

GEORG COHN. Regelmässigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten.
Journ. f. prakt. Chem., N. F. 50, 38—58, 1894.

Der Verf. theilt seine im Laufe der Zeit gefundenen Siede- und Schmelzpunktsregelmässigkeiten mit. Zuerst die Siedepunkte der aliphatischen Orthodiketone. Die Differenzen werden aufgesucht. Dann hat der Verfasser die Bildung der Ketone und Aldehyde aus zwei Säuren untersucht. In einer Tabelle sind zusammengestellt 1) Formeln der beiden Säuren, durch deren Zusammenwirken das Keton entsteht; 2) Summen ihrer Siedepunkte; 3) Kohlensäurewerth (Differenz von 2 und der Siedepunkte der Ketone in Spalte 4); Spalte 5 enthält die berechneten Siedepunkte der Ketone; 6) Formeln der Ketone.

Der Einfluss der Kohlensäureausscheidung auf die Siedetemperatur wird durch eine constante Zahl dargestellt, die ganz unabhängig vom Moleculargewicht ist und durchschnittlich 178,2 beträgt. Auch die Siedepunktsregelmässigkeiten, die beim Uebergange eines Aldehyds in die entsprechende Säure stattfinden, werden erläutert und belegt. Die Siedepunkte isomerer Aldehyde unterscheiden sich von einander in demselben Maasse, wie die der analogen Säuren, und die Siedepunktserhöhung, die bei der Oxydation der Aldehyde zu Säuren statthat, ist für isomere Verbindungen nahezu gleich gross. Ferner ist eine Zusammenstellung der aliphatischen Amine gegeben. Die Siedepunktsdifferenz der primären Amine ist fast dieselbe, wie die der Aldehyde; auch besitzen die Amine dieselben Siedepunkte, wie die Aldehyde mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Im Weiteren wird die Behauptung, dass Allyl- und Propylverbindungen nahezu ausnahmslos gleiche Siedepunkte haben, näher belegt (bei den Fettsäureallyl- und -propylestern und den dahin gehörigen Alkoholen und Aminen). Auch eine Anzahl anderer gesättigter, sich anschliessender Substanzen (Nitrile, Rhodan-, Senföolverbindungen etc.) liefern weiteres Beweismaterial. — In der aromatischen Reihe finden sich bei Weitem weniger Siedepunktsregelmässigkeiten, als bei den aliphatischen Substanzen. Der Ersatz eines Phenyls durch die Carboxylgruppe bewirkt keine Siedepunktänderung. Für die SCHRÖDER'sche Regel (Ber. d. chem. Ges. 16, 1312 — zusammengehörige Methylketone, Methylester und Chloranhydride zeigen gleiche Siedepunkte) werden noch einige Belege gegeben.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten sind seltener als Siedepunktsregelmässigkeiten beobachtet. BAYER's Satz (Ber. d. chem. Ges. 10, 1286), dass in der Reihe der normalen Fettsäuren jedes Glied mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelz-