I. *Ueber den Zusammenhang zwischen den Atomvolumen und Atomgewichten der flüssigen organischen Verbindungen; von C. Löwig.*

In der zweiten Auflage meiner organischen Chemie, von welcher bereits die erste Lieferung erschienen ist, habe ich in Beziehung auf die Atomvolumenverhältnisse der organischen Verbindungen folgende Sätze aufgestellt:

- 1) *Die Atomvolumen der organischen Verbindungen stehen in einem einfachen Verhältnisse zu ihren Atomgewichten;*
- 2) *die normalen Verhältnisse, welche die organischen Verbindungen in ihrem gasförmigen Zustande zeigen, sind nur Folge von den normalen Molecularzuständen der festen und flüssigen Verbindungen.*

Da ich den Weg, welcher mich zur Aufstellung dieser Sätze veranlaßte, in dem genannten Werke, der gleichförmigen Bearbeitung wegen, nur andeuten konnte, ich außerdem bei der Berechnung der Atomvolumen die Temperatur, bei welcher die specifischen Gewichte bestimmt wurden, nicht berücksichtigte, sich daher nicht allein Zweifel über die Richtigkeit der angegebenen Atomvolumen, sondern auch über die aufgestellten Sätze erheben mußten, so werde ich in einigen Abhandlungen den Gang meiner Untersuchung bekannt machen, und daran Schlüsse über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen knüpfen.

Ob die Atomvolumen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff unter sich gleich groß? oder ob sie eine verschiedene Ausdehnung haben? dieselbe aber in allen Verbindungen beibehalten? oder ob Veränderungen ein-

treten, und nach welchem Gesetze? Ferner woher es komme, daß durch Hinzutreten von nur wenigen Atomen Sauerstoff sich das specifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs so bedeutend verneht? sind die Fragen, welche zu beantworten sind.

Ich habe sehr viele Berechnungen angestellt, um die Atomvolumen der Bestandtheile der organischen Verbindungen zu bestimmen, und habe, je nachdem ich von Verbindungen ausging, verschiedene Werthe für ihre Volume erhalten, mit denen ich oft ganze Reihen von Verbindungen, mit den gefundenen Resultaten übereinstimmend, berechnen konnte; nie aber war es mir möglich Zahlen zu erhalten, welche ich auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen, deren specifisches Gewicht bekannt war, anwenden konnte; stets ergaben sich bedeutende Abweichungen, deren Ursache ich in den meisten Fällen nicht einzusehen vermochte. Aber sicher kann angenommen werden, daß für die Ausdehnung der Atome ähnliche Gesetze herrschen, wie für die Gewichte derselben. Als Beleg für das Gesagte will ich einige hierauf Bezug habende Berechnungen mittheilen.

Nach den Beobachtungen von Gay-Lussac ist das Atomvolum des *Aethers*, 40° unter seinem Siedpunkte, 628.

Nach Liebig ist das Atomvolum des *Acetons*, 37° unter seinem Siedpunkte, $\frac{362,5}{0,925} = 458$ und, 40° unter dem Siedpunkte, 455.

Der *Weingeist* hat nach den Berechnungen von Gay-Lussac, 40° unter seinem Siedpunkte, ein Atomvolum von 737, und der *Holzgeist*, nach Dumas und Peligot, bei der gleichen Temperatur, ein Atomvolum $\frac{400}{0,798} = 500$.

Ferner ist das Atomvolum des Kartoffelfuselöls nach Cahours, 117° unter dem Siedpunkte, $\frac{1100}{0,818} = 1344$;

und nach den Gay-Lussac'schen Contractionen für den Weingeist berechnet, bei 40° unter dem Siedpunkte, ein Volum von 1452.

Die Atomvolumen der genannten Verbindungen und ihre Formeln sind daher bei correspondirenden Temperaturen:

Aether	$C_4 H_8 O$	628
Aceton	$C_3 H_6 O$	455
Weingeist	$C_2 H_6 O_2$	737
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	500
Fuselöl	$C_{10} H_{14} O_2$	1452.

Zieht man vom Atomvolumen des Aethers das vom Aceton ab, so bleibt für $CH_2 = 173$.

Durch Subtraction des Atomvolums vom Holzgeist von dem des Weingeists bleibt für $C_2 H_2 = 237$.

Die Differenz von CH_2 und $C_2 H_2 = 237 - 173 = 64$ für das Atomvolumen des Kohlenstoffs 40° unter seinem Siedpunkte.

Das Atomvolumen für 2 At. Wasserstoff ist demnach $173 - 64 = 109$ und $\frac{109}{2} = 54,5$.

Nun ist $C_4 H_8 = 4 \cdot 64 + 5 \cdot 54,5 = 528,5$ und $628 - 528,5 = 99,5$ für das Atomvolumen des Sauerstoffs.

4 Atomvol. Kohlenstoff	$= 4 \cdot 64 = 256$
5 - Wasserstoff	$= 5 \cdot 54,5 = 272,5$
1 - Sauerstoff	$= 99,5$
<hr/>	
$= 1$ Atomvol. Aether	$= 628$

und:

3 Atomvol. Kohlenstoff	$= 3 \cdot 64 = 192$
3 - Wasserstoff	$= 3 \cdot 54,5 = 163,5$
1 - Sauerstoff	$= 99,5$
<hr/>	
$= 1$ Atomvol. Aceton	$= 455,0$

Mit diesen Zahlen läßt sich das Atomvolumen vieler Verbindungen ziemlich genau berechnen. Aber schon beim Weingeist, Holzgeist und Fuselöl ergeben sich zu

große Differenzen, um als Beobachtungsfehler angenommen werden zu können.

So ist für Weingeist:

$$C_4 H_6 O_2 = 4.64 + 5.54,5 + 2.99,5 = 782 \text{ statt } 737$$

Für Holzgeist:

$$C_2 H_4 O_2 = 2.64 + 4.54,5 + 2.99,5 = 555 - 500$$

Für Fuselöl:

$$C_{10} H_{14} O_2 = 10.64 + 11.54,5 + 2.99,5 = 1504 - 1452.$$

Geht man von einer anderen Berechnung aus, z. B. von folgender:

Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	Atomvol.	500
	$C_2 H_2$	- nach oben	237
<hr/>			
=	$H_2 O_2$	Atomvol.	= 263

so ergeben sich ähnliche Uebereinstimmungen und Abweichungen, z. B.:

$$\text{Weingeist} = C_4 H_6 O_2 = 2.C_2 H_2 + H_2 O_2$$

$$2.C_2 H_2 = 474$$

$$H_2 O_2 = 263$$

$$\hline 737 \text{ gefunden } 737.$$

$$\text{Fuselöl} = C_{10} H_{14} O_2 = 5.C_2 H_2 + H_2 O_2$$

$$5.C_2 H_2 = 1135$$

$$H_2 O_2 = 263$$

$$\hline 1398 \text{ gefunden } 1452.$$

$$2 \text{ At. Aether} = C_8 H_{10} O_2 = 4.C_2 H_2 + H_2 O_2$$

$$4.C_2 H_2 = 948$$

$$H_2 O_2 = 263$$

$$\hline 1211 \text{ gefunden } 1240.$$

$$2 \text{ At. Aceton} = C_6 H_8 O_2 = 3.C_2 H_2 + H_2 O_2$$

$$3.C_2 H_2 = 681$$

$$H_2 O_2 = 263$$

$$\hline 944 \text{ gefunden } 910.$$

$$\text{Bittermandelöl} = C_{14} H_{16} O_2 = 2C_2 H_2 + H_2 O_2 + C_{10}.$$

Atomvolum bei 40° ungefähr 1452

$$\begin{array}{rcl}
 2. \text{C}_2 \text{H}_2 & = & 474 \\
 \text{H}_2 \text{O}_2 & = & 263 \\
 \hline
 & & 737.
 \end{array}
 \quad 1452 - 737 = 715 \text{ und } \frac{745}{10} = 71,5$$

Aus dem Bittermandelöl berechnet sich demnach das Atomvolum des Kohlenstoffs zu 71,5. Aus der spiroy-
ligen Säure erhält man für das Kohlenstoffatom wieder
eine andere Ausdehnung.

Geht man von dem Satze aus, die Atomvolumen vom
Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seyen gleich, so
erhält man

für Aether	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O} = 10 \text{ At.}$	$\frac{628}{10} = 62,8$
- Aceton	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O} = 7$	$\frac{455}{7} = 65,0$
- Weingeist	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 = 12$	$\frac{737}{12} = 61,4$
- Holzgeist	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2 = 8$	$\frac{500}{8} = 62,5$
- Fuselöl	$\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_2 = 24$	$\frac{1452}{24} = 60,5$

Zahlen, die ziemlich mit einander übereinstimmen; aber
demnach sind die Abweichungen zu bedeutend, als daß
sie für richtig gehalten werden können.

Aus diesen wenigen Berechnungen, vorgenommen
mit genau untersuchten Verbindungen geht mit Bestimm-
theit hervor, daß die Atomvolumen nicht allein von ver-
schiedener Ausdehnung, sondern auch, daß die Volum
selbst variabel sind.

Da ich auf diesem Wege zu keinem Resultate ge-
langen konnte, so schlug ich einen andern ein, auf wel-
chem mir, wie ich glaube, die Lösung des Räthsels gelang.

Wird von dem Atomvolum des Aethers das vom
Aceton abgezogen, so ergibt sich, wie oben gezeigt wurde.
für CH_2 die Zahl 173. 1 At. Kohlenstoff ist 6 Mal so
schwer als 1 At. Wasserstoff. CH_2 entsprechen dem

nach 8 Gewichtseinheiten = G. E. Dividirt man mit 8 in 173, so erhält man:

$$\frac{173}{8} = 21,63 \text{ als Raumeinheit} = \text{R. E.}$$

für die Gewichtseinheit 40° unter dem Siedpunkte. Das Atomvolum des Kohlenstoffs ist nach dieser Annahme gleich 6 solcher R. E., und dem Atomvolum des Wasserstoffs entspricht 1 R. E. Nun enthält der Aether 37 G. E. und das Aceton 29 G. E. Sind nun überhaupt die Gewichtseinheiten proportional den Raumeinheiten, so muß durch Division von 37 und 29 in die Atomvolum von Aether und Aceton gleichfalls für die Raumeinheit die Zahl 21,63 erhalten werden:

$$\frac{628}{37} = 16 \text{ und } \frac{455}{29} = 15,6.$$

Das Verhältniß ist geringer, und spricht entschieden gegen diese Annahme. Dividiren wir aber mit 21,63 in die Atomvolum von Aether und Aceton, so erhalten wir:

$$\frac{628}{21,63} = 29 \text{ R. E. und } \frac{455}{21,63} = 21 \text{ R. E.}$$

und ziehen wir 29 R. E. von 37 G. E. in Aether ab, so bleibt 8, und eben so $29 - 21 = 8$ für Aceton. Man erhält also genau 8 R. E. weniger als den G. E. der Verbindungen entsprechend ist, oder mit anderen Worten: die R. E. entsprechen genau den G. E. der Kohlen- und Wasserstoffatome; die Condensation ist proportional den 8 G. E. des Sauerstoffs.

4 At. Kohlenstoff	= 4.6 = 24 R. E.
5 - Wasserstoff	= 5.1 = 9 - -
1 - Sauerstoff	= 0 - -
<hr/>	
= 1 At. Aether	= 29 R. E.
3 At. Kohlenstoff	= 3.6 = 18 R. E.
3 - Wasserstoff	= 3.1 = 3 - -
1 - Sauerstoff	= 0 - -
<hr/>	
= 1 At. Aceton	= 21 R. E.

Das specifische Gewicht einer R. E. wird erhalten durch Division von 21,63 in 12,5 für eine Temperatur 40° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{12,5}{21,63} = 0,577.$$

Multiplicirt man die Zahl 0,577 mit 37 G. E. des Aethers und dividirt man mit dem entsprechenden specifischen Gewicht des Aethers in die erhaltene Summe, so müssen wir ebenfalls die R. E. erhalten, welche dem Atomvolum des Aethers entsprechen:

$$\frac{37 \cdot 0,577}{0,736} = 29 \text{ und für Aceton } \frac{29 \cdot 0,577}{0,792} = 21,$$

und dividirt man in dieselbe Summe mit der R. E., so erhält man das specifische Gewicht der Verbindung:

$$\frac{37 \cdot 0,577}{29} = 0,736 \text{ und } \frac{29 \cdot 0,577}{21} = 0,792.$$

Der leichteren Berechnung wegen lege ich folgende Tabelle über die Contraction einer R. E. vom Siedpunkt abwärts; entnommen aus den Gay-Lussac'schen Contractionen für den Weingeist, zu Grunde:

Temp. Differ.	Volum.	Spec. Gew.	Temp. Differ.	Volum.	Spec. Gew.	Temp. Differ.	Volum.	Spec. Gew.
0°	22,56	554	110°	20,14	621	210°	17,94	696
10	22,34	559	120	19,92	627	220	17,72	705
20	22,12	565	130	19,70	634	230	17,50	714
30	21,90	570	140	19,48	641	240	17,28	723
40	21,68	576	150	19,26	649	250	17,06	732
50	21,46	582	160	19,04	656	260	16,84	742
60	21,24	589	170	18,82	664	270	16,62	750
70	21,02	595	180	18,60	672	280	16,40	762
80	20,80	603	190	18,38	680	290	16,18	772
90	20,38	609	200	18,16	688	300	15,92	785
100	20,36	614						

Weingeist. Das Atomvolum des Weingeists bei seinem Siedpunkt ist nach Gay-Lussac:

$$777 \text{ und } \frac{777}{22,56} = 34 \text{ R. E.}$$

Der Weingeist hat 46 G. E., also eine Differenz 12 R. E. Kopp hat außer Zweifel gesetzt, daß bei Bildung des Weingeists aus Aether und Wasser keine Condensation eintritt. Nun kommen dem Aether 29 R. E. zu, und $34 - 29 = 5$ R. E., welche für das Wasser in Rechnung gebracht werden müssen, $5 \cdot 22,56 = 113$, und $113 + 665 = 777$. Nimmt man das Atomvolum des Weingeists zu 782, so ist die R. E. 23 und $5 \cdot 23 = 115$. Das Atomvolum des Wassers beim Siedpunkte ist 117.

Der Siedpunkt des Weingeists liegt bei $78^{\circ},4$. Nach Gay-Lussac ist das Atomvolum, 60° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{575}{0,792} = 726 \text{ und } 34 \cdot 21,24 = 722,$$

1 Atomvolum Weingeist besteht daher aus:

1 Atomvol.	Aether	= 29 R. E.
5	Wasser	= 5 - -
		= 1 Atomvol. Weingeist = 34 R. E.

Holzgeist. Alle chemischen Verhältnisse des Holzgeists sind übereinstimmend mit denen des Weingeists. Seine Formel ist daher C_2H_3O, HO . Das Atomvolum des Holzgeistes, 40° unter seinem Siedpunkte, ist:

$$\frac{400}{0,798} = 500 \text{ und } \frac{500}{21,68} = 23 \text{ R. E. und } 23 \cdot 21,68 = 500.$$

$23 - 5 = 18$ R. E. für das Methyloxyd $= C_2H_3O$. Diese 18 R. E. müssen dem Radical $= C_2H_3$ entsprechen. Wären die Atomvolumen wie im Aether, so müßte der Holzgeist nur 20 R. E. enthalten. Es hat also eine Ausdehnung stattgefunden. Entweder ist das Atomvolum des Kohlenstoffs oder das des Wasserstoffs größer als im Weingeist und Aceton. Welcher von den Fällen eingetreten, läßt sich genau berechnen. Im Aceton ist 1 At. Kohlenstoff mehr als im Methyloxyd. Nun ist das Atomvolum des Acetons, 40° unter dem Siedpunkte, 455, und das des Holzgeistes 500:

$$500 - 455 = 45 \text{ für die Ausdehnung von C.}$$

Im Aceton ist aber das Atomvolum des Kohlenstoffs $= 6.21,64 = 130$, und nimmt man im Holzgeist die Zahl 46 an, so wäre $2.46 = 92$; jedes Volum des Methyls ist aber $18.21,64 = 389$ und $389 - 92 = 197$ für 3 At. Wasserstoff, folglich ist:

$$H = \frac{197}{3} = 65,5$$

Diese Resultate können mit Aether, Aceton und Wein-geist in Uebereinstimmung gebracht werden. Rechnet man aber zum Atomvolum des Methyloxyds noch das Volum von 1 At. Kohlenstoff, so erhalten wir:

Atomvolum des Methyloxyds	$C_2 H_3 O = 389$
- - -	$C = 130$
- - Kohlenstoffs	$C_3 H_3 O = 519$
davon abgezogen Atomvol. von Aceton	$C_3 H_3 O = 455$
	<hr/>
	$= 64$

Wird also angenommen, das Atomvolum des Kohlenstoffs sey im Aceton und Holzgeist gleich groß, so ergibt sich für 3 At. Wasserstoff eine Volumsvermehrung von 64.

$$\frac{64}{3} = 21,33 = 1 \text{ R. E.}$$

Es finden sich aber im Methyloxyd 3 R. E. mehr als G. E., welche dem Wasserstoff zukommen. Das Atomvolum des Wasserstoffs ist also im Methyl noch einmal so groß als im Aethyl. Demnach sind:

2 At. Kohlenstoff	$= 2.6 = 12$	} 18 R. E.
3 - Wasserstoff	$= 3.2 = 6$	
1 - Sauerstoff	$= 0$	- -
1 - Wasser	$= 5$	- -
<hr/>		
$= 1$ At. Holzgeist	23	R. E.

Amyloxydhydrat oder Fuselöl. $C_{10} H_{11} O, HO.$

Nach Cahours ist sein Atomvolum, 117° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1100}{0,818} = 1344 \text{ und } \frac{1344}{19,92} = 67 \text{ R. E.}$$

67 — 5 = 62 R. E. für das Amyloxyd. Vergleicht man das Amyl mit dem Methyl, so erhalten wir:

5 At. Methyl	=	$C_{10}H_{15}$	=	90 R. E.
1 - Amyl	=	$C_{10}H_{11}$	=	62 - -
<hr/>				
Differenz		H_4	=	28 R. E.

Bei der Annahme, dafs im Methyl und Amyl die Kohlenstoffvolumen gleich grofs sind, wird sich für H_4 eine Differenz von 28 R. E. (oder für $H=7$ R. E.) ergeben. Mit 7 R. E. für 1 At. Wasserstoff läfst sich das Atomvolumen nicht berechnen; denn $7 \cdot 11 = 77$ R. E., also schon 15 R. E. mehr, als das Amylvolumen enthält. Nehmen wir an, die Atomvolumen des Wasserstoffs seyen im Amyl wie im Aethyl, so sind $H_{11} = 11$ und $62 - 11 = 51$ für 10 At. Kohlenstoff; nehmen wir aber an, das Atomvolumen von H sey im Amyl wie im Methyl, so ergeben sich 40 R. E. für 10 At. Kohlenstoff. Diefs beträgt auf 1 Atomvolumen Kohlenstoff 4 R. E.; also genau $\frac{1}{4}$ weniger als im Methyl und Aethyl. Das Atomvolumen des Fuselöls berechnet sich demnach auf folgende Weise:

10 At. Kohlenstoff	=	$10 \cdot 4 = 40$ R. E.
11 - Wasserstoff	=	$11 \cdot 2 = 22$ - -
1 - Sauerstoff	=	0 - -
1 - Wasser	=	5 - -
<hr/>		
= 1 At. Fuselöl	=	62 R. E.

Die Volumverhältnisse des Kohlen- und Wasserstoffatoms sind demnach im

Aethyl = 6 : 1 ; Methyl = 3 : 1 ; Amyl = 2 : 1
und wird angenommen, im Methyl seyen die Kohlen- und Wasserstoffatome in ihrem Normalzustande, so ist, wenn die R. E., um eine leicht theilbare Zahl zu haben, zu 22 angenommen wird:

das Atomvolumen des Kohlenstoffs	=	132
- - - Wasserstoffs	=	44.

und die Verdichtungen sind:

$\frac{2}{3}$ für das Kohlenstoffatom = 88 = 1 Atomvol.

$\frac{1}{2}$ - - Wasserstoffatom = 22 = 1 -

Die Atomvolumen der wasserfreien *Essigsäure*, *Ameisensäure* und *Baldriansäure* können sowohl aus ihren Verbindungen mit Aethyl-, Methyl- und Amyloxyd, als aus ihren Hydraten berechnet werden. Aus den Berechnungen geht mit Bestimmtheit hervor, daß sich diese organischen Basen, eben so wie das Wasser, ohne Condensation mit den Säuren verbinden.

Essigsäures Aethyloxyd. $C_4H_5O_1, C_4H_3O_3 = C_4H_5O_4$, oder 88 G. E. Nach Liebig ist das specifische Gewicht dieser Verbindung, 59° unter dem Siedpunkte, 0,89; folglich sein Atomvolumen:

$$\frac{1100}{0,89} = 1236 \text{ und } \frac{1236}{21,24} = 58 \text{ R. E. und } 58 \cdot 21,24 = 1232,$$

also 30 Raumeinheiten weniger als Gewichtseinheiten. Die Verbindung enthält 4 At. Sauerstoff oder 32 G. E.; es ist demnach der Sauerstoff verschwunden, bis auf 2 G. E. Werden von 58 R. E. 29 abgezogen, so bleiben 29 für die wasserfreie Essigsäure. Wasserfreie Essigsäure nimmt demnach denselben Raum ein wie Aethyloxyd, und eben so ist der Raum des Essigsäurehydrats $29 + 5 = 34$ oder gleich dem Volum des Weingeistes. Bei der Substitution des Wasserstoffs durch den Sauerstoff bleibt demnach das Volum der Verbindung unverändert.

Das Hydrat der Essigsäure berechnet sich hiernach:

4 At. Kohlenstoff	= 4.6 = 24 R. E.
{ 3 - Wasserstoff	= 3.1 = 3 - -
{ 2 - Sauerstoff	= 2.1 = 2 - -
1 - -	= 0 - -
1 - Wasser	= 5 - -
<hr/>	
1 At. Essigsäurehydrat	= 34 R. E.

Essigsäurehydrat. $C_4H_3O_3, HO$. Nach Mitscherlich liegt der Siedpunkt der Essigsäure bei 114° und nach Liebig bei 120°. Das specifische Gewicht

derselben ist nach Mollerat bei 16° 1,063; nach Richter 1,08, ohne Angabe der Temperatur. Nach Mollerat soll die Säure schon unter 100° sieden; die Angaben sind daher sehr unbestimmt, und müssen natürlich die Berechnung sehr unsicher machen. Nach den Angaben von Mollerat ist das Atomvolum des Hydrats der Essigsäure:

$$\frac{704}{1,063} = 704 \text{ und } \frac{704}{20,36} = 34,4 \text{ R. E.,}$$

nach Richter bei der gleichen Temperatur:

$$\frac{704}{1,08} = 694 \text{ und } \frac{694}{20,36} = 34 \text{ R. E.}$$

Das gleiche Resultat würde man auch aus dem essigsauren Aethyloxyd erhalten.

Essigsaures Methyloxyd. $C_2 H_3 O$, $C_4 H_3 O_3$, $C_6 H_6 O_4 = 74$ G. E. Nach Dumas und Peligot ist das Atomvolumen des essigsauren Methyloxyds 36° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{925}{0,919} = 1006 \text{ und } \frac{1006}{21,90} = 46 \text{ R. E.}$$

$46 - 18 = 28$ R. E. für die wasserfreie Essigsäure; also 1 Volum weniger als sich aus dem essigsauren Aethyloxyd ergibt.

Ameisensaures Aethyloxyd. $C_4 H_5 O + C_2 H O_3 = C_6 H_6 O_6 = 74$ G. E. Nach Liebig ist, jedoch ohne Angabe der Temperatur, das spec. Gewicht des ameisensauren Aethyloxyds 0,912. Sein Siedpunkt liegt bei 53° . Den Siedpunkt des essigsauren Methyloxyds geben Dumas und Peligot zu 58° an; in beiden Verbindungen ist die Zahl der einzelnen Atome gleich groß. Nimmt man eine Differenz von 30° an, so ist das Atomvolum:

$$\frac{921}{0,912} = 1014 \text{ und } \frac{1014}{21,90} = 46 \text{ R. E.}$$

Essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd haben also das gleiche Atomvolum. Nun sind $46 - 29$

=17 R. E. für die wasserfreie Ameisensäure. Das Atomvolum der wasserfreien Essigsäure berechnet aus dem essigsauren Methyloxyd beträgt 1 R. E. weniger als das des Aethyls, und eben so das Atomvolum der wasserfreien Ameisensäure 1 R. E. weniger als das des Methyls. Das Hydrat der Ameisensäure berechnet sich zu:

2 At. Kohlenstoff	=2.6 =12 R. E.
1 - Wasserstoff	= 2 - -
2 - Sauerstoff	=2.2 = 4 - -
1 - -	0 - -
1 - Wasser	= 5 - -

=1 At. Ameisensäurehydrat =23 statt 22,

wenn nämlich angenommen wird, daß der Sauerstoff genau den Wasserstoff bei der Umwandlung des Holzgeistes in Ameisensäure ausfülle. Gehen wir aber von dem Atomvolum der Essigsäure aus, abgeleitet aus dem essigsauren Methyloxyd, so würde nur 1 At. Wasserstoff durch den Sauerstoff ersetzt, und das andere Atom Sauerstoff müßte verschwinden.

4 At. Kohlenstoff	=4.6 =24 R. E.
3 - Wasserstoff	=3.1 = 3 - -
1 - Sauerstoff	= 1 - -
2 - -	= 0 - -
1 - Wasser	= 5 - -

=1 At. Essigsäure =28 R. E.

und:

2 At. Kohlenstoff	=12.6 =2 R. E.
1 - Wasserstoff	=1.2 = 2 - -
1 - Sauerstoff	= 2 - -
2 - -	= 0 - -
1 - Wasser	= 5 - -

=1 At. Ameisensäure =21 statt 22.

Ameisensäurehydrat. C_2HO_3 , HO. Nach Liebig ist das specifische Gewicht des Hydrats der Amei-

sensäure, 86° unter dem Siedpunkte, 1,235; folglich sein Atomvolum:

$$\frac{575}{1,235} = 467 \text{ und } \frac{467}{20,80} = 22 \text{ R. E.}$$

22 — 5 = 17 R. E. für die wasserfreie Ameisensäure; also abermals eine Raumeinheit weniger als im Methyl.

Baldriansaures Aethyloxyd. C_8H_5O , $C_{10}H_9O$. Nach Otto ist das Atomvolum des baldriansauren Aethyloxyd, 120° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1625}{0,891} = 1817 \text{ und } \frac{1817}{19,92} = 90 \text{ R. E.}$$

90 — 29 = 61 R. E. für die wasserfreie Baldriansäure. Für das Atomvolum des Amyls ergeben sich 62 R. E., also wieder eine R. E. weniger. Das Hydrat der wasserfreien Baldriansäure ist = 61 + 5 = 66 R. E.

Baldriansäurehydrat. $C_{10}H_9O$, HO . Nach Dumas ist das Atomvolum des Hydrats der Baldriansäure, 158° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1275}{0,937} = 1360 \text{ und } \frac{1360}{19,26} = 70 \text{ R. E.}$$

Der Abstand von dem Siedpunkt ist jedoch sehr bedeutend, und ich halte daher die Ableitung aus dem baldriansauren Aethyloxyd der Wahrheit gemäßer.

Stellen wir nun die Resultate über die Atomvolumen für wasserfreie Essigsäure, Ameisensäure und Baldriansäure zusammen, wie sie sich aus den Aetherverbindungen ergeben, welche jedenfalls den Vorzug verdienen, indem sie sämmtlich einen bedeutend niedrigeren Siedpunkt haben, so erhalten wir für

1 Atvol. Essigsäure 29 R. E. aus dem essigsauren Aethyloxyd
1 - - - 28 - - - - - Methylxyd.

Es versteht sich von selbst, daß eine sehr geringe Abweichung im specifischen Gewicht schon sehr bedeutend auf die Zahl der Raumeinheiten influirt. Wäre z. B. das spec. Gewicht des essigsauren Aethyloxyds 0,90 statt 0,89, so wären dem Atomvolum der Essigsäure 28 R. E.

entsprechend. Im essigsauren Aethyloxyd kommen 4 At. Sauerstoff = 32 G. E. vor; es müßte eine Condensation bis auf 1 R. E. eintreten, was nicht wahrscheinlich ist. Ich glaube daher, daß vielmehr anzunehmen sey, daß in der Essigsäure das Volum gleich sey den R. E., welche den Kohlen- und Wasserstoffatomen zukommen, nämlich $= (C_2 = 4.6 = 24 + 3.1 = 3) 27$ R. E. Die Differenz zwischen Aethyl und Acetyl beträgt 2 R. E., und nehmen wir nun einen gleichen Unterschied für Ameisensäure an, so wäre sein Atomvolum = 16 R. E., und bei der Baldriansäure entspräche er 60 R. E. Dagegen hat die andere Ansicht, daß bei der Substituierung des Wasserstoffs durch den Sauerstoff das Atomvolum unverändert bleibe, gleich viel Wahrscheinlichkeit für sich. Um zu entscheiden, welche Ansicht die richtige sey, sind neue, mit größter Genauigkeit angestellte Bestimmungen der specifischen Gewichte nöthig.

Die Frage könnte zwar durch das Aldehyd entschieden werden; aber diese Verbindung bietet zu viele abweichende Verhältnisse dar. So ist z. B. der Siedpunkt dieser Flüssigkeit bei 21° , während der Aether bei 35° kocht; nach der Zusammensetzung beider Flüssigkeiten sollte, da der Aether mehr Wasserstoff und weniger Sauerstoff enthält, der Siedpunkt des Aldehyds bedeutend höher liegen; nach seinem Verhalten zum Kalium ist seine Formel C_4H_3O, HO . Seine Umwandlung in Essigsäure besteht dann in einer einfachen Oxydation. Nun ist das Atomvolum des Aldehyds, $3^\circ,8$ unter dem Siedpunkte:

$$\frac{550}{0,79} = 696 \text{ und } \frac{696}{22,34} = 31 \text{ R. E., bei } 10^\circ \text{ unter dem Siedpunkte.}$$

Dem Weingeist entsprechend berechnet sich sein Atomvolum zu:

4 At. Kohlenstoff	=4.6	=24 R.E.
3 - Wasserstoff	=3.1	= 3 - -
1 - Sauerstoff	= 0	= 0 - -
1 - Wasser	= 5	= 5 - -
<hr/>		
=1 At. Aldehyd		=32 R.E.

Durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff, welche 2 R.E. entsprechen, würde nun die Essigsäure gebildet, insofern dieselbe 33 R.E. enthält. Nun aber enthält das Atomvolum des Aldehyds nicht 32, sondern nur 31 R.E.

Acetal. $C_4H_6O_3$. Wird das Acetal für eine Verbindung von Aldehyd mit Aether gehalten, so ist seine Formel C_4H_6O , $C_4H_4O_2$. Sein Atomvolum ist nach Liebig, 75°,2 unter seinem Siedpunkte:

$$\frac{1012,5}{0,823} = 1220 \text{ und } \frac{1220}{20,80} = 60.$$

60 — 29 = 31 R.E. für das Aldehyd wie oben.

Ich gehe nun zu Berechnungen über, bei denen Substitutionen, wie bei dem Uebergang des Weingeistes in Essigsäure, des Holzgeistes in Ameisensäure etc., so weit die Erfahrungen reichen, nicht angenommen werden können. Es versteht sich wohl von selbst, daß bei Temperaturdifferenzen, die über 130° gehen, Abweichungen vorkommen können, um so mehr, da von keiner einzigen Flüssigkeit, deren Siedpunkt über 100° liegt, die Contractionen bekannt sind.

Hydrat der spiroyligen Säure. $C_{14}H_{15}O_3$, HO. Nach Piria ist sein Atomvolum, 180° unter seinem Siedpunkte:

$$\frac{1525}{1,173} = 1300 \text{ und } \frac{1300}{18,60} = 70 \text{ R.E.}$$

14 At. Kohlenstoff	=14.4	=56 R.E.
5 - Wasserstoff	= 5.2	=10 - -
3 - Sauerstoff	= 0	= 0 - -
1 - Wasser	= 5	= 5 - -
<hr/>		
= 1 At. Spiroylige Säure		=71 R.E. = Atomvol. 1320.

Spi-

Spiroylsaures Methyloxyd. C_2H_3O , $C_{14}H_5O_5$.

Sein Volumen ist, 130° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1900}{1,18} = 1611 \text{ und } \frac{1611}{19,70} = 82. \text{ R. E.}$$

$82 - 18 = 64$ für wasserfreie Spiroylsäure und $64 + 5 = 69$ für das Hydrat:

14 At. Kohlenstoff	= 14.4 = 56 R.E.
5 - Wasserstoff	= 5.2 = 10 - -
5 - Sauerstoff	= 0 - -
1 - Wasser	= 5 - -

$$= 1 \text{ At. Spiroylsäure} = 71 \text{ R.E.}$$

Benzoësaures Aethyloxyd. C_4H_5O , $C_{14}H_5O_5$.

Nach Dumas und Peligot ist das Atomvolum des benzoësauren Aethyloxyds, 190° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1875}{1,0539} = 1779 \text{ und } \frac{1779}{18,38} = 95 \text{ R.E.}$$

und $95 - 29 = 67$ R.E. für wasserfreie Benzoësäure, oder:

14 At. Kohlenstoff	= 14.4 = 56 R.E.
5 - Wasserstoff	= 5.2 = 10 - -
3 - Sauerstoff	= 0 - -

$$= 1 \text{ At. wasserfr. Benzoësäure} = 66 \text{ R.E.}$$

Benzoësaures Methyloxyd. C_2H_3O , $C_{14}H_5O_5$.

Das Atomvolum ist nach Dumas und Peligot, 180° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1700}{1,10} = 1545 \text{ und } \frac{1545}{18,60} = 83 \text{ R.E.}$$

$83 - 18 = 65$ für die wasserfreie Benzoësäure.

Bittermandelöl. $C_{14}H_5O_2$. Das Bittermandelöl giebt, mit Kalium zusammengebracht, kein Wasserstoffgas, und auch die Bildung des Hydrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe beweist, daß im Bittermandelöl kein chemisch gebundenes Wasser enthalten ist. Nach Wöhler und Liebig ist sein Atomvolum, 165° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1325}{1,043} = 1270 \text{ und } \frac{1270}{18,82} = 68 \text{ R. E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 14 \text{ At. Kohlenstoff} & = 14.4 & = 56 \text{ R. E.} \\ 6 \text{ - Wasserstoff} & = 6.2 & = 12 \text{ - -} \end{array}$$

$$= 1 \text{ At. Bittermandelöl} \quad = 68 \text{ R. E.}$$

Zimmtsäures Aethoxyd. C_4H_5O , $C_{18}H_7O_3$.

Sein Atomvolum ist nach den Beobachtungen von Marchand, 248° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{2200}{1,13} = 1950 \text{ und } \frac{1950}{17,06} = 115 \text{ R. E.}$$

115 — 29 = 86 R. E. für die wasserfreie Zimmtsäure:

$$\begin{array}{rcl} 18 \text{ At. Kohlenstoff} & = 18.4 & = 72 \text{ R. E.} \\ 7 \text{ - Wasserstoff} & = 7.2 & = 14 \text{ - -} \end{array}$$

$$= 1 \text{ At. Zimmtsäure} \quad = 86 \text{ R. E.}$$

Anisstearopten. $C_{20}H_{12}O_2$. Sein Atomvolum beträgt, 195° unter dem Siedpunkte, nach Dumas:

$$\frac{1850}{0,985} = 1880 \text{ und } \frac{1880}{18,16} = 104 \text{ R. E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 & = 80 \text{ R. E.} \\ 12 \text{ - Wasserstoff} & = 12.2 & = 24 \text{ - -} \end{array}$$

$$= 1 \text{ At. Anisstearopten} \quad = 104 \text{ R. E.}$$

Oel aus Mentha Pulegium. $C_{20}H_{16}O_2$. Atomvolum, 160° (?) unter dem Siedpunkte, nach Kane.

$$\frac{1900}{0,895} = 2122 \text{ und } \frac{2122}{19,04} = 111 \text{ R. E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 & = 80 \text{ R. E.} \\ 16 \text{ - Wasserstoff} & = 16.2 & = 32 \text{ - -} \\ 2 \text{ - Sauerstoff} & = & = 0 \text{ - -} \end{array}$$

$$= 1 \text{ At. Oel aus Mentha} \quad = 112 \text{ R. E.}$$

Pfeffermünzöl. $C_{21}H_{20}O_2$. Atomvolum nach Kane, 180° (?) unter dem Siedpunkte:

$$\frac{2025}{0,899} = 2252 \text{ und } \frac{2252}{18,60} = 122 \text{ R. E.}$$

21 At. Kohlenstoff	=21.4 = 84 R.E.
20 - Wasserstoff	=20.2 = 40 - -
2 - Sauerstoff	= .0 - -
<hr/>	
= 1 At. Pfeffermünzöl	=124 R.E.

Cajeputöl. $C_{20}H_{16}O_2$. Atomvolum, 170° (?) unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1900}{0,916} = 2074 \text{ und } \frac{2074}{19,04} = 110 \text{ R.E.}$$

Cautschen. C_4H_4 . Atomvolum, 16° unter dem Siedpunkte, nach Bouchardat:

$$\frac{350}{0,65} = 539 \text{ und } \frac{539}{22,4} = 24 \text{ R.E.}$$

4 At. Kohlenstoff	=4.4 = 16 R.E.
4 - Wasserstoff	=4.2 = 8 - -
<hr/>	
= 1 At. Cautschen	=24 R.E.

Retinol. C_8H_4 . Atomvolum, 200° (?) unter dem Siedpunkte, nach Pelletier und Walter:

$$\frac{650}{0,9} = 722 \text{ und } \frac{722}{18,16} = 40 \text{ R.E.}$$

8 At. Kohlenstoff	=8.4 = 32 R.E.
4 - Wasserstoff	=4.2 = 8 - -
<hr/>	
= 1 At. Retinol	=40 R.E.

Petrolen. $C_{10}H_8$. Atomvolum, 260° unter dem Siedpunkte, nach Boussingault:

$$\frac{850}{0,89} = 965 \text{ und } \frac{965}{16,84} = 56 \text{ R.E.}$$

4 At. Kohlenstoff	=10.4 = 40 R.E.
8 - Wasserstoff	= 8.2 = 16 -
<hr/>	
= 1 At. Petrolen	=56 R.E.

Heven. C_8H_8 . Atomvolum, 294° unter dem Siedpunkte, nach Serullas:

$$\frac{700}{0,921} = 760 \text{ und } \frac{760}{15,92} = 41 \text{ R. E.}$$

$$8 \text{ At. Kohlenstoff} = 8.4 = 32 \text{ R. E.}$$

$$8 \text{ - Wasserstoff} = 8.1 = 8 \text{ - -}$$

$$= 1 \text{ At. Heven} = 40 \text{ R. E.}$$

Benzin. $C_{12}H_6$. Atomvolum, nach Mitscherlich, 67° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{975}{0,85} = 1149 \text{ und } \frac{1149}{21,21} = 54 \text{ R. E.}$$

$$12 \text{ At. Kohlenstoff} = 12.4 = 48 \text{ R. E.}$$

$$6 \text{ - Wasserstoff} = 6.1 = 6 \text{ - -}$$

$$= 1 \text{ At. Benzin} = 54 \text{ R. E.}$$

Retinnaphta. $C_{14}H_8$. Atomvolum, nach Pelletier und Walter, 90° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1150}{0,86} = 1337 \text{ und } \frac{1337}{20,58} = 64 \text{ R. E.}$$

$$14 \text{ At. Kohlenstoff} = 14.4 = 56 \text{ R. E.}$$

$$8 \text{ - Wasserstoff} = 8.1 = 8 \text{ - -}$$

$$= 1 \text{ At. Retinnaphta} = 64 \text{ R. E.}$$

Cedren. $C_{32}H_{26}$. Atomvolum, 222° unter dem Siedpunkte, nach Walter:

$$\frac{2725}{0,984} = 2768 \text{ und } \frac{2768}{17,72} = 156 \text{ R. E.}$$

$$32 \text{ At. Kohlenstoff} = 32.4 = 128 \text{ R. E.}$$

$$26 \text{ - Wasserstoff} = 26.1 = 26 \text{ - -}$$

$$= 1 \text{ At. Cedren} = 154 \text{ R. E.}$$

Cedernöl. $C_{32}H_{24}$. Atomvolum, 213° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{2700}{0,984} = 2752 \text{ und } \frac{2752}{17,94} = 153 \text{ R. E.}$$

$$\begin{array}{rcl}
 32 \text{ At. Kohlenstoff} & = 32.4 = 128 \text{ R.E.} \\
 24 \text{ - Wasserstoff} & = 24.1 = 24 \text{ - -} \\
 \hline
 = 1 \text{ At. Cedernöl} & = 152 \text{ R.E.}
 \end{array}$$

In den folgenden Kohlenwasserstoffverbindungen ist das Verhältniß der Kohlenstoff- und Wasserstoffatomvolumen wie 4 : 1½, d. h. wenn das Normalvolum zu 44 angenommen wird, so ist es in den folgenden Verbindungen = 33.

Retinyl. $C_{18}H_{12}$. Atomvolum, nach Pelletier und Walter, 127° unter dem Siedpunkte:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{1550}{0,87} = 1781 \text{ und } \frac{1781}{19,48} = 91 \text{ R.E.} \\
 18 \text{ At. Kohlenstoff} & = 18.4 = 72 \text{ R.E.} \\
 12 \text{ - Wasserstoff} & = 12.1\frac{1}{2} = 18 \text{ - -} \\
 \hline
 = 1 \text{ At. Retinyl} & = 90 \text{ R.E.}
 \end{array}$$

Cautschin. $C_{20}H_{16}$. Atomvolum, 156° unter dem Siedpunkte, nach Himly:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{1700}{0,842} = 2019 \text{ und } \frac{2019}{19,26} = 104 \text{ R.E.} \\
 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 = 80 \text{ R.E.} \\
 16 \text{ - Wasserstoff} & = 16.1\frac{1}{2} = 24 \text{ - -} \\
 \hline
 = 1 \text{ At. Cautschin} & = 104 \text{ R.E.}
 \end{array}$$

Citronenöl. $C_{20}H_{16}$. Atomvolum, 152° unter dem Siedpunkte, nach Blanchett und Sell:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{1700}{0,847} = 2017 \text{ und } \frac{2019}{19,26} = 104 \text{ R.E.} \\
 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 = 80 \text{ R.E.} \\
 16 \text{ - Wasserstoff} & = 16.1\frac{1}{2} = 24 \text{ - -} \\
 \hline
 = 1 \text{ At. Citronenöl} & = 104 \text{ - -}
 \end{array}$$

Pomeranzenöl. $C_{20}H_{16}$. Atomvolum, 165° unter dem Siedpunkte, Soubeiran:

$$\frac{1700}{0,835} = 2035 \text{ und } \frac{2035}{19,04} = 105 \text{ R.E.}$$

Cymin. $C_{20}H_{14}$. Atomvolum, 160° unter dem Siedpunkte, Gerhardt und Cahours:

$$\frac{1675}{0,861} = 1945 \text{ und } \frac{1945}{19,04} = 102 \text{ R.E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 & = 80 \text{ R.E.} \\ 14 \text{ - Wasserstoff} & = 14.1\frac{1}{2} & = 21 \text{ - -} \\ \hline & & 101 \text{ R.E.} \end{array}$$

Camphogen. $C_{20}H_{14}$. Atomvolum, nach Delalande, 170° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1675}{0,860} = 1947 \text{ und } \frac{1947}{18,82} = 103 \text{ R.E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 & = 80 \text{ R.E.} \\ 14 \text{ - Wasserstoff} & = 14.1\frac{1}{2} & = 21 \text{ R.E.} \\ \hline & & 101 \text{ R.E.} \end{array}$$

Menthen. $C_{10}H_{16}$. Atomvolum, 40° unter dem Siedpunkte, Walter:

$$\frac{1725}{0,851} = 2027 \text{ und } \frac{2027}{19,48} = 105 \text{ R.E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ At. Kohlenstoff} & = 20.4 & = 80 \text{ R.E.} \\ 18 \text{ - Wasserstoff} & = 18.1\frac{1}{2} & = 27 \text{ - -} \\ \hline = 1 \text{ At. Menthen} & & = 107 \text{ R.E.} \end{array}$$

Naphta. $C_{12}H_{10}$. Atomvolum, 70° unter dem Siedpunkte, Saussure:

$$\frac{1025}{0,758} = 1352 \text{ und } \frac{1352}{21,02} = 63 \text{ R.E.}$$

$$\begin{array}{rcl} 12 \text{ At. Kohlenstoff} & = 12.4 & = 48 \text{ R.E.} \\ 10 \text{ - Wasserstoff} & = 10.1\frac{1}{2} & = 15 \text{ R.E.} \\ \hline = 1 \text{ At. Naphta} & & = 63 \text{ R.E.} \end{array}$$

Colophon. $C_{20}H_6$. Atomvolum, 300° (?) unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1760}{0,94} = 1882 \text{ und } \frac{1882}{15,92} = 118 \text{ R.E.}$$

20 At. Kohlenstoff	=20.4	= 80 R.E.
16 - Wasserstoff	=16.1½	= 24 - -
<hr/>		
= 1 At. Colophon		=104 R.E.

Ich lasse nun noch die Berechnung einiger organischen Säuren folgen, wie sich ihr Atomvolum aus den Aetherverbindungen ergibt, in welchen sich der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhält wie 6 : 1.

Korksaures Aethyloxyd. C_4H_5O , $C_8H_6O_3=115$ G.E. Atomvolum, 240° unter dem Siedpunkte, Laurent:

$$\frac{1437}{1,003}=1433 \text{ und } \frac{1433}{17,28}=83 \text{ R.E.}$$

$115-83=32$. Der korksaure Aether enthält also 32 Raumeinheiten weniger als Gewichtseinheiten.

$83-29=54$ R.E. für die wasserfreie Korksäure.

8 At. Kohlenstoff	=8.6	=48 R.E.
6 - Wasserstoff	=6.1	= 6 - -
3 - Sauerstoff		= 0 - -
<hr/>		
=1 At. Korksäure		=54 R.E.

Korksaures Methyloxyd. C_2H_3O , $C_8H_6O_3$ Atomvolum, 210° (?) unter dem Siedpunkte, Laurent:

$$\frac{1262}{1,014}=1244 \text{ und } \frac{1244}{17,94}=71 \text{ R.E.}$$

$71-18=53$ R.E. für die wasserfreie Korksäure.

Camphersaures Aethyloxyd. C_4H_5O , $C_{10}H_8O_3=128$ G.E. Atomvolum, 290° unter dem Siedpunkte, Malaguti:

$$\frac{1600}{1,029}=1555 \text{ und } \frac{1555}{16,18}=96 \text{ R.E.}$$

$128-96=32$ R.E. weniger als Gewichtseinheiten.

$96-29=67$ R.E. für die wasserfreie Camphersäure.

10 At. Kohlenstoff	=10.6	=60 R.E.
7 - Wasserstoff	= 7.1	= 7 - -
3 - Sauerstoff		= 0 - -
<hr/>		
= 1 At. Camphersäure		=67 R.E.

Oenanthsaures Aethyloxyd. C_4H_5O , $C_{14}H_{13}O_2$.
150 G.E. Atomvolum, 215° unter dem Siedpunkte, nach Liebig:

$$\frac{1874}{0,862} = 2174 \text{ und } \frac{2174}{17,72} = 124.$$

150 — 124 = 26 R.E. weniger als Gewichtseinheiten.

124 — 29 = 95 - - für wasserfreie Oenanthsäure.

14 At. Kohlenstoff = 14.6 = 84 R.E.

13 - Wasserstoff = 13.1 = 13 - -

2 - Sauerstoff = 2 - -

= 1 At. Oenanthsäure = 99 R.E.

Bernsteinsaures Methyloxyd. C_2H_3O , $C_4H_2O_3$.
Atomvolum, 178° unter dem Siedpunkte, nach Fehling:

$$\frac{912,5}{1,118} = 816 \text{ und } \frac{816}{18,60} = 44.$$

44 — 18 = 26 R.E. für die wasserfreie Bernsteinsäure.

4 At. Kohlenstoff = 4.6 = 24 R.E.

2 - Wasserstoff = 2.1 = 2 - -

3 - Sauerstoff = 0 - -

= 1 At. Bernsteinsäure = 26 R.E.

Bernsteinsaures Aethyloxyd. C_4H_5O , $C_4H_2O_3$.
Atomvolum, 180° (?) unter dem Siedpunkte, d'Arcet:

$$\frac{1087}{1,036} = 1050 \text{ und } \frac{1050}{18,60} = 56 \text{ R.E.}$$

und 56 — 29 = 27 R.E. für die wasserfreie Bernsteinsäure.

Aconitsaurer Aether. C_4H_5O , C_4HO_3 = 96 G.E.
Atomvolum, 220° unter dem Siedpunkte, nach Crasso:

$$\frac{1075}{1,074} = 1000 \text{ und } \frac{1000}{17,72} = 56 \text{ R.E.}$$

96 — 56 = 40 G.E. weniger als Raumeinheiten.

56 — 29 = 27 R.E. für die wasserfreie Aconitsäure. Die Aconitsäure unterscheidet sich von der Bernsteinsäure durch 1 At. Wasserstoff. Ausser Ameisensäure ist keine

Verbindung mehr bekannt, welche nur 1 At. Wasserstoff enthält. Ist die Beobachtung richtig, so würde das H in der Aconitsäure einen Raum von 3 R.E. einnehmen.

Itaconsaurer Aether. C_4H_5O , $C_5H_2O_3 = 93$ G.E.
Atomvolum, nach Crasso, 200° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1162,5}{1,05} = 1107 \text{ und } \frac{1107}{17,94} = 61 \text{ R.E.}$$

$93 - 61 = 32$ R.E. weniger als Gewichtseinheiten.

$61 - 29 = 32$ R.E. für die wasserfreie Itaconsäure.

5 At. Kohlenstoff	= 5.6 = 30 R.E.
2 - Wasserstoff	= 2.1 = 2 - -
3 - Sauerstoff	= 0 - -
<hr/>	
= 1 At. Itaconsäure	= 32 R.E.

Brenzweinsaurer Aether. C_4H_5O , $C_5H_3O_3 = 94$ G.E. Atomvolum, nach Malaguti, 200° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1175}{1,016} = 1158 \text{ und } \frac{1158}{18,16} = 63 \text{ R.E.}$$

$94 - 63 = 31$ R.E. weniger als Gewichtseinheiten.

$63 - 29 = 34$ R.E. für die Brenzweinsäure.

5 At. Kohlenstoff	= 5.6 = 30 R.E.
3 - Wasserstoff	= 3.1 = 3 - -
3 - Sauerstoff	= 0 - -
<hr/>	
= 1 At. Brenzweinsäure	= 33 R.E.

Brenzcitronensaurer Aether. C_4H_5O , $C_5H_2O_3$.
Atomvolum, 206° unter dem Siedpunkte, Malaguti:

$$\frac{1162,5}{1,04} = 1117 \text{ und } \frac{1117}{17,94} = 61 \text{ R.E.}$$

$61 - 29 = 32$ R.E. für wasserfreie Brenzcitronensäure.

5 At. Kohlenstoff	= 5.6 = 30 R.E.
2 - Wasserstoff	= 2.1 = 2 - -
3 - Sauerstoff	= 0 - -
<hr/>	
= 1 At. Brenzcitronensäure	= 32 R.E.

Citronensaurer Aether. C_4H_5O , $C_4H_2O_4$. Atomvolum, 190° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1087}{1,142} = 952 \text{ und } \frac{952}{18,16} = 52 \text{ R. E.}$$

$52 - 29 = 23$ R. E. Ueber die Zusammensetzung dieses Aethers sind aber die Ansichten der Chemiker getheilt.

Kleesaurer Aether. C_4H_5O , C_2O_3 . Atomvolum, 176° unter dem Siedpunkte, nach Dumas und Boullay:

$$\frac{912,5}{1,093} = 834 \text{ und } \frac{834}{18,66} = 45 \text{ R. E.}$$

$45 - 29 = 16$ R. E. für wasserfreie Kleesäure:

2 At. Kohlenstoff	= 2.6 = 12	} 16 (?)
2 - Sauerstoff	= 2.2 = 4	
1 - -	= 0	
= 1 At. Kleesäure		= 16.

Kohlensaurer Aether. C_4H_5O , CO_2 . Atomvolum, 107° unter dem Siedpunkte, nach Ettling:

$$\frac{737,5}{0,975} = 756 \text{ und } \frac{756}{20,14} = 37 \text{ R. E.}$$

$37 - 29 = 8$ R. E. für die Kohlensäure.

1 At. Kohlenstoff	= 6 R. E.
1 - Sauerstoff	= 2 - - (?)
1 - -	= 0 - -
= 1 At. Kohlensäure	
= 8 R. E.	

Aus diesen Berechnungen ergibt sich, dafs dem Atomvolum des Kohlenstoffs entweder 6 oder 4 Raumeinheiten entsprechen, dafs also eine Verdichtung von 3 : 2 in den meisten organischen Verbindungen stattfindet. Für das Wasserstoffatomvolum gelten die Zahlen 4 : 3 : 2. Diese Verdichtungsverhältnisse sind dieselben, wie sie bei den gasförmigen Verbindungen bekannt sind. Die Verhältniszahlen sind einfacher als ich sie in meiner organischen Chemie angenommen, weil ich in derselben auf correspondirende Temperaturen keine Rücksicht genom-

men, und ich glaube daher die im Eingange erwähnten Sätze bewiesen zu haben. Ich sehe in diesen Verhältnissen einen mathematischen Beweis für die Existenz der organischen Radicale. Ich werde jedoch in einer zweiten Abhandlung in diesen Gegenstand näher eintreten, und zugleich die Gesetze erweitern, welche ich in meiner organischen Chemie über die Volumverhältnisse der organischen Verbindungen aufgestellt habe; ich werde in denselben auch die Chlor- und Schwefelverbindungen besprechen. Vorläufig will ich nur auf den Zusammenhang, welcher zwischen den Atomvolumen von Chlor, Brom und Jod besteht, aufmerksam machen.

Nach Thénard ist das Atomvolum des Chloräthyls, 6° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{805}{0,874} = 921, \text{ und bei } 40^\circ \text{ unter dem Siedpunkte berechnet sich dasselbe zu } 887.$$

Nach Gay-Lussac ist das Atomvolum des Jodäthyls, 42° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1947}{1,920} = 1013.$$

Nach den Versuchen von Regnault ist das specifische Gewicht des Bromäthyls bei 15° — 20° = 1,45; sein Siedpunkt ist wahrscheinlich zwischen 40° und 50°:

$$\frac{1340}{1,45} = 937.$$

40° unter dem Siedpunkte ist das Atomvolum des Aethyls 629. Nun ist:

$$\begin{array}{rcl} 887 - 629 & = & 258 \text{ Atomvolum des Chlors} \\ 1013 - 629 & = & 384 \quad - \quad - \quad - \text{ Jods} \\ 937 - 629 & = & 308 \quad - \quad - \quad - \text{ Broms.} \end{array}$$

Dividirt man mit der Raumeinheit, 40° unter dem Siedpunkte, = 21,68 in die Atomvolumen von Chlor, Brom und Jod, so erhält man:

$$\frac{258}{21,68} = 11,92 \text{ R. E. Chlor auf 1 Atomvolum}$$

$$\frac{384}{21,68} = 17,71 \text{ R.E. Jod auf 1 Atomvolum}$$

$$\frac{308}{21,68} = 14,20 \text{ R.E. Brom auf 1 Atomvolum.}$$

Dividirt man nun mit den Raumeinheiten in die Gewichtseinheiten der Salzbildner, so erhalten wir:

$$\frac{36}{11,92} = 3,02 \text{ für Chlor}$$

$$\frac{78,39}{14,20} = 5,52 \text{ für Brom}$$

$$\frac{126,46}{17,71} = 7,14 \text{ für Jod.}$$

Nun ist $\frac{3,02 + 7,14}{2} = 5,08.$

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Atomvolumen der Salzbildner in den Verbindungen mit Aethyl verschieden grofs sind, dafs aber die gleichen Verhältnisse zwischen den Raumverhältnissen, wie zwischen Atomgewichten stattfinden.

Zürich, im December 1844.