mit gelbgrünem Kathodenlicht.

Die nachstehende Tabelle giebt die Siedetemperaturen des *n*-Hexadecans und *n*-Dotriacontans im gleichen Apparate beim Vacuum des grünen Kathodenlichts für Steighöhen der Dämpfe von je ca. 65 mm — der Durchschnittshöhe der früheren Versuchsreihen — und je ca. 175 mm an; gegen Ende beider Versuche war das Vacuum anscheinend um ein Geringes vollkommener, als bei deren Beginn.

<i>n</i> -Hexadecan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_3$ Molekulargewicht 226		<i>n</i> -Dotriacontan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{30} \cdot \text{CH}_3$ Molekulargewicht 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
	Differenz 18°		Differenz 36°
175 mm	82°	175 mm	238°

Wie man sieht, ist die Siedepunkterhöhung in luftleeren Räumen bei einer gleichmässigen Steigerung der Dampfsäulen von 65 auf 175 mm für das Hexadecan = 18° und für das Dotriacontan = 36°, also für den Kohlenwasserstoff mit doppeltem Molekulargewicht, mehreren gut übereinstimmenden Versuchen zufolge, auch genau das doppelte. Die Gültigkeit des Satzes, den ich bereits vor geraumer Zeit¹⁾ ausgesprochen habe: »Die Siedetemperatur kann allgemein und unter beliebigen Pressionen als eine Function

¹⁾ Diese Berichte 16, 1726 (1883); auf die damals gegebenen Tabellen, wozu z. B. »bei den Paraffinen für gleiche Druckzunahmen die Differenzen der entsprechenden Siedetemperaturen mit dem Molekulargewicht wachsen« und umgekehrt, sowie auf die daran geknüpften Bemerkungen sei nur kurz hingewiesen.

des Molekulargewichts betrachtet werden: — ist damit auch als unabhängig vom Luftdruck in aller Strenge erwiesen.

Die Gründe dafür, dass man so einfache experimentelle Beziehungen nicht überall findet, habe ich früher eingehend erörtert (Diese Berichte 15, 1721 [1882]; vergl. das. 17, 1377 [1884]), indem ich zeigte, dass die Reihe der synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine die einzige, nahezu »ideale«, materielle Reihe ist, über welche man verfügt. Sie ist dieses, wegen des Ueberschusses von 2 Wasserstoffatomen über die Formel C_nH_{2n} , in vollem Maasse jedoch erst vom Hexadecan $C_{16}H_{34}$ oder Eicosan $C_{20}H_{42}$ an aufwärts, indem erst in dieser Höhe der genannte Ueberschuss auf die Eigenschaften des ganzen Moleküls nur noch in unmerklicher Weise einwirkt.

3. Das Verbleiben der höheren Normalparaffine im flüssigen Aggregatzustande, beim Vacuum des Kathodenlichts, hängt von dem Molekulargewicht derselben ab.

Die soeben geschmolzenen höheren Paraffine befinden sich in vergleichbarem Zustande, denn wie ich früher (l. c.) zeigte, haben gleiche Volume derselben beim Schmelzpunkt nahezu dasselbe Gewicht.

Normales Paraffin	Enthält Procente Kohlen- stoff	Schmelz- punkt	Volum- gewicht beim Schmelz- punkt	Siede- punkt bei 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. und Sdp. wächst mit dem Mol.-Gew.
Hexadecan, $C_{16}H_{34}$. .	84.96	+ 18°	0.7754	157.5°	139.5°
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. .	85.00	+ 22.5°	0.7767	170°	147.5°
Octadecan, $C_{18}H_{38}$. .	85.04	+ 28°	0.7768	181.5°	153.5°
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. .	85.08	+ 32°	0.7774	193°	161°
Eicosan, $C_{20}H_{42}$. .	85.10	+ 36.7°	0.7779	205°	168.3°
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$. .	85.13	+ 40.4°	0.7783	215°	174.6°
Docosan, $C_{22}H_{46}$. .	85.16	+ 44.4°	0.7782	224.5°	180.1°
Tricosan, $C_{23}H_{48}$. .	85.19	+ 47.7°	0.7785	234°	186.3°
Tetracosan, $C_{24}H_{50}$. .	85.21	+ 51.1°	0.7786	243°	191.9°
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$. .	85.26	+ 59.5°	0.7796	270°	210.5°
hentriacontan, $C_{31}H_{64}$.	85.32	+ 68.1°	0.7808	302°	233.9°
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$.	85.34	+ 70.0°	0.7810	310°	240°
Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$	85.37	+ 74.7°	0.7816	331°	256.3°

Die unbedeutende Schwankung der Volumgewichte wird, wie der Vergleich mit den Volumgewichten der höheren Säuren und Ketone erweist (l. c.), wesentlich durch die Aenderung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts veranlasst, die z. B. vom Hexadecan bis zum Pentatriacontan nur ± 0.41 pCt. beträgt, obwohl das Molekulargewicht sich

mehr als verdoppelt. Es liegt ferner auf der Hand, dass diese schon ziemlich ausgedehnte Reihe sich mit demselben Ergebnisse noch um ein Beträchtliches nach oben fortsetzt.

Berechnet man das Molekularvolumen dieser Kohlenwasserstoffe, indem man das Molekulargewicht durch das specifische Gewicht dividirt, dann findet man: es verhalten sich die Molekularvolumen der eben geschmolzenen höheren Paraffine wie die Molekulargewichte; setzt man z. B. das Molekularvolum des Pentatriacontans $C_{35}H_{72} = 492$, d. h. gleich dessen Molekulargewicht 492, dann wird auch das entsprechend umgerechnete Molekularvolum des Hexadecans $C_{16}H_{34} = 227.7$, d. h. nahezu gleich dessen Molekulargewicht 226; und ebenso für alle dazwischen liegenden und höheren Kohlenwasserstoffe.

Die höheren Olefine (Diese Berichte 16, 3024 [1883]) haben gleichfalls im eben geschmolzenen Zustande nahezu dasselbe Volumgewicht.

Aethylenhomologe	Schmelzpunkt	Spec. Gew. eben geschmolzen	Siedepunkt bei 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. u. Siedepunkt wächst mit dem Mol.-Gewicht
Dodecylen, $C_{12}H_{24}$. . .	— 31°	0.7954	96°	127°
Tetradecylen, $C_{14}H_{28}$. .	— 12°	0.7936	127°	139°
Hexadecylen, $C_{16}H_{32}$. .	+ 4°	0.7917	155°	151°
Octadecylen, $C_{18}H_{36}$. . .	+ 18°	0.7910	179°	161°

Bei den Aethylenhomologen, die alle unter einander dieselbe procentische Zusammensetzung haben, verschwindet der bei den Anfangsgliedern besonders stark ausgeprägte ungesättigte Charakter allmählich beim Aufsteigen in der homologen Reihe. Die Vergleichbarkeit der soeben geschmolzenen homologen Kohlenwasserstoffe ist deshalb auch in dieser Reihe keine ganz vollkommene, und das specifische Gewicht nimmt daher langsam ab, in der Richtung desselben Grenzwertes wie für die Paraffine. Der Grenzwert, dem sich sämtliche Volumgewichte der eben geschmolzenen Kohlenwasserstoffe nähern, ohne ihn jedoch in Folge der vorgenannten, durch abweichende Zusammensetzung oder ungleiche Functionen hervorgerufenen Störungen ganz erreichen zu können, liegt bis auf Weiteres zwischen den von mir beobachteten specifischen Gewichten des flüssigen Pentatriacontans, $C_{35}H_{72}$, mit $D_{74.7} = 0.7816$ und des flüssigen Octadecylens, $C_{18}H_{36}$, mit $D_{18} = 0.7910$.

Die eben angeführte Thatsache, dass die Volumgewichte der hochmolekularen Olefine (vergl. auch Acetylene, diese Berichte 17, 1371; 25, 2243) demselben Grenzwert zustreben, wie diejenigen der

höheren Normalparaffine, obwohl sich bei allen diesen Kohlenwasserstoffen die Schmelzpunkte in sehr verschiedener Temperaturlage befinden (das Undecan $C_{11}H_{24}$ schmilzt z. B. bei -26.5° und hat $D_{-26.5} = 0.7745$) — diese Thatsache kann nur dann verständlich werden, wenn man annimmt, dass die Moleküle so indifferenter Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustande gar keine polare (chemische, elektrische) Anziehung mehr auf einander ausüben und sich daher schon unmittelbar über dem Schmelzpunkt in monomolekularem, streng vergleichbarem Zustand befinden. Diese Annahme lässt sich übrigens auch beweisen, wenn man sich auf ein anderes Gebiet begiebt.

Hält man an der Vergleichbarkeit zunächst der soeben geschmolzenen Paraffine fest, so gewinnt ein von mir bereits in der Tabelle, diese Berichte 15, 1721, ausgesprochener Satz grösseres Interesse. Derselbe lautet: »Die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt und Siedepunkt der höheren Normalparaffine wächst mit dem Molekulargewicht«. Ein Blick auf die obige Tabelle lehrt, dass für die homologe Differenz CH_2 die Paraffine unter einem Druck von 15 mm durchschnittlich jedesmal 6° länger im flüssigen Aggregatzustande verbleiben: so hat das Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, mit dem Quecksilberthermometer beobachtet, unter einem Druck von 15 mm eine Flüssigkeitsdauer von 147.5° , das Pentatriacontan, eine solche von 256.3° , während sich, ausgehend vom Heptadecan, $C_{17}H_{36} + 18(CH_2)$, eine Flüssigkeitsdauer von $147.5 + 18 \times 6 = 255.5^{\circ}$ berechnen würde.

In anderen homologen Reihen, beispielsweise bei den oben zusammengestellten Olefinen, findet sich der obige Satz bestätigt und verallgemeinert. Da ich den Satz deshalb für wichtig halte, weil ich die begründete Ueberzeugung habe, dass man mit seiner Hülfe die bisher unbekannten Ursachen des flüssigen Zustandes experimentell nachweisen kann, war es seit geraumer Zeit mein Bestreben, womöglich die Gültigkeit dieses Satzes für den leeren Raum festzustellen, in der Meinung, dass durch die völlige Eliminirung des atmosphärischen Drucks die Sachlage eine wesentliche und sogar die letzte überhaupt noch erforderliche Vereinfachung erfahren müsse. Nachdem ich die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche, als Vorstudien, ausgeführt hatte und nun die früheren Arbeiten über die Flüchtigkeit der höheren Normalparaffine beim Vacuum des Kathodenlichts wieder aufnehmen wollte, sah ich auf Grund der neu gesammelten Erfahrungen sofort, dass ich das gestellte Problem bereits mit aller nur wünschbaren Schärfe gelöst hatte. Um dieses zu zeigen, wiederhole ich hier zunächst die Tabelle (diese Berichte 29, 1323), welche die Siedepunkte der höheren Normalparaffine beim Vacuum des Kathodenlichts, für eine Höhe der Dampfsäule von 65 mm, angiebt.

Normalparaffin	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. bei 15 mm	Bemerkungen
	0	0	0	
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$	81	89	170	Synthetisch
Octadecan, $C_{18}H_{38}$	98	83.5	181.5	Aus Paraffin
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	111	82	193	Ebenso
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	121	84	205	Ebenso
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	129	86	215	Ebenso
Docosan, $C_{22}H_{46}$	136.5	88	224.5	Ebenso
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	142.5	91.5	234	Synthetisch
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	172	98	270	Synthetisch
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	199	103	302	Synthetisch
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$	205	105	310	Synthetisch

Sämmtliche Präparate sind von mir bei früheren Gelegenheiten dargestellt und auf die Constanz ihrer Schmelz- und Siede-Punkte, die speciell für die Kohlenwasserstoffe aus Paraffin vollkommen mit denjenigen der identischen synthetischen Präparate zusammenfielen, sorgfältig geprüft worden; auch die Siedepunktbestimmungen beim Vacuum des Kathodenlichts wurden mir auf meinen Wunsch von meinem Mitarbeiter für diese Gruppe völlig überlassen und binnen zwei Tagen im nämlichen Apparate und unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Ich bin daher in der Lage, für die Genauigkeit der Zahlen insofern einzustehen, als eine grössere Sicherheit mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums, zu denen ich auch die von Hrn. H. Weilandt und mir an Stelle des Quecksilbermanometers benutzte Hittorf'sche Röhre rechne, nicht zu erreichen sein wird.

Dieses vorausgeschickt, bringe ich die obigen Resultate, vom Eicosan beginnend, in Verbindung mit den Schmelzpunkten dieser höheren Normalparaffine, nochmals daran erinnernd, dass diese Körper nach meinen Untersuchungen, soeben geschmolzen, sich in fast vollkommen vergleichbarem Zustand befinden.

Normalparaffin	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs	Siedepunkt bei 0 mm; Dampf-säule ca. 65 mm	Beobachtete Differenz = Flüssigkeitsdauer	Berechnete Dauer des flüssigen Aggregatzustandes
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	36.7°	121°	84.3°	$20 \times 4.22 = 84.4°$
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	40.4°	129°	88.6°	$21 \times 4.22 = 88.6°$
Docosan, $C_{22}H_{46}$	44.4°	136.5°	92.1°	$22 \times 4.22 = 92.8°$
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	47.7°	142.5°	94.8°	$23 \times 4.22 = 97°$
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	59.5°	172°	112.5°	$27 \times 4.22 = 113.9°$
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	68.1°	199°	130.9°	$31 \times 4.22 = 130.8°$
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$	70°	205°	135°	$32 \times 4.22 = 135°$

Die Constante 4.22° bestimmt sich in höchst einfacher Weise durch folgende Ueberlegung: für das Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ dauert der flüssige Zustand im Vacuum um 50.7° länger, wie für das Eicosan $C_{20}H_{42}$; der Differenz in der Zusammensetzung beider Kohlenwasserstoffe ist $12 CH_2$; folglich dauert der flüssige Zustand im Vacuum für jede CH_2 -Gruppe $\frac{50.7^{\circ}}{12} = 4.22^{\circ}$ länger. Die ganze Dauer des flüssigen Zustandes im Vacuum des Kathodenlichts, bei einer Dampfsäule von 65 mm, oder wenn man will, die Temperatur, bei welcher die letztere existenzfähig ist, lässt sich nun, wie man aus der Tabelle sieht, für die höheren Normalparaffine mit grosser Genauigkeit berechnen, indem man die Constante 4.22° mit demjenigen Coëfficienten multiplicirt, welcher die Anzahl der Kohlenstoffatome, oder der nach den heutigen Ansichten im Molekül enthaltenen CH_2 -Gruppen angiebt, also z. B. für Eicosan $C_{20}H_{42}$ durch Multiplication der Constante 4.22° mit 20; dabei ist, wie bemerkt, der Fehler, welcher aus der Vernachlässigung der 2 H erwächst, angesichts der beträchtlichen Molekulargröße oberhalb $C_{20}H_{42}$ als ein fast verschwindender zu betrachten.

Dieselbe Constante gilt noch für Nonadecan $C_{19}H_{40}$, für welches sich eine Flüssigkeitsdauer von 80° in obiger Weise berechnet, während 79° beobachtet wurden. Beim weiteren Absteigen in der homologen Reihe der Paraffine wird jedoch das Verbleiben derselben im flüssigen Zustande beim Vacuum des Kathodenlichts allmählich und regelmässig (u. a. in Folge des stets wachsenden Wasserstoffgehalts) auf immer kleinere Temperaturgrenzen beschränkt, sodass die Anfangsglieder der Reihe im luftleeren Raum unter den obigen Bedingungen nur noch als feste oder gasförmige Körper existenzfähig sind.

In anderen, gesättigten, homologen Reihen wird man sicher ähnliche Beobachtungen machen können, wie bei den Paraffinen. So hat man für die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl aus den bereits vorliegenden Zahlen (l. c.) beim Aufsteigen in der homologen Reihe für die Zunahme CH_2 eine um ca. 4.6° zunehmende Flüssigkeitsdauer.

Fettsäure	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 0 mm; Dampf-säule ca. 65 mm	Beobachtete Differenz = Flüssigkeitsdauer	Differenz der Flüssigkeitsdauer für $2CH_2$
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	43.6°	101°	57.4°	
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	53.8°	121°	67.2°	$> 9.8^{\circ} = 2 \times 4.9^{\circ}$
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$	62°	138°	76°	$> 8.8^{\circ} = 2 \times 4.4^{\circ}$
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$	69.4°	154.5°	85.1°	$> 9.1^{\circ} = 2 \times 4.55^{\circ}$

Am Schlusse einer früheren Mittheilung über Vacuumdestillation (diese Berichte 29, 1328) bemerkte ich zu den damaligen Ergebnissen,

dass dieselben zwar beim heutigen Stande der Molekularphysik überraschender Natur seien, sich aber mit Hülfe meiner, theilweise zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen aliphatischen Substanzen theoretisch würden ausnutzen lassen. Indem ich mir der Verpflichtung bewusst bleibe, welche ich durch diese, namentlich aber durch eine bei anderer Gelegenheit von mir gemachte Aeusserung über die Zugänglichkeit des Problems der organisirten Membranen, übernommen habe, beschränke ich mich für diesmal auf die Darlegung vorstehender Versuchsdaten. mit dem Zusatz, dass durch letztere die Einlösung jener Verpflichtung nahe gerückt wird. Auf den Zusammenhang und die eigentliche Bedeutung der mitgetheilten Beobachtungen komme ich demnach zurück.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

248. Richard Willstätter: Ueber einige Derivate des Ecgonins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

In einer Mittheilung »Ueber die Constitution des Ecgonins«¹⁾ habe ich im vorigen Jahre auf Versuche Bezug genommen, welche die Lactonbildung bei Verbindungen der Ecgoninreihe betreffen. Da im Ecgonin selbst die Carboxylgruppe mit dem basischen Reste des Moleküls eine salzartige Bindung eingeht, schien es mir zweckmässiger, als bei Ecgonin selbst, bei Derivaten mit einer vom Amidoreste nicht in Anspruch genommenen, sauer reagirenden Carboxylgruppe zu prüfen, ob nach den üblichen Methoden Lactonbildung eintritt; ich habe zu diesem Zweck namentlich einige Jodmethyle der Ecgoningruppe dargestellt und untersucht. Da das Ergebniss dieses Versuches ein negatives war, beschränke ich mich darauf, im Folgenden einige der für den erwähnten Zweck dargestellten Ecgoninabkömmlinge zu beschreiben.

Dass die Derivate des Dihydroxyanhydroecgonins, welches nach A. Einhorn und B. Rassow²⁾ bei der Oxydation von Anhydroecgonin mit Kaliumpermanganat entsteht, keine Lactone liefern, während nach A. Eichengrün und A. Einhorn³⁾ aus dem Anhydroecgonin-

¹⁾ Verhandlungen d. Gesellsch. d. Naturf. u. Aerzte. 70. Vers. (Düsseldorf 1898) Leipzig 1899, pag. 108.

²⁾ Diese Berichte 25, 1394.

³⁾ Diese Berichte 23, 2870