Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen.

(Eingelaufen den 8. Juli 1882.)

I. Einleitung;

von *W. Lossen*.

Mehr als 25 Jahre sind verflossen, seit H. Kopp seine Beobachtungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen veröffentlicht hat. Wenn auch seitdem gleich umfassende und erfolgreiche Untersuchungen dieses Gegenstandes nicht wieder ausgeführt worden sind, so hat unsere Kenntniß desselben doch durch verschiedene Forscher eine nicht zu unterschätzende Bereicherung erfahren. Specieell mit Untersuchungen über die spec. Vol. und ihre Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung haben sich Buff, Thorpe, Ramsay und in allerneuester Zeit R. Schiff beschäftigt; ausschliesslich theoretische Erörterungen sind von Schröder publicirt worden.

H. L. Buff*) hat nur wenige Verbindungen untersucht; von den theoretischen Gesichtspunkten, die er hervorgehoben hat, soll später die Rede sein.

*) Diese Annalen Suppl. 4, 129; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 205 und 4, 647. — Im Privatgespräch mit Fachgenossen habe ich wiederholt die Erfahrung gemacht, daß man Buff's Untersuchungen für wenig zuverlässig hält. Diesen Vorwurf scheinen sie nicht zu verdienen, denn sie zeigen hinlängliche Uebereinstimmung mit den von Anderen gefundenen Resultaten, soweit sie mit denselben verglichen werden können, wie sich aus nachfolgender Zusammenstellung ergibt. Ich habe bei derselben die Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen Buff's genommen — von welchen die einzelnen Bestimmungen

Unter den neueren Arbeiten über die spec. Vol. ist un-
streitig die bedeutendste diejenige T. E. Thorpe's *). Seine
mit außerordentlicher Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen
umfassen 47 theils anorganische, theils organische Verbind-
ungen. Die Resultate derselben stehen im allgemeinen im
besten Einklang mit denjenigen Kopp's. Thorpe stellte die
spec. Vol., welche man den Elementen Fluor, Silicium, Titan,
Zinn, Vanadin, Arsen, Antimon und Chrom in deren Verbind-
ungen beilegen kann, theils zum ersten Male, theils genauer
fest, als Kopp es nach den ihm vorliegenden Beobachtungen
konnte. Ob die Zahlen 22,7, 28,1 und 36,6, welche Thorpe
für Chlor, Brom und Jod annimmt, richtiger sind, als die von
Kopp diesen Elementen beigelegten Zahlen 22,8, 27,8 und
37,5 wird noch eingehenderen Prüfungen zu unterziehen sein.
Auch die Fragen, ob metameren Verbindungen gleiche spec.
Vol. zukommen, und ob dem nämlichen Element in allen seinen
Verbindungen dasselbe Volumen beizulegen ist, hat Thorpe
erörtert.

Während Kopp, Buff und Thorpe das spec. Gewicht
der von ihnen untersuchten Verbindungen und die Ausdehnung
derselben bis zu einer dem Siedepunkt hinreichend nahen

niemals um mehr als 0,5 abweichen — und alle Zahlen mit
sogenannten Stas'schen Atomgewichten umgerechnet. Es ist für:

	spec. Vol.		spec. Vol.
Wasser	13,73	nach Buff;	13,73 nach Kopp
Phosphortrichlorid	93,16	" "	93,34 " Thorpe
Phosphoroxychlorid	101,39	" "	101,37 " "
Schwefolkohlenstoff	61,86	" "	62,11 " "
Isopropyljodid	108,45	" "	108,27 " Brown
Diallyl	126,65	" "	125,72 " Zander.

(Zander's Bestimmung des Diallyls ist der folgenden Abhand-
lung entnommen.)

*) Chem. Soc. Journ. 1880, 141 und 327.

Temperatur bestimmten, hat W. Ramsay *) eine Methode zur Ermittlung der spec. Vol. vorgeschlagen, welche weit rascher zum Ziele führt. Ramsay bestimmt nur das spec. Gewicht bei der Temperatur des Siedepunkts, indem er einen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten kleinen Glasballon von bekanntem Inhalt im Dampf der siedenden Flüssigkeit selbst erhitzt. Ramsay selbst hält diese Methode für weniger genau als die von Kopp angewandte, hebt auch einzelne Fehlerquellen derselben hervor. Vor Kurzem hat R. Schiff **) die Mängel der Methode nochmals betont und eine Abänderung derselben vorgeschlagen, die allem Anschein nach eine Verbesserung ist.

Um zu beurtheilen, wie groß die Fehler bei Bestimmungen nach Ramsay's Methode werden können, braucht man nur die von Ramsay selbst zu verschiedenen Zeiten für die nämliche Substanz gefundenen Werthe mit einander zu vergleichen. In seiner ersten Abhandlung giebt Ramsay das spec. Vol. des Toluols zu 120,5, in einem späteren dagegen zu 118,5 an; eine solche Differenz ist erheblich bei einer einfachen Bestimmung des spec. Gewichts; die mit circa 10 ccm ausgeführt ist. Entweder ist die Bestimmungsmethode sehr ungenau, oder aber das Toluol besaß nur in dem einen, oder auch in keinem Falle denjenigen Grad der Reinheit, den Ramsay beiden untersuchten Proben zuschreibt. Das spec. Vol. des Phenols fand Ramsay zuerst bei einer als genau betrachteten Bestimmung = 106,9, später dagegen = 101,17 bei einer Bestimmung, von welcher er ausdrücklich angiebt,

*) Chem. Soc. Journ. 1879, 463; 1881, 49, 63 und 66.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14, 2761. -- Während ich mit dem Niederschreiben dieser Abhandlung beschäftigt war, erschienen Schiff's weitere Mittheilungen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **15**, 1270.

daß dieselbe noch zu hoch sei. Für Xylol giebt er 1879 das spec. Vol. zu 144,5 an, 1881 dagegen zu 136,85; Ramsay hält beide Bestimmungen für nicht genau; dem gegenüber darf man wohl fragen, welchen Zweck denn die Veröffentlichung derselben überhaupt hat. Ramsay darf sich nicht wundern, wenn man seinen Bestimmungen keine grössere Genauigkeit zuschreibt, als sie nach seinen eigenen Veröffentlichungen beanspruchen können.

Man würde sehr irren, wenn man annehmen wollte, unsere Kenntnifs der spec. Vol. sei ausschliesslich durch die Arbeiten derjenigen erweitert worden, welche sich speciell mit der Erforschung derselben beschäftigt haben. In der Literatur finden sich ausserdem noch, oft vielfach zerstreut, zahlreiche werthvolle Angaben theils über die spec. Gewichte bei bestimmten Temperaturen, in nicht wenigen Fällen auch über die Ausdehnung flüssiger Verbindungen, durch deren Zusammenstellung und Berechnung sehr schätzbare Beiträge zur Kenntnifs der spec. Vol. gewonnen werden. Es wäre schwer und auch zwecklos, alle solche Angaben hier aufzuzählen; ich will vorläufig nur erwähnen, daß ich besonders viel verwerthbares Material gefunden habe in den Arbeiten von Pierre und Puchot, Louguinine, Lieben und Rossi, Erlenmeyer und Hell, Linnemann, Landolt, Mendelejeff, Brühl u. A. m.

Die specifischen Volumina metamerer Verbindungen.

In einer Abhandlung über die Volumconstitution flüssiger Körper sagt H. Schröder *):

„Es ist erwiesen, daß *isomere Körper nicht* völlig gleiches Volum haben; auch in den Fällen nicht, in welchen dies bisher so angenommen wurde.“

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1561

In entsprechender Weise äußert sich Thorpe *) mit den Worten :

„It seems certain that many isomeric liquids, even of the same chemical type, have . . . not identical specific volumes. Such exceptions are more commonly met with in compounds containing carbon and hydrogen : this fact appears to indicate that the specific volume of one or both of these elements is not absolutely invariable.“

Wenn mit diesen Sätzen behauptet werden soll, daß nicht alle Verbindungen, für welche sich nach Kopp's Regel gleiche spec. Vol. berechnen, wirklich auch gleiche spec. Vol. besitzen, dann ist diese Behauptung unzweifelhaft richtig. Dieselbe wird sowohl durch bereits früher bekannte als auch durch weitere, in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtungen ausreichend bewiesen.

Meines Erachtens beruht es aber auf einer irrigen Auffassung der Kopp'schen Regel zur Berechnung der spec. Vol., wenn man annimmt, es sei wahrscheinlich, daß alle Verbindungen, für welche sich nach dieser Regel gleiche spec. Vol. berechnen, auch wirklich solche besitzen.

Kopp hat gefunden, daß metamere Verbindungen bald ungleiche, bald annähernd gleiche spec. Vol. besitzen, und daß diejenigen metameren Verbindungen, für welche er annähernd gleiche spec. Vol. gefunden hat, dem nämlichen Typus im Gerhardt'schen Sinn angehören.

Daraus folgt noch nicht, daß man für alle metameren Verbindungen, welche man dem nämlichen Typus zuzählen kann, gleiche spec. Vol. erwarten darf. Kopp hat sich nicht mit der Frage beschäftigt, ob beispielweise Normalpropylalkohol und Isopropylalkohol, oder ob Anilin und Piccolin gleiche oder ungleiche spec. Vol. besitzen. Man kann beide Alkohole

*) a. a. O. S. 392.

dem Typus Wasser, beide Basen dem Typus Ammoniak zu zählen; wenn man aber heutzutage noch Werth darauf legte, die rationelle Constitution solcher Verbindungen in typischer Schreibweise auszudrücken, so würde sich auch die Möglichkeit finden, die gleich zusammengesetzten auf verschiedene Typen zu beziehen.

Die Frage, ob sich für solche Verbindungen gleiche spec. Vol. nach Kopp's Regel berechnen, scheint mir überflüssig zu sein, denn für solche Verbindungen ist Kopp's Regel überhaupt nicht aufgestellt worden.

Aber auch für Verbindungen, für welche Kopp selbst gleiche spec. Vol. berechnet, wurden öfter nur annähernd gleiche gefunden; so z. B. für *) :

Valeriansäure	130,2 bis 131,2
Buttersaures Methyl	125,7 „ 127,3
Propionsaures Aethyl	125,8 ;

oder für **) :

Aethylenchlorid	85,8 bis 86,4
Aethylidenchlorid	86,9 „ 89,9.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob Kopp in solchen Fällen die gefundenen Differenzen als auf Versuchsfehlern beruhend betrachtet hat. Mit aller Bestimmtheit hat er aber hervorgehoben, daß er die nach seiner Regel berechneten spec. Vol. im allgemeinen nicht für richtiger ansieht als die gefundenen. Die Genauigkeit einer Bestimmung des spec. Vol. darf also im allgemeinen nicht bemessen werden nach ihrer gröfseren oder geringeren Uebereinstimmung mit der nach Kopp's Regel berechneten Zahl. Die bald nach der einen, bald nach der anderen Seite hin liegenden Abweichungen von den berechneten Zahlen entsprechen der Wirklich-

*) Diese Annalen **96**, 171.

) Daselbst **96, 312.

keit; Kopp hebt ausdrücklich hervor, daß „der ganze Ausdruck für das spec. Volum einer flüssigen Verbindung“ — wie er sich aus seiner Regel der Berechnung ergibt — „nur ein der Wahrheit sich nähernder und kein in Strenge richtiger ist“ *). Er sagt ferner: „Es lassen sich die Zahlenwerthe in dem oben aufgestellten allgemeinen Ausdruck leicht so abändern, daß für viele Verbindungen sich eine noch größere Uebereinstimmung der Berechnung mit den Beobachtungsergebnissen ergibt; aber für andere Verbindungen werden alsdann die Abweichungen allzugroß“ **).

Wenn man das im Auge behält, so folgt von selbst, daß Kopp auch die spec. Vol. des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs nicht streng genommen als absolut constant, sondern nur als annähernd constant betrachtet.

Das nämliche ergibt sich daraus, daß die Differenz der spec. Vol., welche bei analogen Verbindungen der Zusammensetzungsdifferenz von $x \cdot \text{CH}_2$ entspricht, nur durchschnittlich $= x \cdot 22$ ist. Wären die spec. Vol. von Kohlenstoff und Wasserstoff absolut constant, so müßte diese Differenz immer genau $= 22$ sein.

Aus der in diesen Annalen 96, 171 gegebenen Zusammenstellung konnte Kopp wohl folgern, daß diese Differenz bei homologen Alkoholen durchschnittlich kleiner ist, als bei homologen Säuren und Estern. Er hat aber allem Anschein nach vermieden, aus einer geringen Zahl von Beobachtungen weitgehende Folgerungen zu ziehen.

Nach ihm haben Andere theils auf Grund seiner, theils auf Grund später ausgeführter Beobachtungen zu wiederholtenmalen es unternommen, festzustellen, in wie weit sich in der Abweichung der gefundenen spec. Vol. von den nach

*) Diese Annalen 96, 183.

**) Dasselbst 96, 184.

Kopp's Regel berechneten etwas Gesetzmäßiges nachweisen läßt, ob bei gewissen Klassen zusammengehöriger Verbindungen regelmässig Abweichungen im nämlichen Sinn, oder auch von constanter Gröfse vorkommen.

Man kann nicht sagen, dafs diese an sich ganz berechtigten Versuche jedesmal zu einem richtigen Resultat geführt haben.

So hat z. B. Schröder *) den bereits oben citirten Satz über die spec. Vol. metamerer Verbindungen durch folgende drei Sätze begründet :

„1) Das *Volum* einer *Säure* ist stets um etwas Weniges *gröfser*, als das *Volum* der dieser Säure *isomeren Aetherart* von gleicher Ordnung.

„2) Vergleicht man eine *Normalverbindung* mit der *isomeren Isoverbindung*, so ist, so weit bis jetzt Beobachtungen vorliegen, ausnahmslos der *Siedepunkt* der Normalverbindung etwas *höher*, das *Volum* der Normalverbindung etwas *gröfser*, als von der isomeren Isoverbindung. Aus seinen eigenen Beobachtungen an Kohlenwasserstoffen hat diese Thatsache nun auch schon Thorpe als wahrscheinlich allgemein gültig angenommen **).

„3) Vergleicht man isomere Aetherarten von gleicher Ordnung, und zwar intermediäre Aetherarten, wie z. B. essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, in welchen nur Säure und Aether sich in antilögem Sinne ersetzen, so ist stets der *Siedepunkt* etwas *höher*, das *Volum* etwas *gröfser* bei der Aetherart, in welcher der *Säure* das *kleinere*, dem *Aether* das *gröfsere* Atomgewicht zukömmt.“

Von diesen drei Sätzen ist der zweite falsch, der erste und der dritte können möglicherweise richtig sein, doch ge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 13, 1561.

**) Thorpe (a. a. O. S. 379) drückt sich viel vorsichtiger aus. L.

nügen die vorliegenden Beobachtungen nicht, um den Beweis zu erbringen.

Schröder hat die vermeintlichen Beweise für seine Behauptungen in einer ausführlicheren Abhandlung in Wiedemann's Annalen *) mitgetheilt. Der Beweis für den zweiten Satz lautet :

„Die vergleichbaren Beobachtungen sind

1.	{	Normalbuttersäure	= $C_4H_8O_2$.	S = 163,4° P.	v = 107,9 P.
		Isobuttersäure	= $C_4H_8O_2$.	S = 157,0° K.	v = 106,7 K.
				S = 155,5° PP.	v = 106,5 PP.
2.	{	Normalbutters. Aethyl	= $C_6H_{12}O_2$.	S = 119,6° P.	v = 150,8 P.
		Isobutters. Aethyl	= $C_6H_{12}O_2$.	S = 114,8° K.	v = 149,7 K.
				S = 113,0° PP.	v = 151,9 PP.

Das Volumen des isobuttersauren Aethyls ist von Pierre und Puchot zu groß beobachtet. Der vorstehenden Tatsache analog ist die schon von Thorpe hervorgehobene, daß *normale* Kohlenwasserstoffe ein etwas größeres Volumen haben, als ihre Isomeren :

3.	{	Normales Heptan	= C_7H_{16} .	S = 98,4° Th.	v = 162,9 Th.
		Aethylamyl	= C_7H_{16} .	S = 90,3° Th.	v = 162,3 Th.
4.	{	Normales Octan	= C_8H_{18} .	S = 125,5° Th.	v = 186,9 Th.
		Diisobutyl	= C_8H_{18} .	S = 108,5° Th.	v = 185,5 Th.
				S = 109,0° K.	v = 184,8 K.

Ausnahmslos (die Pierre-Puchot'sche Beobachtung für isobuttersaures Aethyl, welche durch die Kopp'sche Beobachtung berichtigt ist, abgerechnet) ist das Volumen der *Normalverbindung* etwas größer beobachtet, der Siedepunkt etwas höher **).

Zu dieser Beweisführung ist zu bemerken :

1) Kopp hat nicht Isobuttersäure und isobuttersaures

*) Bd. III, S. 997.

**) In dieser Zusammenstellung bedeutet S Siedepunkt, v spec. Vol., P. Pierre, PP. Pierre und Puchot, K. Kopp, Th. Thorpe.

Aethyl untersucht, sondern Normalbuttersäure und normalbuttersaures Aethyl *).

2) Aus den Bestimmungen von Pierre und Puchot berechnet sich das spec. Vol. der Isobuttersäure nicht zu 106,5, sondern zu 109,3 **). Außerdem ist sowohl das spec. Gewicht als die Ausdehnung der Isobuttersäure von anderen Beobachtern wesentlich übereinstimmend mit Pierre und Puchot's Angabe gefunden worden.

3) Die Pierre-Puchot'sche Beobachtung für isobuttersaures Aethyl — die selbstverständlich nicht durch Kopp's Beobachtung berichtigt ist — stimmt sehr gut überein mit einer Bestimmung des spec. Gewichts dieses Esters von Markownikoff ***).

Soviel über Schröder's Beweisführung. Zur Sache selbst bemerke ich, daß in der folgenden Abhandlung eine

*) Kopp sagt ausdrücklich, daß die von ihm untersuchte Buttersäure nach der Methode von Pelouze und Gélis künstlich dargestellt war (Pogg. Ann. **72**, 253); von dem Buttersäureäther sagt Kopp nur, daß derselbe nach der Methode von Pelouze und Gélis aus Buttersäure dargestellt war (a. a. O. S. 281); es unterliegt keinem Zweifel, daß auch diese Buttersäure Normalbuttersäure war, denn eigentliche Darstellungsmethoden der Isobuttersäure waren zu der Zeit, in welcher Kopp seine Untersuchung ausführte, kaum bekannt. Hätte Kopp eine Buttersäure von außergewöhnlicher Herkunft benutzt, z. B. Buttersäure aus Johannisbrod, welche nach Grünzweig (diese Annalen **162**, 219) Isobuttersäure ist, so hätte er das jedenfalls ausdrücklich hervorgehoben. Schröder's Irrthum rührt anscheinend daher, daß Kopp den Siedepunkt der Buttersäure zu niedrig fand. Ich vermute, daß Kopp's Buttersäure noch etwas Wasser enthielt, daß dadurch der Siedepunkt erniedrigt, das spec. Gewicht vergrößert wurde.

) Wenn $C = 12$, $O = 16$. Pierre und Puchot fanden das spec. Gewicht beim Siedepunkt $= 0,805$; Ann. chim. phys. [4] **28, 373.

***) Diese Annalen **138**, 373.

große Zahl theils älterer, theils neuerer Beobachtungen zusammengestellt sind, aus welchen sich ergibt, dass sehr zahlreiche Isoverbindungen ein größeres spec. Vol. haben als die metameren Normalverbindungen, dass in einzelnen Fällen aber auch das Gegentheil beobachtet ist.

Auch gegen die Beweise, welche Schröder für den ersten und den dritten Satz beibringt, lassen sich Einwendungen erheben. Nicht nur bei dem dritten ist, wie Schröder selbst anführt, eine Ausnahme beobachtet, sondern auch bei dem ersten; denn Pierre und Puchot fanden für :

Isobutylameisensäure : $v = 130,3^*)$,

Ameisensaures Isobutyl : $v = 130,6^{**})$.

Schröder hat auch bei den Beweisen für diese Sätze Kopp's Bestimmungen der Normalbuttersäureverbindungen stets als für Isobuttersäureverbindungen geltend angeführt, außerdem für manche Verbindungen eine beliebige Bestimmung als maßgebend angenommen, während daneben noch abweichende Bestimmungen vorliegen***). Wenn das spec. Vol. der Buttersäure sich aus Kopp's Bestimmungen = 106,7, aus denjenigen Pierre's dagegen = 108 ergibt, dann erscheint es einstweilen noch verfrüht, die Frage aufzuwerfen, ob dasselbe größer oder kleiner ist, als dasjenige des Essigäthers, dessen spec. Vol. Kopp = 107,4, Pierre = 107,7 setzt. Auch für den Essigäther ergaben neuere Bestimmungen das spec. Gewicht merklich anders als Kopp und Pierre es fanden.

Erst wenn die spec. Vol. der Ester und der Säuren genauer als bisher festgestellt sind, wird sich entscheiden lassen, ob Schröder's Sätze richtig sind.

*) Ann. chim. phys. [4] 22, 320.

**) Dasselbst [4] 22, 243.

***) Für essigsaures Methyl z. B. fand Kopp früher 85,8, später 83,9; Schröder citirt nur die letzte Bestimmung.

Die specifischen Volumina der Säuren und der Alkohole.

Ueber das spec. Vol. dieser Körper sagte Schröder : „Die Siedepunktsdifferenz ist größer, die Volumdifferenz ist etwas kleiner zwischen Essigsäure und Propionsäure als zwischen Propionsäure und Normalbuttersäure; zwischen essigsaurem Aethyl und propionsaurem Aethyl als zwischen propionsaurem und normalbuttersaurem Aethyl u. s. w.“ . . .

„Mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare nimmt die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumdifferenz zu. Es ist diese gesetzmäßige Beziehung eine sehr lehrreiche und bedeutsame; aber sie ist keineswegs eine allgemeine; denn genau die umgekehrte gesetzmäßige Beziehung findet statt bei den Aldehyden, bei den Alkoholen“ u. s. w. . . .

„Die Siedepunktsdifferenz ist kleiner, die Volumdifferenz ist etwas größer zwischen Methyl- und Aethylalkohol als zwischen Aethyl- und Propylalkohol“ *).

Was Schröder als Beweis seiner Annahme bezüglich der spec. Volum der Säuren ansieht, findet sich in Wiedemann's Annalen an zwei Stellen. An der ersten giebt er folgende Zusammenstellung :

1.	{	Propionsäure = $C_3H_5O_2$.	$S = 141,8^{\circ}$ K.	$v = 85,3$ K.
			$S = 141,5^{\circ}$ PP.	$v = 86,0$ PP.
	{	Essigsäure = $C_2H_4O_2$.	$S = 117,1^{\circ}$ Petterson.	$v = 63,4$ K.
			$\Delta S = 24,5^{\circ}$	$\Delta v = 22,5$.
2.	{	Normalbutters. = $C_4H_8O_2$.	$S = 163,4^{\circ}$ P.	$v = 108,0$ P.
		Propionsäure = $C_3H_5O_2$.	$S = 141,5^{\circ}$ PP.	$v = 86,0$ PP.
			$\Delta S = 21,8^{\circ}$.	$\Delta v = 22,0$.

Die Siedepunktsdifferenzen bestätigen die Regel; wenn diefs für die Volumendifferenzen nicht der Fall ist, so geht aus den nachfolgenden Relationen **) mit großer Wahrchein-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1562.

**) In den folgenden §§ werden die spec. Vol. der Ester verglichen, von denjenigen der Säure ist dabei nicht mehr die Rede. L.

lichkeit hervor, daß dies nur durch kleine, den Beobachtungen anhängende Ungenauigkeiten verursacht ist^{*)}.

Die zweite Stelle heist :

„In der That hat man bei den respectiven Siedepunkten die Volumina :

			Differenz für CH ₂
Ameisensäure	= CH ₂ O ₂ ;	v = 41,8 K.	} 21,6
Essigsäure	= C ₂ H ₄ O ₂ ;	v = 63,4 K.	
Propionsäure	= C ₃ H ₆ O ₂ ;	v = 85,9 K.	} 22,5
Norm. Buttersäure	= C ₄ H ₈ O ₂ ;	v = 108 P.	
			} 23,1

Es ist hieraus, wie ich^{**)} ausführlich begründet habe, sofort ersichtlich, daß das *Volumenmaß* der Fettsäuren mit dem Atomgewicht wächst^{***)}.

Dazu ist zu bemerken, daß die Regelmäßigkeit verschwindet, wenn man den Rechenfehler verbessert, den Schröder macht, indem er die Differenz zwischen 108 und 85,9 gleich 23,1 setzt anstatt gleich 22,1.

Mit der Behauptung, daß die Differenz zwischen den spec. Vol. des Aethylalkohols und des Propylalkohols kleiner ist als diejenige zwischen den spec. Vol. des Methylalkohols und des Aethylalkohols, stehen die vorliegenden Beobachtungen im Einklang; daß aber überhaupt die Differenzen der spec. Vol. homologer Alkohole mit dem wachsenden Molekulargewicht abnehmen, ist keineswegs richtig.

Einstweilen sind nur die spec. Vol. der niedrigsten Glieder Reihen der Fettsäuren und Fettalkohole bestimmt, und auch diese nur theilweise leidlich sicher. Vielfach zeigen die Angaben verschiedener Beobachter noch große Differenzen;

*) Wiedem. Ann. 111, 1005; in der S. 997 beginnenden Abhandlung.

**) „H. Schröder, Wiedem. Ann. 111, 997“ (Anm. Schröder's).

***) Wiedem. Ann. 114, 656.

da aber trotzdem eine Zusammenstellung der in großer Zahl vorhandenen Beobachtungen einige hinreichend begründete bemerkenswerthe Resultate ergibt, da dieselbe außerdem zeigt, auf welche Punkte bei neu anzustellenden Beobachtungen die Aufmerksamkeit vorzugsweise zu richten ist, so lasse ich hier eine solche folgen *).

In den folgenden Tabellen enthält die erste, mit S bezeichnete Spalte den Siedepunkt der untersuchten Verbindungen, und zwar zunächst den beobachteten (beob.), sodann den zur Berechnung des spec. Vol. (z. B. h.) benutzten Siedepunkt. Ich habe die spec. Vol. für diejenigen Temperaturen berechnet, die als Siedetemperaturen angegeben sind. Kopp hat bei seinen Berechnungen für die nämliche Verbindung stets den nämlichen Siedepunkt angenommen, und zwar denjenigen, den er auf Grund der damals vorliegenden Beobachtungen als den theoretisch richtigen **) ansah, der mit dem beobachteten nicht immer zusammenfiel. Seither haben sich

*) Ich habe in die folgenden Tabellen einzelne mir bekannt gewordene Beobachtungen nicht aufgenommen; zunächst solche nicht, die sich auf Verbindungen beziehen, deren unvollständige Reinigung sich entweder aus den ausdrücklichen Angaben des Beobachters oder aus den mitgetheilten Analysen ergibt. Es giebt aber auch Arbeiten, leider sogar solche, deren Zweck die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ist, in welchen neben anscheinend ganz richtigen Bestimmungen des spec. Gewichts andere mitgetheilt werden, deren Richtigkeit man aus guten Gründen bezweifeln kann, und wieder andere, die unzweifelhaft unrichtig sind. Ich habe Anstand genommen, Zahlen aus solchen Abhandlungen anzuführen, weil mir das Urtheil darüber, wie weit die nur bis zu einem gewissen Grad vorhandene Zuverlässigkeit der Beobachtungen reicht, allen unsicher schien. Die Schlüsse, die sich aus der nachfolgenden Zusammenstellung ziehen lassen, werden durch die Aufnahme oder Weglassung einiger wenigen Beobachtungen nicht geändert.

**) Diese Annalen 96, 2 ff.; vgl. auch dasselbst 96, 160.

aber unsere Kenntnisse der Siedepunkte wesentlich erweitert, so daß die theoretischen Siedepunkte Kopp's nicht mehr in allen Fällen als richtig gelten können. — Wenn angegeben ist, daß ein Körper innerhalb gewisser Temperaturgrenzen siedet, habe ich die mittlere Temperatur als Siedepunkt angenommen.

Wenn bei Angabe des Siedepunkts der Druck, unter welchem derselbe genommen ist, angegeben ist, habe ich für einen von 760 mm abweichenden Druck eine Correction vorgenommen, und zwar in der Mehrzahl der Fälle nach Kopp's*) Vorschlag für je 27 mm Druckdifferenz eine Aenderung des Siedepunkts um 1° angenommen. Für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure habe ich die Correction nach den Bestimmungen Landolt's**) ausgeführt, die übrigens keinen nennenswerthen Unterschied von der Correctur nach Kopp ergeben.

Siedepunkte, bei welchen die Angabe des Drucks fehlt, habe ich unverändert aufgenommen. — Wenn die Siedepunktangaben von den Beobachtern selbst corrigirt worden sind, habe ich an deren Correction nichts geändert. — Wenn nur eine Bestimmung des spec. Gewichts vorliegt ohne gleichzeitige Bestimmung des Siedepunkts, habe ich denjenigen, auf ganze Grade abgerundeten Siedepunkt zur Rechnung benutzt, der mir nach den vorliegenden Beobachtungen der richtigste zu sein scheint. — Corrigirte Siedepunkte im strengen Sinn des Wortes kann man also die zur Rechnung benutzten Siedepunkte nicht in allen Fällen nennen.

Die zweite Spalte, bezeichnet mit D, enthält das spec. Gewicht, und zwar zunächst das beobachtete (beob.), dann das auf 0° reducirte (d_0). Bei den meisten Beobachtungen

*) Pogg. Ann. 32, 41.

**) Diese Annalen Suppl. 6, 175.

des spec. Gewichts ist wohl angegeben, bei welcher Temperatur gemacht sind, jedoch nicht, ob die Angaben sich auf Wasser von gleicher Temperatur oder auf Wasser von 0° oder 4° beziehen. In allen zweifelhaften Fällen habe ich angenommen, daß die Angabe sich auf Wasser von der Beobachtungstemperatur bezieht. In Fällen, in welchen das Gegentheil angegeben ist, habe ich das durch die von Brühl*) angewandte Bezeichnungsweise bemerklich gemacht. Die Dichten bei 0° sind bezogen auf Wasser von 0°.

Die Reduction des spec. Gewichts auf 0° ist jedesmal mit demjenigen Ausdehnungscoefficienten berechnet, der auch zur Berechnung des spec. Vol. diente. Wenn von einem Beobachter das spec. Gewicht und die Ausdehnung bestimmt wurde, habe ich zur Berechnung jedesmal den von demselben gefundenen Ausdehnungscoefficienten benutzt. Welche Ausdehnungscoefficienten benutzt worden sind, wenn nur Bestimmungen des spec. Gewichts vorliegen, ist bei den einzelnen Verbindungen bemerkt.

Das in der dritten Spalte aufgeführte spec. Vol., SV, ist berechnet mit Benutzung der sogen. Stas'schen Atomgewichte (C = 11,97, O = 15,96 At.).

Die vierte Spalte enthält die Namen der Beobachter. Wenn ein Beobachter mehrere Beobachtungen der nämlichen Verbindung mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen gemacht hat, so habe ich dieselben einzeln angeführt. Sind aber mehrere Beobachtungen mit dem nämlichen Präparat, beispielsweise mit aufeinander folgenden Fractionen gemacht worden, so habe ich den mittleren Werth genommen.

Zur Vergleichung der Ausdehnungscoefficienten ist das von verschiedenen Beobachtern bei denselben, meist bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur beobachtete Volumen (v_t)

*) Diese Annalen 200, 139; 203, 1.

angeführt, in der Regel, und wenn nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist, unter der Voraussetzung, daß das Volumen bei $0^\circ = 1$ ist.

I. Ameisensäure, $\text{CH}_3\text{O}_2 = 45,89$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
98,5° b. 753 mm	98,8°	d_{12} 1,2353	1,2498	40,8	Liebig ¹⁾
99,8-100,3° b. 754,8 mm	100,8°	d_{20} 1,2211	1,2438	41,0	
101,9-102,3° b. 762 mm	101,7°	d_{20} 1,2214	1,2441	41,1	Landolt ²⁾
104,9° b. 756,7 mm	105,1°	d_{20} 1,2165	1,2391	41,5	
105,4° b. 764 mm	105,3°	$d_{18,7}$ 1,2067	1,2227	42,0	Kopp ³⁾

Mittel : 41,3.

¹⁾ Diese Ann. **17**, 70. — ²⁾ Pogg. Ann. **117**, 363. — ³⁾ Dasselbst **72**, 248.

Die Ausdehnung ist berechnet nach Kopp's Bestimmungen.

Die Bestimmungen des Siedepunkts und des spec. Gewichts gehen so weit auseinander, daß man zur Zeit noch nicht entscheiden kann, ob das spec. Vol. näher an 41 oder an 42 liegt.

II. Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 59,86$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
116,9° b. 750 mm	117,3°	d_{17} 1,0620	1,0801	63,3	Kopp ¹⁾
?	118°	d_{16} 1,063	1,0801	63,4	Mollerat ²⁾
?	118°	d_{15} 1,0635	1,0796	63,4	Mohr ³⁾
?	118°	d_{18} 1,065	1,0792	63,4	Persoz ⁴⁾
?	118°	d_{15} 1,0635	1,0796	63,4	Duclaux ⁵⁾
119°	119°	d_{16} 1,0622	1,0792	63,5	Sébille-Auger ⁶⁾
116° b. 754 mm	116,3°	d_{10} 1,0635	1,0747	63,5	Delffs ⁷⁾
?	118°	d_{14} 1,0607	1,0776	63,5	Mendelsjeff ⁸⁾
circa 118°	118°	d_{15} 1,0553	1,0721	63,8	Oudemans ⁹⁾
117,8° b. 756,7 mm	117,9°	d_{20} 1,0514	1,0721	63,8	
117-117,5° b. 751 mm	117,6°	d_{20} 1,0516	1,0723	63,8	Landolt ¹⁰⁾
118,5-119° b. 762 mm	118,7°	d_{20} 1,0518	1,0725	63,9	

Mittel . 63,6.

¹⁾ Pogg. Ann. **72**, 253. — ²⁾ Ann. d. chim. **68**, 88. — ³⁾ Diese Ann. **31**, 284. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. **63**, 441. — ⁵⁾ Das. [5] **13**, 94. — ⁶⁾ Journ. chim. méd. **9**, 235. — ⁷⁾ Jahresh. 1854, 25. — ⁸⁾ Compt. rend. **50**, 53. — ⁹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 750. — ¹⁰⁾ Pogg. Ann. **117**, 366.

Linnemann*) fand $S = 118,1^{\circ}$, $d_{20} = 1,0026$; daraus $SV = 68,8$.

Die Ausdehnung ist berechnet nach Kopp's Bestimmung. Ist $v_{15} = 1$, so ist

$$v_{40} = 1,10269 \text{ nach Kopp,}$$

$$v_{40} = 1,10278 \text{ nach Oudemans.}$$

Das wirkliche spec. Vol. wird wahrscheinlich etwas größer als 63,6 sein, da die neueren Bestimmungen ziemlich übereinstimmend die höheren Werthe ergeben.

III. Propionsäure, $C_3H_5O_2 = 78,83$.

S		D		SV	
beob.	z.B. b.	beob.	d_0		
140,5-140,9°	140,7°	d_{15} 1,0039	1,0199	85,3	Zander ¹⁾
146,6-141° b. 755,7 mm	141°	d_{20} 0,9973	1,0178	85,5	Landoit ²⁾
140,1° b. 754,7 mm	140,8°	d_{20} 0,9963	1,0163	85,5	
140,7° corr.	140,7°	d_{15} 0,9961	1,0157	85,7	Linnemann ³⁾
141,6° b. 754,6 mm	141,8°	$d_{25,5}$ 0,9911	1,0161	85,8	Kopp ⁴⁾
141,5° b. 760 mm	141,5°	d_0 1,0143	1,0143	85,8	Pierre u. Puchot ⁵⁾

Mittel : 85,6.

¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung. — ²⁾ Pogg. Ann. **111**, 371. — ³⁾ Diese Ann. **100**, 218. — ⁴⁾ Dasselbst **95**, 308. — ⁵⁾ Ann. chim. phys. [4] **30**, 80.

$$v_{140} = 1,1774 \text{ nach Kopp,}$$

$$v_{140} = 1,1761 \text{ nach Pierre u. Puchot.}$$

$$v_{140} = 1,1771 \text{ nach Zander.}$$

Die übrigen Zahlen sind berechnet mit Kopp's Ausdehnungscoëfficienten. — Pierre und Puchot untersuchten Propionsäure aus Propylalkohol, die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf Säure aus Cyanäthyl.

IV. Normalbuttersäure, $C_4H_8O_2 = 87,80$.

S		D		SV	
beob.	z.B. b.	beob.	d_0		
158° b. 733 mm	157,1°	d_{15} 0,9736	0,9886	106,5	Kopp ¹⁾
165°	165°	$d_{18,5}$ 0,9850	0,9987	106,6	Bulk ²⁾
?	162°	d_{25} 0,9675	0,9906	107,0	(Chevreuil ³⁾)
156° b. 759 mm	156°	d_7 0,973	0,9803	107,2	Delffs ⁴⁾

¹⁾ Pogg. Ann. **73**, 258. — ²⁾ Diese Ann. **133**, 66; Säure aus Crotonsäure. — ³⁾ Ann. chim. phys. **33**, 23. — Jahresber. 1854, 25. —

*) Diese Annalen **100**, 216.

S		D		SV	
beob.	z. B. h.	beob.	d ₀		
?	162°	d ₁₅ 0,974	0,9887	107,2	Graham ⁵⁾
168° b. 751 mm	168,4°	d ₀ 0,9817	0,9817	107,8	Pierre ⁶⁾
?	162°	d ₁₅ 0,9678	0,9827	107,9	Mendelejeff ⁷⁾
162° b. 758,7 mm	162,1°	d ₂₀ 0,9610	0,9798	108,2	Landolt ⁸⁾
161-162,5° b. 754,7 mm	162°	d ₂₀ 0,9609	0,9797	108,2	
161,5-162,5° b. 753,2 mm	162,3°	d ₂₀ 0,9587	0,9791	108,8	Brühl ⁹⁾
164°	164°	d ₁₅ 0,968	0,9775	108,7	Pelouze u. Géllis ¹⁰⁾
162,6° corr.	162,6°	d ₁₄ 0,9601	0,9737	109,0	Linnemann ¹¹⁾
162,3° corr.	162,3°	d ₁₄ 0,9580	0,9715	109,1	Linnemann ¹²⁾
Mittel : 107,8.					

⁵⁾ Diese Ann. 122, 59. — ⁶⁾ Ann. chim. phys. [3] 22, 127. — ⁷⁾ C. rend. 50, 53. — ⁸⁾ Pogg. Ann. 117, 374. — ⁹⁾ Diese Ann. 203, 19. — ¹⁰⁾ Dasselbst 47, 247. — ¹¹⁾ Dasselbst 101, 176; synthetisch aus Cyanpropyl dargestellte Säure. — ¹²⁾ Dasselbst 100, 228.

$$v_{100} = 1,20399 \text{ nach Kopp.}$$

$$v_{100} = 1,19948 \text{ nach Pierre.}$$

Die übrigen Bestimmungen sind mit Kopp's Ausdehnungscoefficienten berechnet. Berechnet man sie mit Pierre's Coefficienten, so wird das Mittel = 107,5.

V. Isobuttersäure, $C_4H_8O_2 = 87,70$.

S		D		SV	
beob.	z. B. h.	beob.	d ₀		
153,5-153,8° b. 750,8 mm	154°	d ₂₀ 0,9515	0,9701	108,7	Brühl ¹⁾
154,1° corr.	154,1°	d ₂₀ 0,9503	0,9687	108,9	Linnemann ²⁾
153-153,5° b. 755,5 mm	154,2°	d ₂₀ 0,9490	0,9675	109,1	Brühl ¹⁾
155,5° b. 760 mm	155,5°	d ₀ 0,969	0,969	109,1	Pierre u. Puchot ³⁾
153,5-154,5° corr.	154°	d ₀ 0,9598	0,9598	109,9	Markownikoff ⁴⁾
Mittel : 109,1.					

¹⁾ Diese Ann. 200, 180. — ²⁾ Dasselbst 102, 9. — ³⁾ Ann. chim. phys. [4] 26, 373. — ⁴⁾ Diese Ann. 100, 368.

Die Ausdehnung ist berechnet nach Pierre und Puchot's Bestimmungen.

$$v_{20} = 1,055; \quad v_{100} = 1,119 \text{ nach Pierre u. Puchot.}$$

$$v_{20} = 1,0546; \quad v_{100} = 1,1166 \text{ nach Markownikoff.}$$

Markownikoff untersuchte Säure aus Isopropylcyanür; die übrigen Säure aus Isobutylalkohol.

VI. Normalbaldriansäure, $C_6H_{10}O_2 = 101,77$.

S beob.	z. B. b.	D		SV	
		beob.	d_0		
183-185°	184°	$d_{17,5} 0,945$	0,9598	129,5	Demarcay und Cahours ¹⁾
185,75° corr.	185,8°	$d_0 0,9608$	0,9608	129,4	Tollens u. Kehler ²⁾
184-185° b. 736 mm	185,4°	$d_0 0,9577$	0,9577	129,8	Lieben u. Rossi ³⁾
Mittel : 129,5.					

¹⁾ Compt. rend. **99**, 333; Säure aus Fetten. — ²⁾ Diese Annalen **206**, 298; Säure aus Lävulinsäure. — ³⁾ Dasselbst **159**, 60; Säure synthetisch aus Normalbutyrcyanür dargestellt.

Lieben und Rossi haben das spec. Gewicht der Säure bei 0°, 20°, 40° und 99,3° bestimmt.

Aus den von ihnen angegebenen Zahlen berechne ich die Formel :

$$d_t = d_0 - 0,000\,897\,38\,t - 0,000\,000\,210\,67\,t^2,$$

mittels deren die spec. Vol. berechnet sind. Diese Formel muß aber, weil die Bestimmungen nur bis 99,3° reichen, für die Siedetemperatur etwas zu kleine Werthe geben; ich schätze den Fehler auf 0,5 bis 1, so daß das spec. Vol. = 130 oder etwas darüber ist. Zu der nämlichen Zahl kommt man durch folgende Berechnung :

Für Normalbaldriansäure ist $v_{100} = 1,10591$ nach Lieben und Rossi;

„ Isobaldriansäure „ $v_{100} = 1,10794$ „ Erlenmeyer u. Heil*).

Die Isobaldriansäure zeigt also eine nur wenig stärkere Ausdehnung als die Normalbaldriansäure. Berechnet man das spec. Vol. der letzteren mit dem Ausdehnungscoefficienten der ersteren, so findet man für dasselbe im Mittel 130,4, eine Zahl, die etwas zu hoch sein wird. Man kann deshalb mit ziemlicher Sicherheit aus den vorliegenden Beobachtungen für Normalbaldriansäure $SV = \text{circa } 130$ ableiten.

*) Diese Annalen **160**, 269.

VII. Isobaldriansäure, $C_8H_{10}O_2 = 101,77$.

S	D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0	
?	175°	d_{14} 0,941	0,9531	129,5
gegen 175°	175°	d_{15} 0,9403	0,9532	129,5
175°	175°	d_0 0,9536	0,9536	129,5
?	175°	d_{25} 0,932	0,9522	129,7
circa 175°	175°	$d_{16,5}$ 0,937	0,9510	129,8
174° b. 751,9 mm	174,3°	d_{40} 0,9313	0,9479	130,1
174,6-175,6° b. 752,8 mm	175,4°	d_{20} 0,9325	0,9494	130,2
175,8° b. 746,5 mm	176,4°	$d_{19,6}$ 0,9378	0,9555	130,2
174,5° b. 762 mm	174,4°	d_{15} 0,935	0,9478	130,2
178° b. 760 mm	178°	d_0 0,947	0,947	130,3
?	175°	d_{15} 0,935	0,9478	130,3
173,2-174,3° b. 718,3 mm	175,4°	d_0 0,9465	0,9465	130,4
172,6-174,1° b. 722,5 mm	175°	d_0 0,9471	0,9471	130,4
175° b. 754,8 mm	175,2°	$d_{17,4}$ 0,9309	0,9454	130,6
174,5° b. 721 mm	176,2°	d_0 0,9467	0,9467	130,7

Mittel : 130,1.

¹⁾ Ann. chim. phys. 369. — ²⁾ Compt rend. 39, 311. — ³⁾ Diese Ann. 145, 86; aus Essigäther und Isopropyljodür. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. 23, 23. — ⁵⁾ Das. 73, 131. — ⁶⁾ Pogg. Ann. 117, 376. — ⁷⁾ Diese Ann. 95, 309. — ⁸⁾ Jahresber. 1854, 25. — ⁹⁾ Ann. chim. phys. [4] 29, 243. — ¹⁰⁾ Diese Ann. 123, 106. — ¹¹⁾ Das. 160, 272; aus Baldrianwurzel. — ¹²⁾ Das. 160, 269; aus Isobutylecyanür. — ¹³⁾ Das. 193, 94; aus Isobutylecyanür. — ¹⁴⁾ Das. 160, 280; aus beinahe inactivem Gährungsamylalkohol.

Mendelejeff*) giebt an : d_{15}^4 0,9558; wonach SV = 127,3.

$v_{170} = 1,2033$ nach Erlenmeyer u. Hell für Säure aus Isobutylecyanür.

$v_{170} = 1,2042$ " " " " " " " " Baldrianwurzel.

$v_{170} = 1,2046$ " " " " " " " " " "

$v_{170} = 1,2012$ " Pierre u. Puchot { " " " " Amylalkohol.

$v_{170} = 1,2117$ " Kopp

Man kann nicht mit Sicherheit behaupten, dass alle in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Beobachtungen sich auf Säuren beziehen, welche homogene Körper und unter einander

*) Compt. rend. 50, 53.

identisch waren. Ungewiss bleibt es, ob die von Chevreuil untersuchten Säuren Isobaldriansäure waren, zumal da man in neuerer Zeit aus Fetten Normalbaldriansäure dargestellt hat. Obwohl die von Personne aus Lupulin erhaltene Säure den Siedepunkt der Isobutylameisensäure hatte, scheint es mir nicht über allen Zweifel erhaben, daß dieselbe mit letzterer identisch war. Es ändert aber das Endresultat nicht in nennenswerther Weise, wenn man die beiden Beobachtungen Chevreuil's und diejenige Personne's bei der Berechnung wegläßt; das Mittel aus den übrigen Beobachtungen wird dann $= 130,2$. — Als chemisch einheitliche Verbindungen sind ihrer Bildung nach zu betrachten die Säuren, welche Erlenmeyer und Hell sowie Schmidt und Sachtleben aus Isobutylcyanür, und diejenige, welche Frankland und Duppa aus Essigäther und Isopropyljodür darstellten. Die übrigen Bestimmungen beziehen sich, wenn nicht das Gegentheil angegeben ist, entweder nachgewiesener Maßen oder wenigstens höchst wahrscheinlich auf Säuren, welche aus Amylalkohol, in den meisten Fällen wahrscheinlich aus dem Gemisch von optisch activem und inactivem Amylalkohol, welches im Fuselöl enthalten ist, gewonnen wurden. Erlenmeyer und Hell oxydirten einen optisch nur wenig activen Alkohol und erhielten aus demselben eine Säure, welche anfangs eine ganz geringe Drehung zeigte, nach der Reinigung aber inactiv war.

Zur Berechnung habe ich bei denjenigen Präparaten, deren Ausdehnung nicht direct bestimmt war, den von Erlenmeyer und Hell für Säure aus Isobutylcyanür benützten Ausdehnungscoefficienten benutzt, weil diese Säure ihrer Darstellung nach die reinste sein mußte von allen denen, deren Ausdehnung bestimmt wurde. Da bei fast allen neueren Bestimmungen das spec. Gewicht nicht höher als 0,948 gefunden wurde, wird das wirkliche spec. Vol. wahrscheinlich etwas größer sein als der gefundene Mittelwerth. Nicht unerheblich größer

würde es sein, wenn der von Kopp gefundene Ausdehnungscoefficient der richtige wäre. Die naheliegende Erklärung, daß Kopp's Bestimmungen mit einer Säure gemacht seien, die aus Fuselöl erhalten war, welches viel activen Amylalkohol enthielt, kann nicht als zutreffend gelten. Denn Erlenmeyer und Hell fanden

$$\nu_{170} = 1,1998$$

für optisch active Säure, welche aus stark activem Alkohol gewonnen war.

VIII. *Active Baldriansäure aus stark activem Amylalkohol;*

$$C_6H_{10}O_2 = 101,77.$$

$$S. = 172,5 \text{ bis } 173,5^\circ \text{ bei } 721 \text{ mm; } d_0 = 0,9507;$$

$$SV = 129,1. \text{ Erlenmeyer und Hell*}).$$

IX. *Trimethylessigsäure, C_3H_7O_2 = 101,77.*

Nach Butlerow's Beobachtungen **) ist :

$$S = 163,7 \text{ bis } 163,8^\circ \text{ bei } 760 \text{ mm,}$$

$$d_{60} = 0,8946,$$

$$d_{75} = 0,8701,$$

$$d_{100} = 0,8447,$$

bezogen auf Wasser von 0°.

Daraus ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit $SV = 131$ bis 132.

X. *Normalcapronsäure, C_6H_{12}O_2 = 115,74.*

Lieben und Rossi ***) haben das spec. Gewicht der Säure bei 0°, 20°, 40° und 99,1° bestimmt. Aus den von ihnen angegebenen Zahlen berechne ich die Formel :

$$d_t = d_0 - 0,0008554 t - 0,0006008264 t^2.$$

Mit dieser Formel berechnet sich $SV = 152$. Diese Zahl ist

*) Diese Annalen 160, 294.

**) Daselbst 173, 355.

***) Daselbst 159, 76.

zu niedrig, da die Formel keine genauen Berechnungen für die Siedetemperatur zulässt; die Differenz wird indessen schwerlich merklich mehr als eine Einheit betragen, so dass man $SV = \text{circa } 153$ setzen kann. — Auf die Frage, ob die Gährungscaprönsäure identisch ist mit der synthetischen Normalcaprönsäure *), hier einzugehen, scheint mir überflüssig, zumal da das spec. Gewicht der Gährungscaprönsäure **), sowie das der Caprönsäure aus Cocusnufsöl ***) übereinstimmend mit demjenigen der synthetischen Normalcaprönsäure gefunden wurde.

XI. Holzgeist, $\text{CH}_4\text{O} = 31,93$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
66,3° bei 759 mm	66,3°	d_0 0,8207	0,8207	42,1	Pierre ¹⁾
66°	66°	d_{14}^* 0,8065	0,8206	42,2	Mendelejeff ²⁾
64,9° bei 744 mm	65,5°	$d_{16,9}$ 0,8031	0,8180	42,2	Kopp 1847 ³⁾
60,5° bei 748 mm	66,9°	$d_{9,5}$ 0,8052	0,8138	42,2	Delfs ⁴⁾
66,5° bei 761 mm	66,5°	d_{20} 0,798	0,8155	42,4	Dumas und Peligot ⁵⁾
?	66°	d_9 0,807	0,8153	42,4	Deville ⁶⁾
65° bei 752 mm	65,3°	d_{25} 0,7938	0,8147	42,4	Kopp 1845 ³⁾
64,6-65,2° b. 744 mm	65,4°	$d_{16,4}$ 0,7997	0,8142	42,5	Kopp 1855 ⁷⁾
66° bei 758 mm	66,3°	d_{30} 0,7964	0,8137	42,5	Landolt ⁸⁾
66°	66°	d_{15} 0,7995	0,8128	42,6	Duclaux ⁹⁾
65,75°-66,25° ¹⁰⁾	66,2°	d_{16} 0,7997	0,8130	42,6	Grodzki und Krämer ¹⁰⁾
65,6-66,2° b. 764,8 mm ¹¹⁾	65,9°	d_{15} 0,7984	0,8116	42,6	Grodzki und Krämer ¹¹⁾
66°	66°	d_{15} 0,7973	0,8105	42,7	Graham ¹²⁾

Mittel : 42,4.

¹⁾ Jahresber. 1847/48, 61. — ²⁾ Compt. rend. **50**, 53 u. **51**, 99. — ³⁾ Pogg. Ann. **72**, 53. — ⁴⁾ Jahresber. 1854, 25. — ⁵⁾ Ann. chim. phys. **55**, 10. — ⁶⁾ Gerhardt, Traité de Chim. org. I, 569. — ⁷⁾ Diese Annalen **94**, 287. — ⁸⁾ Pogg. Ann. **122**, 547. — ⁹⁾ Ann. chim. phys. [5] **13**, 86. — ¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1495. — ¹¹⁾ Das. **9**, 1929. — ¹²⁾ Diese Annalen **123**, 105. — ¹³⁾ Thermometer bis 30° im Dampf.

*) Lieben, diese Annalen **170**, 90; **187**, 149.

) Lieben, daselbst. — Freund, Journal für praktische Chemie [2] **3, 232.

***) v. Fehling, diese Annalen **53**, 406.

Linnemann *) fand :

$S = 67,1^{\circ}$ corr., $d_{21} = 0,8574$; daraus $d_0 = 0,8768$; $SV = 39,6$.

$v_{05} = 1,08147$ nach Kopp 1847;

$v_{16} = 1,08188$ " Kopp 1855;

$v_{65} = 1,08617$ " Pierre.

Die übrigen Werthe sind berechnet mit Kopp's Ausdehnungsc. v. 1855.

XII. Weingeist, $C_2H_5O = 45,9$.

$S = 78,3^{\circ}$; $d_0 = 0,80625$; $SV = 62,32$; nach den Bestimmungen von Mendelejeff **).

Die Ausdehnung ist berechnet mit dem von Kopp gefundenen Ausdehnungscoefficienten ***), welcher von Mendelejeff bis 30° controlirt und völlig richtig befunden wurde. Mendelejeff's Untersuchung ist mit ganz aufsergewöhnlicher Sorgfalt angestellt; ich glaube nicht, dafs in diesem Fall das spec. Vol. richtiger gefunden würde, wenn man das Mittel der verschiedenen vorliegenden Beobachtungen nehmen wollte. Die meisten der letzteren stimmen mit Mendelejeff's Bestimmung gut überein, nur einzelne weichen erheblicher von derselben ab.

XIII. Normalpropylalkohol, $C_3H_7O = 59,87$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
96° bei 758,3 mm	96,1°	d_0 0,823	0,823	80,6	Saytzeff ¹⁾
97-98° bei 770 mm	97,1°	d_{16} 0,8120	0,8224	80,7	Chapman u. Smith ²⁾
96-97° bei 743 mm	97,1°	d_0 0,8205	0,8205	80,9	Rossi ³⁾
97-97,2° b. 752,2 mm	97,4°	d_{20} 0,8044	0,8198	81,0	Brühl ⁴⁾
97,4° corr.	97,4°	d_{10} 0,8069	0,8177	81,2	Zander ⁵⁾
98°	98°	d_0 0,820	0,820	81,3	Pierre und Puchot ⁶⁾
97,4° corr.	97,4°	d_{15} 0,8065	0,8163	81,4	Linnemann ⁷⁾
				Mittel :	81,0.

¹⁾ Journ. pr. Chem. [2] **3**, 76; Alkohol aus Chlorpropionyl. — ²⁾ Chem. soc. Journ. 1869, 194. — ³⁾ Diese Annalen **159**, 79; aus Propionaldehyd. — ⁴⁾ Diese Annalen **200**, 173. — ⁵⁾ Vgl. die folgende Abhandlung. — ⁶⁾ Ann. chim. phys. [4] **22**, 276. — ⁷⁾ Diese Annalen **161**, 26; aus Propionaldehyd.

*) Diese Annalen **145**, 41.

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 257.

***) Pogg. Ann. **72**, 54.

$v_{93} = 1,114$ nach Pierre und Puchot.

$v_{93} = 1,11036$ nach Zander.

Mit der letzten Bestimmung sind die übrigen Zahlen berechnet. Wollte man sie mit Pierre und Puchot's Ausdehnungscoefficienten berechnen, so würde das Mittel $\approx 81,3$.

XIV. Isopropylalkohol, $C_3H_8O = 59,87$.

S		D		SV	
beob.	n. B. b.	beob.	d_0		
88° bei 740 mm	88,7°	d_{16} 0,797	0,8095	81,9	Duclaux ¹⁾
82 bis 83°	82,5°	d_{16} 0,7887	0,8060	82,1	Brühl ²⁾
83 bis 84° bei 739 mm	84,2°	d_{16} 0,791	0,8034	82,6	Linnemann ³⁾
82,85° corr.	82,9°	d_{16} 0,7876	0,8007	82,7	Linnemann ⁴⁾
82,7 bis 82,9°	82,8°	d_{16} 0,7861	0,7996	82,8	Zander ⁵⁾

Mittel : 82,4.

Die Ausdehnung ist von Zander bestimmt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] **13**, 89. — ²⁾ Diese Annalen **203**, 12. — ³⁾ Dasselbst **139**, 39. — ⁴⁾ Dasselbst **161**, 50. — ⁵⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

XV. Normalbutylalkohol, $C_4H_{10}O = 73,84$.

S		D		SV	
beob.	n. B. b.	beob.	d_0		
116,9° corr.	116,9°	d_{22} 0,8135	0,8262	101,3	Linnemann ¹⁾
115-116° b. 758,3 mm	115,6°	d_0 0,826	0,826	101,4	Saytzeff ²⁾
117,2°	117,2°	d_{22} 0,8039	0,8247	101,8	Brühl ³⁾
116° bei 740 mm	116,7°	d_0 0,8239	0,8239	101,8	Lieben u. Rossi ⁴⁾

Mittel : 101,6.

¹⁾ Diese Annalen **161**, 191. — ²⁾ Journ. pr. Chem. [2] **3**, 87. — ³⁾ Diese Annalen **203**, 16. — ⁴⁾ Dasselbst **159**, 156.

Aus den Bestimmungen des spec. Gew. bei 0°, 20°, 40° und 98,8° von Lieben und Rossi habe ich für die Ausdehnung folgende Formel berechnet :

$$v_t = 1 + 0,00085258 t + 0,0000026946 t^2 - 0,0000000001818 t^3.$$

XVI. Primärer Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O = 73,84$.

S	D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0	
108,5° bei 760 mm	108,5°	$d_{18,5} 0,8055$	0,8180	101,9 Chapman und Smith ¹⁾
107°	107°	$d_{18} 0,8064$	0,8168	101,9 Duclaux ²⁾
108°	108°	$d_0 0,817$	0,817	102,0 Pierre und Puchot ³⁾
109°	109°	$d_{18,5} 0,8032$	0,8160	102,3 Wurtz ⁴⁾
108,4° corr.	108,4°	$d_{18} 0,8003$	0,8127	102,6 Linnemann ⁵⁾
Mittel : 102,1.				

Die Ausdehnung ist berechnet nach den Bestimmungen von Pierre und Puchot.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 1869, 161. — ²⁾ Ann. chim. phys. [5] **13**, 90. — ³⁾ Dasselbst [4] **22**, 306. — ⁴⁾ Dasselbst [3] **42**, 137. — ⁵⁾ Diese Annalen **100**, 238.

XVII. Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O = 73,84$.

Aus den von Butlerow *) ausgeführten Bestimmungen berechnet sich

$$d_{30} = 0,7758, d_{50} = 0,7551 \text{ und } SV = 102,4,$$

letzteres unter der Annahme, daß die Ausdehnung zwischen 50° und dem Siedepunkt 82,9° ebenso stark ist als zwischen 30 und 50°. Sie wird in Wirklichkeit etwas stärker, das spec. Volumen daher etwas größer als 102,4 sein. — Das spec. Gew. fand Brühl **) genau so wie Butlerow, Linnemann ***) dagegen nicht unerheblich größer.

XVIII. Normalamylalkohol, $C_5H_{12}O = 87,81$.

$S = 137^\circ$ bei 740 mm oder $137,7^\circ$. — $d_0 = 0,8296$. — $SV = 122,6$.

Liehen und Rossit†) bestimmten das spec. Gew. bei 0°, 20°, 40° und 99,15°. Aus den gefundenen Zahlen habe ich für die Ausdehnung folgende Formel berechnet :

$$v_t = 1 + 0,00082191 t + 0,0000020188 t^2 + 0,00000002428 t^3.$$

*) Diese Annalen **103**, 233.

) Dasselbst **203, -16.

***) Dasselbst **103**, 26; $d_{37} = 0,7792$.

†) Dasselbst **159**, 71.

XIX. Gährungsamylalkohol, $C_5H_{12}O = 87,81$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
131,8° bei 751,3 mm	132,1°	d_0 0,8271	0,8271	122,5	Pierre ¹⁾
130-130,2° b. 760 mm	130,1°	d_0 0,8253	0,8253	122,9	Pierre und Puchot ²⁾
130,4° bei 742 mm	131,1°	$d_{16,2}$ 0,8139	0,8253	123,0	Kopp 1847 ³⁾
133° bei 751 mm	133,3°	d_{15} 0,8137	0,8243	123,6	Kopp 1845 ³⁾
131,6° bei 743 mm	132,2°	$d_{18,7}$ 0,8113	0,8248	123,6	Kopp 1855 ⁴⁾
132°	132°	d_{15} 0,8204	0,8302	123,6	Graham ⁵⁾
128 bis 129°	128,5°	d_{15} 0,8148	0,8245	123,6	Duclaux ⁶⁾
132° bei 760 mm	132°	d_{15} 0,8184	0,8282	123,9	Cahours ⁷⁾
132° bei 766 mm	131,8°	d_{14} 0,818	0,8272	124,0	Delffs ⁸⁾
128,9-129,8° b. 740,9 mm	130,1°	d_{20}^{20} 0,8103	0,8241	124,1	Brühl ⁹⁾
131,8° bei 764 mm	131,7°	d_{20} 0,8135	0,8259	124,1	Landolt ¹⁰⁾
131°	131°	d_{15}^{15} 0,8142	0,8246	124,2	Mendelejeff ¹¹⁾
129-130,1° b. 714,8 mm	131,2°	d_0 0,8246	0,8246	124,2	Erlenmeyer und Hell ¹²⁾
134°	134°	d_{15} 0,8185	0,8283	124,4	Rieckher ¹³⁾
131,4° bei 747 mm	131,9°	d_0 0,8238	0,8238	124,5	Balbiano ¹⁴⁾

Mittel: 123,7.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] **19**, 197. — ²⁾ Das. [4] **22**, 338. — ³⁾ Pogg. Ann. **72**, 227. — ⁴⁾ Diese Annalen **94**, 290. — ⁵⁾ Das. **123**, 105. — ⁶⁾ Ann. chim. phys. [5] **13**, 91. — ⁷⁾ Das. **70**, 83. — ⁸⁾ Jahresber. 1854, 25. — ⁹⁾ Diese Annalen **203**, 23. — ¹⁰⁾ Pogg. Ann. **122**, 550. — ¹¹⁾ Compt. rend. **50**, 53 u. **51**, 99. — ¹²⁾ Diese Ann. **160**, 278. — ¹³⁾ Jahresber. 1847, 698. — ¹⁴⁾ Gazz. chim. ital. 1876, 235.

 $v_{130} = 1,1507$ nach Pierre, $v_{130} = 1,1550$ „ Pierre und Puchot, $v_{130} = 1,1543$ „ Kopp 1847, $v_{130} = 1,1563$ „ Kopp 1855, $v_{130} = 1,1638$ „ Erlenmeyer und Hell.

Die übrigen Werthe sind berechnet mit dem von Erlenmeyer u. Hell an einem optisch beinahe inactiven Amylalkohol beobachteten Ausdehnungscoefficienten. Völlig inactiv war der von Balbiano untersuchte Alkohol; alle anderen untersuchten Präparate bestanden entweder erwiesenermaßen oder wenigstens höchst wahrscheinlich aus Gemischen von optisch activem und inactivem Alkohol. Vielleicht erklärt es sich daraus, daß die von Pierre, Pierre und Puchot, und Kopp gefundenen Ausdehnungscoefficienten merklich kleiner sind als der

von Erlenmeyer und Hell gefundene. Die letzteren fanden nämlich für einen optisch stark activen Amylalkohol

$$v_{180} = 1,15125.$$

XX. *Optisch stark activer Amylalkohol*, $C_5H_{11}O = 87,81$.

$d_0 = 0,8264$; $SV = 122,3$ unter der Voraussetzung, daß der nicht genau bestimmte Siedepunkt bei 180° liegt; nach Beobachtungen von Erlenmeyer und Hell *).

Die Genauigkeit der vorstehenden Bestimmungen wird im allgemeinen eine sehr verschiedene sein. Vielleicht in der Mehrzahl der Fälle ging die Absicht der Beobachter überhaupt nicht dahin, die physikalischen Eigenschaften der möglichst reinen Verbindung möglichst genau festzustellen. Wenn z. B. Saytzeff das spec. Gew. eines aus Chlorpropionyl erhaltenen Propylalkohols bestimmte, so hatte er dabei den Zweck nachzuweisen, daß der bei dieser bestimmten Reaction erhaltene Propylalkohol nicht wesentlich verschieden ist von auf anderem Wege erhaltenem; selbstverständlich lag es aber gar nicht in seiner Absicht, das spec. Gew. des Propylalkohols überhaupt so genau zu bestimmen als man es bestimmen kann.

Wenn ich annehme, daß bei weitem die meisten der in die Tabellen aufgenommenen Bestimmungen in ähnlicher Weise zu Stande gekommen sind, so schließt das nicht aus, daß unter denselben auch recht genaue sein können.

Die Mittel, welche zur möglichst genauen Feststellung des spec. Gewichts zu Gebote stehen, sind nur äußerst selten angewandt worden. Zu solchen gehört z. B. die Untersuchung, inwieweit das spec. Gewicht eines Körpers unverändert bleibt, wenn man ihn in eine Verbindung überführt und aus derselben wieder abscheidet, oder wenn man ihn einer Einwirkung aussetzt, bei welcher er theilweise zerstört wird, theilweise un-

*) Diese Annalen **160**, 292.

verändert bleibt. Pierre und Puchot haben einerseits das spec. Gewicht des aus Fuselöl abgetrennten Propylalkohols bestimmt, andererseits das spec. Gewicht desjenigen Theiles des nämlichen Alkohols, der bei einer partiellen Oxydation unverändert blieb *). Sie fanden für den ersteren $d_0 = 0,820$, für den letzteren $d_0 = 0,831$. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist gröfser als die Differenz zwischen den am weitesten auseinander gehenden Bestimmungen, welche von ganz verschiedenen Beobachtern mit auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenem Normalpropylalkohol ausgeführt worden sind **). Trotzdem sehen Pierre und Puchot in der noch einigermaßen vorhandenen Uebereinstimmung ihrer beiden Beobachtungen einen ausreichenden Beweis für die Reinheit des untersuchten Propylalkohols.

In sehr vielen Fällen berechtigen also weder die Umstände, unter welchen, noch die Sorgfalt, mit welcher die Bestimmungen des spec. Gewichts ausgeführt worden sind, dazu, eine grofse Genauigkeit der festgestellten Zahlen anzunehmen. Trotzdem ergibt sich aus der Zusammenstellung der sehr zahlreichen Beobachtungen mit ziemlicher Sicherheit Folgendes :

1) Die specifischen Volumina der bisher untersuchten Fettsäuren stimmen nahezu überein mit den nach Kopp's Regeln berechneten :

	Berechnet	Gefunden	Differenz
Ameisensäure	42	41,5	22,3
Essigsäure	64	63,6	22,0
Propionsäure	86	85,6	22,2
Normalbuttersäure	108	107,8	ca. 22,2
Normalbaldriansäure	130	ca. 130	ca. 23
Normalcapronsäure	152	ca. 153	

*) Ann. chim. phys. [4] 22, 303.

**) Vgl. Tab. XIII.

	Berechnet	Gefunden
Isobuttersäure	108	109,1
Isobaldriansäure	130	130,1
Active Baldriansäure	130	129,1
Trimethyllessigsäure	130	131 bis 132.

Die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden Gliedern beträgt bei den Normalsäuren circa 22; die vorliegenden Bestimmungen reichen in keiner Weise aus um zu entscheiden, ob die Differenz constant ist, oder ob sie sich, sei es regelmäßig, sei es unregelmässig, ändert.

2) Die specifischen Volumina der Fettalkohole weichen von den nach Kopp's Regel berechneten mehr oder minder ab. Dasjenige des Holzgeists ist gröfser als das berechnete. Alle übrigen bleiben im allgemeinen um so mehr hinter den berechneten zurück, je höher das Moleculargewicht des Alkohols ist. Die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden Gliedern der normalen Reihe ist kleiner als 22 *) :

	Berechnet	Gefunden	Differenz
Holzgeist	40,8	42,4	
Weingeist	62,8	62,3	19,9
Normalpropylalkohol	84,8	81,0	18,7
Normalbutylalkohol	106,8	101,6	20,6
Normalamylalkohol	128,8	122,6	21,0
Isopropylalkohol	84,8	82,4	
Primärer Isobutylalkohol	106,8	102,1	
Trimethylcarbinol	106,8	ca. 102,4	
Gährungsamylalkohol	128,8	123,7	
Activer Amylalkohol	128,8	122,3	

Das spec. Volumen der Normalalkohole ist meistens etwas niedriger gefunden als dasjenige der metameren Iso- und Pseudoalkohole. — Man könnte allenfalls auch schliessen, dass

*) Dass schon Kopp's Zusammenstellungen auf letzteres hinweisen, habe ich bereits hervorgehoben.

in der Normalreihe die Differenzen vom Aethylalkohol ab mit wachsendem Moleculargewicht wachsen; ich halte die vorliegenden Bestimmungen nicht für ausreichend, um einen solchen Schluss als sicher hinzustellen.

Dafür, daß die spec. Vol. der Alkohole erheblich kleiner sind als die berechneten, lassen sich als weitere Beispiele diejenigen des Benzylalkohols und einiger Phenole anführen.

XXI. Benzylalkohol, $C_7H_8O = 107,75$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
206,5° bei 741,4 mm	206,8°	$d_{15,4}$ 1,0507	1,0528	122,6	Kopp ¹⁾
204,5-205,5° b. 743,1 mm	205,6°	d_{14}^{20} 1,0429	1,0580	122,9	Brühl ²⁾
Mittel . 122,8.					

¹⁾ Diese Ann. 94, 314. — ²⁾ Das. 200, 189.

XXII. Phenol, $C_6H_6O = 93,78$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
?	183,7°	d_{46} 1,0567	1,0935	101,1	Ladenburg ¹⁾
?	183,7°	d_{46} 1,0560	1,0928	101,2	
?	183,7°	d_{46} 1,0559	1,0927	101,2	
?	183,7°	d_{46} 1,0558	1,0926	101,2	
183,3-184,1°	183,7°	d_{40} 1,0543	1,0854	101,9	Adrieenz ²⁾
188-190° bei 762 mm	188,9°	d_{20} 1,0722	1,0855	102,4	Landolt ³⁾
187,6-188,1° b. 746,7 mm	188,3°	$d_{32,9}$ 1,0597	1,0808	102,8	Kopp ⁴⁾

Mittel : 101,7.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 1687; nach gefälliger Privatmittheilung Ladenburg's sind die angegebenen Siedepunkte uncorrectirt. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 443. — ³⁾ Pogg. Ann. 132, 558. — ⁴⁾ Diese Ann. 95, 313.

Ist $v_{40} = 1$, so ist $v_{100} = 1,05031$ nach Kopp

$v_{100} = 1,05315$ „ Adrieenz.

Eine annähernde Berechnung ist auch möglich für die spec. Vol. des Para- und Orthopropylphenols. Spica ^{*)} fand für :

^{*)} Gazz. chim. ital. 1878, 406.

Parapropylphenol $S = 230,6$ bis $232,6^\circ$ bei $758,6$ mm;

$$d_0 = 1,0091, d_{20,6} = 0,9324.$$

Orthopropylphenol $S = 224,6$ bis $226,6^\circ$ bei $758,5$ mm;

$$d_0 = 1,0150, d_{20,6} = 0,9370.$$

Daraus ergibt sich, daß die Ausdehnung dieser beiden Phenole nur unerheblich von derjenigen des gewöhnlichen Phenols verschieden ist. Denn es ist :

$$v_{100} = 1,0841 \text{ für gewöhnliches Phenol nach Kopp;}$$

$$v_{100} = 1,0824 \text{ für Parapropylphenol;}$$

$$v_{100} = 1,0834 \text{ für Orthopropylphenol.}$$

Man wird deshalb keinen erheblichen Fehler machen, wenn man die Ausdehnung der beiden Propylphenole mit dem von Kopp bestimmten Ausdehnungscoefficienten des gewöhnlichen Phenols berechnet. Dann ergibt sich für :

$$\text{Parapropylphenol } SV = 167;$$

$$\text{Orthopropylphenol } SV = 165.$$

Ein Vergleich mit den nach Kopp's Regel berechneten Zahlen ergibt folgendes :

	Berechnet	Gefunden
Benzylalkohol	128,8	122,8
Phenol	106,8	101,7
Parapropylphenol	172,8	167
Orthopropylphenol	172,8	165.

Die gefundenen spec. Vol. vieler aromatischer Verbindungen sind kleiner als die berechneten, und zwar diejenigen der Benzoësäure sowie des Benzols und seiner Homologen um etwa drei bis vier Einheiten. Man sieht, daß die spec. Vol. des Benzylalkohols und der Phenole noch mehr hinter den berechneten zurückbleiben.

Endlich zeigen die wenigen Beobachtungen über die spec. Vol. zweisäuriger Alkohole oder Phenole, daß dieselben noch erheblicher von den berechneten abweichen als diejenigen einsäuriger Alkohole und Phenole, man hat :

	Berechnet	Gefunden
Trimethylenglycol *)	62,6	84,0
Propylenglycol *)	92,6	85,2
Resorcin **)	114,6	103,0.

Die specifischen Volumina der Aldehyde und der Aether.

Die Thatsache, daß bei den Alkoholen die gefundenen spec. Vol. erheblich von den berechneten differiren, während bei den Säuren das nicht der Fall ist, konnte die Frage nahe legen, ob die spec. Vol. beider Klassen von Verbindungen mit der Rechnung in Uebereinstimmung zu bringen sind, wenn man die Werthe, welche K o p p dem extraradicalen und intraradicalen Sauerstoffatom beigelegt hat, etwas abändert. Die meisten der von K o p p untersuchten Verbindungen enthalten ein extraradicales und ein intraradicales Sauerstoffatom. Man könnte allenfalls annehmen, daß die für die Summe dieser beiden Atome von K o p p angenommene Zahl 20 ($7,8 + 12,2$) wohl richtig sei, daß aber der Werth des intraradicalen Atoms größer als 12,2, derjenige des extraradicalen dagegen kleiner als 7,8 sei.

Dem widerspricht einerseits der Umstand, daß bei Richtigkeit dieser Annahme die Differenz zwischen den einzelnen Gliedern der homologen Reihe nach wie vor = 22 sein müßte, was sie bei den Alkoholen nicht ist.

Ferner müßte bei constantem Volumen des extraradicalen Sauerstoffatoms die Differenz zwischen dem spec. Vol. des Benzols und des Phenols gleich derjenigen zwischen dem spec. Vol. des Phenols und des Resorcins sein; nach den vorliegenden Beobachtungen ist auch das nicht der Fall :

*) Zander, vgl. die folgende Abhandlung.

**) Calderon, Compt. rend. 84, 781. Umgerechnet für C = 11,97, O = 15,96.

	SV	Differenz
Benzol *)	95,9	
Phenol	101,7	5,8
Resorcin	103	1,3.

Auffallend klein ist auch die Differenz zwischen dem spec. Vol. der Propylalkohole und der Propylenglycole :

	SV	Differenz
Propylalkohol	81,0	
Trimethylenglycol	84,0	3,0
Isopropylalkohol	82,4	
Propylenglycol	85,2	2,8.

Endlich aber müßten unter der obigen Voraussetzung nicht allein bei den Alkoholen, sondern auch bei anderen Verbindungen, welche nur extraradicale Sauerstoffatome enthalten, die spec. Vol. kleiner als die berechneten gefunden werden; bei Verbindungen dagegen, welche nur intraradicale Sauerstoffatome enthalten, müßten die gefundenen spec. Vol. größer als die berechneten sein.

Verbindungen der ersten Art sind die Aether, Verbindungen der letzteren Art die Aldehyde; bei beiden trifft die erwähnte Folgerung nicht ein.

Nur für wenige Aether einsäuriger Alkohole sind die spec. Vol. bestimmt; SV ist für :

	Berechnet	Gefunden
Diäthyläther **)	106,8	106,0
Dipropyläther ***)	150,8	150,9
Diisopropyläther ***)	150,8	151,6.

Für normalen Dipropyläther †) ist $d_0 = 0,7633$; $S = 90,7^\circ$;

für normalen Butyläthyläther ††) ist $d_0 = 0,7694$; $S = 92,3^\circ$.

*) Vgl. Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1880, 380.

**) Kopp, Pogg. Ann. 72, 228. Andere zuverlässige Bestimmungen ergeben nur unerhebliche Differenzen.

***) Zander, vgl. die folgende Abhandlung.

†) Zander in der folgenden Abhandlung.

††) Lieben und Rossi, diese Annalen 158, 168.

Beide Verbindungen sind. metamer; es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs das spec. Vol. der letzteren ziemlich genau mit demjenigen der ersteren, also auch mit dem berechneten zusammenfällt.

Für Diallyläther fand Zander.*) $SV = 135,5$; das berechnete spec. Vol. ist 128,8. Während das spec. Vol. des Allylkohols ziemlich genau übereinstimmt mit dem berechneten, ist dasjenige des Allyläthers erheblich gröfser als das berechnete.

Auch für Aethylpropyläther, Aethylisopropyläther, Methylallyläther, Aethylallyläther, Dibutyläther lassen sich die spec. Vol. mit Hülfe der bereits bestimmten Ausdehnungscoefficienten des Propyl- und Allyläthers annähernd berechnen **). Die erhaltenen Zahlen können zu wenig Anspruch auf Genauigkeit machen, als dafs es sich lohnte, sie mitzuthellen; ich erwähne nur, dafs sie sämmtlich darauf hindeuten, dafs auch bei diesen Verbindungen ähnliche Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen stattfindet, wie bei den genauer untersuchten.

Als Aether zweisäuriger Alkohole kann man die Acetale betrachten. Für zwei derselben ist wenigstens eine annähernde Schätzung des spec. Vol. möglich. Es ist für :

$$\text{Dimethylacetal, } C_4H_{10}O_2 = 89,8, S = 64,4^{\circ}; \\ d_1 = 0,8674 \text{ nach Alsberg ***).}$$

$$\text{Dimethylacetal, } C_4H_{10}O_2 = 89,8, S = 63 \text{ bis } 64^{\circ}; \\ d_0 = 0,8788 \text{ und } d_{25} = 0,8477 \text{ nach Dancer †).}$$

Nimmt man an, dafs der Ausdehnungscoefficient zwischen 25° und dem Siedepunkt gleich demjenigen zwischen 0 und 25° sei, so berechnet sich für Dimethylacetal :

*) Zander in der folgenden Abhandlung.

) Vgl. Kopp, diese Annalen **100, 22.

***) Jahresh. für Chemie u. s. w. f. 1864, 485.

†) Diese Annalen **132**, 240.

SV = 113,9 nach Alsberg;

SV = 112,8 „ Dancer.

Nach Kopp's Regel berechnet sich SV = 114,6; die gefundenen Zahlen sind etwas zu niedrig, da die Ausdehnung jedenfalls mit steigender Temperatur etwas wächst.

Für Methylal, $C_3H_8O_2$ = 75,83, fand Brühl *) :

$S = 42$ bis $42,2^\circ$ bei 754,4 mm und $d_{20}^\circ = 0,8604$.

Daraus ergibt sich, daß dieser Körper bereits bei einer 22° unter seinem Siedepunkt liegenden Temperatur ein niedrigeres spec. Gewicht besitzt, als die mit ihm metameren Propylen-glycolé bei ihrem Siedepunkt **). Nimmt man an, er dehne sich zwischen 20° und dem Siedepunkt so aus, wie das eben erwähnte homologe Dimethylacetal, so berechnet sich SV = 91,2, selbstverständlich nur annähernd, während das nach Kopp's Regel berechnete spec. Vol. 92,6 ist.

Die vorliegenden Beobachtungen deuten demnach darauf hin, daß die spec. Vol. der Aether nicht in gleicher Weise, wie diejenigen der mit den Aethern metameren Alkohole, von den nach Kopp's Regel berechneten abweichen.

Zahlreicher sind die Beobachtungen, welche über die spec. Vol. der Aldehyde vorliegen.

XXIII. Acetaldehyd, C_2H_4O = 43,9.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
21,8°	21,8°	d_{18}	0,790	0,813	56,0 Liebig ¹⁾
?	21°	d_0	0,807	0,807	56,3 Würtz ²⁾
20,8° bei 759 mm	20,8°	d_{16}	0,7932	0,8060	56,4 Landolt ³⁾
19,8° bei 733,9 mm	20,8°	$d_{3,4}$	0,7941	0,8009	56,7 Kopp ⁴⁾
22° bei 758,2 mm	22,1°	d_0	0,8055	0,8055	56,8 Pierre ⁵⁾

Mittel : 56,4.

¹⁾ Diese Ann. **14**, 139. Daß die Bestimmung des spec. Gewichts sich auf 18° bezieht, entnehme ich Kopp's Angaben. — ²⁾ Das. **128**, 198. — ³⁾ Pogg. Ann. **122**, 555. — ⁴⁾ Das. **22**, 235. — ⁵⁾ Ann. chim. phys. [3] **31**, 118.

*) Diese Annalen **203**, 12.

**) 0,8899 für Propylenglycol, 0,9028 für Trimethylenglycol; vgl. die folgende Abhandlung.

$$v_{20} = 1,03689 \text{ nach Pierre}$$

$$v_{20} = 1,03372 \text{ „ Kopp.}$$

Die übrigen Bestimmungen sind mit Kopp's Ausdehnungscoefficienten berechnet.

XXIV. *Propionaldehyd*, $C_3H_6O = 57,87$.

S		D		SV
beob.	z. B. b.	beob.	d_0	
46° bei 760 mm	46°	d_0 0,8332	0,8332	74,9 (Pierre u. Puchot ¹⁾)
48,8° corr.	48,8°	d_{17} 0,8074	0,8330	75,2 (Linnemann ²⁾)
49,5° bei 740 mm	50,2°	d_{17} 0,8004	0,825	76,1 (Rossi ³⁾)
Mittel : 75,4.				

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 22, 299. — ²⁾ Diese Ann. 161, 22. —

³⁾ Das. 159, 79.

Die Ausdehnung ist bestimmt von Pierre und Puchot.

XXV. *Isobutyraldehyd*, $C_4H_8O = 71,84$.

S		D		SV
beob.	z. B. b.	beob.	d_0	
60-62° corr.	61°	d_{20} 0,803	0,8234	95,8 (Linnemann ¹⁾)
62° bei 760 mm	62°	d_0 0,8218	0,8218	96,1 (Pierre u. Puchot ²⁾)
62°	62°	d_{20} 0,7950	0,8152	96,9 (Urech ³⁾)
63-64° bei 757 mm	63,6°	d_{17} 0,7938	0,8153	97,2 (Brühl ⁴⁾)
Mittel : 96,5.				

¹⁾ Diese Ann. 162, 10. — ²⁾ Ann. chim. phys. [4] 22, 332. —

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1744. — ⁴⁾ Diese Ann. 203, 18; enthielt Spuren von Isobuttersäure.

Die Ausdehnung ist bestimmt von Pierre und Puchot.

XXVI. *Isovaleraldehyd*, $C_5H_{10}O = 85,81$.

S		D		SV
beob.	z. B. b.	beob.	d_0	
gegen 90°	90°	d_{20} 0,8009	0,8197	118,2 (Personne ¹⁾)
92,5° bei 760 mm	92,5°	d_0 0,8229	0,8229	118,4 (Pierre u. Puchot ²⁾)
92,7-92,9° bei 740,1 mm	93,5°	$d_{17,4}$ 0,8057	0,8224	118,4 (Kopp ³⁾)
92,9-93,7° bei 765 mm	93,1°	d_{20} 0,7998	0,8186	118,9 (Landolt ⁴⁾)
Mittel : 118,5.				

¹⁾ Compt. rend. 38, 313. — ²⁾ Ann. chim. phys. [4] 22, 340. —

³⁾ Diese Ann. 94, 290. — ⁴⁾ Pogg. Ann. 122, 556.

A. Schröder *) findet :

$S = 92,5^\circ$ bei 758,2 mm und $d_{12,5} = 0,768$, wonach $SV = 124,7$.

Als Valeraldehyd findet man wohl auch einen Körper erwähnt, welchen Chancel **) durch Destillation von baldriansaurem Baryum erhielt; es erscheint mir sehr zweifelhaft, ob derselbe wirklich das Aldehyd war :

$v_{22,5} = 1,1337$ nach Pierre und Puchot

$v_{22,5} = 1,1224$ „ Kopp.

Die übrigen Bestimmungen sind mit Kopp's Ausdehnungscoefficienten berechnet.

XXVII. Benzaldehyd, $C_7H_6O = 117,75$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
176,6-177° bei 751 mm	177,1°	d_{40} 1,0471	1,0649	117,7	Landolt ¹⁾
177,2° bei 752 mm	177,5°	d_{40} 1,0474	1,0652	117,8	
178-180°	179°	d_0 1,067	1,067	117,8	Lippmann und Hawliczek ²⁾
?	179°	d_{14}^{15} 1,0504	1,0652	118,0	Mendelejeff ³⁾
179,1° bei 751,3 mm	179,4°	$d_{14,6}$ 1,0499	1,0636	118,2	Kopp ⁴⁾

Mittel : 117,9.

¹⁾ Pogg. Ann. **122**, 559. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1461; künstlich aus Toluol dargestellt. — ³⁾ Compt. rend. **50**, 53. — ⁴⁾ Diese Ann. **94**, 314.

Die Ausdehnung ist von Kopp bestimmt.

XXVIII. Cinnamaldehyd, $C_{10}H_{12}O = 147,66$.

S		D		SV	
beob.	z. B. b.	beob.	d_0		
?	237°	d_{15}^{15} 0,9751	0,9876	188,2	Mendelejeff ¹⁾
236,6° bei 748 mm	237°	$d_{12,4}$ 0,9727	0,9852	188,9	Kopp ²⁾

Mittel : 188,6.

¹⁾ Compt. rend. **50**, 52. — ²⁾ Diese Ann. **94**, 318.

Die Ausdehnung ist von Kopp bestimmt.

Die spec. Vol. der Aldehyde sind meistens kleiner als die

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 400.

²⁾ Compt. rend. **22**, 907.

nach K o p p's Regel berechnet; bei Acetaldehyd und Cuminaldehyd stimmen sie nahezu mit den berechneten überein :

	Berechnet	Gefunden
Acetaldehyd	56,2	56,4
Propionaldehyd	78,2	75,4
Isobutyraldehyd	100,2	96,5
Isovaleraldehyd	122,2	118,5
Benzaldehyd	122,2	117,9
Cuminaldehyd	188,2	188,6.

Es ist von Interesse, die spec. Vol. der Aldehyde und des Acetons einerseits mit denjenigen der zugehörigen Alkohole, andererseits mit denjenigen der zugehörigen Säuren zu vergleichen :

	Differenz			Differenz	
Aethylalkohol	62,3	5,9	Essigsäure	63,6	7,2
Acetaldehyd	56,4		Acetaldehyd	56,4	
Normalpropylalkohol	81,0	5,6	Propionsäure	85,6	10,2
Propionaldehyd	75,4		Propionaldehyd	75,4	
Isopropylalkohol	82,4	5,2	—	—	—
Aceton *)	77,2		—	—	
Isobutylalkohol	102,1	5,6	Isobuttersäure	109,1	12,6
Isobutyraldehyd	96,5		Isobutyraldehyd	96,5	
Isomylalkohol	123,7	5,2	Isobaldriansäure	130,1	11,6
Isovaleraldehyd	118,5		Isovaleraldehyd	118,5	
Benzylalkohol	122,8	4,9	Benzoesäure **)	126,6	8,7.
Benzaldehyd	117,9		Benzaldehyd	117,9	

Die Differenzen zwischen den spec. Vol. der Aldehyde, sowie des Acetons und denjenigen der zugehörigen Alkohole sind trotz der Ungenauigkeit vieler Beobachtungen ziemlich constant ***), diejenigen zwischen den spec. Vol. der Aldehyde

*) Mittel der Beobachtungen; vgl. die folgende Abhandlung.

) K o p p, diese Annalen **96, 168; umgerechnet für C = 11,97, O = 15,96.

***) Brühl (diese Annalen **203**, 62) kommt durch Vergleichung der spec. Gew. bei 20° zu dem Schluss, „daß im Verhalten der Dichte bei Umwandlung eines Alkohols in Aldehyd oder Keton

und denen der zugehörigen Säuren wechseln mehr; bei den Fettsäuren scheinen die Differenzen mit wachsendem Moleculargewicht zu wachsen. Diefs spricht dafür, daß die Differenzen zwischen dem spec. Vol. homologer Aldehyde wenigstens annähernd so groß sind als zwischen denjenigen entsprechender homologer Alkohole.

Die specifischen Volumina ungesättigter Verbindungen.

Bekanntlich hat bereits H. L. Buff nachzuweisen gesucht, „daß das spec. Vol. des Kohlenstoffs, welcher nur zwei Affinitäten aufsert, größer ist, als dasjenige des quadrivalenten Kohlenstoffs“ *).

Zu den Verbindungen, welche bivalenten Kohlenstoff enthalten, rechnet Buff die Allylverbindungen. Ich habe in seinen Abhandlungen und seinem Buche keine völlig aufgelöste Formel des Allylalkohols gefunden; da er aber dem Propylen die Formel $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ **) beilegt und die Beziehung des Allylalkohols zum Propylen durch die Formeln C_3H_6 und $\text{C}_3\text{H}_5\text{-OH}$ ausdrückt ***), so darf man wohl annehmen, daß er die Constitution des Allylalkohols als der Formel $\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{.OH}$ entsprechend gedacht hat.

Wir legen jetzt dem Allylalkohol gewöhnlich die Formel $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{.OH}$ bei. Dieselbe enthält zwei Kohlenstoffatome, welche mit nur drei anderen Atomen direct verbunden sind, während Buff's Formel ein Kohlenstoffatom enthält, welches

eine Regelmäßigkeit nicht stattfindet. In dem einen Falle nimmt hier das spec. Gew. durch die Wasserstoffentziehung ab, im andern bleibt es fast unverändert, und dann wieder wächst dasselbe“ „so daß von irgend einer Gesetzmäßigkeit hier in der That keine Rede sein kann.“

*) Diese Annalen Suppl. 4, 155.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 208.

***) Grundlehren der theoret. Chemie, S. 88.

mit nur zwei anderen Atomen direct verbunden ist. Die durch beide Formeln repräsentirten Annahmen haben das gemeinsame, daß beide ausdrücken, daß nicht alle in der Molekel enthaltenen Kohlenstoffatome mit vier anderen Atomen direct verbunden sind.

Die von Buff gegebene Zusammenstellung derjenigen Beobachtungen, mit welchen er seine Hypothese zu begründen suchte, ist mehrfach wieder hervorgehoben worden *). Es genügt deshalb, hier daran zu erinnern, daß Buff in den ihm vorliegenden Beobachtungen einen völlig ausreichenden Beweis seiner Annahme nicht sah.

Wenn es Buff nicht gelang, diesen Beweis zu führen, so war daran jedenfalls theilweise der Umstand schuld, daß er den von Kopp zur Berechnung der spec. Vol. gegebenen Zahlen eine weitergehende Bedeutung beilegte, als ihnen zukommt. Buff suchte zu beweisen, daß bei den ungesättigten Verbindungen die spec. Vol. größer seien als die nach Kopp's Regel berechneten; bei den meisten der von ihm angeführten Verbindungen sind die Differenzen aber nicht größer, als die bei vielen unzweifelhaft gesättigten Verbindungen beobachteten. Namentlich fällt das spec. Vol. des Allylalkohols nach zuverlässigen Beobachtungen ziemlich genau mit dem berechneten zusammen. Trotzdem wäre Buff berechtigt gewesen, dem Allylalkohol ein außergewöhnlich großes spec. Vol. zuzuschreiben, wenn er gewußt hätte, daß die spec. Vol. der meisten übrigen Alkohole erheblich kleiner als die berechneten sind.

Die Differenz zwischen dem spec. Vol. des Propylalkohols und demjenigen des Allylalkohols ist nach den Beobachtungen von Thorpe**) und Pierre und Puchot = 7,1. Setzt

*) Lothar Meyer, *mod. Theor.* 4. Aufl., S. 287; Brühl, *diess Annalen* 203, 278.

**) 8V = 74,2 für Allylalkohol; *Chem. Soc. Journ.* 1880, 211.

man das Volumen eines Wasserstoffatoms = 5,5, so müßte sie = 11 sein, sie ist also erheblich kleiner als die berechnete.

Nach Beobachtungen, welche Herr Dr. Zander*) vor kurzem in seiner Dissertation veröffentlicht hat, finden sich bei anderen Propyl- und Allylverbindungen annähernd gleich große Differenzen. Die nämliche Beobachtung hat gleichzeitig R. Schiff**) gemacht.

Zwischen den spec. Vol. der Propyl- und Allylverbindungen bestehen demnach ähnliche Beziehungen wie zwischen denjenigen anderer gesättigter und wasserstoffärmerer Verbindungen.

Es genügt aus verschiedenen Kategorien einzelne Beispiele anzuführen mit Beifügung der Differenzen der Zusammensetzung und des spec. Volumens.

		Differenz der Zusammen- setzung	Spec. Vol.	Differenz des spec. Vol.
Aethylalkohol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$		62,8	
Acetaldehyd	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	2 H	56,4	5,9
Propylalkohol ***)	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$		81,0	
Allylalkohol ***)	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	2 H	74,0	7,0
Propyljodid †)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$		106,9	
Allyljodid †)	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$	2 H	101,0	5,9
Isopropylalkohol	$\text{CH}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$		82,4	
Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	2 H	77,2	5,2
Tripropylamin ††)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$		222,1	
Triallylamin ††)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3$	6 H	200,3	$3 \times 7,3$
Aethylamin †††)	$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$		65,2	
Acetonitril *)	$\text{NC} \cdot \text{CH}_3$	4 H	54,1	$2 \times 5,6$

Die einfache Thatsache, unabhängig von jeder Interpre-

*) Die folgende Abhandlung giebt einen Auszug der Dissertation.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **15, 1270.

***) Mittlere Werthe, siehe oben und die folgende Abhandlung.

†) Vgl. die folgende Abhandlung.

††) Desgl.

†††) Kopp, diese Annalen **100**, 23.

*) Kopp, daselbst **98**, 273.

tation ist die, daß bei einer größeren Anzahl von Verbindungen verschiedenartigen Charakters einer Differenz in der Zusammensetzung um $n \cdot 2H$ eine Differenz des spec. Vol. entspricht, die erheblich kleiner als 11 ist.

Zieht man die üblichen rationellen Formeln mit in Betracht, so repräsentirt das erste Glied der verglichenen Paare jedesmal eine sogenannte gesättigte Verbindung, in welcher jedes Kohlenstoffatom mit 4, jedes Stickstoffatom mit 3 und jedes Sauerstoffatom mit 2 anderen Atomen direct verbunden ist.

Bezüglich der durch die zweiten Glieder der einzelnen Paare repräsentirten wasserstoffärmeren Verbindungen gehen die herrschenden Anschauungen ziemlich allgemein übereinstimmend dahin, daß in denselben mehrwerthige Atome enthalten sind, welche weniger andere Atome direct binden als sie direct binden können. Im Radical Allyl nimmt man 2 At. Kohlenstoff an, welche nur mit 3 andern Atomen direct verbunden sind; in den Aldehyden und Ketonen ein Atom Kohlenstoff, welches nur mit 3, und 1 Atom Sauerstoff, welches nur mit einem anderen Atom direct verbunden ist; im Acetonitril 1 Atom Kohlenstoff, welches nur mit 3, und ein Atom Stickstoff, welches nur mit einem anderen Atom direct in Verbindung steht. Sogenannte ringförmige Bindungen werden bei den in Rede stehenden Verbindungen auf Grund ihres chemischen Verhaltens nicht angenommen, obwohl deren Annahme bei einzelnen möglich wäre.

Darüber, ob man zwischen solchen mehrwerthigen Atomen, welche mit weniger Atomen direct verbunden sind als ihrem Grenzwertb entsprechen, eine mehrfache Bindung, eine Bindung durch mehrere Affinitätseinheiten annehmen soll, sind die Meinungen weniger übereinstimmend, und zwar gerade mit Rücksicht auf das spec. Vol. der ungesättigten Verbindungen.

Daß das relativ große spec. Vol. derselben mit einzelnen in der Molekel enthaltenen mehrwerthigen Atomen in Zusam-

menhang steht, ist eine Annahme, welche schon Kopp gemacht hat; er sagt :

„In den vom Ammoniak sich ableitenden Basen ist das spec. Volum von C = 5,5, das von N = 2,3. In den Radicalen, welche sich mit Cyan zu Cyanverbindungen vereinigen, ist das spec. Volum von C gleichfalls = 5,5 anzunehmen. Aber in dem Cyan C_2N kann unmöglich der Kohlenstoff dasselbe spec. Volum wie in diesen Radicalen *und* der Stickstoff dasselbe spec. Volum wie in jenen Basen haben; das spec. Volum von C_2N müßte nämlich dann = $2 \times 5,5 + 2,3 = 13,3$ sein, während es = 28 ist. Es kann bis jetzt nicht entschieden werden, ob in dem Cyan der Kohlenstoff ein anderes spec. Volum als 5,5, oder ob der Stickstoff ein anderes spec. Volum als 2,3 hat, oder ob beides stattfindet, aber das ist gewifs, dafs beides oder eins von beiden statt hat, d. h. dafs keinesfalls jedem Element in allen Verbindungen, in die es eingehen kann, stets dasselbe spec. Volum zukommt“ *).

Dasjenige Sauerstoffatom, welches Kopp als intraradicales bezeichnete, entspricht bei Aldehyden, Säuren, Ketonen u. s. w. dem nach der jetzt üblichen Auffassung im Radical CO befindlichen Sauerstoffatom; das spec. Vol. desselben wird = 12,2 gesetzt. Ganz im Einklang mit der eben angeführten Stelle aus Kopp's Abhandlung sagt Lothar Meyer :

„Streng genommen wäre die Regel so auszudrücken, dafs für die Gruppe -CO- der Werth $23,2 = 11 + 12,2$ in Rechnung zu setzen sei, wobei dann unentschieden bliebe, welches von beiden Elementen die gröfsere Raumerfüllung hervorbringe“ **).

Ueber die Ursache der gröfseren Raumerfüllung der beiden Atome sagt Lothar Meyer :

*) Diese Annalen **100**, 35.

**) Mod. Theor., 4. Aufl., 285 Anm.

„Was man früher ein Sauerstoffatom im Radicale einer organischen Säure nannte, ist nach der gegenwärtig herrschenden Anschauung ein Sauerstoffatom, dessen beide Verwandtschaftseinheiten durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom gesättigt werden. Sucht nun jede der vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms das durch dieselbe gebundene Atom an eine bestimmte Stelle des Baumes zu bringen, so ist klar, daß ein durch zwei solche Verwandtschaften gebundenes Sauerstoffatom durch jede derselben in eine bestimmte Lage gedrängt wird. Oscillirt dasselbe in Folge dessen zwischen diesen beiden Gleichgewichtslagen, so wird es scheinbar einen größeren Raum erfüllen, als wenn es nur von einer Verwandtschaft gefesselt würde. Aehnliche Verhältnisse scheinen in anderen Verbindungen obzuwalten, z. B. im Cyan, in welchem der Stickstoff durch drei Affinitäten des Kohlenstoffatoms gehalten wird“ *).

Gegen diese Auffassung habe ich gelegentlich einige Bedenken geltend gemacht **), will aber durchaus nicht verkennen, daß die gegebene Erklärung der mehrfachen Bindung und der durch sie bewirkten größeren Raumerfüllung eines mehrwerthigen Atoms auf einer klaren Vorstellung beruht, die discutirbar ist.

Im Gegensatz zu Lothar Meyer kommt Brühl zunächst auf Grund von Betrachtungen über das Lichtbrechungsvermögen und die Verbrennungswärme der Körper zur Verwerfung der Annahme einer mehrfachen Bindung mehrwerthiger Atome. Er faßt das Resultat seiner Erörterung in den Sätzen zusammen :

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 5, 146. -- Man vgl. auch *Mod. Theor.*, 4. Aufl., 287 und 223 Anm.

**) Diese Annalen 204, 342.

„Die s. g. Doppelbindung bildet demnach keine *innigere*, sondern im Gegentheil eine *schwächere* Anziehung der Atome als die einfache Verkettung derselben. Die Annahme einer *doppelten* Bindung steht demnach in directem Widerspruch mit den Thatsachen. Substanzen, in denen mehrfache Bindungen angenommen werden, sind wirklich ungesättigte, d. h. solche, in denen die Verwandtschaftskraft der Atome nicht bis zum Maximum ihres Verbindungsvermögens in Anspruch genommen wird.“

Dann führt er fort :

„Das oben angeführte Resultat, nach welchem die ungesättigten Atome, entgegengesetzt der bisherigen Ansicht, nicht *inniger*, vielmehr *schwächer*, als die einfach gebundenen zusammenhängen, findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das specifische Volumen.

„Hermann Kopp's Arbeiten ergaben, daß das specifische Volumen des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs durch sogen. mehrfache Bindung an ein und dasselbe Atom vergrößert wird, und das Gleiche hat Buff für den Kohlenstoff nachgewiesen. Die vermeintlich doppelt gebundenen Atome beanspruchen demnach einen größeren Raum als die einfach verketteten.

„Wenn man die bisherige Vorstellung, nach welcher die ungesättigten Atome mehrfach gebunden sind, festhält, so wird das Resultat der Kopp- resp. Buff'schen Untersuchungen unverständlich. Denn es dürfte schwer zu erklären sein, wie Atome, die einander stärker anziehen, als dies durch die einfache Bindung geschieht, einen größeren Raum beanspruchen, also weiter von einander entfernt sind, als die einfach verketteten. — Nimmt man dagegen an, daß der sogen. doppelten Bindung kein *innigerer*, vielmehr ein *schwächerer* Zusammenhang der Atome entspricht, so erscheint es ganz natürlich, daß das spec. Volumen der Atome um so größer

wird, d. h. daß dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen“ *).

Ich denke, daß nach der Definition, welche Lothar Meyer von der doppelten Bindung giebt, es ganz natürlich erscheint, daß doppelt gebundene mehrwerthige Atome ein größeres spec. Vol. besitzen als einfach gebundene. Brühl schwebt anscheinend nur die sehr unbestimmte Vorstellung vor, daß eine Bindung durch zwei Affinitätseinheiten eine festere und innigere sein müsse als eine Bindung durch eine Affinitätseinheit. Ob man dem beistimmen kann, das wird man erst dann beurtheilen können, wenn Brühl erklärt, was er denn eigentlich unter einer Affinitätseinheit versteht.

Da Brühl auch mich als Gegner der Annahme mehrfacher Bindungen citirt, so möchte ich hervorheben, daß zwischen meiner und seiner Auffassung doch ein wesentlicher Unterschied besteht. Ich verwerfe überhaupt den Unterschied zwischen einfacher und mehrfacher Bindung, weil mir keine Thatfachen vorzuliegen scheinen, welche die Annahme rechtfertigen, daß die nämlichen zwei mehrwerthigen Atome *ceteris paribus* bald durch eine, bald durch mehrere Affinitätseinheiten verbunden sein können. Aus Brühl's Formeln, namentlich aus seiner Benzolformel **) geht dagegen hervor, daß er nach wie vor einen Unterschied macht zwischen zwei Arten der Bindung, zwischen einer einfachen und einer anderen, die er nur deshalb nicht eine doppelte nennt, weil er beim Statthaben derselben nicht eine festere, sondern eine losere Bindung der Atome annimmt.

Mag man nun in sogen. ungesättigten Verbindungen doppelt gebundene oder in irgend einem Sinne ungesättigte Atome annehmen, die Hypothese, daß das relativ hohe spec. Vol.

*) Diese Annalen 281, 166.

**) a. a. O. 172.

solcher Verbindungen durch den Gehalt an den gedachten Atomen bedingt sei, steht im Einklang mit einer beträchtlichen Anzahl verbürgter Beobachtungen.

Bei einer objectiven Würdigung dieser Hypothese darf aber zweierlei nicht außer Acht gelassen werden, einmal daß es Verbindungen giebt, welche ihrer Zusammensetzung nach zu den ungesättigten gerechnet werden können und trotzdem kein ungewöhnlich großes spec. Vol. haben; andererseits aber, daß auch bei unzweifelhaft gesättigten Verbindungen Differenzen des spec. Vol. beobachtet werden, die mindestens ebenso groß sind als diejenigen, welche uns veranlassen, den sogenannten ungesättigten Verbindungen ein aufsergewöhnlich großes spec. Vol. zuzuschreiben.

Die specifischen Volumina aromatischer Verbindungen.

Nicht immer entspricht einer Zusammensetzungsdifferenz von $n \cdot \text{CH}_2$ eine Differenz der spec. Vol., welche wesentlich kleiner als $n \cdot 11$ ist. Vergleicht man die spec. Vol. von Dipropyl, Diallyl und Benzol :

		SV	Differenz
Dipropyl *)	C_6H_{14}	140,0	
Diallyl *)	C_6H_{10}	125,7	14,3
Benzol **)	C_6H_6	95,9	29,8

so zeigt sich, daß der Zusammensetzungsdifferenz von 4 H eine sehr verschiedene Differenz der spec. Vol. entsprechen kann. Die Differenz der spec. Vol. von Dipropyl und Benzol ist = 44,1 oder 4×11 . Betrachtet man daher das spec. Vol. des Dipropyls als normal, so hat das Diallyl ein abnorm hohes, das Benzol dagegen ein normales spec. Vol., wenn man das Volum von H = 5,5 setzt. Schreibt man das aufser-

*) Zander; vgl. die folgende Abhandlung.

**) Vgl. Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1880, 380.

gewöhnlich grofse spec. Vol. des Diallyls dem Gehalt der Verbindung an ungesättigten oder doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen zu, so mufs man entweder zugeben, dafs es auch Verbindungen mit solchen Kohlenstoffatomen giebt, welche kein aufsergewöhnlich grofses spec. Vol. besitzen, oder aber die Hypothese machen, dafs im Benzol solche ungesättigte oder doppelt gebundene Kohlenstoffatome nicht vorkommen. Eine der letzteren Annahme entsprechende Benzolformel ist die hauptsächlich von Ladenburg vertheidigte sogenannte Prismenformel; nach ihr steht jedes Kohlenstoffatom in directer Verbindung mit vier anderen Atomen.

Das Benzol und viele andere aromatische Verbindungen zeigen demnach nicht das ausnahmsweise hohe spec. Vol., welches sich bei Allyl- und anderen ungesättigten Verbindungen findet*). Man hat aber auch öfter die Behauptung aufgestellt, dafs die aromatischen Verbindungen ein aufsergewöhnlich kleines spec. Vol. besitzen**). Diese Annahme stützt sich hauptsächlich darauf, dafs bei vielen aromatischen Verbindungen das spec. Vol. kleiner gefunden ist als das nach Kopp's Regel berechnete. Aus den von Kopp***), Thorpe†) und Schiff††) gegebenen Zusammenstellungen ersieht man, dafs die spec. Vol. des Benzols und seiner Homologen um 3 bis 4 Einheiten kleiner als die berechneten sind.

*) Vielleicht besitzt das dem Benzol metamere Dipropargyl ein spec. Vol. von 111 bis 112, entsprechend der zwischen Dipropyl und Diallyl gefundenen Differenz.

) Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1880, 380. — Ramsay, daselbst 1881, 63. — R. Schiff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14, 2770.

***) Diese Annalen Suppl.-Bd. **5**, 314.

†) a. a. O.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 2770 und **15**, 1272.

Bei anderen Klassen aromatischer Verbindungen ergaben sich andere Differenzen zwischen dem berechneten und dem gefundenen spec. Vol. *); es hat deshalb wenig Zweck, wenn aromatische Verbindungen der verschiedensten Art, Kohlenwasserstoffe, Phenole, Säuren u. s. w. in eine Tabelle zusammengestellt werden, um das Mittel der Abweichung festzustellen, namentlich wenn dabei diejenigen Verbindungen weggelassen werden, bei welchen das gefundene spec. Vol. nicht kleiner als das berechnete ist.

Einstweilen scheint es mir noch zweifelhaft, ob man überhaupt zu der Annahme berechtigt ist, daß aromatische Verbindungen ein relativ kleineres spec. Vol. haben als entsprechende Fettkörper. Gegen diese Annahme spricht folgendes:

1) Es giebt ganze Klassen von Fettkörpern, bei welchen das spec. Vol. niedriger ist als das berechnete, z. B. die Aldehyde und Alkohole.

2) Wie bereits Kopp**), Schröder***)) und Schiff†) hervorgehoben haben, zeigen aromatische Verbindungen oft gleiches spec. Vol. mit Fettkörpern, von deren Zusammensetzung sie sich um $(-1 \text{ n. C} - 2 \text{ n. H})$ unterscheiden. Das trifft natürlich nur dann zu, wenn Körper von gleichem chemischen Charakter verglichen werden, z. B. Alkohole mit Alkoholen, Säuren mit Säuren u. s. w., und auch dann nicht

*) z. B. bei Phenol und Resorcin, vgl. oben.

) Diese Annalen **96, 172; **100**, 24. Kopp vergleicht Phenol mit Aether; bessere Uebereinstimmung zeigen die spec. Vol. des Butylalkohols (101,6) und Phenols (101,7).

***)) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**. 1566.

†) Daselbst **15**, 1272. — Es mag dahingestellt sein, ob die Art, in welcher Schiff bestimmte gesättigte Kohlenwasserstoffe mit bestimmten aromatischen vergleicht, nicht etwas willkürlich ist. Das ist aber einerlei; nimmt man den Durchschnitt der Beobachtungen, so ergibt sich doch, daß $C = 2H$ gesetzt werden kann.

immer, nach den vorliegenden Beobachtungen z. B. nicht oder nur sehr annähernd bei Benzoëssäure ($SV = 126,6$) und Baldriansäure ($SV = \text{corr. } 130$).

3) Unter den 17 aromatischen Verbindungen, deren spec. Vol. Kopp bestimmt hat, sind 11, deren spec. Vol. merklich kleiner als das berechnete ist; das spec. Vol. der übrigen 6 fällt entweder sehr nah zusammen mit dem berechneten, oder es ist gröfser als letzteres. Es ist jedenfalls richtiger, diese Beobachtungen durch neue zu controliren, als sie bei Betrachtungen über die spec. Vol. aromatischer Verbindungen auszuschliessen.

Die Constanz der spec. Volumina der Elemente.

Die frühesten Untersuchungen, welche Kopp über die spec. Vol. flüssiger Verbindungen anstellte, führte ihn zu dem Schlufs,

„das specifische Volum einer Verbindung sei ausgedrückt durch die Summe der specifischen Volume der Bestandtheile, mit welchen diese darin enthalten seien. Demselben Element stehe wesentlich stets dasselbe specifische Volum zu“ *).

Kopp selbst hat bald erkannt, dafs dieser Satz nicht streng haltbar sei. Er kam schon für Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff zu der Annahme, dafs entweder einigen oder allen diesen Elementen in verschiedenen Verbindungen verschiedene spec. Vol. beizulegen seien; diefs wurde durch nachfolgende Untersuchungen Anderer bestätigt.

Was sich vorbringen läfst zu Gunsten der Annahme, dafs das spec. Vol. dieser Elemente je nach dem Grade ihrer Sättigung oder ihrer Bindung durch verschieden viele Affinitäts-einheiten wechselt, habe ich bereits angeführt.

*, Diese Annalen 22, 5.

Aus den oben zusammengestellten Beobachtungen ergibt sich aber auch mit großer Sicherheit, daß diese Hypothese nicht ausreicht zur Erklärung aller Verschiedenheiten des spec. Vol., welche beobachtet sind.

Ziemlich groß ist die Verschiedenheit zwischen dem spec. Vol. des Aethers (106) und demjenigen des Butylalkohols (101,6). In beiden Verbindungen sind alle mehrwerthigen Atome gesättigt; welchem derselben soll man ein wechselndes spec. Vol. beilegen? Soll man zu der Hypothese greifen, daß ein Sauerstoffatom, welches an ein Wasserstoffatom und an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, ein kleineres Volumen hat als eines, welches an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist? Man wird nichts gewinnen mit dieser Hypothese, denn das Radical OH kommt auch in den Säuren vor; wollte man demselben ein besonders kleines Volumen beilegen, so müßte man dem Radical CO ein besonders großes zuschreiben und das letztere widerspricht wieder den Beobachtungen an den Aldehyden *).

Oder soll man einem oder mehreren Kohlenstoffatomen in den Alkoholen ein anderes spec. Vol. beilegen als in den gleich zusammengesetzten Aethern? Aber welchen von diesen Kohlenstoffatomen?

Zu ähnlichen Betrachtungen führen die Beobachtungen an metameren Normal- und Isopropylverbindungen, wenn auch bei diesen die Differenz der spec. Vol. im allgemeinen etwas kleiner ist.

Die Wahrnehmung, daß die Differenz des spec. Vol. zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern in verschiedenen homologen Reihen verschieden ist, nöthigt unmittelbar zu der

*) Bei den meisten Aldehyden erhält man eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der Berechnung nach Kopp's Regel, wenn man dem Sauerstoffatom derselben den Werth des extraradicalen Sauerstoffatoms (7,8) beilegt.

Annahme, daß völlig gleichartig gebundene Atome in verschiedenen Verbindungen verschiedenes Volumen besitzen. Denn die Verschiedenheit in der Zusammensetzung zwischen Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol ist ganz dieselbe wie diejenige zwischen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Alkohole sind die Hydroxyl-, die Säuren die Carboxylverbindungen der nämlichen Radicale Methyl, Aethyl und Propyl.

Es wäre willkürlich, wenn man annehmen wollte, das spec. Vol. des Kohlenstoffatoms der Gruppe CH_2 ändert sich, dasjenige der Wasserstoffatome dagegen nicht.

Man hat bisher meistens daran festgehalten, daß das spec. Vol. einwerthiger Elemente constant sei. Doch haben bereits Lothar Meyer*) und Thorpe**) die entgegengesetzte Ansicht als möglicher Weise zutreffend betrachtet.

Für letztere sprechen besonders die Beobachtungen an chlorhaltigen Verbindungen. Thorpe fand für :

Aethylidenchlorid SV = 88,96

Aethylenchlorid SV = 85,34.

Die Differenz ist nicht viel kleiner als die zwischen dem Vol. des intraradicalen und des extraradicalen Sauerstoffatoms. Berechtigt uns letztere dazu, dem Kohlenstoffatom und Sauerstoffatom der Gruppe CO ein größeres spec. Vol. beizulegen, so berechtigt uns die erstere zu dem nämlichen für 2 Atome im Aethylidenchlorid; es ist aber willkürlich, welchen der verschiedenen Atome man den Zuwachs des spec. Vol. der Verbindung zurechnen will.

Beachtenswerth sind die Zahlen, welche Thorpe für gechlorte Methane gefunden hat. Nach ihm ist bei :

Methylenchlorid, CH_2Cl_2 SV = 65,12

Chloroform, CHCl_3 SV = 84,53.

Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4 SV = 103,68.

*) *Mod. Theor.*, 4. Aufl., 288.

**) *Chem. Soc. Journ.* 1880, 392.

Setzt man $C = 11$, $H = 5,5$, so berechnet sich

$Cl = 21,6$ aus Methylenchlorid

$Cl = 22,7$ aus Chloroform

$Cl = 23,2$ aus Kohlenstofftetrachlorid.

Berechnet man mit dem ersten Werth das Volumen des Tetrachlorids, so differirt die Rechnung von der Beobachtung natürlich um 6,28.

Mit dem Mittelwerth $Cl = 22,7$, welchen Thorpe aus einer größeren Zahl von Beobachtungen abgeleitet hat, berechnet sich für Methylenchlorid $SV = 67,4$, für Kohlenstofftetrachlorid $SV = 101,8$. Die Abweichung der gefundenen Zahlen kann nicht Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden.

Dafs Jungfleisch bei Benzolderivaten, Volmar bei Aethanderivaten ähnliches beobachtet hat, ist schon von Lothar Meyer (a. a. O.) hervorgehoben worden.

Fasst man alle Beobachtungen zusammen, so kommt man zu dem Schluss, dafs mit dem nämlichen Recht, mit welchem mehrwerthigen Atomen in verschiedenen Verbindungen verschiedene spec. Vol. beigelegt werden, für einwerthige Atome das Gleiche angenommen werden kann.

Da bei einwerthigen Atomen eine ungleiche Sättigung oder eine Bindung durch eine ungleiche Anzahl von Affinitätseinheiten nicht angenommen werden kann, da ferner metamere Verbindungen, in welchen alle Atome gesättigt sind, verschiedene spec. Vol. haben können, kann der Grund der Verschiedenheit des spec. Vol. mehrwerthiger Atome entweder überhaupt nicht, oder jedenfalls nicht ausschliesslich in dem verschiedenen Grade der Sättigung derselben gesucht werden.

Es läfst sich nicht leugnen, dafs die fortgesetzten Untersuchungen zu einer Annahme führen, welche zu der ursprünglich von Kopp gemachten in diametralem Gegensatz steht. Der Weg, welcher zu dieser wesentlichen Aenderung der ursprünglichen einfachsten Hypothese geführt hat und führen

musste, ist von Kopp selbst zuerst eingeschlagen und in folgendem Satze klar vorgezeichnet worden :

„Während es im Anfang rathsam erschien, aus verhältnißmäßig wenig Klassen von flüssigen Verbindungen viele Glieder zu untersuchen, ist es jetzt meine Aufgabe, für möglichst viele Klassen von Verbindungen einzelne Repräsentanten zu untersuchen“ *).

Nach dem jetzigen Standpunkt der Frage kann es als Aufgabe weiterer Untersuchungen bezeichnet werden, für möglichst viele Klassen von Verbindungen möglichst viele Repräsentanten zu untersuchen.

Es scheint mir nicht, daß dabei Kopp's Befürchtung, daß mit der Annahme, „von vornherein das specifische Volum, mit welchem ein Element in Verbindungen eingeht, für veränderlich zu halten, eigentlich jede Aussicht auf die Erkenntnis von Regelmäßigkeiten abgeschnitten wird“ **), sich verwirklichen wird.

Allem Anschein nach zeigen sich in jeder Klasse zusammengehöriger Verbindungen hinreichend scharf ausgeprägte Regelmäßigkeiten; in verschiedenen Klassen von Verbindungen walten aber verschiedene Regelmäßigkeiten.

Ich halte es für wahrscheinlich, daß man für die spec. Vol. der einzelnen Klassen zusammengehöriger Verbindungen einen Zahlenausdruck aufstellen kann, der ähnlich dem ist, welchen Kopp für die verschiedensten Verbindungen als den Beobachtungen hinreichend entsprechend ansah. Einstweilen möchte es wohl noch verfrüht sein, bestimmte Zahlenwerthe anzugeben.

Untersuchungen über die spec. Vol. sind jetzt in mehrfacher Beziehung erleichtert; das nothwendige Material ist

*) Diese Annalen 92, 21.

**) Dasselbst 92, 5.

leichter zu beschaffen, die theoretischen Gesichtspunkte, nach welchen die Beziehungen verschiedener Verbindungen zu einander zu beurtheilen sind, haben sich erweitert. Damit geht aber auch die Anforderung Hand in Hand, daß die Untersuchungen mit möglichster Sorgfalt ausgeführt werden, indem sowohl möglichst reines Material, als auch möglichst genaue Untersuchungsmethoden angewandt werden.

Um meinerseits etwas zur weiteren Erforschung des Gegenstandes beizutragen, habe ich bereits vor einiger Zeit einzelne meiner Schüler veranlaßt, sich mit der Untersuchung des spec. Vol. flüssiger Verbindungen zu beschäftigen. Der Einzelne übernimmt es, eine Anzahl von Verbindungen, die in einem bestimmten Zusammenhang mit einander stehen, zu untersuchen, dehnt aber nebenbei seine Beobachtungen auch auf Verbindungen, die nicht in unmittelbarer Beziehung zu seinem Hauptthema stehen, aus, wenn sich gerade eine Gelegenheit bietet, solche Verbindungen in reinem Zustand zu erhalten. Für solche nebenher gehende Bestimmungen findet sich nicht immer eine unmittelbare, jedenfalls aber doch eine gelegentliche Verwerthung.

In dem Mafsstab, als die einzelnen Untersuchungen sich einigermaßen abrunden, sollen sie veröffentlicht werden.

Königsberg, 1. Juli 1882.