VI. Ueber den Zusammenhang zwischen den Atomgewichten und den specifischen Gewichten der flüssigen organischen Verbindungen, nebst Kritik der Kopp'schen Werthe, die specifischen Gewichte voraus zu bestimmen etc.;

von C. Löwig.

Vierte Abhandlung.

(Die früheren Abhandlungen finden sich Ann. Bd. 64, S. 209 und 515; Bd. 66, S. 250.)

Das Hydrat der Essigsäure und der Weingeist haben bei correspondirenden Temperaturen ein gleiches Atomvolumen. Nun enthält der Weingeist 2 Atome Wasserstoff mehr und 2 Atome Sauerstoff weniger als das Hydrat der Essigsäure. Hieraus folgt, daß Wasserstoff und Sauerstoff gleiches Atomvolumen haben. Nun ist das Atomvolumen von HO beim Siedpunkt = 117, folglich das Atomvolumen für H und O

$$= \frac{117}{2} = 58,5. \text{ Ferner ist das Atomvolumen des Aethers:}$$

C₄H₈O = 663,3 beim Siedpunkt; das Atomvolumen des Kohlenstoffs ergibt sich daher durch folgende Berechnung:

Atomvolumen des Aethers:	C ₄ H ₈ O = 663,3
- - - für	H ₈ O = 351,0
- - -	<hr/> C ₄ = 312,3

folglich Atomvolumen für C = $\frac{312,3}{4} = 78$, beim Siedpunkt.

Auf diesem Wege hat Kopp seine Werthe für die Atomvolumen von C, H und O erhalten ¹⁾, und er berechnet mit denselben die specifischen Gewichte aller aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen. In einer späteren Abhandlung sagt Kopp ²⁾: „Kein Grund ist vorhanden, das specifische Volumen eines Ele-

1-) Annalen der Pharmacie, Bd. 50, S. 71.

2-) Ebendasselbst, Bd. 55, S. 199.

ments könne in verschiedenen flüssigen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen verschieden seyn Dagegen sey aller Grund vorhanden zu der Annahme, daß seine Werthe richtig seyen, und daß die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten, wenn sich solche ergeben, auf Beobachtungsfehlern beruhen.“

Und in der That berechnet Kopp mit seinen Zahlen die specifischen Gewichte vieler flüssigen Verbindungen übereinstimmend mit der Beobachtung. Aber dennoch werde ich den mathematischen Beweis leisten 1) *daß die Kopp'schen Werthe falsch sind, und 2) daß das Atomvolum eines Elements nicht in allen Verbindungen gleich groß seyn kann.*

Es sind zunächst zwei Punkte, worüber man sich verständigen muß. Der eine betrifft die Contractionen, welche die flüssigen Verbindungen durch Abkühlung erleiden, der andere den Grad der Wahrscheinlichkeit, welchen die specifischen Gewichte haben.

Ueber die Contractionen, welche die flüssigen Verbindungen durch Abkühlung erleiden, haben wir fast nur die Beobachtungen von Gay-Lussac über Wasser, Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß sich Wasser am wenigsten, der Aether am stärksten zusammenzieht, und daß die Contractionen mit Abnahme der Temperatur stets geringer werden. So vermindern sich 1000 Theile

						Wasser.	Weingeist.	Aether.
						Th.	Th.	Th.
von	0 bis 15°	vom Siedpunkt	abwärts	um		10,50	17,51	24,23
-	15 - 30°	-	-	-	-	8,35	17,23	22,09
-	30 - 45°	-	-	-	-	7,65	16,11	19,06
-	45 - 60°	-	-	-	-	5,92	15,11	
-	60 - 75°	-	-	-	-	4,26	14,15.	

Die Contraction ist beim Weingeist für eine Differenz von 15° abwärts ziemlich constant und beträgt = 1. Es entsteht nun die Frage, mit welcher dieser Substanzen soll man die flüssigen organischen Verbindungen vergleichen?

Nach der Formel AeO , HO für den Weingeist ist der-

selbe das Hydrat des Aethyloxyds, und das Wasser vertritt die Stelle der Säure in den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten. Uebereinstimmend in der chemischen Constitution mit dem Weingeist sind der Holzgeist und das Fuselöl, während das Aceton wohl auf gleicher Stufe der Zusammensetzung mit dem Aether steht. Ich glaube daher, daß die meisten Gründe dafür sprechen, die zusammengesetzten Aether, den Holzgeist und das Fuselöl mit dem Weingeist, das Aceton aber und die einfachen Oxyde mit dem Aether zu vergleichen.

So viele Gründe vorliegen den beobachteten Siedpunkten der organischen Verbindungen zu mißtrauen, so wenig Ursache hat man die beobachteten specifischen Gewichte derselben in Zweifel zu ziehen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts einer Flüssigkeit erfordert in der Regel nur eine, höchstens zwei Wägungen, während eine organische Elementaranalyse wenigstens deren sechs verlangt. Hat daher der gleiche Beobachter die Zusammensetzung und das specifische Gewicht einer flüssigen organischen Substanz bestimmt, so haben wir kein Recht das letztere in Zweifel zu ziehen, wenn wir die Richtigkeit der ersteren anerkennen. Ist aber das specifische Gewicht und das Atomgewicht einer flüssigen organischen Verbindung bekannt, so läßt sich das Atomvolum derselben mit der gleichen Genauigkeit angeben, wie ihr Atomgewicht. In diesen Punkte wird Kopp gewiß mit mir übereinstimmen. Ich wähle jedoch zur Prüfung seiner Werthe nur wenige und nur solche Verbindungen, über deren Zusammensetzung und specifischen Gewichte kein Zweifel obwaltet, Verbindungen, deren specifische Gewichte Kopp zum Theil selbst bestimmt hat ¹⁾, und welche sich, nach den Kopp'schen Werthen, übereinstimmend mit der Erfahrung berechnen. Diese Verbindungen sind:

1) *Annalen der Pharmacie*, Bd. 55, S. 199

		Spec. Gew.	bei Graden u. d. Siedpunkt.	Atom- volume.
Aether	$C_4 H_8 O$	0,6974	0°	663
Aceton	$C_3 H_6 O$	0,925	37°	458
Weingeist	$C_4 H_8 O_2$	0,739	0°	780
Ameisensäurer Aether	$C_6 H_8 O_4$	0,9085	34°	1018
Essigsaurer Aether	$C_8 H_8 O_4$	0,89	59°	1236
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	0,7938	40°	503
Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2$	0,8137	118°	1351
Baldriansaures Methyloxyd	$C_{12} H_{12} O_4$	0,8806	100°	1646.

Werden die Atomvolumne dieser Verbindungen nach den Contractionen des Weingeistes für den Siedpunkt berechnet, so erhält man folgende Werthe:

		Atomvolumne.
Aether	$C_4 H_8 O$	663
Aceton	$C_3 H_6 O$	480
Weingeist	$C_4 H_8 O_2$	780
Ameisensäurer Aether	$C_6 H_8 O_4$	1073
Essigsaurer Aether	$C_8 H_8 O_4$	1323
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	528
Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2$	1529
Baldriansaures Methyloxyd	$C_{12} H_{12} O_4$	1832.

Nun ist das Atomvolum des

	Atomvolumne.	
Weingeistes	$C_4 H_8 O_2 = 780$	$C_2 H_2 = 252$
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2 = 528$	
für	$C_2 H_2 = 252$	
Fuselöls	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	$C_2 H_2 = \frac{749}{3} = 250$
Weingeistes	$C_4 H_8 O_2 = 780$	
für	$C_6 H_6 = 749$	
Fuselöls	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	$C_2 H_2 = \frac{1001}{4} = 250$
Holzgeistes	$C_2 H_4 O_2 = 528$	
für	$C_8 H_8 = 1001$	
essigsäuren Aethers	$C_8 H_8 O_4 = 1323$	$C_2 H_2 = 250$
ameisens. Aethers	$C_6 H_8 O_4 = 1073$	
für	$C_2 H_2 = 250$	
baldrians. Methyloxyds	$C_{12} H_{12} O_4 = 1832$	$C_2 H_2 = \frac{759}{3} = 253$
ameisens. Aethyloxyds	$C_8 H_8 O_4 = 1073$	
für	$C_6 H_6 = 759$	
baldrians. Methyloxyds	$C_{12} H_{12} O_4 = 1832$	$C_2 H_2 = \frac{509}{2} = 254$
essigs. Aethyloxyds	$C_8 H_8 O_4 = 1323$	
für	$C_4 H_4 = 509.$	

In diesen Vergleichen sind die genannten Verbindungen, mit Ausnahme von Aether und Aceton, aufgenommen. Es ergibt sich aus denselben für C_2H_2 die constante Ausdehnung von 250. Diese Uebereinstimmung mag als Beweis gelten, dass die für die Siedpunkte berechneten Atomvolumen richtig sind. Behalten wir die Zahl 250 für C_2H_2 bei, so ergeben sich für HO folgende Volume:

		Atomvolumen.	
Weingeist	$C_2H_5O_2 = 2C_2H_2 + 2HO$	$= 780$	
Atomvolum für	$2C_2H_2$	$= 300$	$HO = \frac{280}{2} = 140$
- - -	$2HO$	$= 280$	
Holzgeist	$C_2H_5O_2 = C_2H_2 + 2HO$	$= 528$	
Atomvolum für	C_2H_2	$= 250$	$HO = \frac{278}{2} = 139$
- - -	$2HO$	$= 278$	
Fuselöl	$C_{10}H_{12}O_2 = 5C_2H_2 + 2HO$	$= 1529$	
Atomvolum für	$5C_2H_2$	$= 1250$	$HO = \frac{279}{2} = 139,5$
- - -	$2HO$	$= 279$	

Für das Atomvolum des Sauerstoffs ergeben sich folgende Werthe:

		Atomvolumen.	
Essigs. Aether	$C_2H_5O_4 = 4C_2H_2 + O_4$	$= 1323$	
Atomvolum für	$4C_2H_2$	$= 1000$	$O = \frac{323}{4} = 80,8$
- - -	O_4	$= 323$	
Ameisens. Aeth.	$C_2H_5O_4 = 3C_2H_2 + O_4$	$= 1073$	
Atomvolum für	$3C_2H_2$	$= 750$	$O = \frac{323}{4} = 80,8$
- - -	O_4	$= 323$	
Baldriansaures			
Methyloxyd	$C_{12}H_{12}O_4 = 6C_2H_2 + O_4$	$= 1832$	
Atomvolum für	$6C_2H_2$	$= 1500$	$O = \frac{332}{4} = 83,0$
- - -	O_4	$= 332$	

Die erhaltenen Werthe für HO und O sind also wie für C_2H_2 ganz übereinstimmend. Nun ist aber nach den Kopp'schen Werthen das Atomvolum für C_2H_2 nicht 250, sondern $2.78 + 2.58,5 = 273$, für HO nicht 180, sondern 117, und für O nicht 80,8, sondern 58,5.

Ich habe bis jetzt immer nur Verbindungen mit einander verglichen, welche gleiche rationelle Formeln haben, und ganz übereinstimmende Resultate erhalten. So wie man aber Verbindungen mit einander vergleicht, deren ratio-

nelle Formel verschieden ist, so hört jede Uebereinstimmung auf. Da nach Kopp Wasserstoff und Sauerstoff gleiches Atomvolum haben, so kann auch willkürlich H für O gesetzt werden, ohne daß das Volum nach dieser Annahme sich ändern darf, wovon ich einigemal der Vergleichung wegen Gebrauch gemacht habe:

Atomvolum des Fuselöls	$C_{10}H_{12}O_2 = 1529$	
- - - essigs. Aethers	$C_8H_{10}O_2 = 1323$	
- - für	$C_2H_2 = 206$	statt 250
Atomvolum von 2 At. Aether	$C_8H_{10}O_2 = 1326$	
- - - 1 - Holzgeist	$C_2H_4O_2 = 528$	$C_2H_2 = \frac{798}{3} = 266$
- - für	$C_6H_6 = 798$	
Aether	$C_4H_2O = 2C_2H_2 + HO = 663$	
Atomvolum für	$2C_2H_2 = 500$	
- - -	$HO = 163$	statt 117
Aceton	$C_3H_3O = 1\frac{1}{2}C_2H_2 + O = 480$	
Atomvolum für	$1\frac{1}{2}C_2H_2 = 375$	
- - -	$O = 105$	statt 80,8.

Zieht man vom Atomvolum des Weingeistes das des Aethers ab, so bleibt für HO gerade 117. Zieht man aber vom Weingeist $= 2C_2H_2 + 2HO$ für C_4H_4 die Zahl 500 ab, so bleibt, wie oben gezeigt wurde, 280 für 2HO. Wären die Sauerstoff- und Wasserstoffatome in gleicher Ausdehnung vorhanden, so müßte $2 \cdot 117 = 234$ erhalten werden. Nun ist aber:

$$280 - 117 = 163.$$

Im Aether ist aber nach oben HO in der Ausdehnung von 163 vorhanden. Der Beweis ist demnach vollständig geleistet, daß wenn man den Weingeist in $2C_2H_2 + 2HO$ zerlegt, das eine Atom Wasser in der Ausdehnung von 117, und das andere Atom in der Ausdehnung von 163 in der Verbindung vorkommen muß. Nun aber stützt sich die ganze Betrachtungsweise von Kopp auf die Annahme, daß das Atomvolum für HO allgemein 117 sey. Daß ist aber nicht der Fall, und so folgt von selbst, daß die von Kopp angenommenen Werthe unmöglich richtig seyn können.

Nimmt man für das Atomvolum von H die Größe 58,5

an, so erhält man für C, wenn $C_2 H_2 = 250$ gesetzt wird, die Ausdehnung von 66,5:

$$250 - 117 = 133 \text{ und } \frac{133}{2} = 67,5 \text{ statt } 78^\circ.$$

Vergleicht man Verbindungen, welche verschiedene rationelle Formeln haben mit einander, so erhält man für C die verschiedensten Werthe:

	Atomvolum.	
Aether	$C_4 H_8 O = 663$	$C = \frac{135}{2} = 67,5$
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2 = 528$	
Atomvolum für	$C_2 = 135$	
Weingeist	$C_4 H_8 O_2 = 780$	$C = 66$
Aceton	$C_3 H_6 O = 480$	
Atomvolum für	$C H_3 O = 300$	
- - -	$H_3 O = 234$	
- - -	$C = 66$	
Baldriansaures Methyl	$C_{12} H_{12} O_4 = 1832$	$C = \frac{186}{2} = 93$
Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	
Atomvolum für	$C_2 O_2 = 303$	
- - -	$O_2 = 117$	
- - -	$C_2 = 186$	
Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	$C = \frac{89}{2} = 45,5$
Essigsaur. Aethyloxyd	$C_8 H_{10} O_2 = 1323$	
Atomvolum für	$C_2 H_2 = 206$	
- - -	$H_2 = 117$	
- - -	$C_2 = 89$	
Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	$H = \frac{69}{2} = 34,5$
2 At. Aceton	$C_6 H_8 O_2 = 960$	
Atomvolum für	$C_4 H_6 = 569$	
- - -	$C_4 H_4 = 500$	
- - -	$H_2 = 69$	
1 At. Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	$C = \frac{86}{2} = 43$
2 - Aether	$C_8 H_{10} O_2 = 1326$	
Atomvolum für	$C_2 H_2 = 203$	
- - -	$H_2 = 117$	
- - -	$C_2 = 86$	
4 At. Aceton	$C_{12} H_{12} O_4 = 1920$	$C = \frac{274}{2} = 137$
1 - Fuselöl	$C_{10} H_{12} O_2 = 1529$	
Atomvolum für	$C_2 O_2 = 391$	
- - -	$O_2 = 117$	
- - -	$C_2 = 274$	

		Atomvolum.	
4 At. Aceton	$C_{12}H_{12}O_4$	= 1920	$C = \frac{363}{4} = 90,1$
1 - essigs. Aether	$C_6H_8O_4$	= 1323	
Atomvolum für	C_4H_4	= 597 statt 500	
- - -	H_4	= 234	
- - -	C_4	= 363	
4 At. Aceton	$C_{12}H_{12}O_4$	= 1920	$C = \frac{496}{6} = 82$
1 - amels. Aether	$C_6H_8O_4$	= 1073	
Atomvolum für	C_6H_6	= 847 statt 750	
- - -	H_6	= 351	
- - -	C_6	= 496	
1 At. essigs. Aether	$C_6H_8O_4$	= 1323	$C = \frac{267}{4} = 66,8$
2 - Holzgeist	$C_4H_8O_4$	= 1056	
Atomvolum für	C_4	= 267	
3 At. Aether	$C_{12}H_{14}O_4$	= 1989	$H = \frac{157}{2} = 78,5$
1 - baldrians. Aether	$C_{12}H_{12}O_4$	= 1832	
Atomvolum für	H_2	= 157.	

Mag man diese Vergleichenungen noch so oft modificiren, man erhält nie für C den Kopp'schen Werth = 78. Und dennoch stimmen die berechneten Resultate von Kopp sehr gut mit den beobachteten. Das Mitgetheilte reicht jedoch bisher hin, um bei jedem Unbefangenen die Ueberzeugung hervorzubringen 1) daß die Kopp'schen Werthe nicht richtig sind, und 2) daß das Volumen eines Elementaratoms nicht in allen Verbindungen gleich groß seyn kann. Aber eben so bestimmt geht aus den Vergleichenungen hervor, daß doch dem Ganzen eine Regelmäßigkeit zu Grunde liegt, denn sonst hätte in den obigen Fällen nicht stets für C_2H_2 die Ausdehnung 250, für $2HO$ die Zahl 280 und für O der Werth 80,8 resultiren können.

Der Grund, daß sich nach den Kopp'schen Größen dennoch die spec. Gewichte vieler Verbindungen mit der Beobachtung übereinstimmend berechnen lassen, liegt gerade darin, daß sie sämmtlich falsch sind, daß aber im Gesamntresultat eine Ausgleichung stattfindet. Setzt man für das Atomgewicht des Kohlenstoffs 4 statt 6, und für das Atomgewicht des Wasserstoffs 3 statt 1, so lassen sich mit diesen Zahlen die Atomgewichte aller Verbindungen berechnen, in welchen das Verhältniß von C : H wie 1 : 1 ist. Sobald man aber zu Verbindungen übergeht, in wel-

chen das Verhältniß ein anderes ist, so hört, weil die Atomgewichte unrichtig sind, auch jede Uebereinstimmung auf. Ganz so verhält es sich mit den Kopp'schen Werthen. Eine genau untersuchte Verbindung ist das Benzin. Mitscherlich fand sein specifisches Gewicht bei 67° unter dem Siedpunkt $= 0,85$. Die Kopp'sche Berechnung aber giebt nur 0,80.

Schröder nimmt bekanntlich an, die Atomvolumen von C, H und O seyen gleich groß, und in der That stimmt diese Annahme mehr mit der Beobachtung überein, als die Kopp'sche; sie ist aber von Kopp so gründlich widerlegt worden, daß ich nicht nöthig habe dieselbe zu besprechen.

Als ich für meine organische Chemie die Lehre von den Atomvolumen bearbeiten mußte, studirte ich zum erstenmal gründlich die Schriften von Schröder und Kopp. Der Gegenstand war mir vorher sehr ferne gelegen, und ohne die specielle Veranlassung würde ich ihn wohl nie zu einem besonderen Studium gemacht haben. Als ich die Arbeit unternahm, dachte ich nicht im Entferntesten daran, etwas Neues zu geben. Aus ihren Zusammenstellungen und Beobachtungen suchte ich zuerst die Volume für die Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffatome ganz nach der Kopp'schen Methode abzuleiten; ich bekam aber, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung angegeben, immer verschiedene Werthe, so oft ich von chemisch verschieden zusammengesetzten Verbindungen ausging. Es wäre zwecklos die Berechnungen mitzutheilen, die ich vorgenommen. Ich sah bald ein, daß zunächst die rationellen Formeln bei den Vergleichen zu berücksichtigen seyen, und die Versicherung kann ich Jedem geben, der sich mit dem Gegenstand befassen will, daß er zu keinem Resultate gelangt, wenn er auf den von Schröder und Kopp eingeschlagenen Wegen wandelt, wenn nämlich seine Absicht ist, den Grund der stattfindenden Regelmäßigkeiten und Abweichungen zu erforschen.

Zwei Beobachtungen waren es, welche mich auf eine

andere Bahn brachten, nämlich: daß die spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen wenig differiren, wenn auch das Verhältniß der Kohlen- und Wasserstoffatome sehr verschieden ist, und daß sich das spec. Gewicht immer bedeutend vermehrt, sobald sich nur wenige Atome Sauerstoff mit denselben verbinden. Diefß brachte mich auf die Idee, ob vielleicht die spec. Gewichte von Kohlenstoff und Wasserstoff in den organischen Verbindungen gleich seyn könnten. Um diese Idee zu prüfen, wählte ich jedoch nur solche Verbindungen, welche zu einer Gruppe gehören. So verglich ich z. B. Weingeist mit Aether, Essigsäure und Aceton; Holzgeist mit Ameisensäure, Fuselöl mit Baldriansäure; Bittermandelöl mit Benzoësäure u. s. w. Ich wählte zuerst Aether und Aceton, weil alle Verhältnisse dieser Stoffe namentlich ihre Bildungsweise dafür sprechen, daß sie einfache Oxyde sind mit 1 At. Sauerstoff. Nun ist:

Atomvolum des Aethers	C_4H_4O	$=663$
- - - Acetons	C_3H_4O	$=480$
- - - für	$C H_2$	$=183.$

Ist das spec. Gewicht des Kohlenstoffs gleich dem des Wasserstoffs, so müßte von dem Raun $=183 \frac{8}{4}$ dem Kohlenstoff und $\frac{8}{2}$ dem Wasserstoff zukommen. Nimmt man nun das Atom des Wasserstoffs $=12,5$ zur Einheit, so sind $CH_2=8$ Einheiten (oder $8.12,5=100$ Gewichtstheilen). Der Raun, den die Gewichtseinheit (12,5) einnimmt, wird also gefunden, wenn 183 durch 8 getheilt wird. Nun ist $\frac{183}{8}=22,87$. Es enthält der Aether aber 24 G.E. Kohlenstoff und 5 G.E. Wasserstoff $=29$ G.E. CH_2 , und das Aceton 18 G.E. Kohlenstoff und 3 G.E. Wasserstoff $=21$ G.E., und in meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, daß wenn die Raumeinheit (22,87) mit 29 und 21 multiplicirt wird, man genau die Atomvolumen für Aether und Aceton erhält:

$$29.22,87=663 \text{ und } 21.22,87=480.$$

Läfst sich nun aus dieser Thatsache ein anderer Schlufs ziehen als der, daß diese Atomvolumen des Aethers und

des Acetons gleich sind dem Raum, welcher ihren Radicalen zukommt, und dafs eine Verdichtung eingetreten ist, welche dem Atomvolum des Sauerstoffs gleich kommt? eben so wie das Atomvolum des Aethyloxydgases gleich ist dem Volum des Aethylgases?

1 Atomvolum Aether = 663 + 1 Atomvolum Wasser = 117 ist gleich dem Atomvolum des Weingeistes = 780. Nun haben Holzgeist und Fuselöl die gleiche chemische Constitution als der Weingeist. Zieht man daher vom Atomvolum dieser Verbindungen 117 für HO ab, so erhält man das Atomvolum für Methyloxyd: C_2H_3O und für Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O$.

Atomvol. des Holzgeistes	= 528	Atomvol. des Fuselöls	= 1529
- - für HO	= 117	- - für HO	= 117
- - - C_2H_3O	= 411	- - - $C_{10}H_{11}O$	= 1412

In Uebereinstimmung mit Aether und Aceton mufs der Raum = 411 dem Volum von C_2H_3 , und der Raum = 1412 dem Volum von $C_{10}H_{11}$ entsprechen. Nun ist:

$$\frac{411}{22,87} = 18 \text{ R.E. und } \frac{1412}{22,87} = 62 \text{ R.E.}$$

Nun ist $C_2H_3 = 15$ G.E. und $C_{10}H_{11} = 71$ G.E. Es sind demnach im Methyl 15 G.E. = 18 R.E., und im Amyl 71 G.E. = 62 R.E. enthalten. Es finden sich also im Methyl 3 R.E. mehr als Gewichtseinheiten, das Methyl enthält aber 3 At. H; die einfachste Annahme ist nun jedenfalls, ja eine andere gar nicht möglich, dafs im Methyl das Atomvolum des Wasserstoffs noch einmal so grofs ist als im Aether und Aceton. Behält man nun diese Ausdehnung für den Wasserstoff im Fuselöl bei, so ergibt sich, und übereinstimmend mit dem was von den gasförmigen Körpern bekannt ist, dafs das Volum des Kohlenstoffs etwa im Fuselöl um $\frac{1}{3}$ verdichteter ist, als im Aethyl und Methyl. Man erhält daher:

$C_2 = 12$ R.E.	$C_{10} = 40$ R.E.
$H_3 = 6$ - -	$H_{11} = 22$ - -
$O = 0$ - -	$O = 0$ - -
$C_2H_3, O = 18$ - -	$C_{10}H_{11}, O = 62$ - -

Mit 6 und 4 Raumeinheiten für das Kohlenstoffatom

und 2 und 1 R.E. für das Wasserstoffatom berechnen sich nun die spec. Gewichte, wenn genau die Gay-Lussac'schen Contractionen zu Grunde gelegt werden, wie ich in einer späteren Abhandlung auf das Vollständigste beweisen werde, mit der Erfahrung ganz übereinstimmend, und die angenommenen Verhältnisse stehen mit anerkannten Naturgesetzen im genauesten Zusammenhang. Dafs die Volume der Elemente in verschiedenen Verbindungen ein verschiedenes Volum haben, steht mathematisch fest, und ist oben mehr als nöthig bewiesen. Es klingt daher sonderbar in dem Munde eines mathematischen Chemikers, der von dieser Verschiedenheit ganz gewifs überzeugt ist, wenn er behauptet, es sey kein Grund zu der Annahme vorhanden, das Volum eines Elements könne in verschiedenen Verbindungen ein verschiedenes seyn. Kopp sagt nun in Beziehung auf meine Theorie: »Für das, was Löwig als Resultat seiner Betrachtungsweise anführt, kann ich in dem, was er mittheilt, keinen Beweis der Richtigkeit oder *nur irgend eine Wahrscheinlichkeit* finden; eben so gut wie er gewisse Größen als die spec. Volume der Elemente in gewissen Verbindungen angiebt, hätte er andere, ganz verschiedene angeben können.« Allerdings ist $3.4 + 2.3,3$ beinahe 18 und $3.10 + 11.3 = 63$, also auch ungefähr 62. Aber der Maafsstab für die Richtigkeit ist, ob man mit diesen Werthen auch die spec. Gewichte, und namentlich solcher berechnen könne, in welchen das Verhältnifs der Kohlen- und Wasserstoffatome divergirend ist. Kopp sagt: »Nach Löwig soll die Annahme (das spec. Volum eines Elements sey verschieden) nothwendig seyn, weil man für die spec. Volume der Elemente verschiedene Werthe erhalte, je nachdem man von den Beobachtungen an verschiedenen Flüssigkeiten ausgehe.« Nun bestreitet Kopp diese Thatsache nicht geradezu, aber dennoch behauptet er, seine Werthe seyen richtig. Wenn ich 12 Theile einer Mischung von zwei Substanzen habe, welche aus gleichen Theilen von jeder bestehen soll, und es bleiben, wenn ich den einen Körper hinwegnehme, nicht 6, sondern 8 Theile zurück, so

wäre es jedenfalls eine rein subjective Ansicht, wenn Jemand behaupten wollte, die 8 Theile wären in der Mischung doch nur zu 6 Theilen enthalten. Ich habe aber gezeigt, daß wenn man von dem Atomvolum verschiedener, sehr genau beobachteter Verbindungen die Kopp'schen Größen für Wasser- und Sauerstoff hinwegnimmt, für das Volum des Kohlenstoffs 34,5 und 137 zu erhalten ist, und daß man nie die Zahl 78 erhält, und dennoch soll dieselbe die richtige seyn? Ich hätte sehr gewünscht, Kopp hätte die verschiedenen Größen angegeben, mit welchen sich die spec. Gewichte eben so gut berechnen lassen, als mit den meinigen. Wird dieß in der That nachgewiesen, aber nicht bloß für einzelne Verbindungen, in welchen das Verhältniß der Kohlen- und Wasserstoffatome das gleiche ist, so werde ich der Erste seyn, der die aufgestellte Theorie fallen läßt.

Schon in meiner dritten Abhandlung habe ich angegeben, daß das Atomvolum des Weingeistes gleich ist dem des Hydrats der Essigsäure, eben so haben Holzgeist und Ameisensäure, Fuselöl und Baldriansäure gleiches Volum. Aus den gasförmigen Verbindungsverhältnissen ergibt sich, daß sich das gasförmige Aethyloxyd mit den gasförmigen organischen Säuren, wie mit dem Wassergas, ohne Verdichtung vereinigt, und übereinstimmend mit der Verbindung des flüssigen Aethyls mit dem Wasser, findet das gleiche Verhältniß ohne Zweifel auch bei der Vereinigung des flüssigen Aethyls mit den flüssigen Säuren statt, eine Annahme, welche durch die spec. Gewichte dieser Verbindungen vollkommen bestätigt wird. Nimmt man nun für das Wasser 5 Raumeinheiten an, was zwar nicht ganz genau ist, denn $5 \cdot 22,87 = 114$ statt 117, so entsprechen nach meiner Theorie dem Atomvolum des:

	R. E.	R. E.
Weingeistes	C_4H_8O, HO 34 und $\frac{780}{34} = 22,87$	
Aethers	C_4H_8O 29 - $\frac{663}{29} = 22,87$	

		R. E.	R. E.
Acetons	C_3H_3O	21 und $\frac{480}{21} = 22,80$	
ameisensauren Aethers	$AeO, FoO,$	47 - $\frac{1073}{47} = 22,83$	
essigsauren Aethers	$AeO, AcO,$	58 - $\frac{1323}{58} = 22,81$	
Holzgeistes	MeO, HO	23 - $\frac{528}{23} = 22,83$	
Fuselöls	AmO, HO	67 - $\frac{1529}{67} = 22,77$	
baldriansauren Methyloxyds	$MeO, VaO,$	80 - $\frac{1832}{80} = 22,81.$	

Eine größere Uebereinstimmung in Volumen der Raumeinheit kann nicht verlangt werden.

Oben habe ich gezeigt, daß wenn vom Atomvolum des Weingeistes das des Holzgeistes abgezogen wird, sich für C_2H_2 der Werth 250 ergibt. Die gleiche Gröfse erhält man auch durch Vergleichung des Fuselöls mit Weingeist, des Fuselöls mit Holzgeist, des essigsauren Aethers mit ameisensaurem Aether, des baldriansauren Methyloxyds mit ameisensaurem Aethyloxyd, und des baldriansauren Methyloxyds mit essigsaurem Aethyloxyd. Ferner ergibt sich aus den alkoholigen Verbindungen für $2HO$ übereinstimmend der Werth von 280. Mit diesen Zahlen berechnen sich die Atomvolumen dieser Verbindungen ganz genau.

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{Atomvolum.} & \\
 \text{Weingeist} & = 2C_2H_2 + 2HO & = 500 + 280 = 780 \\
 \text{Holzgeist} & = C_2H_2 + 2HO & = 251 + 280 = 530 \\
 \text{Fuselöl} & = 5C_2H_2 + 2HO & = 1250 + 280 = 1530.
 \end{array}$$

Aus den Aetherarten erhält man eben so übereinstimmend für das Atomvolum des Sauerstoffs die Gröfse 80,75.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Essigsaures Aethyloxyd} & = 4C_2H_2 + O_4 & = 1000 + 323 = 1323 \\
 \text{Amelsensaurer Aether} & = 3C_2H_2 + O_4 & = 750 + 323 = 1073 \\
 \text{Baldriansaures Methyloxyd} & = 6C_2H_2 + O_4 & = 1500 + 323 = 1823.
 \end{array}$$

Ich habe hier einen viel schlagenderen Beweis gegeben, daß die Atomvolumen für C, H und O gleich groß in den verschiedenen Verbindungen seyn müssen, als Kopp, denn ich berechne mit den gleichen Gröfsen die Atomvolumen dieser Verbindungen mit der Erfahrung ganz übereinstimmend.

Und

Und dennoch ist es nicht schwer die Unrichtigkeit dieser Ansicht zu beweisen. Ist 80,75 die wirkliche Ausdehnung für das Sauerstoffatom, so ist das Volum für das Wasserstoffatom $140 - 80,75 = 59,25$. Nun ist das Volum für das Kohlenstoffatom berechnet aus dem

$$\text{Weingeist} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 780 \text{ und } 780 - (6 \cdot 59,25 + 2 \cdot 80,75) = 263$$

$$\text{und } \frac{263}{4} = 65,81.$$

Wir haben also für $\text{C} = 65,81$, für $\text{H} = 59,25$ und für $\text{O} = 80,75$. Berechnet man nun mit diesen Zahlen die Atomvolume dieser Verbindungen, so müssen dieselben, wie sich von selbst versteht, richtig herauskommen. Legt man aber den Aether zu Grunde, so erhält man wieder ganz andere Zahlen:

Atomvolum des Aethers	$= 2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{O}$	$= 663$
- - für	$= 2\text{C}_2\text{H}_5$	$= 500$
- - -		$\text{O} = 80,75$
		<hr/> 580,75
- - -	$\text{H} = 82,25$	<hr/> 663,00.

Wir erhalten also für H den Werth 82,25 und für das Atomvolum des Kohlenstoffs den Werth 42,5:

$$663 - (5 \cdot 82,25 + 80,75) = 171 \text{ und } \frac{171}{4} = 42,5.$$

$$\text{Nun ist } 2 \cdot 42,5 + 2 \cdot 82,25 = 250 \text{ für } \text{C}_2\text{H}_5$$

$$\text{und } 2 \cdot 65,81 + 2 \cdot 59,25 = 250 - \text{C}_2\text{H}_5.$$

Welche von diesen Werthen sind nun richtig? Es ist klar, daß sich nach beiden Werthen für C und H die Atomvolume für Weingeist, Holzgeist, Fuselöl, essigsäures Aethyl-oxyd etc. genau müssen berechnen lassen. Berechnet man aber mit den Werthen $\text{C} = 65,81$, $\text{H} = 59,25$ und $\text{O} = 80,75$ Aether und Aceton, so erhält man für

$$\text{Aether} = \text{C}_4 \cdot 65,81 + \text{H}_8 \cdot 59,25 + \text{O} \cdot 80,75 = 640 \text{ statt } 663$$

$$\text{Aceton} = \text{C}_3 \cdot 65,81 + \text{H}_8 \cdot 59,25 + \text{O} \cdot 80,75 = 455 - 480$$

Ueberhaupt ergibt sich sogleich wieder die alte Confusion. Auch hieraus geht abermals mit Bestimmtheit hervor, daß die Atomvolume in den einzelnen Verbindungen nicht gleich groß seyn können, denn wäre dies der Fall, so könnten sich nicht die Differenzen in der Ableitung der Werthe er-

geben. Die eben genannte Uebereinstimmung erklärt sich aber nach meiner Theorie auf das Vollständigste:

Atomvolum des:	R. E.	
Aethers	$C_4 H_8 O = 29$	und $11 \cdot 22,87 = 250$
Methyloxyds	$C_2 H_4 O = 18$	
Differenz für	$C_2 H_4 = 11$	R. E.
Fuselöls	$C_{10} H_{12} O_2 = 67$	$33 \cdot 22,87 = 750$
Weingeists	$C_2 H_4 O_2 = 35$	
Differenz für	$C_8 H_8 = 33$	$= 3 \cdot 11$
Fuselöls	$C_{10} H_{12} O_2 = 67$	$4 \cdot 22,87 = 1000$
Holzgeistes	$C_2 H_4 O_2 = 23$	
Differenz für	$C_8 H_8 = 44$	$= 4 \cdot 11$
essigsauren Aethers	$C_8 H_8 O_4 = 58$	$11 \cdot 22,87 = 250$
ameisens. Aethers	$C_6 H_6 O_4 = 47$	
Differenz für	$C_2 H_2 = 11$	
baldrians. Methyloxyds	$C_{12} H_{12} O_4 = 80$	$22 \cdot 22,87 = 250$
essigsauren Aethers	$C_8 H_8 O_4 = 58$	
Differenz für	$C_4 H_4 = 22$	$= 2 \cdot 11$
baldrians. Methyloxyds	$C_{12} H_{12} O_4 = 80$	$33 \cdot 22,87 = 250$
ameisens. Aethers	$C_6 H_6 O_4 = 47$	
Differenz für	$C_6 H_6 = 33$	$= 3 \cdot 11$

Nach Kopp ist das Atomvolum des baldriansauren Aethyloxyds: $C_{14} H_{14} O$ 115° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1625}{0,8659} = 1876.$$

Nach Fehling ist das Atomvolum des capronsauren Aethyloxyds: $C_{16} H_{16} O_4$ 144° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{1800}{0,882} = 2041$$

und nach demselben Beobachter das Atomvolum des caprylsauren Aethyloxyds: $C_{20} H_{20} O_4$ 200° unter dem Siedpunkte:

$$\frac{2150}{0,8738} = 2460.$$

Berechnet man diese Werthe für den Siedpunkt genau nach den Contractionen des Weingeistes, so erhält man für:

	Atomvolum.
baldriansaures Aethyloxyd	$C_{14} H_{14} O_4 = 2092$
capronsaures Aethyloxyd	$C_{16} H_{16} O_4 = 2355$
caprylsaures Aethyloxyd	$C_{20} H_{20} O_4 = 2900.$

	Atomvolumc.
Atomvolum für capronsäures Aethyloxyd	$C_{16}H_{34}O_4 = 2355$
- - - baldriansäures Aethyloxyd	$C_{14}H_{28}O_4 = 2092$
- - -	$C_2H_2 = 265$
Atomvolum für caprylsäures Aethyloxyd	$C_{20}H_{40}O_4 = 2900$
- - - capronsäures Aethyloxyd	$C_{16}H_{34}O_4 = 2355$
- - -	$C_2H_2 = 515$
- - - $C_2H_2 = \frac{545}{2} = 272,5$.	

Nun ist $\frac{265}{22,87} = 11,8$ und $\frac{272,5}{22,87} = 12$.

Wir erhalten also bei Vergleichung dieser Verbindungen für das Volum von C_2H_2 nicht 11, sondern 12 Raumeinheiten, was wieder vollständig mit meiner Annahme übereinstimmt. Von der Buttersäure an, ist das Atomvolum für $C=4$ R.E. und das Atomvolum für $H=2$ R.E.; folglich $C_2H_2=12$ R.E.

Nach meiner Theorie entsprechen dem Atomvolum des

	R.E.
baldriansäuren Aethyloxyds $AeO, VaO, 91$ und $\frac{2092}{91} = 22,98$.	
capronsäuren Aethyloxyds $AeO, CaO, 103$ - $\frac{2355}{103} = 22,87$	
caprylsäuren Aethyloxyds $AeO, CpO, 127$ - $\frac{2900}{127} = 22,82$.	

Die Ursache, daß bei Vergleichung von Weingeist mit Holzgeist und Fuselöl, von essigsauren mit Ameisensaurem Aethyloxyd etc. für C_2H_2 nicht 12, sondern 11 Raumeinheiten erhalten werden, kann allein nur in der verschiedenen Ausdehnung seinen Grund haben, welche die Atome in diesen Verbindungen annehmen.

Es ist mir schon die Einwendung gemacht worden, daß es nicht wahrscheinlich sey, daß in der Essigsäure die Wasserstoffatome eine verschiedene Ausdehnung hätten wie in der Ameisensäure, weil die Essigsäure durch Oxydation in Ameisensäure übergeht. In der unorganischen Chemie sind aber ganz analoge Fälle bekannt. So ist das Atomvolum des Stickoxydgases $=4$ Vol. Wird demselben 1 Maafs Sauerstoffgas entzogen, so bleiben nicht 3, sondern 2 Maafs Stick-

oxydulgas zurück, und nehmen 2 Maafs Stickoxydulgas wieder 1 Maafs Sauerstoffgas auf, so erhält man sogleich wieder 4 Maafs Stickoxydgas. Eben so sind in der schwefligen Säure und in der Schwefelsäure die Sauerstoffatome verschieden verdichtet, und dennoch gehen beide Verbindungen sehr leicht in einander über.

Ich gebe nun zum Schlusse noch die Resultate, zu welchen mich meine Betrachtung bis jetzt geführt hat.

1) Die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radicale zerfallen in zwei Klassen:

- a) in *Hydroisocarbonyle* oder Radicale, welche entweder eine gleiche Zahl Kohlen- und Wasserstoffatome enthalten, oder in welchen das eine Element um 1 At. das andere überwiegt;
- b) in *Hydropolycarbonyle* oder Radicale, in welchen die Kohlenstoffatome überwiegend sind über die Wasserstoffatome.

2) Nach dem Verhältniß der Kohlen- und Wasserstoffatome zerfallen die *Hydroisocarbonyle* in:

- a) *Dyhenyle* oder Radicale, welche 1 At. Kohlenstoff mehr als Wasserstoffatome enthalten: C_2H , C_4H_3 , C_6H_5 , ...
- b) *Perisyle* oder Radicale, welche aus gleich viel Atomen Kohlen- und Wasserstoff in ungeraden Zahlen bestehen: CH , C_3H_3 , C_5H_5 , ...
- c) *Dyotriyle* oder Radicale, in welchen der Wasserstoff um 1 At. vorherrschend ist über die Kohlenstoffatome: C_2H_3 , C_4H_5 , C_6H_7 , ...
- d) *Artiyle* oder Radicale, welche aus gleich viel Atomen Kohlen- und Wasserstoff in geraden Zahlen bestehen: C_2H_2 , C_4H_4 , ...

3) Sämmtliche Radicale, welche zu der gleichen Gruppe gehören, bilden eine aufsteigende Reihe, in welcher jedes Glied C_2H_2 mehr enthält als das vorhergehende, und sämmtliche Glieder einer Gruppe kommen in ihren Grundeigenschaften mit einander überein.

4) Die *Dyhenyle* verbinden sich mit 3 At. Sauerstoff zu

organischen Säuren: $C_2H, O_3, C_4H_3, O_3, C_6H_5, O_3 \dots$. Die *Dyotriyle* bilden mit 1 At. Sauerstoff Oxyde, welche sich wie Basen verhalten; die Säuren der Dyhenyle verbinden sich sämmtlich mit den Oxyden der Dyotriyle, ferner vereinigen sich beide Klassen von Verbindungen mit 1 At. Wasser zu Hydraten.

5) Bezeichnet man mit $A_1, A_2, A_3 \dots$ die Glieder 1, 2, 3 ... der Säure der Dyhenyle mit 3 At. Sauerstoff oder $C_2H, O_3; C_4H_3, O_3; C_6H_5, O_3 \dots$, ferner mit $B_1, B_2, B_3 \dots$ die entsprechenden Oxyde der Diotriyle oder $C_2H_3, O; C_4H_5, O \dots$ und mit 1, 2, 3 ... die Hydrate der Dyhenylsäuren oder $C_2H, O_3 + HO; C_4H_3, O_3 + HO \dots$, so folgt aus dem Verhältniss der Kohlen- und Wasserstoffatome, dafs die Verbindung $A_1 + B_1$ die gleiche Elementarzusammensetzung haben mufs, als das Säurehydrat 2. Ueberhaupt bilden sich hieraus folgende Reihen metamerer Verbindungen:

$$A_1 + B_1 = 2$$

$$A_2 + B_1 = A_1 + B_2 = 3$$

$$A_2 + B_1 = A_2 + B_2 = A_1 + B_3 = 4$$

$$A_4 + B_1 = A_3 + B_2 = A_2 + B_3 = A_1 + B_4 = 5$$

$$A_5 + B_1 = A_4 + B_2 = A_3 + B_3 = A_2 + B_4 = A_1 + B_5 = 6.$$

u. s. w.

6) Das Atomvolum des Wasserstoffs verhält sich zum Atomvolum des Kohlenstoffs in den:

ersten Gliedern C_2H, C_4H_3, C_6H_5 wie 2 : 6

zweiten Gliedern C_4H_3, C_6H_5, C_8H_7 - 1 : 6 und in den

höheren Gliedern $C_6H_7, C_{10}H_{11}, C_{10}H_{10}$ - 2 : 4.

Wird das Gewicht der G.E. = 12,5 gesetzt, so ist

- Volum - R.E. = 22,87 beim Siedpunkt, und das

$$\text{spec. Gewicht} - R.E. = \frac{12,5}{22,87} = 0,546 \text{ beim Siedpunkt.}$$

7) Verbinden sich die Hydroisocarbonyle mit 1 Atom Sauerstoff, so findet eine Verdichtung statt, welche dem Atomvolum des Sauerstoffs gleich ist. Es bleibt daher das Volum des Radicals bei seiner Verbindung mit 1 At. Sauerstoff unverändert, während eine den Gewichtseinheiten des Sauerstoffs entsprechende Vergrößerung des spec. Gewichts stattfindet. Nehmen aber die Oxyde der Dyhenile noch

2 At. Sauerstoff auf, so ist das Volum dieser Sauerstoffatome gleich dem Volum der Wasserstoffatome in der Verbindung. Demnach ist das Atomvolum des Aethyloxyds: C_2H_5O gleich dem Atomvolum der Essigsäure: $C_2H_3O_2$, das Atomvolum des Amyloxyds: C_5H_9O gleich dem Atomvolum der Baldriansäure: $C_5H_7O_2$. Ueberhaupt folgt hieraus: *dafs die Dyotriyle, die Oxyde derselben mit 1 At. Sauerstoff, und die aus diesen Oxyden sich bildenden Säuren der Dyhenyle mit 3 At. Sauerstoff das gleiche Atomvolum haben.*

8) Verbinden sich die Säuren und Oxyde der Hydroisocarbonyle mit 1 At. Wasser zu Hydraten, so entspricht das Atomvolum der Verbindung dem Atomvolum der Bestandtheile. Es findet daher eine Volumvermehrung von 117 beim Siedpunkte statt. *Bei der Umwandlung des Holzgeistes in das Hydrat der Ameisensäure, des Weingeistes in das Hydrat der Essigsäure, des Amylgeistes in das Hydrat der Baldriansäure bleibt daher das Atomvolum unverändert.*

9) Verbinden sich die Säuren der Dyhenyle mit den Oxyden der Dyotriyle, so ist das Atomvolum der Verbindung ebenfalls gleich dem Atomvolum der Bestandtheile. Da im Methyl und Aethyl das Atomvolum des Wasserstoffs und im Amyl auch das des Kohlenstoffs verschieden ist, so folgt, dafs das Atomvolum der metameren Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen (5) nicht ganz mit einander übereinstimmen können. Nur ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd, baldriansaures Aethyloxyd und essigsaures Amyloxyd haben aus demselben Grunde gleiches Atomvolum.

10) *Der Siedpunkt* der Hydroisocarbonyle wird bestimmt durch das Verhältnifs ihrer Kohlen- und Wasserstoffatome. Nun beträgt:

die Erhöhung für das Kohlenstoffatom	= + 38°,4 und
die Verminderung für das Wasserstoffatom	= - 29°,2
Differenz für CH	= - 9°,2.

Folglich ist der Siedpunkt für $CH = +9°,2$ ¹⁾. Demnach ist der Siedpunkt für

1) Diese Annalen, Bd. 64, S. 518, und Bd. 66, S. 258.

das erste Glied der Dyhenyle	$C_2H = +47^{\circ},6$
- - - Perisyle	$CH = +9^{\circ},2$
- - - Dyotriyle	$C_2H_3 = -10^{\circ},8$
- - - Artyle	$C_2H_2 = +18^{\circ},4$

Der Siedpunkt für die aufsteigenden Glieder erhöht sich demnach für das Eintreten von C_2H_2 constant um $18^{\circ},4$. Die allgemeine Formel für die Erhöhung ist demnach:

$$S + (n - 1) \cdot 18^{\circ},4.$$

11) Verbinden sich die Hydroisocarbonyle mit 1 Atom Sauerstoff, so erhöht sich, in Folge der Condensation welche stattfindet (7), der Siedpunkt um 28° . Jedes Atom Sauerstoff aber, welches bei seiner Verbindung nicht vollständig verdichtet wird, vermindert den Siedpunkt der Verbindung um $8^{\circ},4$. Demnach ist der Siedpunkt für:

$$C_2H, O = +47^{\circ},6 + 28^{\circ} = 75^{\circ},6$$

$$\text{und für } C_2H, O_2 = 75^{\circ},6 - 16^{\circ},8 = 58^{\circ},8$$

in den aufsteigenden Gliedern hingegen erhöht sich der Siedpunkt wieder constant für C_2H_2 um $18^{\circ},4$.

12) Verbinden sich die basischen und sauren Oxyde mit 1 At. Wasser zu Hydraten, so erhöht sich der Siedpunkt um $42^{\circ},8$. Demnach ist der Siedpunkt für das

$$\text{erste Glied der Dyhenyle } C_2H, O_2 + HO = 58^{\circ},8 + 42^{\circ},8 = 101^{\circ},6$$

$$\text{- - - Dyotriyle } C_2H_3, O + HO = 17^{\circ},2 + 42^{\circ},8 = 60^{\circ}$$

in den folgenden Gliedern findet wieder eine Vermehrung von $18^{\circ},4$ für C_2H_2 statt.

13) Verbinden sich die Dyhenylsäuren mit dem ersten Gliede der Dyotriyloxyde, so vermindert sich der Siedpunkt um 20° . Wird daher mit A_1 das erste Glied der Säure der Dyhenyle und mit B_1 das erste Glied der Dyotriyloxyde bezeichnet, so ist der Siedpunkt von:

$$A_1 + B_1 = 58^{\circ},8 - 20 = 38^{\circ},8,$$

und der Siedpunkt jedes folgenden Gliedes liegt um $18^{\circ},4$ höher, ganz gleich, ob sich C_2H_2 mit A oder mit B vereinigt. Daraus entstehen folgende Reihen für die Siedpunkte:

$$\begin{array}{ll}
 A_1 + B_1 = 38^{\circ},8 & A_1 + B_1 = 38^{\circ},8 \\
 A_2 + B_1 = 38^{\circ},8 + 18^{\circ},4 & A_1 + B_2 = 38^{\circ},8 + 18^{\circ},4 \\
 A_3 + B_1 = 38^{\circ},8 + 2 \cdot 18^{\circ},4 & A_1 + B_3 = 38^{\circ},8 + 2 \cdot 18^{\circ},4 \\
 A_4 + B_1 = 38^{\circ},8 + 3 \cdot 18^{\circ},4 & A_1 + B_4 = 38^{\circ},8 + 3 \cdot 18^{\circ},4 \\
 & A_1 + B_2 = 38^{\circ},8 + 18^{\circ},4 \\
 & A_2 + B_2 = 38^{\circ},8 + 2 \cdot 18^{\circ},4 \\
 & A_3 + B_2 = 38^{\circ},8 + 3 \cdot 18^{\circ},4 \\
 & B_4 + B_2 = 38^{\circ},8 + 4 \cdot 18^{\circ},4
 \end{array}$$

u. s. w.

Hieraus folgt, daß die metameren Verbindungen der Säuren der Dyhenyle mit Methyl-, Aethyl- und Amyloxyd nicht allein gleiche Elementar-Zusammensetzung, sondern auch gleiche Siedpunkte haben.

Dagegen differiren die Siedpunkte zwischen den Hydraten der Dyhenylsäuren und den metameren Verbindungen derselben constant um $81^{\circ},2$.

Ich kann nur wünschen, daß meine Ansichten einer genauen Prüfung unterworfen werden. Aber was ich erwarten darf, ist eine Prüfung ohne vorgefaßte Meinung. Will man sie widerlegen, so gebe man zuerst die Gründe an, warum nach meiner Betrachtungsweise das Atomvolum des Aethyls gleich ist dem des Aethyloxyds; denn auf dieser Thatsache beruht mein ganzes System. Sollte sich meine Theorie als falsch erweisen, so muß sie, und je früher je besser, vom wissenschaftlichen Boden verschwinden. Um bloße Rechthaberei ist es mir nicht zu thun. Ist sie hingegen wahr, so haben die Atomvolumen die gleiche Bedeutung für die Wissenschaft, wie die Atomgewichte, und wegen des Einflusses, welchen die näheren Bestandtheile auf die Ausdehnung der Verbindung haben, geben sie ein sicheres Mittel an die Hand, die rationelle Zusammensetzung in zweifelhaften Fällen zu erkennen.

Zürich, den 12. December 1845.