

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

250. Band.

Ueber die Molecularvolume von Flüssigkeiten; von Hermann Kopp.

Danach, wie seit geraumer Zeit eine gröfsere Anzahl von Forschern sich mit den Molecularvolumen von Flüssigkeiten beschäftigt und die darauf bezügliche Literatur einen beträchtlichen Umfang erhalten hat, ist wohl anzunehmen, die Behauptung: *Non solum numerus stoechiometricus, sed etiam volumen pondere stoechiometrico repletum, corporis alicujus qualitas est magni momenti* bedürfe jetzt nicht mehr einer solchen Begründung, wie ich sie ihr zu geben versuchte, als ich meine *Theses simul cum dissertatione inaugurali (De oxydorum densitatis calculo reperiendae modo)* ad summos in philosophia honores rite capessendos veniamque legendi obtinendam am 1. September 1838 in Marburg öffentlich vertheidigte.

In der Verfolgung der damals eingeschlagenen Richtung wendeten sich sehr bald meine Arbeiten den als specifische bezeichneten Volumen zu, die erfüllt werden durch solche Quantitäten flüssiger Körper, welche im Verhältnifs der Atomgewichte der letzteren stehen (die Unterscheidung von Atomgewichten und Moleculargewichten hatte in jener Zeit noch keinen Eingang in die Chemie gefunden), und den Beziehungen zwischen den specif. Volumen und der chemischen Zusammensetzung dieser Körper. In einer längeren Reihe von Veröffentlichungen habe ich mitgetheilt, wie meine Ansichten über diesen Gegenstand bei dauernder Beschäftigung

mit demselben sich gestalteten, und oft genug, was mir gegen Ansichten zu sprechen schien, die von Anderen den von mir vorgebrachten entgegengestellt wurden. Wenn ich hier der mannigfachen, jetzt mit Recht in Vergessenheit gekommenen oder kommenden Streitigkeiten gedenke, an welchen ich früher theilhaftig gewesen bin, will ich mein aufrichtiges Bedauern darüber aussprechen, daß ich 1886 (in dem *Mémoire sur les volumes moléculaires des liquides*) überarbeitet die Form der Polemik nicht eingehalten habe, die 1842 die Anerkennung Berzelius' (in Dessen Jahresbericht für 1841, S. 1 f.) gefunden hatte.

Eine äußere Berechtigung dazu, an der Discussion über die Molecularvolume von Flüssigkeiten mich noch einmal zu theilhaben, glaube ich in Anspruch nehmen zu dürfen. Ob mir dafür auch die innere Berechtigung : die Befähigung zu unbefangener und nicht durch vorgefaßte Ansichten beeinflusster Beurtheilung zukomme, ist eine andere Frage. Mehr als 30 Jahre zurück liegt die Zeit, in welcher ich zuletzt mich mit diesem Gegenstand eingehend beschäftigt habe; seitdem hat Vieles sich geändert, was ihn betrifft, und es mag zu bezweifeln sein, ob ich diesen Aenderungen gebührende Rechnung trage. Die jüngere Generation weiß nicht, wie für Einen aus einer vorausgegangenen der Ballast früher in sich aufgenommenen und gehegter Ansichten es erschwert, dem Vorschreiten der Wissenschaft zu folgen. Wohl hat Der, von welchem wir für Alles lernen, uns gesagt, was vor dem Stehenbleiben bewahre :

Weite Welt und breites Leben,
 Langer Jahre redlich Streben,
 Stets geforscht und stets gegründet,
 Nie geschlossen, oft geründet,
 Aeltestes bewahrt mit Treue,
 Freundlich aufgefaßtes Neue,
 Heitern Sinn und reine Zwecke :
 Nun! man kommt wohl eine Strecke;

aber bei wie Vielen treffen die Voraussetzungen zu, die da gemacht sind? Und bezüglich Dessen, was als das bei gutem Willen noch am Ersten zu Leistende erscheint : Aelteres mit Treue zu bewahren und Neues freundlich aufzufassen, — nach Erreichung eines gewissen Alters neigt doch für Wissenschaftliches die menschliche Natur entschieden mehr zu dem Ersteren als zu dem Letzteren; es mag unerörtert bleiben, ob oder wo Das selbst für Goethe zugetroffen ist. Für Jeden mag mehr oder weniger gelten, was von Berzelius 1818 ausgesprochen worden ist und gerade an ihm sich bewährt hat : dafs die Gewohnheit oft zu der vollkommensten Ueberzeugung von der Richtigkeit einer Ansicht führe, die Schwächen derselben übersehen lasse und unfähig mache, das gegen sie Sprechende anzuerkennen. Aber auf die Gefahr hin, dafs mir unbewufste Verknöcherung der Anschauungen zum Vorwurf gemacht werde : bei dem derzeitigen Stand der Untersuchungen über die Molecularvolume von Flüssigkeiten scheint doch es mir für die Klarstellung und Förderung unseres Wissens über diesen Gegenstand von Nutzen zu sein, wenn ich überblicken lasse, wie es sich entwickelt hat, wenn ich darlege, welche Principien für die weitere Bearbeitung vorgeschlagen sind bez.-w. einzuhalten sein mögen, und einiges Neue dem bereits Vorgebrachten hinzufüge.

Es kann nicht meine Absicht sein, in der vorliegenden Abhandlung einen Ueberblick über die gesammte in Betreff der Molecularvolume von Flüssigkeiten erwachsene Literatur zu geben; ich mufs mich darauf beschränken, auf diejenigen Publicationen hinzuweisen, welche zu dem hier Behandelten in näherer Beziehung stehen. Ebenso ist es unthunlich, die einzelnen benutzten experimentalen Bestimmungen genauer als durch die Angabe, wo hier in Betracht kommende Bestimmungen des betreffenden Beobachters mitgetheilt sind, literarisch nachzuweisen.

Es bedeuten in den Citaten Ann. ch. ph. *Annales de chim. et de phys.*, B. B. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, J. B. Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem., J. Ch. S. *Journ. of the Chem. Soc.*, K. J. Kolbe's Journ. f. pr. Chem., L. A. Liebig's Annal. d. Chem., P. A. Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem., R. S. Roscoe u. Schorlemmer's Ausführl. Lehrb. d. Chem., W. A. Wiedemann's Annal. d. Phys. u. Chem., W. A. B. Berichte d. Wiener Akad., Zeitschr. Ch. Erlenmeyer's, dann Beilstein, Fittig u. Hübner's Zeitschr. f. Chem., Zeitschr. ph. Ch. Ostwald u. van't Hoff's Zeitschr. f. physikal. Chem.

In den Tabellen, welche experimentale Bestimmungen enthalten, bedeuten Bf. H. L. Buff (L. A. Suppl. **4**, 129; B. B. **1**, 205, **4**, 647), Bl. Brühl (L. A. **203**, 1), Bn. F. D. Brown (J. B. f. 1877, 22), Cr. Cross (L. A. **189**, 1), CS. Chapman u. Smith (J. B. f. 1869, 359, 362, 367), D. Dobriner (L. A. **243**, 1, 21), E. Elsässer (L. A. **218**, 302), EH. Erlenmeyer u. Hell (L. A. **160**, 257), F. Frankland (L. A. **74**, 41), Ga. Gartenmeister (L. A. **233**, 249), Gr. Grimm (L. A. **92**, 383), Kp. H. Kopp (P. A. **72**, 1, 223; L. A. **94**, 257, **95**, 307, **98**, 367), Kr. Krafft (B. B. **15**, 1687, 1721, **16**, 3018, **17**, 1371), La. Lachowicz (L. A. **220**, 168, 188), Li. Linnemann (L. A. **136**, 37, **160**, 195, **161**, 15, 18, 26, 43, 178, 190, **162**, 1, Suppl. **3**, 1), LJ. Lieben u. Janecek (L. A. **187**, 126), LR. Lieben u. Rossi (L. A. **158**, 137, **159**, 58, 70), LZ. Lossen u. Zander (L. A. **225**, 109), Mf. Mendeléef (J. B. f. 1860, 7, f. 1865, 468), Ml. Merrill (K. J. **18**, 293), N. Neubeck (Zeitschr. ph. Ch. **1**, 649), P. I. Pierre (J. B. f. 1847 u. 48, 60 ff., f. 1851, 48 ff.), PP. Pierre u. Puchot (Zeitschr. Ch. 1868, 351; L. A. **153**, 259, **163**, 253), Pi. Pinette (L. A. **243**, 32), PrH. Přibram u. Handl (W. A. B. 2. Abth. **84**, 717), R. Ramsay (J. B. f. 1879, 43, f. 1881, 43), S. R. Schiff (*Sui volumi molecolari delle sostanze liquide* aus d. Abhandl. d. *Accademia dei Lincei* f. 1881—82; L. A. **220**, 71, 278, 331, **223**, 47; B. B. **19**, 560), StV. Staedel u. Vollmar (B. B. **15**, 2559; des Letzteren Dissertation Ueber Siedepunkte u. specif. Volumina d. Halogensubstitutionsproducte d. Aethans, Tübingen 1882), T. Thorpe (J. Ch. S. **37**, 141, 189, 327, 341), Ts. Tollens (L. A. **156**, 151, **158**, 104), W. A. Wurtz (L. A. **93**, 107, **132**, 306, **144**, 234), Wr. Weger (L. A. **221**, 61), Z. Zander (L. A. **214**, 138, **224**, 56).

Das Verhältnifs zwischen den Molecularvolumen von Flüssigkeiten wird uns gegeben durch das Verhältnifs zwischen den Räumen, welche den Moleculargewichten proportionale, also die nämliche Anzahl von Molecülen enthaltende Gewichte

der Flüssigkeiten erfüllen. Unter dem Molecularvolum eines Körpers verstehen wir denjenigen Antheil an der Raumerfüllung eines Aggregats von Molecülen dieses Körpers, welcher dem einzelnen Molecül zukommt. Unter einem Atomvolum : dem Volum, mit welchem ein Atom eines Elementes in dem Molecül eines das letztere enthaltenden Körpers vorhanden sei, ist zu verstehen derjenige Antheil an der Gröfse des Mol.-Volums dieses Körpers, welcher dem Vorhandensein jenes elementaren Atomes in dem Molecül des Körpers entspricht. Es wird keinem Mißverständniß unterliegen, wenn daran anschließend auch der einer Atomgruppe, welche ein elementares Atom zu ersetzen fähig ist, zukommende Antheil an der Gröfse des Molecularvolums einer Verbindung als das Atomvolum jener Gruppe bezeichnet wird (CN ein Atom Cyan zu nennen und Aehnliches ist ohnehin ja nichts ganz Ungewöhnliches); es wird dadurch die schleppende Benennung Atomgruppevolum vermieden.

Die Molecularvolume flüssiger Körper — selbstverständlich relative, conventionell auf das des Wassers bei $0^{\circ} = 18,0$ bezogene Gröfsen — sind für gewisse Temperaturen gegeben, wenn die Moleculargewichte der Körper und die specif. o. Volum-Gewichte der letzteren bei den betreffenden Temperaturen bekannt sind; so, wie sie sich hiernach ergeben, bezeichnen wir sie als beobachtete Mol.-Volume. Die Aufgabe ist, die Beziehungen zwischen diesen Mol.-Volumen und der chemischen Natur der Körper zu erkennen. Dafür kommt zunächst in Frage, bei welchen Temperaturen die Mol.-Volume verschiedener flüssiger Körper vergleichbar seien, und dann, ob es — bez.-w. ob es jetzt schon — gerechtfertigt sei, für die einzelnen Atome, aus welchen sich ein Molecül eines Körpers zusammensetzt, oder doch für einzelne dieser Atome bez.-w. für Atomgruppen die s. g. Atomvolume im oben erläuterten Sinne dieses Wortes bestimmen zu wollen.

Die Beantwortung der ersteren Frage erscheint als eine Vorbedingung dafür, überhaupt in die Untersuchung der Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen und der chemischen Zusammensetzung der Körper einzutreten, aber sie ist zur Zeit nicht so, wie Dem entspräche, zu geben. Die Frage liegt hier anders, als sie vor 80 Jahren dafür lag, bei welchen Temperaturen Gasvolumen zum Zweck der Erkenntniss zu vergleichen seien, nach welchem Volumverhältniss eine Verbindung aus gasförmigen Bestandtheilen zusammengesetzt sei; nachdem zu dem Mariotte'schen Gesetz das Gay-Lussac'sche Ausdehnungsgesetz gekommen war, ergab sich für die diesen beiden Gesetzen folgenden Gase von selbst, dass jenes Volumverhältniss ein constantes ist, wenn die Volume der betreffenden Gase unter gleichem Druck bei der nämlichen Temperatur gemessen sind, und auch darüber, weshalb für die in solcher Art abgemessenen Gase das von Gay-Lussac 1808 entdeckte Volumgesetz gilt, war kein Zweifel, seitdem die von Avogadro 1811 als allein zulässig betrachtete Hypothese, unter den angegebenen Umständen sei in gleich grossen Volumen verschiedener Gase die gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, zur wissenschaftlichen Ueberzeugung erhoben war. Für die Erkenntniss von Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen verschiedener tropfbarflüssiger Körper und der differenten atomistischen Zusammensetzung bez.-w. chemischen Natur der letzteren handelt es sich aber nicht um Verhältnisse zwischen den Mol.-Volumen, sondern um Differenzen oder Summen derselben, und bei welchen Temperaturen hierfür die Mol.-Volume zu vergleichen seien, ist meines Wissens noch nicht aus sicher festgestellten anderweitigen Gesetzmässigkeiten abgeleitet. Bei welcher Annahme bezüglich der zur Vergleichung der Mol.-Volume zu benutzenden Temperaturen sich für die als beobachtete gegebenen Mol.-Volume vieler Körper in einer, den jetzt als die rich-

tigeren anzuerkennenden Ansichten über die Zusammensetzung der Körper und der Genauigkeit der Beobachtungen entsprechenden Weise die einfachsten und umfassendsten Regelmäßigkeiten ergeben : Das ist zur Zeit der einzige Anhaltspunkt für die Beurtheilung, welche von den verschiedenen möglichen oder zur Sprache gebrachten Annahmen *) — nicht die richtige sondern — die mehr leistende und in diesem Sinne die richtigere sei.

Als ich 1841 (L. A. **41**, 79, 169) Regelmäßigkeiten in den Molecularvolumen — specif. Volumen o. Atomvolumen, wie sie damals genannt waren — flüssiger Verbindungen kennen lehrte, verglich ich diese Volume für nahezu gleiche Temperaturen : die Temperaturen, bei welchen die specif. Gewichte der betreffenden Körper bestimmt waren. Es ergab sich, dafs in vielen Fällen gleichen Formeldifferenzen annähernd gleiche Differenzen der Mol.-Volume entsprechen; gröfsere Uebereinstimmung zwischen Dem, was das Statthaben dieser Regelmäßigkeit erwarten lassen sollte, und den Beobachtungsergebnissen schien mir in Aussicht zu stehen, wenn die Mol.-Volume (L. A. **41**, 184) „bei correspondirenden Temperaturgraden : bei den Siedetemperaturen der Substanzen oder bei gleichen Abständen von den Siedepunkten“ ver-

*) Ich gehe in dieser Abhandlung nur auf diejenigen Annahmen ein, welche vorzugsweise benutzt und discutirt worden sind. In Betreff der 1859 von Tschermak (L. A. **112**, 129, **114**, 25), dann wieder 1882 von Krafft (B. B. **15**, 1687, 1711, **17**, 1371) vorgeschlagenen Vergleichung der Molecularvolume bei den Schmelzpunkten s. Horstmann's (B. B. **19**, 1582) und Lossen's (L. A. **243**, 102) Bemerkungen, auch R. Schiff's Beurtheilung dieses Vorschlags (L. A. **223**, 247) und Krafft's Entgegnung (B. B. **17**, 1377). Auf die durch van der Waals angeregte Vergleichung der Mol.-Volume bei den s. g. kritischen Temperaturen oder gleichen Bruchtheilen der kritischen absoluten Temperaturen werde ich in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

glichen werden. 1842 (P. A. **56**, 371) betrachtete ich die Mol.-Volume als vergleichbar „bei solchen Temperaturen, bei welchen die Wärme auf die verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Wirkung ausübt“; solche Temperaturen — correspondirende — seien diejenigen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe gleich ist. Als Beweis hierfür wurde damals vorgebracht, dafs bei solchen Temperaturen das Volum einer gewissen Menge Alkohol und die Summe der Volume der daraus entstehenden Mengen Aether und Wasser gleich sind. Aber nur für eine kleinste Zahl von Verbindungen waren damals andere Temperaturen von gleicher oder annähernd gleicher Dampftension bekannt, als die Siedepunkte, und die Mol.-Volume weitaus der meisten Verbindungen waren weder für die Siedepunkte noch für andere correspondirende Temperaturen aus experimentalen Bestimmungen abzuleiten; wir versetzen uns jetzt nur schwer in jene Zeit zurück, in welcher ich (L. A. **50**, 78) zu sagen hatte, dafs ich als Flüssigkeiten, deren Mol.-Volum für jeden Abstand vom Siedepunkt genau bekannt sei, nur Wasser, Aether und Alkohol kenne, und in welcher es mit Dem, was bezüglich der Dampftensionen verschiedener Verbindungen erforscht war, mindestens nicht besser stand als mit Dem, was bezüglich der Ausdehnung durch die Wärme vorlag. Gestützt auf Annahmen, welche zwar einfache aber von mir selbst als unsichere bez.-w. als bestimmt nicht ganz richtige zu beurtheilen waren, versuchte ich 1844 (L. A. **50**, 71) doch, „mich der Lösung des Problems zu nähern, aus der Kenntnifs der empirischen atomistischen Zusammensetzung einer flüssigen Verbindung und ihres Siedepunkts das specif. Gewicht [zunächst das Mol.-Volum] für jede beliebige Temperatur zu berechnen“; unter jenen Annahmen war auch die auf der Vergleichung der Mol.-Volume einiger Verbindungen beruhende, dafs das Mol.-Volum ungeändert bleibe, wenn eine Verbindung durch den Austausch von 2

Wasserstoff-Atomen gegen 1 Sauerstoff-Atom zu einer anderen werde.

Ich war, wie Andere auch, in der Zeit, an welche ich eben zu erinnern hatte, etwas weitherzig in der Beurtheilung, innerhalb welcher Grenzen die Folgerungen aus Annahmen bezüglich der Abhängigkeit der Mol.-Volume bez.-w. der specif. Gewichte oder auch der Siedepunkte (die ich gleichfalls 1841 unter diesem Gesichtspunkt in den Kreis der Untersuchung gezogen hatte) von der Zusammensetzung mit den Resultaten der Beobachtungen übereinzustimmen brauchen, um die Annahmen als zulässig erscheinen zu lassen; daran hatte Antheil, dafs zu dieser Zeit noch sehr häufig — viel häufiger, als Dies in neuerer Zeit vorkommt — für dieselbe Verbindung oder für damals als identisch betrachtete Substanzen stark unter sich abweichende Angaben verschiedener Beobachter, auch als zuverlässig anzusehender, vorlagen. So schien denn auch das Ergebnifs des letzterwähnten Versuches befriedigender zu sein, als es in Wirklichkeit war und sein konnte. Aber mehr und mehr machte sich doch das Bedürfnifs geltend, für eine etwas gröfsere Zahl von Verbindungen die dafür nöthigen experimentalen Bestimmungen zu haben, dafs wenigstens für die durch die Siedepunkte gegebenen correspondirenden Temperaturen die Mol.-Volume mit einiger Sicherheit abgeleitet werden können. Ich ging bald an diese Arbeit, welche — auch durch die Darstellung der gewählten Verbindungen in möglichster, durch die Analyse verbürgter Reinheit — eine etwas langwierige wurde. 1847 konnte ich (P. A. **72**, 1, 223) zugleich mit der Beschreibung meiner Untersuchungsmethoden für 18 Flüssigkeiten die Bestimmung des specif. Gewichtes, der Ausdehnung durch die Wärme und des Siedepunktes veröffentlichen. Die da gewonnenen Resultate bestätigten mir früher bereits wahrgenommene Regelmäfsigkeiten, aber für eine umfassendere Betrachtung des Gegenstandes

reichte das mir zu Gebote stehende Beobachtungsmaterial noch nicht aus. Ich nahm die Arbeit später wieder auf und jetzt schritt sie rascher vor, da die vorher gemachten Erfahrungen mir zu Gute kamen und mein Freund H. Will mir in dem Giefsener Laboratorium eine Anzahl von Verbindungen unter seiner Leitung darstellen liefs (die 1854 bis 1856 erhaltenen Versuchsergebnisse : L. A. **94**, 257; **95**, 307; **98**, 367). 1855 konnte ich der Discussion der Beziehungen zwischen dem Mol.-Volum und der chemischen Zusammensetzung die für die Siedepunkte aus meinen Bestimmungen abgeleiteten Mol.-Volume von 42 Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, zu Grunde legen; dazu kam noch eine Anzahl auch andere Elemente enthaltender Verbindungen, für welche zum Theil I. Pierre von 1845 an, zum Theil ich das specif. Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt untersucht hatte. Für diejenigen Körper, deren Ausdehnung bestimmt war, konnten nun auch die von anderen Beobachtern über das specif. Gewicht gemachten Angaben zur Ableitung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten herangezogen werden.

Zunächst für Verbindungen der ersteren Art sprach ich mich in vorgängigen Mittheilungen (1854 : L. A. **92**, 1; 1855 : L. A. **95**, 121) und in ausführlicherer Darlegung (1855 : L. A. **96**, 153) darüber aus, was sich an allgemeineren Beziehungen zwischen den für die Siedepunkte abgeleiteten Mol.-Volumen und der durch die atomistischen Formeln repräsentirten Zusammensetzung ergebe. So weit das damals zu benutzende Beobachtungsmaterial es beurtheilen liefs, stellte sich in der Regel für die nämliche Formeldifferenz Gleichheit der Differenz der Mol.-Volume heraus, und namentlich für die Glieder homologer Reihen, dafs für sie der Formeldifferenz $n\text{CH}_2$ (hier wie in dem Folgenden sind die

später zu allgemeiner Anerkennung gelangten Atomgewichte gebraucht) eine $n \times 22$ betragende Differenz der Mol.-Volume entspreche; ferner, dafs bei der Vertretung von H_2 durch O das Mol.-Volum, wie es zuerst schien, nur unerheblich geändert, nach vervollständigter Betrachtung übrigens doch etwas vergrößert werde, und weiter, dafs C und H_2 sich ohne wesentliche Aenderung des Mol.-Volums ersetzen können; ausserdem, dafs metameren Körpern gleiches Mol.-Volum zukomme. Dafür, dafs diese einfachen Regelmäßigkeiten sich zeigen, mußten die Mol.-Volume der in Vergleichung kommenden Verbindungen so, wie sie bei Temperaturen von gleicher Dampftension: bei den Siedepunkten sind, in Betracht gezogen werden; die Annahme, solche Temperaturen seien die für die Betrachtung der Abhängigkeit der Mol.-Volume von der chemischen Zusammensetzung anzuwendenden, erschien durch das Statthaben dieser bei ihr sich ergebenden Regelmäßigkeiten als gerechtfertigt *).

Aber diese Regel-

*) Zur Vervollständigung des von Horstmann (B. B. **19**, 1583 ff.) darüber, was mich die Mol.-Volume als bei den Siedepunkten vergleichbar habe betrachten lassen, Angeführten möge hergesetzt werden, was ich 1854 (L. A. **92**, 15) der Angabe einiger der oben erwähnten Regelmäßigkeiten folgen liefs: „Dafs eine Vergleichung der specif. Volume streng genommen nur bei Temperaturen von gleicher Dampfelasticität zulässig ist, ergibt sich schon daraus, dafs alle Regelmäßigkeiten, die nach dem Vorhergehenden doch wenigstens wahrscheinlich sind, zurücktreten oder verschwinden, wenn man für andere Temperaturen, z. B. für absolut gleiche, die Vergleichung versucht. Betrachtet man z. B. die specif. Volume :

		bei 0°	bei dem Siedepunkt
von Alkohol	C_2H_6O	56,8	62,2 (bei 78,4°)
„ ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	60,1	63,1 („ 33,4)
„ Essigsäure	$C_2H_4O_3$	55,5	63,5 („ 117,3)
von Aether	$C_4H_{10}O$	100,5	106,2 (bei 34,9°)
„ Buttersäure	$C_4H_8O_3$	89,0	106,7 („ 157,0)
„ essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	96,7	107,4 („ 74,3)
„ wasserfr. Essigsäure	$C_4H_6O_3$	93,0	109,9 („ 137,9)

mäßigkeiten trafen nicht in allen den Fällen zu, in welchen die s. g. empirischen atomistischen Formeln der sich gegenüber gestellten Verbindungen sie erwarten lassen sollten. Es wurde nachgewiesen, daß die Mol.-Volume der Verbindungen keineswegs nur durch die atomistische Zusammensetzung der letzteren bedingt sind : über die Unsicherheitsgrenze der Beobachtungen hinaus war das Zweifache des Mol.-Volums des Aldehyds C_2H_4O von dem Mol.-Volum des essigs. Aethyls oder der Buttersäure, beide $C_4H_8O_2$, das Zweifache des Mol.-Volums des Acetons C_3H_6O von dem Mol.-Volum des butters. Aethyls oder des valerians. Methyls, beide $C_6H_{12}O_2$, die Summe der Mol.-Volume des Aldehyds C_2H_4O und des Acetons C_3H_6O von dem Mol.-Volum des butters. Methyls $C_5H_{10}O_2$ abweichend gefunden.

Es mußte also auf die s. g. rationelle Constitution der Verbindungen zurückgegangen werden : auf eine Vorstellung darüber, wie in den kleinsten Theilchen derselben die elementaren Atome gruppirt seien. Dafür stützte ich mich auf die durch Gerhardt 1852 proclamirte Beziehung der Verbindungen auf bestimmte Typen ; seine Theorie war zu der Zeit, in welcher ich mich mit den eben in Erinnerung gebrachten Arbeiten beschäftigte, nicht bloß die neueste, sondern auch die, welche am Meisten leistete, namentlich im Bereiche der organischen Chemie dadurch, wie sie die Grundgedanken

so ersieht man, wie sich von jenen Regelmäßigkeiten bei der gleichen Temperatur 0° fast Nichts zeigt, während bei den ungleichen Siedepunkten, wo die Wärme gleiche Wirkung auf die verschiedenen Flüssigkeiten ausübt, die einfachsten Beziehungen hervortreten.“

Die vorstehenden specif. o. Mol.-Volume beziehen sich noch auf Mol.-Gewichte, wie diese sich bei der Berechnung mit s. g. abgerundeten Atomgewichten ($C=12$, $O=16$ f. $H=1$) ergaben. Die weiterhin in dieser Abhandl. angeführten Mol.-Volume sind unter Zugrundelegung der Stas'schen Atomgewichte berechnet.

der bis dahin schroff sich gegenüberstehenden Theorien : die der gemäß Berzelius' elektrochemischem System vorgebracht gewesenen Lehre von den zusammengesetzten Radicalem und die der aus der Erkenntniß der Substitutionsvorgänge hervorgegangenen unitarischen Lehre in sich aufnahm. Sie gab auch Etwas wie eine Erklärung dafür, weshalb die vorbesprochenen Regelmäßigkeiten nicht allgemein statthaben, so fern nach ihr präcisirt werden konnte, wann sie zutreffen : bei der Vergleichung von Verbindungen, welche auf den nämlichen Typus zu beziehen, d. h. deren kleinste Theilchen in ähnlicher Weise gebaut seien.

Was sich mir an Regelmäßigkeiten und an Beschränkung in dem Auftreten derselben zunächst für Verbindungen ergeben hatte, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, liefs das damals vorliegende Beobachtungsmaterial an Verbindungen wiederfinden, in deren Zusammensetzung auch Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder Stickstoff eingeht (1855 : L. A. **96**, 303; 1856 : **100**, 19). — Dem Statthaben dieser Regelmäßigkeiten und den daraus zu folgernden Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen flüssiger Verbindungen und der chemischen Natur der letzteren gab ich in der Art Ausdruck, dafs ich für die Atome der Elemente bestimmte Volume — in dem S. 5 erläuterten Sinn — ableitete, unter Annahme, dafs dem Atom des nämlichen Elementes bei ungleicher chemischer Function desselben verschiedene Volume zukommen können. Als die chemische Function eines elementaren Atoms in einer Verbindung — den Einfluss, welchen es auf das chemische Verhalten der Verbindung ausübt — bedingend kam nach der Typentheorie aufser der qualitativen Beschaffenheit des Atoms noch in Betracht, ob es ein typisches o. extraradicales oder ob es ein intraradicales sei, und im letzteren Fall, mit welchen anderen elementaren Atomen es zu einem zusammengesetzten Radical

vereinigt sei. Dem extraradicalen Sauerstoff legte ich ein anderes Atomvolum bei, als dem intraradicalen, ähnliche Annahmen verschiedener Atomvolum machte ich für den Schwefel, und für den Stickstoff ergaben sich drei Atomvolum, je nachdem derselbe extraradical in den auf den Ammoniak-Typus zu beziehenden Verbindungen oder in der Cyangruppe oder in der Nitrogruppe enthalten ist; aber wie für den Kohlenstoff war auch für Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod keine Veranlassung geboten, mehr als je Ein Atomvolum anzunehmen.

Die damals als Atomvolum der genannten Elemente abgeleiteten Zahlen gestatteten die Berechnung der Mol.-Volum und die Vergleichung der Rechnungsergebnisse mit den aus den experimentalen Daten sich ergebenden : den s. g. beobachteten Mol.-Volumen für eine damals immerhin groß erscheinende Anzahl von Verbindungen. In der vorzugsweise stark vertretenen und Körper von mannigfachem chemischem Charakter einschließenden Abtheilung von Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, überstieg die Differenz zwischen dem Rechnungs- und dem Beobachtungsergebnis niemals 4 pC. des Betrages des Mol.-Volums, war sie aber in den meisten Fällen viel kleiner, und auch für die noch andere Elemente enthaltenden Verbindungen kamen die berechneten Mol.-Volumen den beobachteten recht nahe. — Diese Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung liefs die als Atomvolum bezeichneten Zahlen mehrfach als das Wesentliche betrachten, was bei den hier in Besprechung stehenden Arbeiten herausgekommen sei. Wenn auch noch in neuerer Zeit (1886 : L. A. **233**, 325) Lossen dieser Auffassung entgegengetreten ist, habe ich doch Veranlassung, daran zu erinnern, welche Bedeutung ich selbst 1855 den damals von mir als Atomvolum verschiedener Elemente abgeleiteten und zu Rechnungen benutzten Zahlen beigelegt habe. Ich urtheilte über sie (L. A. **96**, 178) : „Ich lege den so

sich ergebenden Zahlen keinen weiteren Werth bei, als dafs sie einen in den einzelnen Folgerungen mit den Beobachtungsergebnissen sehr nahe übereinstimmenden Ausdruck für das specif. Volum jeder bis jetzt genauer untersuchten Verbindung $C_aH_bO_c$ aufstellen lassen; was den Werth dieses Ausdrucks selbst betrifft, so werde ich S. 183 ff. hierauf specieller zurückkommen. — — Die Zahlen, die ich hier gebe, empfehlen sich dadurch, dafs sie die oben angeführten, als hauptsächlich zu betrachtenden Regelmäßigkeiten involviren und dafs der durch sie gebildete Ausdruck für *alle* nur Kohlenstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltende Flüssigkeiten, deren specif. Volum für den Siedepunkt bekannt ist, dieses mindestens sehr annähert wiedergiebt“, und (a. a. O., 184 f.) : „Der hier angenommene allgemeine Ausdruck kann keinen Anspruch darauf machen, der *richtige* zu sein, aber ich glaube, dafs er ein *brauchbarer* ist; er ist eine brauchbare Interpolationsformel, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specif. Volum auszudrücken. Nichts berechtigt zu der Annahme, dafs sich nicht noch andere brauchbare Ausdrücke aufstellen lassen, und wenn ein anderer bei gleich genauer Darstellung aller Beobachtungsergebnisse einfacher ist oder bei gleicher Einfachheit alle Beobachtungsergebnisse genauer wiedergiebt, ist er unbedingt dem hier angenommenen vorzuziehen“. Und noch, nachdem ich auch für andere Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die ihnen beizulegenden Atomvolumen abgeleitet hatte, (L. A. 96, 320) : „Ich glaube gezeigt zu haben, dafs die ersteren Beweise“ [für das Statthaben einzelner Regelmäßigkeiten in den specif. Volumen flüssiger Verbindungen] „sich jetzt mit grofser Sicherheit führen lassen, dafs aber die Versuche in letzterer Beziehung“ [allgemeinere Ausdrücke für diese specif. Volume zu gewinnen, so dafs eine Vorausbestimmung dieser Eigenschaft möglich sei] „noch unsicher sind und die aufgestellten allgemeinen Ausdrücke für

die specif. Volume der flüssigen Verbindungen nur als brauchbare Interpolationsformeln anzusehen sind, nicht aber theoretisch und empirisch streng bewiesene Wahrheiten enthalten“. — Ich war keineswegs der Ansicht, daß stärkere Abweichungen zwischen den mit den von mir angegebenen Zahlen berechneten Mol.-Volumen und den aus Beobachtungen der specif. Gewichte folgenden auf Rechnung der Ungenauigkeit dieser Beobachtungen zu setzen seien; (L. A. **96**, 183 f.) : „Es liegt kein Grund vor, bei den Flüssigkeiten, für welche die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung am Größten sind, größere Ungenauigkeit in den experimentalen Bestimmungen anzunehmen; Diesem widerspricht auch der Umstand, daß sich manchmal dieselbe größere Differenz bei zwei isomeren Substanzen vorfindet, wo doch nicht anzunehmen ist, daß bei der Untersuchung derselben die nämliche Fehlerquelle in gleichem Sinne und gleich stark wirkte“.

Ich war, als ich um die Mitte der 50er Jahre diese Untersuchungen vorerst abschloß, nicht im Unklaren darüber, daß die Resultate derselben — gerade so weit sie die Beilegung bestimmter Atomvolume an Elemente, welche in Verbindungen enthalten sind, betrafen — hinfällig werden, wenn die weitere Entwicklung der Chemie zu anderen Vorstellungen über die Gruppierung der Atome in den kleinsten Theilchen der Verbindungen führe, als diejenigen waren, auf welche ich mich stützte. Ich äußerte mich (L. A. **96**, 174 ff.) : „ Die Ansichten, zu welchen man bezüglich der rationalen Constitution der chemischen Verbindungen kommt, können nur unsichere sein. — — Diejenigen Ausdrücke für die rationelle Constitution, welche jetzt die meisten Reactionen eines Körpers gut erklären und die Beziehungen desselben zu allen bekannten anderen Substanzen am Anschaulichsten darstellen, können den Werth, welchen wir ihnen jetzt beizulegen haben, verlieren, wenn andere Reactionen und andere Substanzen

bekannt werden; alle Ansichten über rationelle Constitution haben nur einen relativen Werth, in Beziehung auf den jeweiligen Zustand der Chemie. Alles, was sich auf diese Ansichten stützt, theilt ganz das Unsichere und Schwankende der gewählten Grundlage. — Will man für den allgemeinen Ausdruck einer physikalischen Eigenschaft sich auf Ansichten über die rationelle Constitution stützen, so müssen diese — für die Verbindungen wenigstens, an welchen man die Zulässigkeit jenes Ausdrucks zunächst beweisen will — gegebene, und nicht etwa zugleich mit jenem Ausdruck zu findende, sein. Es wäre ein Zirkelschluss, wollte man jene physikalische Eigenschaft auf Ansichten über die rationelle Constitution gestützt erklären, die man gleichzeitig umgekehrt aus jener physikalischen Eigenschaft ableitet“.

Die theoretischen Ansichten, auf welche ich die Beilegung von Atomvolumen an in Verbindungen enthaltene Elemente 1855 basirte, blieben nicht lange in Geltung. Es waren, wie bereits bemerkt, diejenigen, welche Gerhardt's Beziehung der verschiedenen Verbindungen auf Typen zu Grunde lagen. Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak sollten verschiedene Typen : bestimmte Bauarten der Verbindungen repräsentiren, in welchen letzteren ein oder mehrere elementare Atome der Typen durch andere elementare Atome oder durch Atomgruppen — zusammengesetzte Radicale — ersetzt seien. Die in etwas complicirteren Verbindungen angenommenen zusammengesetzten Radicale wurden zunächst als in den ersteren so, wie elementare Atome in einfacheren Verbindungen, abgeschlossen dastehende nähere Bestandtheile der Molecüle betrachtet; die Beziehung einer Verbindung auf einen bestimmten Typus sollte die wirkliche Structur des Molecüls der Verbindung angeben, und Dem gemäß sollte jede Verbindung nur auf Einen Typus beziehbar sein. Zeugnifs dafür,

dafs die Classification der Verbindungen nach Typen zuerst in diesem Sinn aufgefaßt war, legen ab die Discussionen darüber, ob eine bestimmte Classe von Verbindungen nach diesem oder nach jenem Typus zusammengesetzt sei: die zwischen Gerhardt und Wurtz 1853 und 1854 darüber geführte z. B., ob die Amide auf den Ammoniak- oder auf den Wassertypus zu beziehen seien. Da war die Ueberzeugung vorhanden, dafs die typischen Formeln etwas Reales über die Gruppierung der Atome in den Molecülen von Verbindungen angeben sollen und können. Dafür sprach denn auch, dafs nach dem Zutreffen der für die Mol.-Volume gefundenen Regelmäßigkeiten die Verbindungen sich in bestimmte Classen sonderten, welche den verschiedenen Typen entsprachen. — Aber bald gewann diejenige Ansicht die Oberhand, die bestritt, dafs den typischen Formeln diese Bedeutung zukomme. Namentlich wie Gerhardt selbst vom Herbst des Jahres 1855 an sich aussprach, liefs in den nächstfolgenden Jahren Viele davon überzeugt sein, dafs es ein vergebliches Bemühen sei, zu der Einsicht zu gelangen, wie in einem kleinsten Theilchen eines Körpers die es zusammensetzenden elementaren Atome gruppirt seien. Constitutionsformeln, welche Dies angeben, seien nicht aufzustellen; alle drücken nur Beziehungen und Analogien aus, seien dafür zweckmäfsig, Reactionen zu veranschaulichen, und je nachdem es sich für den nämlichen Körper um eine oder um eine andere Reaction handele, sei demselben mit gleichem Recht eine oder eine andere s. g. Constitutionsformel zuzuschreiben. — Die Zeit, in welcher diese so zu sagen nihilistische Vorstellung bei Vielen als das Höchste galt, wozu die Forschung sich erheben könne, war jedoch nur eine kurze. Von 1858 an brach Kekulé dafür die Bahn, dafs die Aufgabe, die Gruppierung der Atome in einem Molecül eines Körpers zu bestimmen, wieder als eine zulässige und lösbare die Chemiker

beschäftigte; erfolgreicher als je vorher wurde sie jetzt darauf hin bearbeitet, daß von der so lange gemachten Voraussetzung, in allen etwas complicirter zusammengesetzten Verbindungen seien Gruppen von Atomen als abgeschlossene Bestandtheile der Molecüle enthalten, Abstand genommen und dafür in's Auge gefaßt wurde, wie alle einzelnen ein Molecül einer Verbindung zusammenfügenden elementaren Atome unter sich verkettet seien.

Auch das experimental erlangte Material, welches meinen Ableitungen von Regelmäßigkeiten in den Mol.-Volumen flüssiger Verbindungen und der für die in ihnen enthaltenen Elemente anzunehmenden Atomvolumen zu Grunde gelegt war, erfuhr bald Berichtigung. Weniger in der Art, daß Fehler in den Beobachtungen nachgewiesen worden wären, welche ich an den von mir untersuchten Substanzen angestellt hatte; wohl aber durch den Nachweis, daß bisher auf je Eine Verbindung bezogene, von Anderen und von mir gemachte Bestimmungen des specif. Gewichtes und des Siedepunkts an wesentlich verschiedenen, nicht identischen sondern metameren Verbindungen erhalten worden waren oder sein konnten. Von 1862 an wurde die Existenz von Metamerien für Alkohole $C_nH_{2n} + 2O$ und analoge Derivate derselben experimental nachgewiesen; rasch erstreckte sich auf andere Classen von Verbindungen die Erkenntniß von Metamerien, für deren Repräsentation die Typentheorie unzureichend war. Vorher hatte man die Abweichungen zwischen jenen Bestimmungen als zufällige, auf mangelnder Reinheit der betreffenden Verbindung oder auf Versuchsfehlern beruhende zu betrachten, und ihnen entsprechend waren die Grenzen weiter von einander abstehend, innerhalb deren Uebereinstimmung zwischen den Folgerungen aus aufgestellten Regelmäßigkeiten oder aus einem allgemeineren Ausdruck und den Resultaten der Beobachtung erwartet werden dürfe; jetzt waren jene Ab-

weichungen wenigstens zum grofsen Theil als nur scheinbare erkannt und beseitigt, und damit waren die Grenzen engere geworden, innerhalb deren diese Uebereinstimmung zu fordern wäre. Und zu dieser Berichtigung des experimental erlangten Materials kam nun auch — erst spärlich, dann reichlich — eine Erweiterung desselben; von hier in Betracht kommenden Untersuchungen, welche für eine mindestens etwas gröfsere Anzahl von Flüssigkeiten die genauere Bestimmung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten zum Gegenstand hatten, wurden vor 1880 nur die von H. L. Buff (von 1866 an) veröffentlicht; dann folgten umfassendere von Thorpe (1880), R. Schiff (von 1882 an), und (gleichfalls von 1882 an) die durch Schüler Lothar Meyer's und die zahlreichen auf W. Lossen's Anregung und unter Dessen Leitung ausgeführten.

Die Beurtheilung Dessen, was für die Mol.-Volume von Flüssigkeiten mit geringerer oder gröfserer Wahrscheinlichkeit sich an Regelmäfsigkeiten ergeben hatte, und namentlich, wie diese Volume durch die atomistische Constitution der Verbindungen bedingt seien, hielt mit der Berichtigung der die Constitution betreffenden theoretischen Ansichten nicht Schritt. Es wurde zunächst einfach — diesmal — der alte Wein auf die neuen Schläuche gezogen; wenigstens im Ganzen wurde das vorher Gefundene so gut wie es zu gehen schien in die neuere Vorstellungsweise übersetzt während längerer Zeit beibehalten, als zu erwarten gewesen wäre und als gerechtfertigt war. Das dem vorher als intraradical aufgefafsten Sauerstoff beigelegte Atomvolum nachher noch dem als zweifach an Kohlenstoff gebunden bezeichneten Sauerstoff — dem Carbonyl-Sauerstoff, wie ihn Ostwald (Allgem. Chemie, I, 315; 1885) nannte — zu belassen, entsprach z. B. doch der Abänderung der ganzen Anschauung bezüglich der Constitution nicht; aber vereinzelt stand Lothar Meyer's Be-

merkung (in s. Modernen Theorien d. Chemie von der 2. Aufl. 212; 1872 an) da : richtiger sei es zu sagen, daß der Gruppe --CO-- ein gewisser Volumwerth beigelegt sei, wobei es unentschieden bleibe, welcher Antheil an demselben dem einen und dem anderen Atom zukomme. Derartiges war doch schon unzulässig für Verbindungen, bei welchen die Structur-(Atomverkettungs-)Formeln noch den früheren typischen Formeln entsprachen : aufgelöste typische Formeln waren; aber seit 1866 noch mehr für die bald als aromatische unterschiedenen.

Besser berücksichtigt wurden die neueren Ansichten über die Gruppierung der Atome in Moleculen von Verbindungen erst, als die von mir 1855 vorgebrachten allgemeineren Resultate meiner Untersuchungen darauf hin bestritten wurden, daß die Ergebnisse von Beobachtungen nicht mit denselben in Einklang stehen. Bei berichtigtem und vermehrtem experimentalem Material ergaben sich mehr und mehr Widersprüche von geringerem oder größerem Belang gegen Regelmäßigkeiten, welche ich nach Dem, was das zu jener Zeit disponibele Material an Anhaltspunkten für die Beurtheilung bot, als allgemein statthabende hingestellt hatte. Für metamere Verbindungen, die nach meinen damaligen Anschauungen gleiches Mol.-Volum haben sollten, wurden die Mol.-Volume ungleich gefunden, meist nur wenig aber doch merklich von einander verschieden, manchmal aber auch beträchtlicher; am Stärksten zunächst bei dem Aethylenchlorid und dem Aethylidenchlorid : zwei Verbindungen, für welche die früher vorliegenden Versuchsdata zur Ableitung der Mol.-Volume diese so in einander fließend ergeben hatten, daß ich sie als gleich groß betrachten durfte, während später (1880 u. 1882) die Bestimmungen von Thorpe, Staedel und R. Schiff übereinstimmend sie als erheblich ungleich nachwiesen. Auch in Fällen, in welchen nach dem von mir damals Behaupteten gleichen Formeldifferenzen

gleiche Differenzen der Mol.-Volume entsprechen sollten, wurden die letzteren Differenzen in einem nicht der Unsicherheit der Bestimmungen zuzuschreibenden Mafse ungleich gefunden; dafs selbst bei ganz analogen Verbindungen der Formeldifferenz CH_2 nicht immer — wie ich Dies annehmen zu sollen geglaubt hatte — dieselbe Differenz der Mol.-Volume entspricht sondern eine mit der Anzahl der Kohlenstoffatome stetig sich ändernde entsprechen kann, setzte namentlich (1886) Gartenmeister's Untersuchung der normalen Fettsäureester aufser Zweifel, in deren Reihe er bis zu weit höheren Gliedern hinaufstieg, als mir möglich gewesen war. Noch andere Consequenzen aus Dem, was ich als regelmäfsig statthabend betrachtet hatte, wurden als nicht zutreffend befunden. Damit waren die Fundamente für die von mir versuchte Ableitung von Atomvolumen, welche den in Verbindungen enthaltenen Elementen zuerkannt werden könnten, erschüttert, die praktische Bedeutung der von mir abgeleiteten Atomvolume mehr als nur unsicher geworden, und es war als sehr fraglich anzusehen, ob für sie Ersatz zu gewinnen sei. Aber noch mehr wurde dann angezweifelt : ob die von mir eingehaltene Vergleichung der Mol.-Volume verschiedener Körper bei den Siedetemperaturen der letzteren so die richtige sei, wie Dies mir erschienen war.

Nach 1855 war aufser Betracht geblieben, was ich 1842 (P. A. **56**, 377) nach der Darlegung geurtheilt hatte, dafs bei der Vergleichung der Mol.-Volume verschiedener Verbindungen bei Temperaturen von gleicher Dampftension : s. g. correspondirenden Temperaturen in den Beziehungen dieser Volume zu den chemischen Formeln der betreffenden Substanzen Regelmäfsigkeiten hervortreten, welche sich nicht zeigen, wenn man die Mol.-Volume derselben Verbindungen bei gleicher Temperatur vergleicht : „Die Vergleichung der specif. Volume

bei derselben Temperatur hat indeß auch Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, deren Existenz außer Zweifel gesetzt ist. Es muß also ein bedingender Zusammenhang zwischen den letzteren Gesetzmäßigkeiten und denjenigen bestehen, die für correspondirende Temperaturen gefunden werden. — — Die Untersuchungen über die Contraction, die bei der Vereinigung verschiedener Bestandtheile von derselben Temperatur eintritt, über die Art, wie wir uns die Volumconstitution der Verbindungen, und die Relationen zwischen den spec. Volumen analoger Verbindungen bei nahe derselben Temperatur vorzustellen haben, verlieren also nicht im Geringsten an Wichtigkeit, wenn auch für correspondirende Temperaturen einfachere Condensationsgesetze nachgewiesen werden; sie gewinnen im Gegentheil noch an Interesse, da sie die Erkenntniß eines nothwendigen allgemeinen Zusammenhanges vorbereiten“. Von 1854 an (vgl. S. 11) betrachtete ich es als erwiesen und während langer Zeit war es unbestritten, daß für die Erkenntniß von Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen von Flüssigkeiten diese Volume bei Temperaturen von gleicher Dampftension : am Einfachsten bei den Siedepunkten der betreffenden Flüssigkeiten unter Normaldruck zu vergleichen seien. So wenig wurde hieran gezweifelt, daß statt des früher ausschließlich benutzten Verfahrens zur Ableitung vergleichbarer Mol.-Volume von Flüssigkeiten : für jede der letzteren das specif. Gewicht und damit das Mol.-Volum für eine niedrigere Temperatur und die Ausdehnung durch die Wärme so weit zu bestimmen, um auf das Mol.-Volum bei dem Siedepunkt schließen zu können, das einfachere : das specif. Gewicht und damit das Mol.-Volum unmittelbar für die Siedetemperatur zu bestimmen, durch W. Ramsay (von 1879 an) und mit ungleich größerer Genauigkeit durch R. Schiff (von 1882 an) in Anwendung gebracht wurde. Die für die Siedepunkte ermittelten Mol.-Volume gaben das Material für die an dieser

Stelle nicht einer eingehenderen Erwähnung zu unterziehenden Erörterungen darüber ab, welche Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen flüssiger Verbindungen und der atomistischen Constitution der letzteren zu erkennen seien. — Aber 1886 machte Horstmann (B. B. **19**, 1579) darauf aufmerksam, daß die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur für diese Beziehungen von mir angegebene Regelmäßigkeiten schärfer hervortreten lasse; er behauptete, daß sie gleichfalls eine zulässige und daß die bisherige Behandlung des hier in Besprechung stehenden Gegenstandes von dem Vorwurf unberechtigter Einseitigkeit getroffen sei. Bei der Wichtigkeit der damit aufgeworfenen Frage erscheint mir eine eingehendere Erörterung derselben als geboten.

Sehen wir zunächst zu, welche allgemeinere — ich darf nicht sagen : theoretische — Gründe für die eine und für die andere Vergleichungsart vorgebracht worden sind.

Ich hatte mich 1842 (vgl. S. 8) dahin ausgesprochen, die Mol.-Volume flüssiger Körper seien vergleichbar bei Temperaturen von gleicher Dampftension als solchen, „bei welchen die Wärme auf die verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Wirkung ausübt“. Das war wenig, war aber doch Etwas *).

*) Ich habe 1854 (L. A. **92**, 15 f.) darauf aufmerksam gemacht, daß die Regelmäßigkeiten in den Mol.-Volumen flüssiger Verbindungen, die ich damals als bei den Siedepunkten statthabend erkannt hatte, auch noch bei solchen Temperaturen deutlich hervortreten, welche gleich weit von den Siedepunkten der betreffenden Substanzen abstehen. Solche Temperaturen sind ungefähr auch Temperaturen von gleicher Dampftension. Für viele organische Verbindungen, auch für ungleich hoch siedende, ist die Volumänderung von den Siedepunkten aus für gleiche Abstände von denselben eine annähernd gleiche (vgl. die Zusammenstellung von mir untersuchter Flüssigkeiten P. A. **72**, 292 f.). Auch Dies scheint mir für die Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei den Siedepunkten der letzteren oder allgemein bei Temperaturen von gleicher Dampftension zu sprechen.

Horstmann selbst gesteht Das zu. wenngleich nur unter Beifügung einiger Bedenken : „Allerdings befinden sich verschiedene Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten augenscheinlich in analogem Zustande, aber doch nur in einer ganz bestimmten Beziehung, sofern eben die Möglichkeit des Uebergangs in den Gaszustand unter constantem Drucke in Betracht kommt. Ob jedoch diese Vergleichbarkeit sich nothwendig über alle diejenigen Eigenschaften der Molecüle und Atome erstreckt, von welchen die Raumerfüllung im flüssigen Zustande abhängt, ist mindestens zweifelhaft. Wenn wirklich in einer Beziehung der Zustand flüssiger Verbindungen bei ihren Siedepunkten zur Vergleichung der Volume besonders geeignet ist, so kann doch die Erwärmung auf ungleich hohe Temperaturen in anderer Beziehung ungünstig sein, weil dadurch der Bewegungszustand und der innere Zusammenhalt der Molecüle ungleich verändert werden kann“. Er erinnert hinsichtlich Dessen, daß die Vergleichung der Mol.-Volume von Verbindungen fast nur bei den den letzteren unter gewöhnlichem Druck zukommenden Siedepunkten vorgenommen wurde, unter Bezugnahme auf einen von Bartoli (*Ann. ch. ph.* [6] 7, 394; 1886) gegen das von mir Behauptete erhobenen Einwurf auch daran, daß „Die Siedepunkte ändern sich mit dem Drucke, aber statt der gewöhnlichen Siedepunkte unter normalem Atmosphärendruck können mit gleichem Rechte die Siedepunkte unter anderen Drucken, oder mit anderen Worten, die Temperaturen gleicher beliebig großer Dampfspannung als Vergleichstemperaturen benutzt werden. Soweit das vorhandene Beobachtungsmaterial reicht, ergeben sich in der That stets ähnliche, wenn auch nicht genau dieselben Volumbeziehungen bei den Siedepunkten unter verschiedenen Drucken. Es scheint, daß diese Volumbeziehungen in gewissem Mafse von der willkürlich gewählten Größe des Druckes abhängen, unter welchem die Siedepunkte bestimmt werden. Dieser Um-

stand würde schon darauf hinweisen, daß die Vergleichung bei den gewöhnlichen Siedepunkten allein kein vollständiges Bild der Erscheinung gewähren könne“. Diesem Einwurf hatte ich bereits 1842 (P. A. **56**, 375 f.), so weit Das damals möglich war, begegnet, und daß ihm die Begründung fehlt ist von mir, wie ich glaube, gerade Bartoli gegenüber alsbald (*Mémoire sur les vol. mol. des liquides*; 1886, auf welches Schriftchen übrigens Horstmann hinweist) nachgewiesen worden, übrigens auch noch in neuerer Zeit von anderer Seite (Neubeck 1887 : Zeitschr. ph. Ch. **1**, 663).

Anderseits spricht sich Horstmann dahin aus : „Die Vergleichung der Volume flüssiger Verbindungen bei gleichen Temperaturen scheint stets von allen Forschern auf diesem Gebiete als unstatthaft oder wenigstens als unzweckmäßig angesehen worden zu sein, weil sich die verschiedenen Flüssigkeiten beim Erwärmen nicht gleich stark ausdehnen. Wegen der ungleichen Ausdehnung ist nun allerdings die Festsetzung einer bestimmten Temperatur zur Vergleichung der Volume willkürlich, insofern sich im Allgemeinen bei 0° andere Beziehungen ergeben werden, als etwa bei 50° oder bei 100°. Allein trotz derselben Bedenken pflegt man sonst andere physikalische Eigenschaften bei gleichen Temperaturen, oder überhaupt unter möglichst gleichartigen äußeren Bedingungen, zu vergleichen. Man erwartet, daß alsdann nur noch solche Unterschiede sich zeigen werden, welche von der Natur und inneren Beschaffenheit der betreffenden Stoffe abhängig sind. Diese Erwartung ist gewiß auch bezüglich der Volume berechtigt“. Es scheint mir, wenn es sich um andere Körper als um gasförmige unter gleichem Druck handelt, nicht, daß dieser Erwartung so viel Berechtigung von vornherein zukommt, wie Horstmann meint. Gewiß vergleicht man sehr oft die Beträge einer physikalischen Eigenschaft verschiedener Körper für die nämliche Temperatur, namentlich wenn der Betrag der betreffenden

Eigenschaft sich mit der Temperatur ändert; aber der Grund dafür scheint mir doch überwiegend in ungefähr gleichem Rang mit dem zu stehen, weshalb man die Ergebnisse von Analysen auf Procentgehalte an den Bestandtheilen berechnet: um die Resultate verschiedener Versuche bez.-w. verschiedener Experimentatoren leichter vergleichen zu lassen. Man giebt z. B. sehr oft das specif. Gewicht einer Flüssigkeit bezogen auf das des Wassers von gleicher Temperatur an, aber Das hat doch in keiner Weise einen inneren Vorzug vor Dem, daß man das specif. Gewicht einer Flüssigkeit von irgend welcher Temperatur bezogen auf das des Wassers von 0° oder von 4° angebe. Auch wenn man die elektrische Leitungsfähigkeit von Metallen für eine und dieselbe Temperatur an giebt, geschieht Dies nicht darauf hin, daß dann diese Körper nach ihrer Natur und inneren Beschaffenheit hinsichtlich dieser Eigenschaft vergleichbar seien; man vergißt nicht, daß diese Eigenschaft eine mit der Temperatur sich ändernde und zwar bei verschiedenen Metallen in ungleichem Mafse sich ändernde ist, so daß die Reihe, nach welcher sich die Metalle für diese Eigenschaft folgen, für Eine Temperatur eine andere sein kann als für eine andere. U. s. w. Und man würde stark fehl gehen, wollte man etwa, wenn es sich um Kenntnissnahme der bei Elementen obwaltenden Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der specif. Wärme für die starre Aggregatform handelt, auf jene Erwartung vertrauend hierfür die specif. Wärmen von Kalium und Natrium, Magnesium und Platin, Bor und Kohlenstoff bei der nämlichen Temperatur, der gewöhnlichen z. B., in Betracht ziehen. — Zu den stichhaltigen allgemeineren Gründen für die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur ist auch wohl nicht zu rechnen, was, nachdem schon Horstmann diese Art der Vergleichung als die bequemste bezeichnet hatte, Lossen (L. A. **243**, 102; 1887) für sie anführt: „Zu

Gunsten des Vergleichs bei constanter Temperatur fällt der Umstand ins Gewicht, daß Beobachtungen bei gleichen Temperaturen sicherer, müheloser und umfangreicher auszuführen sind“.

Ich gestehe, daß, so weit ich die bisher besprochenen allgemeineren Gründe für und gegen abzuwägen vermag, ich mich durch sie nicht bestimmen lassen kann, der Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei der nämlichen Temperatur den Vorzug vor der bei Temperaturen von gleicher Dampftension zuzuerkennen. Auch nicht nach einigen anderen, immerhin noch als allgemeinere zu bezeichnenden Erwägungen.

Eine gewisse Berechtigung könnte vielleicht der Erwartung zugesprochen werden, daß, wenn der Mol.-Formel einer Verbindung 1 Atom eines Elementes zutritt, die durch die neue Formel repräsentirte Verbindung, welcher im Molecül ein Zuwachs von einem Atom zu Theil geworden ist, ein größeres Mol.-Volum habe, als die, von welcher ausgegangen wurde. Horstmann selbst hat besprochen, daß bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur das Gegentheil hiervon sich zeigen kann. Unter Anderem ist bei 0° das Mol.-Volum eines Kohlenwasserstoffs C_mH_n größer als das einer Verbindung C_mH_nO ; es ist da z. B. nach den von ihm benutzten Beobachtungen für

Normales Hexan	C_6H_{14}	127,3	Normales Octan	C_8H_{18}	158,6
„ Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	122,5	„ Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	155,0
Benzol	C_6H_6	86,7	Toluol	C_7H_8	103,8
Phenol	C_6H_6O	86,4	Benzylalkohol	C_7H_8O	102,1

„Diese negativen Differenzen“ [die Verkleinerung des Volums bei der Vergrößerung des Molecülinhalts um O], sagt Horstmann, „beweisen nun ganz unzweifelhaft, daß die Voraussetzungen unzulässig sind, auf welche hin man das Atomvolum des Sauerstoffs zu berechnen versucht hat. Da

die Vergleichen bei den Siedepunkten stets eine Vermehrung des Mol.-Volums durch den Zutritt von Sauerstoff anzeigte, so konnte man an der Annahme festhalten, daß diese Volumvermehrung das Volum des hinzugetretenen Sauerstoffatoms darstelle. Dabei ist jedoch stillschweigend vorausgesetzt, daß die übrigen Bestandtheile nach wie vor den gleichen Raum einnehmen. Diese Voraussetzung muß aber nach den Erfahrungen bei 0° nothwendig aufgegeben werden. Denn wenn sich z. B. zeigt, daß das Mol.-Volum eines Kohlenwasserstoffs größer ist als das Mol.-Volum des Alkohols, welcher durch Einschaltung eines Sauerstoffatoms aus dem Kohlenwasserstoff entstanden gedacht werden kann, so folgt daraus unbedingt, daß dieselben Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Alkohol unter dem Einfluß des Sauerstoffs weniger Raum beanspruchen als in dem Kohlenwasserstoff. Auf andere Weise kann der beobachtete Unterschied nicht zu Stande kommen“. Alles Dieses — ich kann es wie auch das folgende Citat nicht abgekürzt wiedergeben — natürlich nur, wenn man daran festhält, man habe die Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur zu vergleichen. — „Dieser Schluß“, fährt Horstmann fort, „gilt nun freilich zunächst nur für die Temperatur 0°“ [doch wohl auch für eine andere Temperatur, wenn man bei ihr als der nämlichen die Mol.-Volume vergleicht]. „Wenn man bei den Siedepunkten vergleicht, so erscheint der Widerspruch gehoben, weil alsdann die sauerstoffhaltige Verbindung mehr ausgedehnt ist; denn der Eintritt des Sauerstoffs erhöht stets zugleich den Siedepunkt. Allein man ist gewiß nach den oben besprochenen Erfahrungen nicht berechtigt anzunehmen, die Siedepunktsdifferenzen seien stets gerade so groß, daß der Einfluß des Sauerstoffs auf das Mol.-Volum dadurch aufgehoben werde. Viel näher liegt die Annahme, daß auch bei den Siedepunkten noch das Volum derselben Bestandtheile verschieden groß sein

werde, je nachdem Sauerstoff zugegen ist oder nicht. Die schwankende Gröfse der Volumdifferenzen, welche man als Atomvolum des Sauerstoffs angesehen hat, erklärt sich alsdann befriedigend“. — Ich möchte doch zunächst einfach die Thatsache betonen, dafs die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten wirklich für so einen Kohlenwasserstoff ein kleineres Mol.-Volum ergibt, als für die durch den Zuwachs von 1 At. Sauerstoff resultirende Verbindung, und nur nebenbei darauf hinweisen, dafs in den vorerwähnten Fällen, wo immer H durch OH ersetzt wird und im Uebrigen die Atomverkettung des Molecülinhalts ungeändert bleibt, die das Zutreten von O begleitende Volumvergröfserung einen als ziemlich annähernd gleich grofs anzusehenden Betrag hat*) (es ist an dieser Stelle irrelevant, dafs diese Volumvergröfserung dem von mir dem früher s. g. extraradicalen Sauerstoff beigelegten Atomvolum — 7,8 — nahe kommt). Bei den Siedepunkten ist das Mol.-Volum für

Normales Hexan	C_6H_{14}	139,7 S.	Normales Octan	C_8H_{18}	186,3 T.
„ Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	146,3 Z.	„ Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	190,6 Z.
Benzol	C_6H_6	95,8 Kp.	Toluol	C_7H_8	118,0 S.
Phenol	C_6H_6O	103,5 Kp.	Benzylalkohol	C_7H_8O	123,4 Kp.

*) Auf den ersten Blick erscheint dieser Betrag allerdings erheblich zu wechseln. Aber es ist daran zu denken, dafs es sich hier um grofse Mol.-Volume handelt, deren Unsicherheit sich auf eine relativ kleine Differenz concentrirt. Seien die Mol.-Volume zweier Substanzen 98 und 102, für jede der Betrag des Mol.-Volums bis auf $\frac{1}{2}$ pC. des ganzen Werthes richtig bestimmt, also unsicher innerhalb der doch engen Grenzen 97,5 u. 98,5 für die eine, 101,5 u. 102,5 für die andere Substanz, so kann sich aus solchen Bestimmungen, je nachdem für je eine Substanz eine oder die andere vorliegt, die Differenz der Mol.-Volume schwankend zwischen den weiten Grenzen 3 u. 5 — um 50 pC. des für sie abzuleitenden Werthes — ergeben; bei ungefähr gleicher Unsicherheit für Mol.-Volume vom Betrage 148 und 152, also unsicher innerhalb der Grenzen 147,3 u. 148,7 bez.-w. 151,3 u. 152,7, schwankend zwischen 2,6 u. 5,4 — um 70 pC. des abzuleitenden Werthes.

Ich habe dem Hervorheben dieser Thatsache nur hinzuzufügen, dafs — so weit mir erinnerlich ist — die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten Das nie ergeben hat, dafs dem Zuwachs für den atomistischen Inhalt Eines Molecüls um ein oder auch mehrere elementare Atome unter Bildung Eines Molecüls einer anderen Verbindung eine Verkleinerung des Mol.-Volums entspreche. Wohl aber kann auch bei dieser Art der Vergleichung sich Das herausstellen, dafs das Mol.-Volum einer Verbindung gröfser ist als die Summe der Mol.-Volume von zwei Verbindungen, welche zusammen der ersteren gegenüber einen Mehrgehalt an elementaren Atomen haben; einige Beispiele hierfür finden weiter unten Erwähnung.

Es scheint mir ferner, dafs für die Erkenntnifs Dessen, was die Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen gewisser Substanzen bedingt, diese Beziehungen — abgesehen von der durch Beobachtungsfehler für je eine Substanz veranlafsten Unsicherheit — bestimmte : unveränderliche sein müssen. Hier kommt Alles auf Differenzen und Summen von Mol.-Volumen an; dafs man bei irgend einer Vergleichungsart wisse, ob und um wieviel unter gewissen ihr entsprechenden Umständen das Mol.-Volum Einer Flüssigkeit gröfser oder kleiner sei als das irgend welcher anderen und dafs in dieser Hinsicht die Gegenüberstellung der Mol.-Volume der nämlichen Substanzen Ein festes Resultat ergebe : Das dürfte doch die nothwendigste Vorbedingung dafür sein, die Beziehungen der Mol.-Volume verschiedener Flüssigkeiten unter einander und zu der chemischen Natur der letzteren ersehen zu können. Bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei Temperaturen von gleicher Dampftension ist diese Vorbedingung, so weit das Zutreffen derselben bis jetzt geprüft worden ist, erfüllt (s. S. 26); man wird übrigens bei dieser Prüfung nicht aufser Acht lassen dürfen, dafs für sie aufser der experimentalen Ermittlung des specif. Gewichts, der Ausdehnung durch die Wärme und

des Siedepunktes auch noch die der Dampftensionen bei anderen Temperaturen für jede Substanz erforderlich ist, und hat sich daran zu erinnern, einen wie großen Einfluß die Anwesenheit einer Verunreinigung selbst in kleinster, durch die Analyse nicht mehr erkennbarer Menge gerade auf die Dampftension einer Substanz ausüben kann (vgl. Regnault an den J. B. f. 1854, 58; f. 1863, 69 angezeigten Orten; zu den Substanzen, welche ihm aus diesem Grund besondere Schwierigkeiten bereiteten, gehören vermeintlich so leicht genügend rein darzustellende wie Aethylalkohol, Diäthyläther, Chloroform). Was die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur betrifft, sagt Horstmann (s. S. 26) kurzweg, die Festsetzung dieser Temperatur sei willkürlich, so fern sich im Allgemeinen bei 0° andere Beziehungen ergeben werden als etwa bei 50° oder bei 100°. Letzteres ist sehr wahr, denn für viele Flüssigkeiten, namentlich für ungleich hoch siedende ist die Volumänderung von der nämlichen Temperatur aus für gleiche Abstände von derselben auf- oder abwärts eine beträchtlich verschiedene *). Von vornherein scheint dieser Umstand die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur nicht zu empfehlen, und eine etwas genauere Prüfung Dessen, was er in concreten Fällen zur Folge hat, fällt auch nicht zu Gunsten dieser Vergleichungsart aus. Will man z. B. wissen, ob bez.-w. um wieviel die Mol.-Volume zweier metamerer Verbindungen verschieden seien, so ergibt das von Horstmann selbst Angeführte (es ist darauf bei der Besprechung Dessen, was für solche Verbindungen statthat, zurückzukommen), daß nach den Bestimmungen des nämlichen Beobachters die Differenz zwischen den Mol.-Volumen zweier Metameren bei 0° 7,6, bei 130°

*) Vgl. im Gegensatz dazu das in der Anmerkung auf S. 24 in Betreff der Vergleichung bei Temperaturen, welche von den Siedepunkten gleichweit abstehen, Bemerkte.

8,8 pC. von dem Mittelwerth der Mol.-Volume sein kann; danach wäre es wohl möglich, dafs für zwei Metamere bei Einer Vergleichungstemperatur keine und bei einer anderen eine mehr als 1 pC. betragende Verschiedenheit der Mol.-Volume sich ergebe. Oder : will man wissen, in welchen Beziehungen die Volume von 4 Mol.-Gewichten Wasser, 1 Mol.-Gew. Aceton und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorür stehen, so hat man nach meinen Bestimmungen

	$4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$
bei 0°	72,0	71,1	69,3
„ 50°	72,8	76,5	74,4.

Die Aenderung der Beziehungen, je nachdem man die Mol.-Volume bei 0° oder bei 50° vergleicht, ist eine recht beträchtliche; bei der ersteren Temperatur haben $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ ein und selbst erheblich kleineres Volum als $4\text{H}_2\text{O}$, bei der letzteren ein und selbst erheblich größeres. Gewährt wirklich diese Art der Vergleichung ein vollständigeres Bild der Erscheinung als die bei Temperaturen von gleicher Dampftension, so ist es doch für die erstere, wenn überhaupt, ein höchst bedenklicher Vortheil, dafs sie das Bild nach Belieben — je nach der gewählten Vergleichungstemperatur — das eine Mal so und das andere Mal ganz anders vorführt. Der Einwand, dafs so Etwas doch nur selten vorkommen möge, tritt sehr bestimmt dahinter zurück, dafs bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur so Etwas vorkommen kann, und wenn dafür, wo es vorkommt, als vermeintliche Erklärung eine Paraphrase, dafs es in diesem Fall so sei, gegeben wird, ändert Das daran nicht im Gerینگsten, dafs das eben Erörterte eher daran zweifeln läfst, ob diese Art der Vergleichung eine berechtigte sei. Horstmann, nachdem er die S. 25 („Allerdings befinden sich — ungleich verändert werden kann“) wiedergegebene Beurtheilung der Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siede-

punkten der betreffenden Flüssigkeiten vorgebracht hat, fährt fort : „Solche theoretische Bedenken wogen indessen leicht gegenüber der Thatsache, daß in vielen zur Zeit bekannten Beispielen die Regelmäßigkeiten, welche bei den Siedepunkten deutlich hervortraten, bei anderer Art der Vergleichung verwischt erschienen“; mir scheint nach dem Vorstehenden die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur einem praktischen Bedenken von nicht geringerem Gewicht zu unterliegen.

Was Horstmann 1886 in der für das Vorhergehende zu benutzenden Abhandlung (B. B. **19**, 1579) bezüglich der Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei der nämlichen Temperatur dargelegt hat, liefs, ohne daß meines Wissens diese Vergleichungsart so eingehend wie es eben versucht wurde geprüft worden wäre, derselben auch von Anderen einen nicht geringeren Werth zuerkennen, als es von Horstmann damals geschehen war. Angesichts Dessen, daß bei dem Anwachsen des Beobachtungsmaterials mehr und mehr Ausnahmen von Dem sich zeigten, was als allgemein geltend hingestellt worden sei, und in einzelnen Fällen die Abweichungen gröfser wurden, wollte Dieser nochmals zusehen, ob nicht andere Temperaturen mit gleichem Rechte wie die Siedepunkte, und vielleicht mit besserem Erfolge, den Untersuchungen über das Volum flüssiger Verbindungen zu Grunde gelegt werden könnten. Er fand, daß in einer Anzahl von Fällen die Vergleichung der Mol.-Volume bei 0° einfachere Beziehungen zwischen den letzteren und mit dem früher Behaupteten besser übereinstimmende Resultate ergiebt, als die bei den Siedepunkten. „Die Vergleichung der Mol.-Volume bei 0° oder überhaupt bei gleichen Temperaturen“, urtheilte er, „verdient unter diesen Umständen erhöhte Aufmerksamkeit; sie ergiebt in der That Resultate, welche die bei den Siedepunkten gewonnene Erkenntnifs in wichtigen Punkten zu er-

gänzen und zu vermehren geeignet sind“. In Betreff gewisser Einflüsse auf das Volum, wie z. B. die Lösung einer zweifachen Bindung zwischen zwei C-Atomen zu einer einfachen, fand er sich veranlaßt zu schliessen, daß zur Erkenntniß derartiger Einflüsse die Vergleichung der Mol.-Volume bei gleichen Temperaturen besser geeignet ist, als die bei den Siedepunkten. So kam er dazu, was sich ihm ergab dahin zu resumiren: „Zu Gunsten ausschließlicher Benutzung der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen bezüglich der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen sprechen somit heute, wenn man die vorangehenden Betrachtungen nochmals zusammenfaßt, weder theoretische Gründe, noch thatsächliche Erfahrungen von entscheidender Tragweite. Die Regelmäßigkeiten, nach welchen man gesucht hat“ [doch wohl richtiger: welche sich früher herauszustellen schienen], „gelten sowohl bei den Siedepunkten, als auch bei gleichen Temperaturen, nur angenähert, und der Grad der Annäherung ergibt sich bald bei der einen, bald bei der anderen Art der Vergleichung befriedigender, je nach den gewählten Beispielen. Durch die Vergleichung bei gleichen Temperaturen können aber ohne Zweifel die Resultate, welche bei den Siedepunkten gewonnen worden sind, in werthvollster Weise ergänzt werden“. In einer späteren Abhandlung über den Einfluß der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Mol.-Volum (B. B. **20**, 766; 1887) brachte Horstmann auch noch beide Vergleichungsarten in Anwendung, in einer neueren über die physikalischen Eigenschaften des Benzols (B. B. **21**, 2211; 1888) aber nur die für eine und dieselbe Temperatur. — Lossen liefs 1887 (L. A. **243**, 77) die Veröffentlichung der von Dobriner und von Pinette über mehrere Reihen von Verbindungen ausgeführten Untersuchungen, in welchen die Mol.-Volume für die Siedepunkte der betreffenden Substanzen verglichen waren, von einer Vergleichung derselben bei den nämlichen

Temperaturen begleitet sein, welche Vergleichungsart er sehr beachtenswerth fand. Er urtheilte: „Diejenigen regelmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Raumerfüllung, welche eine etwas allgemeinere Geltung beanspruchen können, lassen sich bei gleichen Temperaturen ebenso gut nachweisen, als bei Temperaturen gleicher Dampfspannung. Soweit die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen reichen, entsprechen constanten Zusammensetzungsdifferenzen constante Volumdifferenzen bei gleichen Temperaturen in weiterem Umfang als bei den Siedepunkten“. Er war übrigens nicht der Meinung, daß die Frage, ob der Vergleich bei gleicher Temperatur oder beim Siedepunkt vorzuziehen sei, schon endgültig abgeschlossen ist. — Nach Brühl (B. B. **21**, 161; 1888) hat Horstmann gezeigt, „daß die Vergleichung der Molecularvolumina bei den Siedepunkten weder aus theoretischen, noch aus praktischen Gründen der Vergleichung bei 0° oder irgend welcher anderen festen Temperatur vorzuziehen ist“.

Diese Anerkennung der Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei der nämlichen Temperatur beruht wohl wesentlich darauf, daß sie solche Regelmässigkeiten, wie ich sie 1855 aus der Vergleichung dieser Volume bei den Siedepunkten als statthabend abgeleitet hatte, in vielen Fällen schärfer hervortreten läßt oder überhaupt ergibt. Ich habe hierauf schon mehrmals hingewiesen, muß es aber an dieser Stelle etwas eingehender erörtern.

Ein Hauptergebniss meiner auf das damals vorliegende Beobachtungsmaterial gestützten Betrachtungen war, daß bei analogen Verbindungen derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Differenz der Mol.-Volume bei den Siedepunkten entspreche, speciell bei in die nämliche homologe Reihe gehörigen Verbindungen der Formeldifferenz $n\text{CH}_2$ eine $n \times$ betragende Differenz der Mol.-Volume, wo x durchschnittlich = 22 zu

setzen sei. Die spätere Zeit hat (vgl. S. 19) durch die Sondierung bisher als identisch angesehener Metameren berichtigt, welche Verbindungen wirklich je Einer solchen Reihe angehören; in der neueren Zeit sind derartige Reihen vollständiger und bis zu ungleich höheren Gliedern derselben als früher untersucht worden. Die Constanz der Differenz der Mol.-Volume für die Formeldifferenz CH_2 , und dafs die erstere ungefähr 22 betrage, hat sich bei diesen erweiterten Untersuchungen für eine Anzahl von Reihen wenigstens sehr annähernd bestätigt gefunden. Für die Reihe der normalen Fettsäuren (Zander L. A. **224**, 74) ergab sich z. B. bis zu der Octylsäure dieser Betrag für je zwei sich folgende Glieder zwischen 21,6 und 23,4 unregelmäfsig schwankend; für die Reihe der normalen Fettalkohole (Zander daselbst, 86) unregelmäfsig schwankend vom Methyl- bis zu dem Octylalkohol zwischen 19,0 und 22,6, vom Butylalkohol aufwärts zwischen 21,6 und 22,6; für die Reihe der normalen Alkyljodüre (Dobriner L. A. **243**, 30) bis zum Heptyljodid unregelmäfsig schwankend zwischen 21,1 und 24,3; für die meisten der von Elsässer (L. A. **218**, 337; 1883) untersuchten Reihen der Methyl- bis Amylester von Fettsäuren bis zur Valeriansäure: für jede Reihe sich wesentlich nur wenig ändernd, auch für die C-ärmeren 22 nahekommend, indessen schon darauf hindeutend, dafs die Differenz für die Ester mit der Anzahl der C-Atome namentlich in der Säure etwas wachse. Aber für andere Reihen wurde dieser Betrag stetig und erheblich wachsend gefunden: z. B. durch Gartenmeister (L. A. **233**, 297; 1886) für die Reihe der normalen Fettsäureester vom Ameisens. Methyl bis zum octyls. Octyl von 20,5 bis 28,1; durch Dobriner (L. A. **243**, 17) für die Reihe der normalen Dialkyläther vom Diäthyl- bis zum Dioctyläther von 21,1 bis um 27; durch Pinette (L. A. **243**, 55) für die Reihen der Phenole und der Phenol-, Kresol- und Thymoläther

von den Methyl- bis zu den Octylderivaten durchgängig größer als 23 und entschieden mit den C-Gehalten des Phenols sowohl als des Alkyls wachsend. — Horstmann hat nun (B. B. **19**, 1588 ff.) dargelegt, daß die Vergleichung bei der nämlichen Temperatur 0° in den Reihen der normalen Fettalkohole, der normalen Fettsäuren und der aus beiden entstehenden Ester die der Formeldifferenz CH_2 entsprechende Differenz der Mol.-Volume durchweg, und innerhalb des ganzen Umfangs jeder Reihe, sehr annähernd constant im Betrage von 16 bis 17 etwa ergibt; ferner, daß auch für die (der Vergleichung bei den Siedepunkten nur in niedrigeren Gliedern zugängliche) Reihe der Paraffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ von $n = 5$ bis $= 14$ die Vergleichung bei 0° diese Differenz annähernd constant, zwischen 14,6 und 16,7 unregelmäßig schwankend, ergibt, und er hat darauf hingewiesen, daß auch in anderen homologen Reihen bei der letzteren Vergleichung sich Das herausstellt: „Die Differenzen für CH_2 liegen stets in der Nähe von 16, und weichen davon nirgends mehr ab als bei den Siedepunkten von dem dort angenommenen Mittelwerthe 22“ [für die Ableitung dieses Mittelwerthes konnten seiner Zeit die eine größere Differenz ergebenden höheren Glieder der Reihen, für welche damals keine Beobachtungen vorlagen, nicht berücksichtigt werden]. „Demnach rechtfertigen die heute vorliegenden Erfahrungen auch in dieser Beziehung“ [das hier gleich Nachfolgende war von Horstmann vorher besprochen worden] „eine Bevorzugung der Siedepunkte als Vergleichstemperatur nicht“. Das Gleiche legte dann Lossen (L. A. **243**, 77) als bei der Vergleichung der Dialkyläther, der Alkyljodüre, von Phenolen und Phenoläthern bei 0° sich ergebend dar, und auch, daß in den vorgenannten und noch mehreren anderen homologen Reihen bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei höherer aber je der nämlichen Temperatur Entsprechendes herauskommt (dann natürlich der Betrag der Dif-

ferenz zwischen den Mol.-Volumen zweier in den Formeln um CH_2 verschiedener Verbindungen etwas gröfser als bei 0°).

Dem, was ich aus den 1855 mir vorliegenden Beobachtungsdaten folgern zu können glaubte, entsprach, dafs, wofern alle in Betracht kommenden Verbindungen dem nämlichen Typus angehören, für die aus einer bez.-w. aus zwei Verbindungen entstehenden zwei neuen die Summe der Mol.-Volume gleich sei dem Mol.-Volum jener einen Verbindung bez.-w. der Summe der Mol.-Volume jener zwei Verbindungen. Dafs Dem so sei, schien mir die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten zu ergeben; Horstmann hat gezeigt, dafs eine umfassendere Prüfung dieses Resultat nicht bestätigt, dafs aber für die einschlägigen Fälle die Vergleichung bei der nämlichen Temperatur eine einfache Regelmäfsigkeit hervortreten läfst.

Dafs für die Umwandlung des Aethylalkohols zu Diäthyläther und Wasser das eben Erinnernte bei den Siedepunkten zutrifft, hatte einen wesentlichen Ausgangspunkt für meine Betrachtungen abgegeben (s. S. 8). Horstmann hat unter Benutzung des seitdem erweiterten Beobachtungsmaterials geltend gemacht, dafs die bei diesen Temperaturen sich ergebende nahe Uebereinstimmung der Volume von $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (124,6) einerseits, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (106,2) + H_2O (18,8; zusammen 125,0) anderseits etwas Vereinzelt, mehr Zufälliges sei, so fern sie sich bei der nämlichen Art der Vergleichung des Propylalkohols mit dem Dipropyläther nicht wiederfindet: da ist $2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (162,2) stark abweichend von $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (150,9) + H_2O (18,8; zus. 169,7). Die später bekannt gewordenen Untersuchungen Dobriner's über die Dialkyläther geben zusammen mit denen von Zander über die Alkohole Anhaltspunkte für die Prüfung, ob und wie die Abweichung von Dem, was nach der älteren Ansicht zu erwarten wäre, für die noch C-reicheren Alkohole und Aether sich zeigt bez.-w. zunimmt. Es ergibt sich da

noch deutlicher, dafs bei den Siedepunkten die zweifachen Mol.-Volume der Alkohole : $2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ und die Mol.-Volume der zugehörigen Aether : $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}$ keineswegs parallele, in ihrem ganzen Verlauf um das Mol.-Volum von H_2O unter sich abstehende Reihen bilden, sondern so grofs ist der Abstand nur für $n = 2$, er wird bei dem Gröfserwerden von n kleiner, bis bei $n = 5$ beide Reihen sich kreuzen; bei noch weiter gehender Vergröfserung von n wächst der, jetzt mit entgegengesetztem Zeichen statthabende Abstand wieder : das Volum von $2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ist dann kleiner, und um einen mit der weiteren Vergröfserung von n zunehmenden Betrag (23 für $n = 8$) kleiner, als das Volum des zugehörigen Aethers $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}$, obgleich in den 2 Molecülen des Alkohols bei gleichem C-Gehalt mehr H- u. O-Atome enthalten sind, als in dem 1 Mol. des Aethers. — Die Vergleichung bei 0° giebt dagegen bis zu dem Octylalkohol und dem Dioctyläther das Volum von 2 Mol.-Gew. Alkohol stets gröfser als das von 1 Mol.-Gew. zugehörigem Aether, und annähernd um einen gleichen Betrag : 13,0 bis 15,7, wenn auch darauf hinweisend, dafs derselbe innerhalb dieser Grenzen ziemlich stetig mit der Zunahme des Gehaltes an C-Atomen wachse.

Dafs, wenn eine Säure und ein Alkohol sich zu einem Ester und Wasser umsetzen, die Summe der Mol.-Volume der beiden ersteren und die der beiden letzteren Verbindungen gleich seien, hatte ich — so viel ich mich erinnere — nicht ausdrücklich gesagt, aber damit in Einklang standen die nach dem von mir zu jener Zeit abgeleiteten allgemeinen Ausdruck für C-, H- u. O haltige Verbindungen berechneten, damals als den Beobachtungsergebnissen genügend erscheinenden Mol.-Volume der Substanzen vorgenannter Art. Danach müfste also bei den Siedepunkten die Differenz zwischen der Summe der Mol.-Volume einer Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ und eines Alkohols $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ einerseits und dem Mol.-Volum des Esters $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_2$ ander-

seits dem Mol.-Volum des Wassers H_2O entsprechen. Von R. Schiff (*Sui vol. mol.* 57; L. A. 220, 316) Beachtetes erweiternd hat Horstmann, auf die bis zu $n = 8$ sich erstreckenden Bestimmungen Zander's und Gartenmeister's gestützt, nachgewiesen, daß Das keineswegs allgemein zutrifft; für $n = 1$ bis 3 kommt zwar diese Differenz dem Mol.-Volum des Wassers (18,8 b. d. Siedep.) noch nahe, schwankt sie, jedoch mit dem Größerwerden von n stetig abnehmend, zwischen 20,9 und 17,0, aber bei weiterem Wachsen von n wird sie noch immer kleiner, um für $n = 6$ gleich Null und für $n > 6$ negativ mit zunehmendem Betrag, wenn n sich vergrößert, zu werden. (Dann läßt ein Ester unter Zutreten der Elemente des Wassers zwei Verbindungen — die Säure und den Alkohol — zum Vorschein kommen, welche zusammen ein kleineres Volum haben, als dem Ester allein zukam). — Die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur 0° giebt dagegen diese Differenz durchweg positiv, und von annähernd gleichem Betrage: unregelmäßig schwankend zwischen 16,5 und 18,3, und dem Mol.-Volum des Wassers bei 0° (18,0) ziemlich nahe kommend.

Ich hatte 1855 noch mehrere andere Regelmäßigkeiten als zwischen den Mol.-Volumen von Flüssigkeiten bei den Siedepunkten derselben statthabend hervorgehoben und für weitergehende Schlußfolgerungen benutzt: daß (nach damaliger Ausdrucksweise) äquivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff (d. i. O und H_2) sich ersetzen können, ohne daß das Mol.-Volum dadurch erheblich geändert wird (eine kleine Volumvergrößerung bei dem Eintreten von O an die Stelle von H_2 erschien mir aber doch als angezeigt), und daß äquivalente Gewichtsmengen Kohlenstoff und Wasserstoff (d. i. C und H_2) sich ersetzen können, ohne daß das Mol.-Volum dadurch wesentlich geändert wird. Von diesen zwei Regelmäßigkeiten hat bei späteren erweiterten Untersuchungen die

erstere bald nur annähernde Bestätigung gefunden (vgl. bei Zander L. A. **224**, 88 : das Gröfsersein des Mol.-Volums einer Säure $C_nH_{2n}O_2$ gegenüber dem eines Alkohols $C_nH_{2n+2}O$ tritt mit dem Wachsen von n in zunehmender Weise hervor), bald schärfere (Dobriner L. A. **243**, 16 für Dialkyläther $C_nH_{2n+2}O$ und Ester $C_nH_{2n}O_2$); die letztere eine genauere (Schiff B. B. **15**, 1272 für aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe; Pinette L. A. **243**, 54 für das Phenol u. seine Aether und Normal-Butylalkohol u. seine Aether; vgl. auch Lossen L. A. **214**, 131 f.). Zu diesen Regelmäßigkeiten ist wenigstens noch eine andere als meinen früheren Annahmen entsprechend in neuerer Zeit bestätigt worden : Dobriner (L. A. **243**, 30) fand nahe Uebereinstimmung der Mol.-Volume — immer noch für die Siedepunkte — von Alkyljodüren $C_nH_{2n+1}J$ und Säuren $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$. Ich hatte 1856 (L. A. **100**, 37 f.) darauf aufmerksam gemacht, dafs selbst recht viele ungleichartigst zusammengesetzte Verbindungen (u. A. auch Methyljodür und Essigsäure) sich mit annähernd gleichen Mol.-Volumen bei ihren Siedepunkten in je eine Gruppe einordnen; die schon 1854 veröffentlichte, in der Anmerkung zu S. 11 in Erinnerung gebrachte kleine Tabelle enthält nur wenige Glieder einer kleinen Zahl solcher Gruppen. — Aber Das läfst schon diese kleine Tabelle für die in sie aufgenommenen Verbindungen ersehen, was sich danach, wie in je eine Gruppe gehörige Verbindungen sehr ungleiche Siedepunkte haben, von vornherein erwarten läfst : dafs eine Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur, 0° , keine der eben besprochenen Regelmäßigkeiten ergibt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Beurtheilung, um welche es sich hier handelt, ist noch, was die Mol.-Volume metamerer Verbindungen betrifft.

Ich hatte 1855 aus dem damals vorliegenden Beobachtungsmaterial gefolgert, dafs dem nämlichen Typus angehörige meta-

mere Verbindungen bei den Siedepunkten annähernd gleiche Mol.-Volume besitzen. Bei Berichtigung und Vermehrung des Beobachtungsmaterials fand sich diese Behauptung in vielen Fällen bestätigt : auch wo die Differenzen zwischen den Mol.-Volumen solcher Verbindungen bei den Siedepunkten wohl als wesentliche anzusehen sein mögen, waren sie nur von geringem, 1 bis 2 pC. von dem Mittelwerth dieser Volume nicht übersteigendem Betrag *). Aber in mehreren Fällen stellten sich gröfsere Differenzen heraus. Die Vergleichung der normalen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit den metameren normalen Dialkyläthern (Dobriner (L. A. **243**, 19 f.) ergab z. B. für die ersteren Verbindungen durchweg um zwischen 3 und 4 pC. kleinere Mol.-Volume als für die letzteren, und eben so die der Phenole mit den metameren Phenoläthern (Pinette L. A. **243**, 55). Auf die etwa 4 pC. betragende Differenz zwischen den Mol.-Volumen des Aethylen- und des Aethylidenchlorids wurde bereits S. 21 Bezug genommen ; zwischen denen des Oxalsäure-

*) Es würde die dieser ohnehin anschwellenden Abhandlung doch zu steckenden Grenzen weit überschreiten, wollte ich hierfür durch eine vollständigere Anführung einschlägiger Fälle den Beweis führen. Auf verhältnißmässig wenige, 1855 noch nicht zugängliche Combinationen habe ich aber doch hinzuweisen, da sonst das oben Gesagte ganz in der Luft schweben würde : auf die Zusammenstellung der beobachteten Mol.-Volume bei den Siedepunkten für metamere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch mich (in dem S. 26 cit. *Mém.*, 29, C_8H_{10} bei Pinette (L. A. **243**, 50 f. u. 57) und Neubeck (Zeitschr. ph. Ch. **1**, 666), für Alkohole C_3H_8O , $C_4H_{10}O$ u. $C_5H_{12}O$ bei Staedel (B. B. **15**, 2572) und Lossen (L. A. **214**, 105 ff.), für normale Dialkyläther $C_nH_{2n+2}O$ (Dobriner L. A. **243**, 17), für Säuren $C_4H_8O_2$ bei Zander (L. A. **224**, 65 u. 77 f.) u. $C_5H_{10}O_2$ bei Staedel (a. a. O.), für normale Fettsäureester $C_nH_{2n}O_2$ (Gartenmeister (L. A. **233**, 302), für solche Ester und normale Fettsäuren (daselbst 307 f.), für die Nitro- und die Amidotoluole (Neubeck a. a. O.), für Phenole (bei Pinette a. a. O., 57), für Phenoläther (Pinette daselbst, 55), auf die für Chlortoluol und Benzylchlorür (R. Schiff L. A. **220**, 328 u. B. B. **19**, 563) beobachteten Mol.-Volume z. B.

diäthylesters nach meiner und des Bernsteinsäuredimethylesters nach Weger's Bestimmung (L. A. **221**, 96) beträgt sie 4,1 pC., zwischen denen des Anilins und des Picolins nach Thorpe's Bestimmungen 4,7 pC. Für Caprylen und Hexahydroisoxylol, beide C_8H_{16} , ist sie nach den Bestimmungen von Schiff und von Lossen u. Zander (L. A. **225**, 114) 7,3 pC., und für Cymol und Hexahydronaphtalin, beide $C_{10}H_{14}$, nach den Bestimmungen Früherer für jene und der Letztgenannten für diese Verbindung (a. e. a. O., 116) fast eben so groß. Ich glaube, daß für metamere Verbindungen, die nach jener Behauptung annähernd gleiche Mol.-Volume bei den Siedepunkten haben sollten, selbst eine noch größere Differenz angegeben worden ist, erinnere mich aber jetzt nicht, wo. Solche größere Differenzen mögen wesentliche sein, wenn gleich, so fern sie namentlich bei Verbindungen von großen Mol.-Volumen sich zeigen, das in der Anmerkung auf S. 30 Erwähnte nicht außer Betracht bleiben dürfte. — Bei 0° können sich die beobachteten Mol.-Volume näher kommen, als bei den Siedepunkten. „So z. B.“ (Horstmann B. B. **19**, 1585) „bei Normal-Hexan und Diisopropyl. Das Mol.-Vol. des ersteren ist bei 0° um 1,1 pC. größer und diese Differenz ändert sich wenig mit der Temperatur, da die mittleren Ausdehnungscoefficienten der beiden Isomeren nahe gleich sind. Der Siedepunkt des Normal-Hexans (69°) ist jedoch um 11° höher als derjenige des Diisopropyls (58°), und in Folge dessen steigt die Differenz der Mol.-Volume bei den Siedepunkten auf 3,1 pC. Ganz ähnlich verhalten sich auch Dipropylanilin und Diisopropylanilin; das Mol.-Volum des ersteren ist bei gleichen Temperaturen circa 1 pC., bei den Siedepunkten aber um 3 pC. größer, da es um 23° höher siedet (bei 221° gegen 245°“ *).

*) Ich finde bei dem Nachrechnen für Oxalsäurediäthylester (unter Benutzung meiner Bestimmungen L. A. **91**, 301) und Bernstein-

„Wenn man“, sagt Horstmann weiterhin, „die ungleichen Mol.-Volume isomerer Verbindungen nähern will, so kann Dies in der Regel sicherer durch Abkühlung auf möglichst niedrige gleiche Temperaturen als durch Erhitzung bis zu den Siedepunkten geschehen“. Als allgemein bez.-w. wirklich dazu anwendbar betrachtet er selbst dieses Mittel wohl nicht. Er erörtert selbst, daß für manche Metamere die Differenz der Mol.-Volume bei der nämlichen unterhalb der Siedepunkte liegenden Temperatur größer ist als bei den Siedepunkten : für den normalen Propyläther und den Isopropyläther bei 0° 2,6, bei 60° 3,3, bei den Siedepunkten 0,5 pC., für Aethylen- und Aethylidenchlorid bei 0° 6,2, bei 60° 7,0, bei den Siedepunkten 4,1 pC., für Anilin und Picolin bei 0° 7,6, bei 130° 8,8, bei den Siedepunkten 4,6 pC.; man müßte doch in der Wahl der nämlichen Temperatur ungemein tief heruntergehen, um die Differenz der Mol.-Volume auch nur auf den Betrag herabzubringen, welchen sie bei den Siedepunkten hat. So auch, wenn es sich um die Fettsäuren und die ihnen metameren Ester handelt, wo nach seinem Ausspruch regelmäsig und auffallend die Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur stärker differiren als bei den Siedepunkten (sie weichen bei den letzteren so wenig von einander ab, daß ich darin das Statthaben einer beachtenswerthen Regelmäßigkeit gesehen hatte), wie denn z. B. für Propionsäure und ameisens. Aethyl die Differenz der Mol.-Volume bei 0° 7,7, bei den Siedepunkten 1,1 pC. sei.

säuredimethylester (W e g e r's Bestimmungen L. A. **221**, 88 u. 94) Horstmann's Angabe nicht bestätigt, daß die Differenz zwischen den Mol.-Volumen dieser beiden Metameren, bei den Siedepunkten etwa 4 pC., bei 0° nur noch 1,2 pC. sei. Die Mol.-Volume beider Verbindungen ergeben sich mir bei 18° zu 134,8 u. 130,6, bei 0° (für den Bernsteinsäuredimethylester Fortdauer des flüssigen Zustandes bei dieser Temperatur vorausgesetzt) zu 132,3 u. 128,3, die Differenz zu 3,1 bis 3,2 pC.

Horstmann hat eingehend dargelegt, wie das Alles auf der Differenz der Siedepunkte der mit einander verglichenen Metameren und auf der Ausdehnung der letzteren bis zu den Siedepunkten beruhe; darauf gestützt äufsert er: „Die bessere Uebereinstimmung der Mol.-Volume isomerer Verbindungen bei den Siedepunkten gegenüber gleichen Temperaturen, die in manchen Fällen beobachtet wird, scheint demnach mehr auf zufälligem Zusammentreffen günstiger Bedingungen, als auf einer gesetzmässigen Beziehung zwischen den Differenzen der Siedepunkte und der Mol.-Volume zu beruhen“. So fern der Volumvergrößerung einer Flüssigkeit bei dem Erwärmen innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls eine Volumverkleinerung von gleichem Betrage bei dem Abkühlen innerhalb desselben Intervalles entspricht, könnte man wohl auch sagen, es scheine die bessere Uebereinstimmung der Mol.-Volume metamerer Verbindungen bei einer oder der andern nämlichen Temperatur gegenüber den Siedepunkten, die in manchen Fällen beobachtet wird, mehr auf zufälligem Zusammentreffen günstiger Bedingungen als auf gröfserer Naturgemässheit der Vergleichung bei der nämlichen Temperatur zu beruhen.

Nach Horstmann's Ansicht ist die Uebereinstimmung der Mol.-Volume metamerer Verbindungen, wenigstens wo sie sich bei den Siedepunkten zeigt, nicht eine durch den inneren Zusammenhang zwischen den Mol.-Volumen und der Zusammensetzung der Verbindungen bedingte Regelmässigkeit, sondern etwas Aeufserliches, was diesen Zusammenhang verhüllt. Auch für diese Uebereinstimmung gilt doch wohl, was er für einen Fall bemerkt, in welchem die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten entschieden einfachere Beziehungen zwischen den ersteren ergibt, als die bei der nämlichen Temperatur 0°: dafs nämlich für die bis jetzt untersuchten Olefine bei der ersteren Art der Vergleichung die

der Formeldifferenz CH_2 entsprechende Differenz der Mol.-Volume, wie auch sonst oft, nahezu 22 und das Mol.-Volum einer Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n} = n \text{CH}_2$ nahezu $n \cdot 22$ ist, während bei der auf eine gröfsere Zahl von Gliedern der Reihe erstreckbaren letzteren Art der Vergleichung die der Formeldifferenz CH_2 entsprechende Differenz der Mol.-Volume zwar constant etwa 16 aber das Mol.-Volum eines Gliedes $\text{C}_n\text{H}_{2n} = n \text{CH}_2$ weit davon entfernt ist, $n \cdot 16$ zu sein: „Allein es scheint bei näherer Betrachtung doch, dafs die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten kein vollständiges Bild des wahren Zusammenhanges gewährt; denn das bei 0° erhaltene Resultat steht besser im Einklang mit der Constitution der verglichenen Verbindungen. Die Molecüle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bestehen nicht aus gleichartigen Atomgruppen CH_2 , und darum ist es a priori unwahrscheinlich, dafs das gesammte Mol.-Volum gerade n -mal so grofs sein sollte, als die Volumvermehrung, welche der Eintritt von einem CH_2 in die höheren Homologen hervorbringt. — Die Molecüle der betrachteten Verbindungen enthalten zwei durch s. g. doppelte Bindung vereinigte Kohlenstoffatome. Die doppelte Bindung vergrößert aber vermuthlich das Mol.-Volum (vgl. weiter unten), und die fraglichen Erscheinungen können ungezwungen dahin gedeutet werden, dafs dieser Einfluss bei 0° in erhöhtem Mafse bestehe. Der Ueberschufs der beobachteten Mol.-Volume über $n \times 16,2$ würde alsdann ungefähr den Betrag der Vergrößerung darstellen, welche durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bei 0° bewirkt wird, wenn man annimmt, dafs im übrigen jedes CH_2 gleichgrofsen Raum beansprucht. Bei den Siedepunkten ist dieser Zusammenhang des Mol.-Volums mit der Constitution verwischt, vermuthlich weil man die gleichzusammengesetzten und gleichconstituirten Verbindungen bei weit auseinanderliegenden Temperaturen vergleicht“. Auch für metamere Verbindungen

ist es wohl seiner Ansicht nach die Ungleichheit der Constitution, welche die Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur, 0° , so ungleich sein läßt, wie z. B. für Propionsäure 72,7 und ameisens. Aethyl 78,3; daß sie bei den Siedepunkten fast gleich : 85,7 und 84,8 gefunden sind, mag man wohl auch daraus zu erklären versuchen, daß bei diesen ungleichen Temperaturen der Zusammenhang der Mol.-Volume mit der Constitution verwischt sei. Aber ich finde keinen Anhaltspunkt für die Erklärung, weshalb diese Verwischung auch eintreten sollte, wenn die Mol.-Volume durch Abkühlung auf möglichst niedrige gleiche Temperaturen einander genähert werden (s. S. 45).

Horstmann zieht da den Einfluss der doppelten Bindung zwischen 2 C-Atomen in Betracht. „In der That lehren“, fährt er nach dem Vorangeführten fort, „noch anderweitige Erfahrungen, daß der Einfluss der doppelten Bindung auf das Mol.-Volum unter ähnlichen Umständen bei den Siedepunkten bedeutend kleiner ist, als bei 0° . Die Volumvermehrung“ [–kleinerung], „welche durch die Auflösung einer doppelten Kohlenstoffbindung bewirkt wird, scheint bei der Umwandlung des Amylens in das polymere Diamylen direct wahrnehmbar zu sein. Das Mol.-Volum des Diamylens beträgt bei dem Siedepunkt 211,3; es ist um 8,9 größer“ [kleiner] „als das Volum des Amylens, aus welchem es sich bildet ($2\text{C}_5\text{H}_{10} = 220,2$). Das Diamylen siedet aber bei 156° ; die Vergleichungstemperaturen liegen sonach um 120° auseinander. Bei 0° nun ergibt sich das Mol.-Volum des Diamylens = 178,0, während das Volum von $2\text{C}_5\text{H}_{10}$ bei derselben Temperatur = 208,4 ist. Die Umwandlung, bei welcher eine oder zwei Doppelbindungen gelöst werden müssen, bewirkt also bei 0° eine Abnahme des Volums um 30,8, d. i. 3,5 mal so viel als bei den Siedepunkten“. — Zu demselben Resultate leiten folgende Beispiele : „Das Molecül des Octylalkohols enthält dieselben

Bestandtheile, wie die Molecüle von Amylen und Propylalkohol oder von Pentan und Allylalkohol zusammengenommen; in dem Amylen und dem Allylalkohol sind jedoch doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorhanden, die in dem Octylalkohol fehlen. Vergleicht man mit Rücksicht auf diesen Umstand die Volume, so ergibt sich bei den Siedepunkten ein geringer“ [höchstens 0,4 pC. betragender], „bei 0° aber ein sehr bedeutender Unterschied in dem Sinne einer Vergrößerung des Volums durch die doppelte Bindung :

		bei 0°	bei d. Siedepunkten
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	155,0	190,6
Amylen	C_5H_{10}	104,2	110,1
Propylalkohol	C_3H_8O	73,4	81,3
	Summe	177,6	191,4
Pentan	C_5H_{12}	112,7	117,2
Allylalkohol	C_3H_6O	66,5	74,0
	Summe	179,2	191,2.

Ich schliesse aus diesen Thatsachen, dafs zur Erkenntnifs derartiger Einflüsse die Vergleichung der Mol.-Volume bei gleichen Temperaturen besser geeignet ist, als bei den Siedepunkten“.

Hier wird einer Vergleichungsweise, nach welcher sich wiederholt eine Coïncidenz von Zahlen ergibt, die jedesmal nur Eine sein kann, eine andere Vergleichungsweise gegenüber gestellt, nach welcher sich an Stelle coïncidenter Zahlen differente ergeben und die Differenzen recht mannigfach sein können. In dem vorbesprochenen Fall ergeben sich bei den Siedepunkten als Volume von $C_8H_{18}O$, $C_5H_{10} + C_3H_8O$, $C_5H_{12} + C_3H_6O$ Zahlen, welche so genau unter sich übereinstimmen als es Beobachtungen nur erwarten lassen können, bei der nämlichen Temperatur 0° hingegen Zahlen, welche unter sich so verschieden sind wie nur immer möglich : jede Zahl von jeder anderen verschieden. Die erstere Vergleichungsweise weist direct mit Wahrscheinlichkeit auf etwas Gesetzliches hin;

die letztere soll zur Erkenntnifs gewisser Einflüsse besser geeignet sein, welche in diesem Falle vermuthlich einer gewissen Art seien, und diese Einflüsse sollen bei der ersteren Vergleichungsweise verwischt sein, vermuthlich weil man bei ihr die Volume bei weit auseinander liegenden Temperaturen vergleiche. Meiner Ansicht nach machen sich für die Vergleichung bei der nämlichen Temperatur Einflüsse geltend, welche da die Erkenntnifs statthabender Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen und der chemischen Zusammensetzung der verglichenen Verbindungen hindern und welche verwischt — wir dürfen auch sagen : eliminirt — sein können bei den Siedepunkten. Es wird keiner Mißdeutung unterliegen, wenn ich zur Vergleichung mit Dem, um was es sich hier handelt, Etwas von ungleich höherem Rang heranziehe. Das nach Mariotte benannte Gesetz war zunächst empirisch als ein für constante Temperatur zutreffendes erkannt, und empirisch wurde später nachgewiesen, daß es für Gase unter Umständen, welche denen der Condensation sich nähern, auch nicht mehr annähernd gilt; es machen sich dann, und für verschiedene Gase unter ungleichen Umständen in Betreff des Drucks und der Temperatur und in ungleichem Mafse, Einflüsse geltend, von welchen empirisch erkannt wurde, daß sie bei angemessener Verringerung des Drucks bez.-w. Steigerung der Temperatur verwischt d. i. eliminirt sind. Theoretische Forschung (vgl. Clausius P. A. **100**, 358; W. A. **9**, 337) hat gelehrt, welchen Bedingungen dafür genügt sein muß, damit das Mariotte'sche Gesetz und das Gay-Lussac'sche Ausdehnungsgesetz strenge gültig seien, aber das Mariotte'sche Gesetz erkennen wir doch immer noch an, wenn es auch, so kurz wie es auszusprechen wir gewohnt sind, kein vollkommenes Bild des wahren Zusammenhangs zwischen Druck und Volum bei Gasen gewährt. Für Kohlensäuregas wird bei einer gewissen constanten Temperatur t^0

bei Steigerung des Drucks von P auf mP das Volum nicht dem Mariotte'schen Gesetz entsprechend von V auf $\frac{1}{m}V$ verringert sondern auf ein kleineres, aber das letztere wird durch Erhöhung der Temperatur auf t^0 zu dem von diesem Gesetz geforderten $\frac{1}{m}V$; in der Zeit, in welcher die ganze Bekanntschaft mit diesem Gegenstand noch eine so empirische war, wie jetzt unsere Bekanntschaft mit Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen und der chemischen Zusammensetzung von Flüssigkeiten es ist, dachte man doch nicht daran, in einem solchen Falle dafür, dafs in ihm das in anderen Fällen bei constanter Temperatur constatirte Gesetz sich bewahrheite, die verschiedenen Temperaturen t^0 und t^1 als vergleichbare anzusehen, die Vergleichung der Volume bei verschiedenen Temperaturen als eine zu empfehlen, welche für die bei der Vergleichung bei constanter Temperatur gewonnene Erkenntnifs eine werthvollste Ergänzung abgebe. Für Das, was uns jetzt beschäftigt, ist die Sache reciprok. Im Wesentlichen betrachtet doch Horstmann die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur deshalb als berechtigt, weil sie einen Theil der aus der Vergleichung bei den Siedepunkten abgeleiteten Regelmäßigkeiten überhaupt oder genauer zutreffend sich herausstellen läfst. Für die Beziehungen zwischen Druck und Volum bei Gasen wissen wir jetzt, wann in der angegebenen Weise bei Vergleichung der Volume bei verschiedenen Temperaturen das Mariotte'sche Gesetz sich wiederfindet; es erscheint doch als möglich, dafs man auch zu der Einsicht gelange, wann, falls die Vergleichung der Mol.-Volume bei Temperaturen von gleicher Dampftension die richtigere ist, Regelmäßigkeiten, die da statthaben, in Folge gesetzlich sich compensirender Einflüsse bei der Vergleichung bei der nämlichen Temperatur überhaupt oder genauer zum Vorschein kommen können.

Ich habe in dem Vorstehenden sehr eingehend erörtert, was für oder gegen jede der beiden jetzt in Betracht kommenden Arten der Vergleichung der Mol.-Volume flüssiger Verbindungen spricht; ich habe es deshalb gethan, weil davon, welche von ihnen in Anwendung kommt, es abhängen wird, wie weit man in der Erkenntniß der Abhängigkeit dieser Volume von der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen gelangt. Brauchbar dafür, daß bei ihrer Benutzung sich Regelmäßigkeiten zeigen, ist jede; richtig: consequent die Mol.-Volume der Flüssigkeiten als durch die Zusammensetzung der letzteren bedingt nachweisend, kann nur Eine sein, ist vielleicht keine von beiden. Die Richtigkeit einer Vorstellungsweise wird nicht dadurch erwiesen, daß die letztere vielen bekannten Thatsachen gut entspricht; selbst nicht dadurch, daß diese Vorstellungsweise gestattet, aus bekannten Thatsachen auf bisher noch nicht beobachtungsgemäß festgestellte zu schließeln, und die Schlusfolgerungen sich dann bei der Beobachtung als zutreffend erweisen (die Unrichtigkeit oder Unzulänglichkeit einer Vorstellungsweise wird allerdings dadurch erwiesen, daß eine ihr entsprechende Schlusfolgerung nicht durch die Beobachtung bestätigt wird). Ich darf wohl hier noch einmal vorführen, an was ich 1857 (Lehrb. d. physikal. u. theoret. Chem., 859 f.) bei der Besprechung der Ansichten über die s. g. rationelle Constitution der chemischen Verbindungen erinnert hatte: „Auch bei der schiefsten Betrachtung einer Gruppe von Gegenständen läßt sich etwas auf der Ordnung und den gegenseitigen Beziehungen derselben Beruhendes sehen, und Lücken in dem Vorhandenen oder Richtungen, nach welchen sich Neues an schon Vorhandenes anschließen läßt, sind wahrnehmbar; die Wahrnehmung von Beziehungen, die Ausfüllung von Lücken und die experimentale Constatirung der theoretisch vorhergesehenen Thatsachen giebt keineswegs einen Beweis dafür ab, daß

die angewendete Betrachtung oder der aufgestellte theoretische Ausdruck der allein richtige sei. — — Auf die Entdeckung des Sauerstoffgases wurde (gleichzeitig mit Priestley, welcher es empirisch forschend entdeckte) Scheele durch seine Ansichten über die rationelle Constitution einzelner Substanzen geführt. Die Wärme, welche bei der raschen oder langsamen Verbrennung frei wird, hielt er für eine Verbindung von dem in allen brennbaren Körpern angenommenen Phlogiston mit dem bei Verbrennungsvorgängen anscheinend verschwindenden Theil der atmosphärischen Luft; er sah voraus, daß, wenn er auf die Wärme einen Körper einwirken lasse, welcher selbst energisch als Verbrennungsmittel wirken kann (nach der damaligen Ansicht : grofse Anziehung zum Phlogiston hat), er durch Bindung des Phlogistons der Wärme an einen solchen Körper, also durch Zersetzung der Wärme, den anderen in derselben angenommenen Bestandtheil, d. h. den die Verbrennung unterhaltenden luftförmigen Körper aus der Atmosphäre, reiner erhalten müsse, und als er Wärme auf höchst concentrirte Salpetersäure oder auf Braunstein einwirken liefs, erhielt er in der That das jetzt als Sauerstoff benannte Gas, seiner Ansicht nach als einen aus der Wärme abgeschiedenen Bestandtheil⁴. Die glänzende Entdeckung Scheele's hat die Richtigkeit der Vorstellungen, von welchen ausgehend er zu der ersteren gelangte, nicht erwiesen. Oder, um noch auf ein geringfügigeres Beispiel Bezug zu nehmen : daß ich früher (L. A. **100**, 33 f.; **128**, 197 f.) auf Grund der Vorstellung über die typische Constitution organischer Verbindungen und meiner Vorstellung über die Beziehungen der Mol.-Volume bei den Siedepunkten zu dieser Constitution die Mol.-Volume des Allylalkohols, des Aethylenoxyds im Einklang mit Dem voraussagen konnte, was dann durch Versuche gefunden wurde, bewies weder die Richtigkeit jener noch beweist es die Richtigkeit dieser Vorstellung. Die Richtigkeit einer Vorstel-

lungsweise ist erst erwiesen durch die theoretische Darlegung, weshalb dieselbe richtig ist. So weit sind wir für den uns hier beschäftigenden Gegenstand noch nicht gekommen; als die richtigere Vergleichungsart haben wir da noch diejenige zu betrachten, welche bei eingehender Prüfung als die an sich mindestens weniger anstößige befunden wird und nicht nur in einer Anzahl von Fällen sondern im Ganzen mit den Beobachtungen genügend übereinstimmende Resultate ergibt.

Es scheint mir nicht, daß unter diesem Gesichtspunkt betrachtet die Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei der nämlichen Temperatur als die vorzüglichere anzuerkennen sei, und anderseits habe ich keinen Zweifel darüber, daß die aus der Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten vor mehr als 30 Jahren abgeleiteten allgemeineren Resultate jetzt nicht mehr als ausreichend oder allgemein zutreffend anzusehen sind, wenngleich sie auch noch in der neueren Zeit recht viel Beachtung gefunden haben. Zu viel Beachtung, möchte ich sagen, denn was jetzt bei ungemein erweitertem Beobachtungsmaterial und bei gänzlich umgestalteten Ansichten über die Constitution der Verbindungen die Vergleichung der Mol.-Volume ergab, wurde nur allzuhäufig hauptsächlich mit Dem verglichen, was nach jenen aus der Benutzung eines viel beschränkteren Beobachtungsmaterials und vor Allem unter Zugrundelegung jetzt veralteter Ansichten über die Constitution abgeleiteten Resultaten zu erwarten wäre. Das Schwanken zwischen Anerkennung und Bestreitung früher aufgestellter Behauptungen bei der neueren Bearbeitung des hier in Besprechung stehenden Gegenstandes ist für die bessere Erkenntniß desselben nicht von Vortheil gewesen. Ich könnte bedauern, daß diese Behauptungen sich so fortgeerbt und einen Hemmschuh für das Vorschreiten unseres Wissens abgegeben haben. Wir wären wohl weiter, wenn Einer, gestützt auf Alles was die neuere Wissenschaft für eine solche

Untersuchung bietet, ohne jegliche Rücksicht auf früher Behauptetes und von Grund aus die Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen und der chemischen Constitution in Untersuchung genommen hätte. Hätte dabei sich Solches ergeben, was mit meinen früheren Ableitungen übereinstimmt, wäre es gut für mich gewesen; wäre Anderes nachgewiesen worden, besser für unser Wissen, denn es hätte dann einen Fortschritt gemacht. Da würde auch die Frage der Entscheidung näher geführt worden sein, ob die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur oder die bei Temperaturen von gleicher Dampftension sich als die richtigere bewähre; zuletzt wird doch, wenn keine dritte Vergleichungsart als Vorthelle vor den beiden jetzt genannten besitzend legitimirt wird, man die eine oder die andere von den letzteren als die richtigere anzusehen und sie der Forschung zu Grunde zu legen haben. Das verspricht, zur Zeit mindestens, sehr wenig, die eine Vergleichungsart und zur Ergänzung gleichzeitig auch die andere benutzen zu wollen; Das wären zwei Halbheiten, nicht zwei Hälften einer Betrachtungsweise, und zwei Halbheiten zusammen geben nicht ein Ganzes. Sofern es sich in der vorliegenden Abhandlung um die Beurtheilung der zwei Vergleichungsarten handelt, wird allerdings in ihr bei der Darlegung, welche Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen bestimmter Verbindungen sich bei der einen Vergleichungsart ergeben, auch auf Das hinzuweisen sein, was sich bei der anderen herausstellt.

Es hat sich in vielen Fällen ergeben, dafs die von mir 1855 formulirten Regelmäßigkeiten nicht zutreffen. Es ist zu der Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten auch die bei der nämlichen Temperatur benutzt, es sind ausserdem schon vorher die jetzt geltenden Ansichten über die Constitution der Verbindungen oder auch, wo noch verschiedene

Ansichten vertheidigt werden, eine oder die andere der letzteren zur Präcisirung der Ergebnisse der Vergleichen herangezogen worden, aber zur Aufstellung allgemeinerer Ausdrücke für die Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen und der chemischen Constitution von Flüssigkeiten ist man doch nicht wieder gekommen. Der Gegenstand ist wesentlich statistisch bearbeitet worden : darauf, welche Differenzen in den Mol.-Volumen für entsprechende Glieder verschiedener Reihen von Verbindungen sich herausstellen, für je eine bestimmte Formeldifferenz in gewissen Fällen als annähernd gleiche oder auch als stärker unter einander abweichende sich ergeben. Was dabei herauskam hat in der Aufstellung von Regeln oder s. g. Gesetzen Ausdruck gefunden ; es ist zu bedauern, dafs auch hinsichtlich solcher Resultate Diejenigen, welche diesem Gegenstand ihre Bethheiligung zugewendet haben, so wenig übereinstimmen. Eben deswegen würde es zu weit führen, darüber hier eingehender zu berichten, und ich mufs mich begnügen, auf einige Einen Punkt betreffende zusammenfassende Aussprüche hinzuweisen. Gartenmeister, durch Lossen zur Beschäftigung mit diesem Gegenstand angeregt, sagt (L. A. **233**, 306 f.; 1886) in Beziehung darauf, dafs und in welchem Sinn die Mol.-Volume metamerer und analog constituirter Ester bei den Siedepunkten etwas verschieden seien : „R. Schiff folgert aus seinen und Linnemann's Beobachtungen, dafs — —. Meine Untersuchungen widersprechen diesen Sätzen direct. — — Staedel stellt den Satz auf : — — Dieser der oben citirten Behauptung Schiff's geradezu widersprechende Satz findet durch meine Versuche theils Bestätigung, theils Widerlegung ; — —“. Neubeck spricht in der Veröffentlichung einer durch Lothar Meyer veranlafsten Untersuchung (Zeitschr. ph. Ch. **I**, 665 f.; 1887) aus : „Thorpe, der mit ungewöhnlicher Sorgfalt seine Beobachtungen gemacht hat, führte den Nachweis, dafs isomere Flüssigkeiten analoger

Structur bei ihrem Siedepunkt nicht immer gleiche Mol.-Volume besitzen. Schiff und Staedel haben sich sodann bemüht, die Abweichungen, welche sich in den Mol.-Volumen isomerer Verbindungen zeigten, in gewisse Gesetze zu fassen. Allein die von diesen beiden Forschern für verschiedene Classen von Verbindungen aufgestellten Regeln widersprechen sich geradezu und durch die Untersuchungen Gartenmeister's ist nachgewiesen worden, daß nicht ein einziges der bis jetzt über diesen Gegenstand aufgestellten Gesetze für alle Verbindungen ausnahmslos seine Gültigkeit bewahren könne“; er theilt dann die Regelmäßigkeiten mit, welche Er seinerseits als in den Differenzen der Mol.-Volume bei Temperaturen von gleicher Dampftension für gewisse Metamere statthabend aus seinen Bestimmungen ableitet.

Aber stimmten auch die Ergebnisse der statistischen Vergleichen Verschiedener in den einzelnen Punkten besser überein : es wäre doch daran zu denken, daß nicht bloß *res*, sondern *causas rerum cognoscere* das Ziel der Forschung ist. Gewissen Formeldifferenzen bei einer oder der anderen Art der Vergleichung entsprechende Differenzen der Mol.-Volume werden mit Sorgfalt abzuleiten gesucht; die Frage, was die letzteren Differenzen eigentlich bedeuten, wird dabei oft stark bei Seite gelassen. Wenn 1855 die (bei Erweiterung des Beobachtungsmaterials — s. S. 39 ff. — als nur in vereinzelt Fällen zutreffend befundene) Annahme als zulässig erschien, bei den Siedepunkten sei die Differenz zwischen den Volumen von 2 Molecülen eines Alkohols einerseits und 1 Mol. des entsprechenden Dialkyläthers andererseits, oder eben so die zwischen der Summe der Volume von 1 Mol. einer einbasischen Säure und 1 Mol. eines Alkohols einerseits und dem Volum des aus beiden Verbindungen resultirenden Estermolecüls andererseits annähernd 18,8, — da hatte der Betrag dieser Differenz eine bestimmte Bedeutung : er war das Volum des bei dem Vor-

gang zur Ausscheidung kommenden Molecüls Wasser bei dem Siedepunkt des letzteren. Auch bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur 0° ist für den letzteren Fall von Horstmann (B. B. **19**, 1588) und von Lossen (L. A. **243**, 98) hervorgehoben worden, daß die da durchgängig sich ergebende Differenz dem Mol.-Volum des Wassers bei 0° (18,0) ziemlich nahe komme. Was aber für den ersteren Fall der bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei 0° sich ergebende Differenzbetrag : 13 oder wenig mehr, bedeute, darüber ist mir meines Wissens kein aufklärendes Wort vor Augen gekommen. — Wie weit es mit dem nackten Hinnehmen von Differenzen zwischen beobachteten Mol.-Volumen als Thatsachen ohne irgend tieferes Eingehen darauf, was sie für die Erkenntniss der Abhängigkeit der Mol.-Volume von der chemischen Constitution bedeuten, gekommen ist, Das zeigt, was die Vergleichung der Mol.-Volume von normalen Propyl- und metameren Isopropylverbindungen nach der Untersuchung derselben durch Zander (L. A. **214**, 182) ergeben hat und wie es hingenommen worden ist (ich werde auf diese Verbindungen bezüglich der Genauigkeit, mit welcher das Mol.-Volum für eine oder die andere bestimmt ist, bald zurückkommen). Derselbe fand die Mol.-Volume bei den Siedepunkten für die Hydroxyl-, Chlor-, Brom- und Jodverbindung des normalen Propyls um 1,5 bis 2,3 (bez.-w. um 1,4 bis 2,5 pC.), für den normalen Dipropyläther um 0,7 (bez.-w. um 0,5 pC.) kleiner, für das normale Dipropyl und das normale Dipropylanilin um 3,5 und 7,7 (bez.-w. um 2,5 und 3,2 pC.) gröfser, als für die entsprechenden Isopropylverbindungen; er sprach aus : „*Nach den vorliegenden Beobachtungen haben Normalpropylverbindungen in der Regel ein anderes, und zwar bald ein kleineres, bald ein gröfseres specif. Volumen, als die metameren Isopropylverbindungen*“. Die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Tempe-

ratur 0° ergibt insofern Dasselbe, als da die Mol.-Volume der vier ersten Verbindungen um 1,7 bis 2,9 (bez.-w. um 2,3 bis 3,3 pC.), das des normalen Dipropyläthers um 3,6 (bez.-w. um 2,7 pC.) kleiner, die des normalen Dipropyls und des normalen Dipropylanilins um 1,4 und 2,0 (bez.-w. um 1,1 pC.) gröfser sich herausstellen, als die der entsprechenden Isopropylverbindungen. Nun ist hier für je zwei metamere Verbindungen nach unserem jetzigen Wissen der Grund der Ungleichheit in der Constitution nur, dafs innerhalb der normalen Propylgruppe die Verkettung der Atome eine andere ist als innerhalb der Isopropylgruppe; wie jene oder diese Gruppe an eines von den übrigen im Molecül enthaltenen Atomen und wie die letzteren unter einander gebunden sind, ist ganz übereinstimmend. In den ersten vier von den genannten Paaren metamerer Verbindungen ist dieser Grund der Ungleichheit in der Constitution Einmal vorhanden und bedingt er für die Mol.-Volume der normalen Verbindungen ein Kleinersein um 1,5 bis 2,3 bei den Siedepunkten, um 1,7 bis 2,9 bei 0° gegenüber denen der Isoverbindungen. Für den normalen Dipropyläther und den Diisopropyläther ist der nämliche Grund der Ungleichheit in der Constitution zweimal vorhanden, und man sollte denken, dafs Dem gemäß das Mol.-Volum der ersteren Verbindung um den doppelten Betrag kleiner sein müsse, als das der letzteren; dem hiernach zu Erwartenden entspricht nicht, dafs der Differenzbetrag bei den Siedepunkten nur 0,7, besser, dafs er bei 0° 3,6 ist, aber ein Kleinersein des Mol.-Volums der normalen Verbindung stellt sich doch noch heraus. Anders bei den beiden letztgenannten Paaren metamerer Verbindungen, wo gleichfalls der, bisher für die normalen Verbindungen Kleinersein des Mol.-Volums bedingende Grund der Ungleichheit in der Constitution zweimal vorhanden ist: da bedingt er ein Gröfsersein des Mol.-Volums für die normale Verbindung, bei den Siedepunkten um 3,5 und 7,7, bei 0° um

1,4 und 2,0. Zander selbst, von welchem nur die Mol.-Volume bei den Siedepunkten in Betracht gezogen worden sind, hat derartige Ueberlegungen wie die eben vorgebrachten angestellt (a. a. O. 182-186) und sich gefragt, ob solche sich widersprechende Ergebnisse nicht innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen; aber bei der Discussion dieser Frage kommt er zu dem Resultat, dafs er für die erstgenannten vier Paare metamerer Verbindungen es als mit aller Sicherheit bewiesen anzusehen habe, das Mol.-Volum der normalen Verbindungen sei kleiner als das der metameren Isoverbindungen, und spricht er aus, dafs er keine Veranlassung zu der Annahme habe, für die Glieder der beiden letzten, das Entgegengesetzte ergebenden Paare seien seine Beobachtungen weniger zuverlässig, als für die übrigen von ihm untersuchten Verbindungen. Das mag wenigstens theilweise richtig sein, aber Das ist wohl auch richtig, dafs überhaupt nicht versucht werden kann, die Abhängigkeit der Differenzen in den Mol.-Volumen metamerer Verbindungen von der Ungleichheit der Constitution der letzteren nachzuweisen, wenn alle diese Bestimmungen soweit richtig sind, Schlufsfolgerungen aus ihnen zuzulassen: nämlich wenn nach jeder der beiden in Anwendung gebrachten Vergleichungsarten bei Uebereinstimmung aller übrigen Umstände derselbe Grund der Ungleichheit in der Constitution nicht etwa eine nur dem Betrage nach sich wechselnd ergebende sondern eine dem Sinne nach entgegengesetzte Abänderung: bald Verkleinerung, bald Vergröfserung des Mol.-Volums bedingen kann.

Man könnte vielleicht urtheilen, eine wesentliche, ihrem Sinn und Betrag nach etwas genauer festgestellte Verschiedenheit in den Mol.-Volumen der metameren Verbindungen des normalen Propyls und des Isopropyls sei nicht nachgewiesen, aber da würde man an der Genauigkeit der jetzt vorliegenden

experimentalen Bestimmungen stärker zweifeln, als heutzutage erlaubt zu sein scheint. Es ist für mich jedenfalls eine heikle Sache, darüber meine Ansicht auszusprechen; da ich aber nach menschlichem Ermessen zum letzten Male Gelegenheit dazu habe, will ich es nicht unterlassen.

Ich habe S. 8 daran erinnert, für wie wenige Flüssigkeiten in der ersten Zeit meiner Beschäftigung mit den Mol.-Volumen solcher Körper die experimentalen Data dafür vorlagen, diese Volume für verschiedene Temperaturen, namentlich für die Siedepunkte abzuleiten. Ich brauche hier meiner Freude darüber keinen Ausdruck zu geben, daß jetzt für eine sehr große Zahl von Flüssigkeiten Dies möglich ist. S. 19 wurde besprochen, daß die Unkenntniß von erst später Entdecktem früher die Grenzen der Unsicherheit der experimentalen Bestimmungen, sagen wir kurz der Versuchsfehler für viele Substanzen weiter abstehend annehmen liefs, als jetzt zulässig wäre; aber daß sie so enge seien, wie Dies jetzt oft — ich darf vielleicht sagen gewöhnlich — angenommen wird, scheint mir auf einem übertriebenen Vertrauen auf die Genauigkeit der experimentalen Forschung zu beruhen. Gewiß ist es jetzt nicht schwierig, den Siedepunkt einer Flüssigkeit, wenn er sich während des Siedens derselben constant hält, auf einen Bruchtheil eines Grades, das specif. Gewicht bei einer gewissen Temperatur bis auf ein Tausendtheil des Betrages, die Ausdehnung durch die Wärme auch so genau zu bestimmen, daß daraus als Mol.-Volum der untersuchten Flüssigkeit eine bis auf einen kleinen Bruchtheil eines Procentes genaue Zahl abzuleiten ist; aber ob diese Zahl das Mol.-Volum der so zu sagen ideal reinen Verbindung, um welche es sich handelt, auch nur annähernd eben so genau: ob sie es richtig angebe, ist eine andere Frage. Denn wir wissen auch, daß Mischungen von zwei selbst recht ungleich hoch siedenden Verbindungen, zusammengesetzt nach einem gewissen vom Druck

abhängigen Verhältnifs, bei constanter Temperatur sieden und überdestilliren können; dafs eine organische Verbindung eine erhebliche Menge einer verunreinigenden anderen enthalten und doch bei der Analyse innerhalb der gewöhnlichen Grenzen der Abweichung von den durch die Formel geforderten sich haltende Procentbeträge an den sie zusammensetzenden Elementen, bei der Ermittlung der Dampfdichte diese mit der der Formel entsprechenden in befriedigend erscheinender Weise übereinstimmend ergeben kann. Die hierauf beruhenden Versuchsfehler sind nicht zu unterschätzen; gegen diese Fehlerquelle kommt die Unsicherheit der Bestimmungen der eben genannten physikalischen Eigenschaften meistens wohl kaum in Anschlag. Nach der Genauigkeit dieser Bestimmungen die Richtigkeit der als Mol.-Volum sich ergebenden Zahl zu bemessen, Das wäre ähnlich, wie wenn man die Genauigkeit unserer Kenntnifs der Zusammensetzung einer Verbindung danach bemessen wollte, bis auf welchen Bruchtheil der Gewichte der dabei in Betracht kommenden Körper bei der Analyse gewogen worden ist. Selbst die Uebereinstimmung der für die nämliche Verbindung von verschiedenen Forschern erlangten Resultate giebt keine Gewähr dafür ab, dafs das Mol.-Volum dieser Verbindung im oben erläuterten Sinn richtig bestimmt sei; bei der Darstellung der Verbindung von denselben Materialien aus, bei der Neigung einer Verbindung, gerade von Einer anderen die letzten Mengen hartnäckig zurückzuhalten, werden die von Verschiedenen erhaltenen Resultate um den nämlichen, hier den Versuchsfehlern zugezählten Betrag unrichtig sein können. Für wie viele Verbindungen haben wir übrigens nur die Bestimmung des Mol.-Volums von Einem Beobachter. Manchmal ist es erkannt worden, dafs eine als ebenso zuverlässig wie andere gegebene Bestimmung, weil für eine noch nicht reine Substanz gemacht, einer Berichtigung bedurfte. R. Schiff, dessen experimentale Resul-

tate mit gleichem Rechte wie die anderer Forscher als genauere zu Vergleichen zu benutzen sind, fand z. B. (*Sui vol. mol. delle sost. liq.*, 25) für von Kahlbaum bezogenen Isopropylalkohol, welcher nach der Behandlung mit Aetzkalk und dann mit Natrium constant bei $81,3^{\circ}$ siedete, das Mol.-Volum bei dem Siedepunkt in zwei Bestimmungen 80,76 und 80,75; später, durch die Bekanntschaft mit der durch Zander erhaltenen gröfseren Zahl veranlaßt, wiederholte er (*L. A.* 220, 331) die Bestimmung an einem neuen sorgfältigst gereinigten Präparat, welches unter dem nämlichen Druck genau bei derselben Temperatur siedete, und fand er 81,69, um mehr als 1 pC. von dem früher erhaltenen Resultat abweichend. Lügen lediglich die Bestimmungen von Schiff vor, so hätte nach der älteren für Isopropylalkohol dieser bei dem Siedepunkt ein etwas kleineres Mol.-Volum als der normale Propylalkohol; nach der neueren hat er ein etwas gröfseres. Zander fand übrigens das Mol.-Volum bei dem Siedepunkt für den Isopropylalkohol (82,8) um 1,3 pC. gröfser, als es Schiff's neuere, um fast 2,5 pC. gröfser, als es Dessen frühere Bestimmung ergab. Gewifs darf ein solches Beispiel, wie das eben besprochene, nicht einen Mafsstab dafür abgeben, innerhalb welcher Grenzen jede etwa nur von Einem Beobachter erhaltene Bestimmung eines Mol.-Volums als unsicher anzusehen sei, aber es zeigt doch, was vorkommen kann. Und anderseits wird erwartet werden dürfen, dafs unter den zur Zeit veröffentlichten Bestimmungen auch solche sein können, welche um einen ähnlichen Betrag unsicher bez.-w. ungenau noch nicht berichtet worden sind.

Nimmt man nun von solchen für Mol.-Volumen erhaltenen Zahlen, welchen immerhin eine gewisse Unsicherheit anhaftet, Differenzen, so wird (vgl. noch einmal die Anmerkung auf S. 30) die Unsicherheit der letzteren eine um so mehr gesteigerte sein, je kleiner der Betrag der Differenzen im Ver-

hältnifs zu der Gröfse der verglichenen Mol.-Volume ist. Ist der Betrag der Differenzen — falls es sich überhaupt um wesentliche handelt — ein sehr kleiner, so können dieselben sich sogar bald als in dem einen, bald als in dem entgegengesetzten Sinne statthabend ergeben, je nachdem man von den Bestimmungen verschiedener Beobachter die des Einen oder die eines Anderen oder gar die Eines und die eines Anderen mit einander vergleicht. Ich bekenne, dafs ich mir nicht getraue, auf Grund der nachstehenden Beobachtungen von R. Schiff (L. A. **220**, 91 f., **223**, 66 f.; vgl. **243**, 51), Pinette (L. A. **243**, 50 f.) und Neubeck (Zeitschr. ph. Ch. **1**, 660 f.) darüber entscheiden zu wollen, in welchem Sinne — geschweige denn in welchem Betrage — die Mol.-Volume des Ortho-, des Meta- und des Paraxylols bei den Siedepunkten von einander differiren :

	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol
Siedep. n. d. Ang. versch. Beob.	141-142°	138-139°	138-140°
Mol.-Vol. n. Schiff	139,9	139,7	140,2
„ „ „ Pinette	137,6	139,8	139,9
„ „ „ Neubeck	138,1	139,8	140,5.

Wenn die Differenzen gröfser sind, wird der Sinn, in welchem sie statthaben, unzweifelhaft, aber die Beträge werden sich, auch wo sie vielleicht in Wirklichkeit gleich sind, erheblich ungleich ergeben können, je nach der Benutzung der Bestimmung eines oder eines anderen Beobachters für dieselbe Verbindung oder je nachdem man auch noch dieses oder jenes Paar von Verbindungen in Betracht nimmt, für welche ja alle die Bestimmungen als mit geringerer oder gröfserer Unsicherheit behaftet anzunehmen sind. Das kann sich in sehr frappanter Weise zeigen, so dafs es scheinen möchte, auch geradezu ausgesprochen worden ist, dafs die so stark unter sich abweichenden Beträge bestimmt die Annahme widerlegen, in Wirklichkeit sei die Differenz eine constante.

Ein solches Urtheil wäre gerechtfertigt, wenn die Be-

stimmungen der Mol.-Volume — nehmen wir für das zunächst Folgende noch an : für die Siedepunkte — die Genauigkeit Stas'scher Atomgewichts-Bestimmungen besäßen ; wobei, wenn es sich um Differenzen handelt, übrigens doch auch an Das zu denken wäre, was daraus folgt, wenn (vgl. Lothar Meyer u. K. Seubert B. B. **18**, 1089) es noch unentschieden ist, ob das Atomgewicht des Sauerstoffs genau 16 mal oder 15,96 mal so groß ist, als das des Wasserstoffs : je nachdem man die Atomgewichte von Elementen auf $H = 1$ oder $O = 16$ bezieht, gehen alle Atomgew.-Zahlen um $\frac{1}{4}$ pC. ihres Werthes, die größten um eine halbe Einheit aus einander und ist z. B. (ich benutze die von Stas selbst gegebenen Zahlen) die Differenz zwischen den Atomgewichten des Lithiums und des Blei's im einen Falle 199,406 und im anderen 199,908. Das ist hierfür eine starke. Aber die vorliegenden Bestimmungen der Mol.-Volume von Flüssigkeiten messen sich doch in Betreff der Genauigkeit nicht entfernt mit den Stas'schen Atomgewichts-Bestimmungen ; für die letzteren waren die in Betracht kommenden Körper ganz anders gereinigt, als es die für Ermittlung der Mol.-Volume in Anwendung gelangten sind, und — füge ich hinzu — als Dies für wenigstens weitaus die meisten flüssigen organischen Verbindungen jetzt möglich ist. — Den vorliegenden Bestimmungen der Mol.-Volume traue ich kaum ganz die Genauigkeit zu, welche den für's Gewöhnliche von den Chemikern in bequemer und unschädlicher Weise benutzten s. g. abgerundeten Atomgewichten zukommt, und wir dürfen hier doch daran denken, daß die gewiß constante Differenz zwischen den Atomgewichten des Jods und des Broms sich um $\frac{1}{2}$ pC. verschieden ergibt, je nachdem wir $J = 127$ und $Br = 80$ oder mit L. Meyer u. K. Seubert die von Diesen mit der Prima-Note der Genauigkeit markirten Zahlen $J = 126,54$ und $Br = 79,76$ in Rechnung nehmen. Ich gestehe den jetzt vor-

liegenden Bestimmungen der Mol.-Volume im Ganzen etwa die Genauigkeit gewöhnlicher guter Analysen zu, aus welchen man auch annähernd auf das Atomgewichts-Verhältniß in den betreffenden Verbindungen enthaltener Elemente schließen kann; aber wollte man aus solchen Analysen die Differenzen zwischen Atomgewichten verschiedener Elemente ableiten oder gar etwa bestimmen, ob eine Ungleichheit und welche in den Atomgewichten des Kobalts und des Nickels obwalte, da würden sich sehr stark unter einander abweichende Zahlen ergeben. Es waren nicht die Resultate gewöhnlicher guter sondern die ungewöhnlich guter Analysen, welche Anlaß zu der Discussion der Frage gaben (s. bei Stas *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chim. etc.*, 5 ff.), ob die das Verhältniß der als Atomgewichte bezeichneten Verbindungsgewichte verschiedener Elemente angehenden Zahlen feste oder innerhalb gewisser Grenzen schwankende seien, und noch weit über die Bejahung dieser Frage ging Brodie hinaus, welcher (L. A. 114, 22 ff.) für den Kohlenstoff als Graphit und in einigen von dem letzteren aus zu erhaltenden Verbindungen ein ganz anderes Atomgewicht annahm, als sonst diesem Element beizulegen sei. Da handelte es sich um Ergebnisse unzureichender Prüfung, wie genau die Zahlen festgestellt seien, aus deren Vergleichung Schlusfolgerungen gezogen wurden. — In vielen Fällen nehmen wir Dem entsprechend, was ein gewisses Gesetz fordert, — auch für Reductionsrechnungen — Zahlen als gleich an, welche nach weit genaueren Bestimmungen, als die für den hier uns beschäftigenden Gegenstand in Betracht kommenden, ganz erheblich unter sich abweichen. Wir anerkennen z. B. das Gay-Lussac'sche Ausdehnungsgesetz und bringen es für verschiedene Gase in Anwendung, obgleich nach Regnault's Bestimmungen unter gewöhnlichem Druck zwischen 0° und 100° der Ausdehnungscoefficient des Kohlensäuregases oder

der des Stickoxydulgases gegen $1\frac{1}{2}$ pC. oder selbst etwas mehr von dem des Wasserstoffgases verschieden ist. In diesem Falle haben wir für solche Abweichungen eine theoretische Erklärung; in anderen Fällen ist sie noch zu geben.

Meines Erachtens wäre es ein Fortschritt, wenn eine Betrachtungsweise für die Glieder einer gröfseren Abtheilung flüssiger Verbindungen : Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender und auch chlor-, brom- und jodhaltiger Derivate der ersteren, einen die Mol.-Volume als durch die Constitution bedingt hinstellenden allgemeineren Ausdruck abzuleiten gestattete, der die Mol.-Volume bis auch nur etwa auf 2 pC. ihrer Beträge in Einklang mit den beobachteten ergäbe; selbst wenn noch vorerst nicht zu erklärende Ausnahmefälle vorkämen, in welchen die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung gröfser wären. Es würde sich immer noch nur um eine consequente und einfachste Repräsentation von Regelmäßigkeiten handeln : „regelmäßig“ zeigt sich, was in einer Mehrzahl unter einander vergleichbarer Fälle in der nämlichen Weise statt hat, und eine Regel kann ihre Ausnahmen haben; es handelt sich hier noch nicht um die Feststellung von Gesetzmäßigkeiten im strengeren Sinne des Wortes : „Gesetz“ ist, was durchweg gilt, und für die Vorbringung eines Gesetzes dürfte eine theoretische Motivirung desselben erforderlich sein. Die bezeichneten Grenzen der Abweichung zwischen den dem allgemeineren Ausdruck entsprechenden und den durch die Beobachtung ergebnen Zahlenwerthen wären als enge zu beurtheilen, auch gegenüber den Abweichungen zwischen Zahlen, welche gemäß einem als Gesetz anerkannten Theorem gleiche sein sollten. Nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz sollten für die chemischen Elemente die Producte aus den Atomgewichten und den annähernd constanten specif. Wärmen für die starre

Aggregatform gleich sein; nach den verlässigsten Beobachtungen schwanken diese Producte zwischen 5,4 (für den Schwefel) und 6,8 (für das Jod), um mehr als 20 pC. Und wie lange standen für dieses Gesetz, bei aller Anerkennung desselben, einzelne Elemente (Kohlenstoff, Bor, Silicium) als Ausnahmen da, bis in einer theoretisch nicht vorausgesehenen Weise diese Ausnahmen zu Beseitigung kamen.

Als Grundlage für die Betrachtungsweise, welche die Ableitung eines solchen allgemeineren Ausdrucks zum Ziel hat, wüßte ich auch jetzt nichts Besseres, als die früher von mir gemachte Annahme: was das Mol.-Volum einer Verbindung bez.-w. den Antheil an ihm, welcher den einzelnen das Molecül zusammenfügenden Atomen oder Atomgruppen zukommt, bedingt, sei Dasselbe wie Das, was den chemischen Charakter der Verbindung bez.-w. das chemische Verhalten der einzelnen im Molecül enthaltenen Atome oder Atomgruppen bedingt. Aber was dieses Bedingende sei, ist jetzt ganz anders aufzufassen als vor mehr als 30 Jahren. — In der Zeit, in welcher noch die Beziehung der Verbindungen auf Typen als das Beste leistend zu beurtheilen war, erschien für eine Verbindung der chemische Charakter als bedingt durch den Typus der Bauart des Molecüls, und für die dasselbe zusammenfügenden Atome oder Atomgruppen das chemische Verhalten als bedingt durch die stoffliche Natur der ersteren und die Zusammensetzung der letzteren, weiter noch dadurch, Atomen oder Atomgruppen welcher Art das betreffende Atom oder die betreffende Atomgruppe gegenüber stehe, und auch noch, ob ein Atom ein extra- oder ein intraradicales sei. Manche von diesen das chemische Verhalten bedingenden Umständen machten sich bei der nach dem damaligen Zustand des Beobachtungsmaterials möglichen Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten nicht geltend, so daß sich die Ableitung eines allgemeineren Ausdrucks für die Mol.-Volume

so einfach gestaltete, wie es S. 14 angedeutet war. — Jetzt ist die Auffassung eine ganz andere. Nach ihr ist das den chemischen Charakter einer Verbindung bestimmende Verhalten der in dem Molecül vorhandenen Atome bedingt dadurch, wie sie gruppirt sind : für je Eines dadurch, welcher Art es qualitativ ist, in welcher Bindungsweise es an ein Nachbaratom gekettet und welcher Art das letztere ist, und Atome welcher Art und in welcher Weise an das Nachbaratom gebunden sind; das Verhalten von Atomgruppen ist in entsprechender Weise bedingt, und der chemische Charakter einer Verbindung ist auch abhängig von der Anzahl von Atomen oder Atomgruppen bestimmter Art, welche im Molecül enthalten ist. Das ist eine grofse Zahl verschiedenartiger Einflüsse, welche als in der Constitution des Molecüls einer Verbindung waltend den chemischen Charakter derselben so oder anders sein lassen, und welche alle nach der obigen Annahme als für das Mol.-Volum der Verbindung den oder jenen Betrag bedingend anzusehen wären.

Die eben als Einflufs ausübend aufgezählten Umstände werden jetzt von den verschiedenen Forschern für viele Verbindungen übereinstimmend anerkannt, während für andere noch Meinungsverschiedenheiten vorhanden sind. Die letzteren können bei weiterem Vorschreiten der Wissenschaft ausgeglichen werden, aber möglicher Weise auch zunehmen. Speciell was die Art der Verkettung der in einem Molecül enthaltenen Atome betrifft, steht die Sache doch nicht so fest, wie die dogmatische Chemie — jetzt wie früher die herrschenden Ansichten im Licht unwandelbarer Wahrheiten hinstellend : lehrend, wie die Verkettung *ist*, nicht, wie man zur Zeit sie annimmt — sie ansehen läfst. Wie die Bindungswerthe gewisser elementarer Atome in der oder jener Verbindung angenommen werden, ist jetzt doch manchmal mehr conventionell als relativ sicher begründet, und mit einer Aenderung der

Ansichten über die Bindungswerthe elementarer Atome verknüpft sich doch leichtlich auch eine Aenderung der Ansichten über die Weise der Verkettung der Atome in dem Molecül einer oder der anderen Verbindung. Eine Aenderung der Ansichten hat bereits stattgefunden. Früher bot die Annahme, jedem elementaren Atom komme ein constanter Bindungswerth zu, — diejenige Annahme, welche eine consequente und sichere Anwendbarkeit der Valenzlehre versprach — einen wesentlichen Anhaltspunkt für die Aufstellung von Structurformeln, und die dieser Annahme gemäß aufgestellten Formeln gaben für viele Verbindungen auch ein Bild des chemischen Verhaltens derselben ab; jetzt ist diese Annahme nicht mehr haltbar, ein Wechsel des Bindungswerthes ist für ein Atom je Eines Elementes anzuerkennen, und danach, welche Verkettungsweise der Atome von dem chemischen Verhalten einer Verbindung das zutreffendere Bild abgiebt, wird beurtheilt, welcher Bindungswerth dem einen oder dem anderen der in einem Molecül enthaltenen elementaren Atome beizulegen sei. Die Valenzlehre ist geschmeidiger geworden, aber wie ihre Festigkeit dabei geworden sei, Das ist eine andere Frage. Jedenfalls : für eine gewisse Verbindung kann in der Zukunft — wir brauchen nicht einmal an diejenige zu denken, in welcher die räumliche Lagerung der in einem Molecül enthaltenen Atome als die der Betrachtung zu Grunde zu legende zu Geltung gelangt sein wird — eine andere Structurformel mit anderen Bindungswerthen gewisser Atome und Dem entsprechend mit andersartigen Bindungen zwischen einzelnen Atomen angenommen werden, als jetzt angenommen wird, wie denn auch die Vergangenheit — ganz abgesehen davon, daß die ihr angehörigen, von den jetzt herrschenden fundamental abweichenden Ansichten Kolbe's über die Constitution der organischen Verbindungen der Betrachtung der Mol.-Volume hätten zu Grunde gelegt werden können — schon vor vielen

Jahren bei Zugeständnifs eines Wechsels des Bindungswerthes andere Annahmen und Structurformeln, als die jetzt gemachten und gebrauchten, aufzuweisen hatte. Von dem dreiwertigen Kohlenstoff hat sich vor nicht langer Zeit (L. A. 245, 122) mehr als etwa nur ein Schatten gezeigt, und der zweiwerthige Kohlenstoff hat vor längerer Zeit sehr ernst gemeinte Ansprüche auf Anerkennung erhoben; Einer oder der Andere denkt wohl noch daran, wie 1864 namentlich A. Wurtz und H. L. Buff (vgl. J. B. f. 1864, 13 f.) dafür eintraten, der Kohlenstoff könne nicht nur in einer einzelnen Verbindung: dem Kohlenoxyd zweiwerthig sein, sondern in mehreren Verbindungsreihen: speciell in dem Aethylen und dessen Homologen und in den einwerthigen Radicalen C_nH_{2n-1} sei der Kohlenstoff zum Theil zweiwerthig, zum Theil vierwerthig enthalten. Das waren, Dem gegenüber, was jetzt für diese Verbindungen unter Annahme mehrfacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gilt, nicht etwa nur verschiedene Ausdrucksformen für denselben Gedanken; man braucht sich nur daran zu erinnern, dafs bei Annahme Eines zweiwerthigen C-Atomes im Aethylen-Molecül das letztere unsymmetrisch gebaut, Eins von den 4 in ihm enthaltenen H-Atomen verschieden von den 3 anderen ist.

Ein wesentlicher Theil Dessen, auf was sich der Versuch der Ableitung eines allgemeineren Ausdrucks für die Mol.-Volume flüssiger Verbindungen zu stützen hat, ist also unsicher: unsicherer als Dasjenige, was sich auf die Qualität und die Anzahl der zu einem Molecül vereinigten Atome bezieht. In Ermangelung von Sicherem ist aber auch jenes Unsichere für einen derartigen Versuch zu benutzen. Doch scheint es, dafs eine Art der Betrachtung, bei welcher der Einflufs des Unsicheren wenn auch nicht ganz beseitigt doch möglichst beschränkt sich zeigt, einen gewissen Vorzug beanspruchen dürfe vor einer anderen, bei welcher das Gegentheil

statt hat. Unter den hier zu berücksichtigenden Betrachtungsarten kommt, dafs sie als die erstere anzuerkennen sei, derjenigen zu, welche sich auf die Vergleichung der Mol.-Volume bei Temperaturen von gleicher Dampftension : bei den Siedepunkten stützt; bei ihr ergibt sich in sehr vielen Fällen (vgl. S. 43 u. 45) für metamere Verbindungen trotz der unzweifelhaften Ungleichheit der Constitution annähernde Gleichheit der Mol.-Volume, auch gerade da, wo — wie z. B. bei Dialkyläthern und den metameren Alkoholen, bei Fettsäuren und den metameren Estern — die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur für die Glieder je eines Paares von Metameren weit von einander abweichende Mol.-Volume herauskommen läfst. Das zeigt sich doch so oft, dafs es mir nicht wahrscheinlich ist, es beruhe — wie Horstmann (s. S. 46) meint — auf einem zufälligen Zusammentreffen günstiger Bedingungen. Noch Anderes, was an Coïncidenzen von Zahlen in immerhin bemerkenswerther Weise die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten ergibt, nicht aber die bei der nämlichen Temperatur, und was ein Vertreter der letzteren Vergleichungsart wohl auch als auf einem zufälligen Zusammentreffen günstiger Bedingungen beruhend anzusehen hätte, ist S. 49 vorgeführt worden; und auch, was der Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur als ein Vorzug derselben nachgerühmt wird : wie sie den Einflufs der doppelten Bindung auf das Mol.-Volum hervortreten lasse.

Den abzuleitenden allgemeineren Ausdruck dafür, wie grofs das Mol.-Volum einer Verbindung von gegebener Constitution sei, kann ich mir nur als einen denken, welcher angiebt, wie grofse Antheile an diesem Mol.-Volum den das Molecül der betreffenden Verbindung der Constitution der letzteren gemäfs zusammenfügenden Atomen bez.-w. Atom-

gruppen zukommen. Damit wäre zu den Atomvolumen in dem S. 5 angegebenen Sinne zurückgekehrt. Ich weiß, daß von den in unseren Tagen sich mit dem hier behandelten Gegenstande Beschäftigenden die Atomvolumen als Etwas beurtheilt werden, was einer jetzt überwundenen Zeit angehöre. Es ist wiederholt — auch noch von Horstmann (B. B. **19**, 1592) — hervorgehoben worden, daß bei solchen Vergleichen der Mol.-Volume bei den Siedepunkten, wie ich sie 1855 behufs der Ableitung von Atomvolumen für gewisse Elemente versucht hatte, sich als Betrag des Atomvolums für ein gewisses Element bei einer gewissen Stellung des Atoms desselben in einem Molecül so unter einander abweichende Zahlen ergeben, daß aus ihnen in Betreff jenes Betrags Nichts zu schließen sei. Ich hatte für gewisse Elemente — Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff — angenommen, daß jedem derselben ein mit der chemischen Function seines Atomes wechselndes Atomvolum beizulegen sei (s. S. 14), für andere Elemente ein constantes Atomvolum. Ich hatte damals für den Kohlenstoff und den Wasserstoff (L. A. **96**, 177) die Gründe angegeben, weshalb ich „in den hier betrachteten Verbindungen“ diesen Elementen constante Atomvolumen beilegte, und für das Chlor (daselbst, 312 f.), daß, was damals mir über Chlorverbindungen vorlag, nur Eine Annahme für das Atomvolum dieses Elementes nöthig mache; ich hatte die bekannte Vorschrift Newton's befolgt, nicht mehr Ursachen anzunehmen, als zu erweisen und für die Erklärung der Erscheinungen nöthig sind. Was damals als genügend erschien, wurde später, nachdem nicht bloß eine Umgestaltung der theoretischen Ansichten bezüglich der Constitution der Verbindungen sich vollzogen hatte sondern auch das Beobachtungsmaterial berichtigt und auf das Vielfache des für mich zu jener Zeit benutzbaren angewachsen war, ungenügend befunden; auch ich hätte wirklich 1855 nicht für alle in $C_2H_4Cl_2$ enthaltene Elemente con-

stante Atomvolume angenommen, wenn damals festgestellt gewesen wäre, daß das Mol.-Volum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ verschieden groß ist, je nachdem es sich um Aethylen- oder Aethylidenchlorid handelt. Was in solcher Weise sich ergeben hat, liefs 1886 Horstmann (a. a. O., 1594 f.) urtheilen : nach den an den Mol.-Volumen metamerer Verbindungen gemachten Erfahrungen könne überhaupt keinem Elemente mehr in allen seinen Verbindungen ein und dasselbe völlig constante Atomvolum zugeschrieben werden, und Lossen (L. A. **233**, 325) sich dahin aussprechen : aus den von ihm vorausgeschickten Erörterungen gehe zur Genüge hervor, wie wenig wir wissen über das Volumen, welches ein einzelnes Atom in einer Verbindung einnimmt ; ihm scheine Das so wenig zu sein, daß er es vorläufig für am Rathsamsten halte, die Frage nach dem Atomvolumen ganz fallen zu lassen. Aber auf die Gefahr hin, als *laudator temporis acti* erachtet zu werden, möchte ich doch meine Ueberzeugung aussprechen, daß, wer die Mannigfaltigkeit der für die Mol.-Volume verschiedener Verbindungen vorliegenden Werthe auf Einfacheres zurückzuführen und durch es in Verknüpfung zu bringen strebt, wer auch auf diesem bescheidenen Gebiete des Wissens und Forschens

„Sucht das vertraute Gesetz in des Zufalls grausenden Wundern,
Sucht den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht“,

auf die den Theilen der Molecüle zukommenden Antheile an den Mol.-Volumen zurückzugehen hat. Es ist doch immerhin der Mühe werth, unter Benutzung des jetzt zu Gebote Stehenden zuzusehen, ob nicht wenigstens für einzelne Reihen von Verbindungen zu einer begründeten Vorstellung darüber zu gelangen ist, wie große Antheile an den Mol.-Volumen derselben in den Molecülen enthaltene Atome oder Atomgruppen haben : welche Volume diesen Theilen der Molecüle zuzuerkennen sind.

Für den in dieser Richtung unternommenen Versuch, dessen Resultate in dem Nachstehenden vorzulegen ich mir erlaube, bedarf es wohl keiner Entschuldigung, daß er sich auf einige Reihen von Verbindungen aus der aliphatischen Abtheilung beschränkt — sind doch für Verbindungen aus dieser Abtheilung die die Constitution betreffenden Ansichten der Chemiker ungleich übereinstimmender als für die Verbindungen aus der aromatischen Abtheilung —; eher, daß er auch da ein so beschränkter ist, wofür ich meine Entschuldigung, so weit sie nicht schon in dem Nächstvorhergehenden enthalten ist, später noch auszusprechen habe.

Man darf wohl annehmen, daß für Körper, deren jeder ein aus zwei ganz gleichen Hälften bestehendes Molecül hat, jeder dieser Hälften als Volum — als Atomvolum in der S. 5 definirten Bedeutung dieses Wortes — die Hälfte des Mol.-Volums des betreffenden Körpers zukommt : also im freien Brom das Atomvolum von $\text{Br} =$ der Hälfte des Mol.-Volums von Br_2 , in einem Dialkyl das Atomvolum des Alkyls $\text{Alk} =$ der Hälfte des Mol.-Volums der entsprechenden Verbindung Alk_2 ist. Nun zeigt sich in einer größeren Zahl von Fällen — ich glaube sagen zu dürfen : in allen sicherere Anhaltspunkte für die Vergleichung bietenden —, daß bei den Siedepunkten das Mol.-Volum des Alkylbromürs AlkBr gleich ist der Summe der Atomvolumen von Alk und Br . Ich habe jedoch darauf aufmerksam zu machen, daß Das sich auch ergibt, wenn man die Mol.-Volumen so, wie sie bei der nämlichen Temperatur sind, in Betracht nimmt. Im Folgenden sind die Bestimmungen, von welchen ausgegangen ist, das aus ihnen berechnete Mol.-Volum des Alkylbromürs und die für das letztere vorliegenden Bestimmungen angegeben (die Bestimmungen sind wo nöthig für Stas'sche Atomgewichte umgerechnet; wo zur Ableitung von Mol.-Volumen bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmte und auf Wasser von

gleicher Temperatur bezogene specif. Gewichte benutzt sind, ist die übrigens nicht erhebliche Correction für die Beziehung des specif. Gewichtes auf Wasser von 0° gewahrt; bezüglich der Abkürzungen für die Namen der Beobachter s. S. 4). — Es ist zunächst für die normalen Verbindungen :

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
$(C_2H_5)_2$ 96,5 ¹⁾	$(C_2H_5)_2$ b. 0° 96,5 ¹⁾
Br ₂ 53,5 T. ²⁾	Br ₂ " 50,0 T. ²⁾
C_2H_5Br { 75,0 ber.	C_2H_5Br " { 73,3 ber.
76,7 Li. ³⁾	72,7 Li. ³⁾
77,1 S.	73,0 S. ³⁾
77,9 P. ³⁾	73,8 P.
79,4 Mf. ³⁾	75,2 Mf. ³⁾

¹⁾ Siedepunkt ungefähr 0° Pelouze u. Cahours, + ¹⁰ Butlerow; spec. Gew. bei 0° 0,600 Pelouze u. Cahours, Ronalds. — ²⁾ Nach Pierre's Bestimmungen ist das Mol.-Volum des Broms = 50,0 bei 0° und = 53,7 bei dem von ihm beobachteten Siedepunkt 63°. — ³⁾ Nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung berechnet für 38,6° als Siedepunkt, bez.-w. für 0°.

$(C_3H_7)_2$ { 139,7 S.	$(C_3H_7)_2$ b. 0° 127,1 Z.
Br ₂ 53,5	Br ₂ " 50,0 T.
C_3H_7Br { 96,6-97,0 ber.	C_3H_7Br " { 88,6 ber.
97,0 Z.	88,7 Z.
$(C_4H_9)_2$ 186,3 T.	$(C_4H_9)_2$ b. 0° 158,2 T.
Br ₂ 53,5 T.	Br ₂ " 50,0 T.
C_4H_9Br { 119,9 ber.	C_4H_9Br " { 104,1 ber.
116,7 Li. ¹⁾	103,2 Li. ²⁾
118,6 LR. ¹⁾	104,7 LR.

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction, d. h. dafs für gleich grofse Abstände vom Siedepunkt die Volumänderung bei dem normalen Butylbromür (S. P. 100°) eben so grofs sei, wie bei dem Isobutylbromür (S. P. 90,5°) nach Pierre u. Puchot's Bestimmung. — ²⁾ Berechnet nach Lieben u. Rossi's Bestimmung der Aenderung des spec. Gew. mit der Temperatur.

Eine Bestimmung für das
normale Diamyl ist mir
nicht bekannt.

$(C_5H_{11})_2$ b. 0° 190,2 Kr. ¹⁾
Br ₂ " 50,0 T.
$C_5H_{11}Br$ " { 120,1 ber.
120,9 LR.

¹⁾ Mit Krafft's Angaben für das spec. Gew. bei etwas höheren Temperaturen stimmt die von Lachowicz gut überein.

Für kohlenstoffreichere normale Verbindungen liegen gleichfalls experimentale Data nur für die Vergleichung bei niedrigen Temperaturen vor :

$(C_6H_{13})_2$ b. 0° 221,6 Kr.
Br ₂ " 50,0 T.
$C_6H_{13}Br$ " { 135,8 ber.
137,9 LJ.
$(C_7H_{15})_2$ b. 0° 253,8 Kr. ¹⁾
Br ₂ " 50,0 T.
$C_7H_{15}Br$ " { 151,9 ber.
157,7 Cr. ²⁾

¹⁾ Aus Krafft's Bestimmungen für 18° und 5° unter Voraussetzung der Fortdauer des flüssigen Zustandes berechnet. — ²⁾ Vgl. S. 83 u. 85.

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
	(C ₈ H ₁₇) ₂ b. 16° 290,4 Kr. ¹⁾
	Br ₂ „ 50,9 T.
	C ₈ H ₁₇ Br „ { 170,7 ber. 172,7 ²⁾ .

¹⁾ Aus Kraft's Bestimmungen für 20° und 18° unter Voraussetzung der Fortdauer des flüssigen Zustandes berechnet. — ²⁾ Zincke L. A. **152**, 5.

Bei der Betrachtung der Beziehungen der Mol.-Volume von Diisoalkylen und des Broms zu dem Mol.-Volum eines Isoalkylbromürs zeigt sich wenigstens sehr annähernd Dasselbe, wenn nicht ein offener Widerspruch gegen die Genauigkeit der Bestimmung in Betracht kommender Mol.-Volume vorliegt; dann aber sowohl bei den Siedepunkten als auch bei 0°. Ich habe S. 58 ff. auf einen solchen, wohl nur durch neue und genauere experimentale Bestimmungen zu beseitigenden Widerspruch als dafür, wie die Mol.-Volume der metameren Verbindungen des normalen Propyls und des Isopropyls verschieden seien, vorhanden hingewiesen; wenn die eben jetzt in Besprechung stehende Beziehung für normales Dipropyl und Brom einerseits und normales Propylbromür anderseits mit großer Schärfe zutrifft, ist nicht zu erwarten, daß sie für die entsprechenden Isoverbindungen die jetzt vorliegenden Bestimmungen wiederfinden lassen, sofern nach diesen das Mol.-Volum des Diisopropyls bei dem Siedepunkt um 2,5 (bei 0° um 1,1) pC. kleiner, das des Isopropylbromürs um 2,2 (bez.-w. um 3,2) pC. größer ist, als das der entsprechenden normalen Propylverbindung. Dem gemäß ergibt denn auch für die Isopropylverbindungen die Vergleichung :

bei d. Siedepunkten	bei der näml. Temperatur
(C ₃ H ₇) ₂ 136,5 Z.	(C ₃ H ₇) ₂ b. 0° 125,7 Z.
Br ₂ 53,5 T.	Br ₂ „ 50,0 T.
C ₃ H ₇ Br { 95,0 ber. 99,2 Z.	C ₃ H ₇ Br „ { 87,9 ber. 91,6 Z.

ein schlecht stimmendes Resultat. Ein besser stimmendes giebt aber für die Isobutyl- und auch noch für die Isoamylverbindungen die Vergleichung :

bei d. Siedepunkten

$(C_4H_9)_2$	184,1 Kp.
	184,5 S.
Br_2	184,8 T.
	53,5 T.
C_4H_9Br	118,8-119,2 ber.
	117,9 W. ¹⁾
	118,3 CS. ¹⁾
	119,4 S. ²⁾
	122,6 PP.
	124,8 Li. ¹⁾

bei d. näml. Temperatur

$(C_4H_9)_2$	b. 0°	159,4 Kp.
		160,0 T.
Br_2	"	50,0 T.
C_4H_9Br	"	104,7-105,0 ber.
		105,3 W. ³⁾
		105,7 CS. ³⁾
		109,4 PP.
		111,5 Li. ³⁾

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei dem Isoamylbromür nach Pierre's Bestimmung. — ²⁾ 110,39 in B. B. 19, 563 ist ein Druckfehler. — ³⁾ Aus den Angaben des spec. Gew. bei 16° nach der Bestimmung der Ausdehnung durch Pierre u. Puchot abgeleitet.

$(C_5H_{11})_2$	231,3 S.
Br_2	53,5 T.

$C_5H_{11}Br$	142,4 ber.
	138,6 S.
	143,8 R.
	148,8 P.

$(C_5H_{11})_2$	b. 0°	190,0 S. ¹⁾
		50,0 T.
Br_2	"	120,0 ber.
$C_5H_{11}Br$	"	121,8 CS. ²⁾
		122,3 La. ²⁾
		123,0 Mf. ²⁾
		129,2 P.

¹⁾ Aus Schiff's Angaben für 159,4° und 9,8° unter Voraussetzung gleichförmiger Volumänderung abgeleitet. — ²⁾ Aus den Angaben der Genannten nach der Bestimmung der Ausdehnung durch Pierre abgeleitet.

Das Auftreten der Regelmäßigkeit, um welche es sich hier handelt, ist nicht auf die vorbesprochenen Reihen von Verbindungen beschränkt. Dieselbe zeigt sich auch für die Allylverbindungen bei der Vergleichung der Mol.-Volumen :

bei d. Siedepunkten

$(C_3H_5)_2$	125,7 Z.
	125,8 S.
	126,7 Bf.

Br_2	53,5 T.
--------	---------

C_3H_5Br	89,6-90,1 ber.
	90,5 Z.

bei d. näml. Temperatur

$(C_3H_5)_2$	b. 0°	115,7 Z.
--------------	-------	----------

Br_2	"	50,0 T.
--------	---	---------

C_3H_5Br	"	82,9 ber.
		82,7 Z.

Für die Prüfung, ob sie sich bei den Propargylverbindungen wiederfinde, mangeln die Anhaltspunkte*).

Aber hinreichend oft zeigt sich doch diese Regelmäßigkeit dafür, daß wir sie als innerhalb der vorbesprochenen Reihen von Verbindungen statthabend anerkennen dürfen; auch hinreichend scharf zutreffend, wenn wir berücksichtigen, welche

*) Die zu verschiedenen Zeiten von Henry (J. B. f. 1872, 337; f. 1873, 342) für das Dipropargyl gemachten Angaben des specif. Gewichtes widersprechen sich, und die für das Propargylbromür (J. B. f. 1873, 330; f. 1874, 344) stimmen schlecht unter einander.

Bestimmungen nach der — auch auf andere Gründe hin bemessenen — Zuverlässigkeit der Beobachter als die sichereren zu beurtheilen seien (ich habe auch zu den berechneten Resultaten schlecht stimmende Beobachtungsergebnisse, wie sie sich mir boten, angeführt; es ist immerhin lehrreich, zu ersehen, um wieviel eine anscheinend leidlich verbürgte Zahl für das Mol.-Volum einer Verbindung von Dem, was andere Bestimmungen in befriedigenderem Einklang ergeben haben, abweichen kann). — Fragen wir uns, was diese Regelmäßigkeit bedeute, — ich wüßte für das Statthaben derselben — zunächst bei den Siedepunkten — doch keine andere Deutung zu geben, als die : bei dem Siedepunkt einer jeden der Bromverbindungen ist in ihr das Brom sowohl als auch das Alkyl mit demjenigen Atomvolum enthalten, welches ihm in dem freien Brom bez.-w. dem Dialkyl bei dem Siedepunkt desselben zukommt. Möglich wäre ja immerhin, daß in jeder Bromverbindung dem Brom ein kleineres und dem Alkyl ein um den nämlichen Betrag größeres Atomvolum zukomme oder das Umgekehrte statt habe, aber Das dürfte doch als in hohem Grade unwahrscheinlich zu beurtheilen sein. Nur mit gerechtfertigter Schüchternheit wage ich eine Vergleichung : Wenn wir einen Zweifel daran hätten, ob in einer aus x Gew.-Th. eines Bestandtheiles A und y Gew.-Th. eines Bestandtheiles B sich zusammenfügenden Verbindung wirklich noch A mit dem Gewicht x und B mit dem Gewicht y enthalten sei : dafür, daß Dem so sei, würden wir doch als experimentalen Beweis ansehen, daß das Gewicht der Verbindung genau $= x + y$ gefunden worden ist, selbst bei Stas' Versuchen, wo z. B. die zu Bromsilber zusammentretenden Gewichte Brom und Silber und das Gewicht des resultirenden Bromsilbers direct bestimmt wurden und das letztere Gewicht bis auf eine verschwindend kleine Differenz $=$ der Summe der beiden ersteren Gewichte sich herausstellte; so eine Möglichkeit ist meines

Wissens bisher aufser Betracht gelassen worden, wie die, in dieser Verbindung könne doch das darin enthaltene Brom ein etwas kleineres Gewicht, als das in die Verbindung eingegangene, und das Silber ein um den nämlichen Betrag größeres haben.

Es ist klar, dafs wir auch umgekehrt verfahren : von dem Mol.-Volum des Alkylbromürs das (die Hälfte des Mol.-Volums des Dialkyls betragende) Atomvolum des Alkyls abziehen können, um in dem Rest das dem Br-Atom in der ersteren Verbindung zukommende Volum abzuleiten. Für die Siedepunkte ergibt sich dann (i. M. bedeutet : im Mittelwerth der S. 76 ff. angeführten Bestimmungen bez.-w. der von den bezeichneten Beobachtern erhaltenen Resultate) aus den normalen Verbindungen :

C_2H_5Br 76,9 Li. u. S. i. M.	C_3H_7Br 97,0 Z.	C_4H_9Br 118,6 LR
C_2H_5 48,3 (s. S. 76)	C_3H_7 70,1 i. M.	C_4H_9 93,2 T.
Diff. f. Br 28,6	26,9	25,4.

Aus den Isoverbindungen :

C_3H_7Br 99,2 Z.	C_4H_9Br 119,4 S.	$C_5H_{11}Br$ 146,3 R. u. P. i. M.
C_3H_7 68,3 Z.	C_4H_9 92,2 i. M.	C_5H_{11} 115,7 S.
Diff. f. Br 30,9	27,2	30,6.

Aus den Allylverbindungen :

C_3H_5Br 90,5 Z.
C_3H_5 62,9 Z. u. S. i. M.
Diff. f. Br 27,6.

Im Mittel ergibt sich für Br 28,2, dem aus Thorpe's Bestimmung des Mol.-Volums des Broms bei dem Siedepunkt desselben (53,5) sich ergebenden Atomvolum für Br : 26,8 nahekommend.

Ist die Richtigkeit der S. 79 gegebenen Deutung der jetzt besprochenen Regelmäßigkeit zuzugestehen, so kennen wir das Atomvolum, mit welchem einerseits das Brom, anderseits das Alkyl in einem Alkylbromür bei dem Siedepunkt des letzteren enthalten ist, und es stellt sich aufserdem heraus,

dafs da dieses Atomvolum für jeden dieser Bestandtheile das gleiche ist, wie für den betreffenden Körper im freien Zustand bei dem Siedepunkt desselben. — Die Frage, ob für einen Bestandtheil einer Verbindung Dem so sei bez.-w. sein könne, ist in den Verhandlungen über die Mol.-Volume von Flüssigkeiten frühe aufgeworfen und verschiedenartig beantwortet gewesen. 1844 (L. A. **50**, 108) — in einer Zeit, in welcher ich noch glaubte, mit Einer Annahme des specif. Volums für je ein Element in einer Verbindung und einen gewissen Abstand der Temperatur von dem Siedepunkt derselben annähernd ausreichen zu können — hatte ich es als wahrscheinlich betrachtet, dafs die specif. Volume, welche den Elementen in ihren Verbindungen bei den Siedepunkten der letzteren beizulegen sind, dieselben seien wie die, welche ihnen im freien Zustand bei ihren Siedepunkten zukommen. 1855 (L. A. **96**, 315) sah ich eine Bestätigung dieser Ansicht darin, dafs für die damals mir in Betracht kommenden Bromverbindungen als das bei den Siedepunkten der letzteren dem in ihnen enthaltenen Brom beizulegende specif. Volum eine Zahl sich ergab, welche mit dem specif. Volum des freien Broms bei dem Siedepunkt desselben übereinstimmte; Entsprechendes liefs sich, wie ich schon damals (a. e. a. O., 330) ankündigen konnte, bald (L. A. **100**, 27 f. u. 30) auch für das Cyan und die Untersalpetersäure nachweisen. Ich hatte in iener Zeit (L. A. **96**, 329) eine weitere Prüfung, ob Das allgemeiner statthabe, als sehr wichtig hervorgehoben und den Wunsch ausgesprochen, für sie Quecksilberverbindungen untersuchen zu können : einen Wunsch, der wie so viele andere nicht in Erfüllung gegangen und welchem noch zu entsprechen für mich vorbei ist; ich war damals, wo ich bereits eingesehen hatte, dafs dem Sauerstoff sowohl als dem Schwefel verschiedene specif. Volume in Verbindungen beizulegen seien, naiv genug, daran zu erinnern, dafs jedes dieser Elemente in ver-

schiedenen Modificationen bekannt sei. — Dann ruhte die Frage bis 1880, wo Thorpe (J. Ch. S. **37**, 382) sich dahin aussprach, daß seine Bestimmungen weitere Unterstützung für die Ansicht erbringen, ein unzerlegbarer oder zusammengesetzter Bestandtheil erfülle (bei den Siedepunkten) in Verbindungen dasselbe Volum wie im freien Zustand. Anderseits richtet sich wohl auch dagegen, daß diese Ansicht zulässig sei, was Horstmann 1886 (B. B. **19**, 1580) gegen den, als die von mir entdeckten Regelmäßigkeiten der Hauptsache nach zusammenfassend hingestellten Satz vorgebracht hat, „daß das Mol.-Volum einer jeden flüssigen Verbindung bei ihrem Siedepunkte gleich der Summe der Atomvolumen ihrer Elementarbestandtheile sei, wobei die Atomvolumen derselben Bestandtheile (bei gleicher Art der Bindung) in allen ihren Verbindungen gleich groß angenommen werden könnten. Vom theoretischen Standpunkte aus erscheint dieses Resultat auffallend und es kann wohl nicht ohne Bedenken hingenommen werden, wenn man sich vergegenwärtigt, daß darnach z. B. gleiche Mengen von Wasserstoff oder von Kohlenstoff gleiches Volum haben bei Temperaturen, die 300° und mehr auseinander liegen, wenn die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen so viel verschieden sind (z. B. in C_4H_{10} bei 1° und in $C_{18}H_{38}$ bei 317°)“. Bezüglich dieses theoretischen Bedenkens ist aber doch daran zu erinnern, daß das specif. Volum oder Atomvolum eines Bestandtheiles einer Verbindung von mir niemals als das mit der Temperatur sich ändernde Volum eines massiven Körperchens aufgefaßt worden ist, sondern von Anfang an in dem Sinne, welchen ich anläßlich vorgekommener Mißverständnisse S. 5 präcisirt habe. Zunächst wäre doch wohl aus dem Vorhergehenden für das Brom zu schließen, daß das Atomvolum desselben bei dem Siedepunkte des Aethylbromürs (etwa 38°) und dem des Butylbromürs (etwas über 100°) gleich groß ist, und zwar eben

so groß, wie in dem freien Brom bei dem Siedepunkt desselben (etwa 59°). — Auf den Wechsel des Atomvolums des nämlichen Bestandtheils je nach der Stellung desselben in einer Verbindung komme ich zurück.

Hier aber habe ich noch einmal hervorzuheben, daß die eben als bei den Siedepunkten statthabend erörterte Regelmäßigkeit in Mol.-Volumen bei der Vergleichung der letzteren bei der nämlichen Temperatur: 0° ebenfalls statt hat. Auch nach der S. 80 zweitversuchten Art der Vergleichung der Mol.-Volume; es ergibt sich für 0° (für die folgende Tabelle gilt wieder das für die S. 80 stehende Bemerkte) aus den normalen Verbindungen:

C_2H_5Br	72,9 Li. u. S. i. M.	C_3H_7Br	88,7 Z.	C_4H_9Br	104,7 LR.
C_2H_5	48,3 (s. S. 76)	C_3H_7	63,6 Z.	C_4H_9	79,1 T.
Diff. f. Br	24,6		25,1		25,6
$C_5H_{11}Br$	120,9 LR.	$C_6H_{13}Br$	137,9 LJ.	$C_7H_{15}Br$	157,7 Cr.
C_5H_{11}	95,1 Kr.	C_6H_{13}	110,8 Kr.	C_7H_{15}	126,9 Kr.
Diff. f. Br	25,8		27,1		30,8

Aus Isoverbindungen:

C_3H_7Br	91,6 Z.	C_4H_9Br	105,5 W. u. CS. i. M.	$C_5H_{11}Br$	122,4 CS., La. u. Mf. i. M.
C_3H_7	62,9 Z.	C_4H_9	79,9 i. M.	C_5H_{11}	95,0 S.
Diff. f. Br	28,7		25,6		27,4

Aus Allylverbindungen:

C_3H_5Br	82,7 Z.
C_3H_5	57,9 Z.
Diff. f. Br	24,8.

Im Mittel ergibt sich, wenn die für Heptyl und Heptylbromür (die Beobachtungen von Cross scheinen nicht gerade genau zu sein; vgl. S. 85) angegebene Differenz außer Betracht gelassen wird, für Br 26,1, dem aus Thorpe's Bestimmung des Mol.-Volums des Broms bei 0° (50,0) sich ergebenden Atomvolum für Br: 25,0 nahe kommend.

Ob, wie in dem jetzt besprochenen Fall, dieselbe regelmässige Beziehung zwischen den Mol.-Volumen verschiedener Flüssigkeiten, welche die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten ersehen läßt, auch aus der Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur: 0° hervor-

geht, ist Etwas, auf was ich in dieser Abhandlung wohl aufmerksam machen darf, wenn auch in diesem zweiten Theil derselben aus später anzugebendem Grund wesentlicher Gegenstand der Betrachtung nur Das ist, was die erstere Art der Betrachtung ergibt.

Das Vorhergehende läßt folgern, dafs bei den Siedepunkten in einem Alkylbromür das an das Alkylatom gebundene Bromatom dasselbe Atomvolum hat, wie in dem freien Brom das an ein zweites Bromatom gebundene Bromatom : 26,8.

Vergleichen wir nun die Mol.-Volume entsprechender Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkyle. Die Differenz der Mol.-Volume der beiden ersteren Verbindungen sei mit D , die der Mol.-Volume der beiden letzteren mit Δ bezeichnet; die angegebenen Differenzen sind aus den Mittelwerthen der nicht eingeklammerten Bestimmungen abgeleitet. Die Vergleichung normaler Verbindungen ergibt :

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
$\text{CH}_3\text{Br} \left\{ \begin{array}{l} (57,3 \text{ b. } 5^\circ \text{ P. } ^1)) \\ (58,0 \text{ „ } 13^\circ \text{ P. } ^1)) \\ 55,7 \text{ „ } 5^\circ \text{ Ml. } ^1) \end{array} \right.$	$\text{CH}_3\text{Br} \text{ b. } 0^\circ \left\{ \begin{array}{l} (56,9 \text{ P.}) \\ 55,3 \text{ Ml.} \end{array} \right.$
$\Delta = 8,2$	$\Delta = 5,3$
$\text{CH}_3\text{J} \quad 63,9 \quad \text{D.}$	$\text{CH}_3\text{J} \quad \text{„} \quad 60,6 \text{ D.}$

¹⁾ Nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung berechnet. Pierre's und Merrill's Angaben über das spec. Gew. bei 0° (1,6644 u. 1,7116) und den Siedepunkt (13° etwa u. $4,6^\circ$ 5,5 $^\circ$) des Methylbromürs differiren sehr stark.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \quad 77,1 \text{ P. } ^1)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \text{ b. } 0^\circ \quad 69,8 \text{ P.}$
$D = 6,4$	$D = 4,0$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \left\{ \begin{array}{l} 77,1 \text{ S.} \\ 77,9 \text{ P. } ^2) \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \quad \text{„} \quad 73,8 \text{ P.}$
$\Delta = 8,4$	$\Delta = 4,7$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \left\{ \begin{array}{l} 85,6 \text{ D.} \\ 86,1 \text{ S.} \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \quad \text{„} \quad 78,5 \text{ D.}$

¹⁾ Nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung berechnet für den Siedepunkt 12° . — ²⁾ Vgl. S. 76.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} 91,4 \text{ S.} \\ 91,7 \text{ Z.} \end{array} \right.$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \text{ b. } 0^\circ \quad 85,8 \text{ Z.}$
$D = 5,5$	$D = 2,9$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} \quad 97,0 \text{ Z.}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} \quad \text{„} \quad 88,7 \text{ Z.}$
$\Delta = 9,9$	$\Delta = 6,3$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{J} \left\{ \begin{array}{l} 106,8 \text{ Bn.} \\ 106,9 \text{ D.} \end{array} \right.$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J} \quad \text{„} \quad \left\{ \begin{array}{l} 94,9 \text{ Bn.} \\ 95,0 \text{ D.} \\ (95,3 \text{ Li. } ^1)) \\ (94,7 \text{ Li. } ^1)) \end{array} \right.$

¹⁾ Beide Angaben Linnemann's nach Dobriner's Bestimmung der Ausdehnung auf 0° reducirt.

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
C_4H_9Cl 112,7 LR. ¹⁾	C_4H_9Cl b. 0° 101,7 LR.
$D = 5,9$	$D = 3,0$
C_4H_9Br { (116,7 Li. ²⁾)	C_4H_9Br " { (103,2 Li. ²⁾)
118,6 LR. ²⁾	104,7 LR.
$A = 9,6$	$A = 6,8$
C_4H_9J 128,2 D.	C_4H_9J " { 111,3 D.
	111,6 LR.

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) nach der Bestimmung von Pierre u. Puchot für das Isobutylchlorür. — ²⁾ Vgl. S. 76.

$C_5H_{11}Cl$ 135,3 LR. ¹⁾	$C_5H_{11}Cl$ b. 0° { 117,9 LR.
$D = 5,9$	(119,4 La. ¹⁾)
$C_5H_{11}Br$ 141,2 LR. ¹⁾	$D = 3,0$
$A = 10,1$	$C_5H_{11}Br$ " 120,9 LR.
$C_5H_{11}J$ { 150,4 D.	$A = 7,0$
152,2 LR. ¹⁾	$C_5H_{11}J$ " { 127,8 D.
	127,9 LR.

¹⁾ Nach Pierre's Bestimmungen der Ausdehnung der entsprechenden Isoverbindungen berechnet.

$C_6H_{13}Br$ 162,8 LJ. ¹⁾	$C_6H_{13}Br$ b. 0° 137,9 LJ.
$A = 11,9$	$A = 6,6$
$C_6H_{13}J$ { 173,8 D.	$C_6H_{13}J$ " { 144,2 D.
175,5 LJ. ²⁾	144,7 LJ.

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) nach der Bestimmung Dobriner's für das Hexyljodür. — ²⁾ Berechnet nach Dobriner's Bestimmung der Ausdehnung; Lieben u. Janecek fanden den Siedepunkt etwas über 40° höher als Dobriner.

Für die höheren Glieder dieser Reihen liegen nicht mehr die experimentalen Data vor, die Mol.-Volume derselben bei den Siedepunkten zu vergleichen. Für die Heptylverbindungen kann man diese Volume bei der nämlichen niedrigeren Temperatur vergleichen; doch weicht die eine Bestimmung von Cross stark von der wohl genaueren Dobriner's ab :

$C_7H_{15}Cl$ b. 16°	152,4 Cr.
$C_7H_{15}Br$ "	157,7 Cr.
$C_7H_{15}J$ " {	163,2 D.
	167,5 Cr.

Für Isoverbindungen ergibt die Vergleichung :

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
C_8H_7Cl { (93,0 PrH. ¹⁾)	C_8H_7Cl b. 0° { (87,7 PrH. ¹⁾)
93,7 Li. ¹⁾	88,4 Li. ¹⁾
94,0 Z.	88,7 Z.
$D = 5,2$	$D = 2,9$
C_8H_7Br { 99,0 Bl. ¹⁾	C_8H_7Br " { 91,4 Bl. ¹⁾
99,2 Li. ¹⁾	91,5 Li. ¹⁾
99,2 Z.	91,6 Z.
$A = 9,3$	$A = 5,8$
C_8H_7J { 108,3 Bn. ²⁾	C_8H_7J " { 97,2 Bn.
108,4 Bl. ¹⁾	97,3 Bl. ¹⁾
108,5 Bf.	97,4 Li. ¹⁾

¹⁾ Nach Zander's und Brown's Bestimmungen der Ausdehnung berechnet. — ²⁾ 101,6 bei Staedel B. B. **15**, 2571 ist irrig.

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
C_4H_9Cl { (113,2 PP.) (114,3 S.) $D = 5,1$	C_4H_9Cl b. 0° { 103,0 PP. 103,1 Li. ²⁾ $D = 2,4$
C_4H_9Br 119,4 S. ¹⁾ $A = 9,4$	C_4H_9Br " { 105,3 W. ¹⁾ 105,7 CS. ¹⁾ $A = 6,8$
C_4H_9J { 128,3 S. 128,6 Li. ²⁾ 128,8 PP. 129,0 W. ²⁾ 129,2 CS. ²⁾	C_4H_9J " { 112,0 Li. ²⁾ 112,2 PP. 112,4 W. ²⁾ 112,5 CS. ²⁾

¹⁾ Vgl. S. 78. — ²⁾ Nach den Bestimmungen der Ausdehnung von Pierre u. Puchot berechnet.

$C_5H_{11}Cl$ { 134,4 S. (135,1 P.) $D = 4,2$	$C_5H_{11}Cl$ b. 0° { 118,6 P. 119,2 La. ¹⁾ $D = 3,5$
$C_5H_{11}Br$ { 138,6 S. (143,8 R.) (148,8 P.) $A = 13,3$	$C_5H_{11}Br$ " { 121,8 CS. ¹⁾ 122,3 La. ¹⁾ 123,0 Mf. ¹⁾ (129,2 P.) $A = 7,1$
$C_5H_{11}J$ { 151,1 S. 152,0 F. ¹⁾ 152,7 Gr. ¹⁾ (158,2 Kp.)	$C_5H_{11}J$ " { 129,2 F. ¹⁾ 129,8 Gr. ¹⁾ (134,5 Kp.)

¹⁾ Nach den Bestimmungen der Ausdehnung von Pierre und Kopp berechnet.

Für die Allylverbindungen :

C_3H_5Cl { 84,2 S. 84,7 Z. 84,7 Bl. ¹⁾ 85,3 Ts. ¹⁾ $D = 5,8$	C_3H_5Cl b. 0° { 79,2 Bl. ¹⁾ 79,4 Z. 79,9 Ts. $D = 3,2$
C_3H_5Br { 90,4 Ts. ¹⁾ 90,5 Z. $A = 10,4$	C_3H_5Br " { 82,6 Ts. ¹⁾ 82,7 Z. $A = 6,9$
C_3H_5J { 100,9 Z. (101,2-101,6 Li. ¹⁾)	C_3H_5J " { 89,6 Z. (89,6-89,9 Li. ¹⁾)

¹⁾ Nach Zander's Bestimmungen der Ausdehnung berechnet.

Als die Differenz D zwischen den Mol.-Volumen bei den Siedepunkten für die im Vorstehenden aufgeführten Paare entsprechender Chlor- und Bromverbindungen ausdrückend ergeben sich die Zahlen

6,4; 5,5; 5,9; 5,9; 5,2; 5,1; 4,2; 5,8.

Nach Dem, an was in der Anmerkung auf S. 30 erinnert worden ist, hätte man auch für den Fall, daß die Differenz in Wirklichkeit eine constante sei, stärker unter sich abweichende Zahlen zu erwarten; in der That würden weiter aus einander gehende Zahlen sich herausgestellt haben, wären nicht ziemlich viele (die eingeklammerten) Resultate experi-

mentaler Data als durch andere zuverlässigere berichtigt außer Betracht gelassen worden. Die Differenzzahlen zeigen in keiner der Reihen, welchen die verglichenen Alkylverbindungen angehören, deutlich stetige Aenderung; sie gestatten, aus ihnen allen das Mittel zu nehmen : es ist 5,5. Um so viel kleiner als das des Broms (26,8) darf man das Atomvolum des Chlors in den Alkylchlorüren bei den Siedepunkten derselben annehmen, also = 21,3.

Auch noch in anderer Art können wir das dem Chlor in den Alkylchlorüren bei den Siedepunkten derselben beizulegende Atomvolum ableiten : aus der Differenz zwischen den Mol.-Volumen dieser Chlorüre und den Atomvolumen der darin enthaltenen Alkyle. Es ergibt sich (vgl. S. 80) aus den normalen Verbindungen :

C_2H_5Cl 77,1 P.	C_3H_7Cl 91,6 i. M.	C_4H_9Cl 112,7 LR.
C_2H_5 48,3 (s. S. 76)	C_3H_7 70,1 i. M.	C_4H_9 93,2 T.
Diff. f. Cl 28,8	21,5	19,5.

Aus den Isoverbindungen :

C_3H_7Cl 94,0 Z.	C_4H_9Cl 114,3 S.	$C_5H_{11}Cl$ 134,4 S.
C_3H_7 68,3 Z.	C_4H_9 92,2 i. M.	C_5H_{11} 115,7 S.
Diff. f. Cl 25,7	22,1	18,7.

Aus den Allylverbindungen :

C_3H_5Cl 84,7 i. M.
C_3H_5 62,9 Z. u. S. i. M.
Diff. f. Cl 21,8.

Im Mittel (die von den besser übereinstimmenden stärker abweichenden Differenzbeträge compensiren sich annähernd zu den ersteren) ergibt sich hier für Cl 22,6, während die vorhergehende Vergleichung dafür 21,3 ergab; im Mittel dieser beiden Zahlen ist für Cl 22,0 anzunehmen. Dafs diese Zahl nicht etwa nur in der Decimale unsicher ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden; aber wenn auch nur annähernd das Atomvolum des Chlors angehend lehrt sie uns doch etwas Bestimmteres über den Antheil dieses Elementes an den Mol.-Volumen von Alkylchlorüren kennen. Dem für das Brom Dargelegten wäre entsprechend, dafs der zweifache Betrag dieses

Atomvolums das Mol.-Volum des flüssigen Chlors bei dem Siedepunkt desselben unter dem Druck Einer Atmosphäre sei.

Die Vergleichung der Chlor- und Bromverbindungen bei der nämlichen Temperatur: 0° ergibt die Differenz D nicht weniger annähernd constant, und eine annähernd constante Differenz für Cl läßt auch die Vergleichung der Mol.-Volume der Alkylchlorüre mit den Atomvolumen der darin enthaltenen Alkyle bei 0° (vgl. S. 80) herauskommen:

Aus normalen Verbindungen:

C_2H_5Cl	69,8 P.	C_8H_7Cl	85,8 Z.	C_4H_9Cl	101,7 LR.
C_2H_5	48,3 (s. S. 76)	C_8H_7	63,6 Z.	C_4H_9	79,1 T.
Diff. f. Cl	21,5		22,2		22,6
		$C_5H_{11}Cl$	117,9 LR.		
		C_5H_{11}	95,1 Kr.		
		Diff. f. Cl	22,8.		

Aus Isoverbindungen:

C_2H_7Cl	88,6 Li. u. Z. i. M.	C_4H_9Cl	103,1 i. M.	$C_6H_{11}Cl$	118,9 i. M.
C_2H_7	62,9 Z.	C_4H_9	79,9 i. M.	C_6H_{11}	95,0 S.
Diff. f. Cl	25,7		23,2		23,9.

Aus Allylverbindungen:

C_3H_5Cl	79,5 i. M.
C_3H_5	57,9 Z.
Diff. f. Cl	21,6.

Die bei der Vergleichung der Mol.-Volume der Brom- und Jodverbindungen bei den Siedepunkten sich ergebenden Differenzen Δ sind

8,2; 8,4; 9,9; 9,6; 10,1; 11,9; 9,3; 9,4; 13,3; 10,4;

es zeigen in den Reihen der normalen und der Iso-Verbindungen die Differenzen geringere Uebereinstimmung und jedesmal ein Wachsen mit der Vergrößerung des C- und des H-Gehaltes in den Molecülen und der Steigerung der Siedetemperaturen. Hier ist es mißlicher, das Mittel aus allen diesen Differenzen (10,0) als den Betrag anzusehen, um welchen das Atomvolum des Jods in den Alkyljodüren bei den Siedepunkten derselben größer sei als das des Broms (26,8) in den Bromüren, darauf hin das Atomvolum des Jods = 36,8 anzunehmen und daran eine solche Folgerung anzuknüpfen, wie sie S. 87 f. für

das Chlor als zulässig erschien. Unterstützt wird jedoch diese Annahme für das — sagen wir vorerst : für das durchschnittliche — Atomvolum des Jods in seinen hier betrachteten Verbindungen bei den Siedepunkten derselben dadurch, daß sehr annähernd die nämliche Zahl : 37,0 für es herauskommt als Mittelwerth der Differenzen, welche die Vergleichung der Mol.-Volume der Alkyljodüre mit den Atomvolumen der darin enthaltenen Alkyle (vgl. S. 80) ergibt; bei dieser Vergleichung zeigt sich für die Reihen der normalen und der Isoverbindungen, daß mit der Vergrößerung des C- und des H-Gehaltes in den Molecülen derselben die Differenz stetig abnimmt. Es ist :

Bei den normalen Verbindungen :

C_2H_5J	85,9 i. M.	C_3H_7J	106,9 i. M.	C_4H_9J	128,2 D.
C_2H_5	48,3 (s. S. 76)	C_3H_7	70,1 i. M.	C_4H_9	93,2 T.
Diff. f. J	37,6		36,8		35,0.

Bei den Isoverbindungen :

C_3H_7J	108,4 i. M.	C_4H_9J	128,3 S.	$C_5H_{11}J$	151,1 S.
C_3H_7	68,3	C_4H_9	92,2 i. M.	C_5H_{11}	115,7 S.
Diff. f. J	40,1		36,1		35,4.

Bei den Allylverbindungen :

C_3H_5J	100,9 Z.
C_3H_5	62,9 Z. u. S. i. M.
Diff. f. J	38,0.

Im Mittel aus den Resultaten dieser beiden Ableitungsarten das Atomvolum des Jods in den hier betrachteten Alkyljodüren bei den Siedepunkten derselben = 36,9 zu setzen, ist immerhin nur ein Durchschnittsergebnis, und es bleibt weiterer Untersuchung anheimgestellt, auf was die für dieses Atomvolum zu Tage getretenen Schwankungen beruhen. Dafür wird auch zu beachten sein, daß das mit der letzteren Zahl als dem Atomvolum des Jods und dem für das Chlor zu etwa 22,0 gesetzten abgeleitete Mol.-Volum des Chlorjods $JCl : 36,9 + 22,0 = 58,9$ erheblich größer ist, als das von Thorpe für diese Verbindung bei dem Siedepunkt derselben bestimmte : 56,2.

Die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur : 0° ergibt die Differenzen Δ weniger unter sich abweichend und keine deutliche Aenderung derselben mit dem Gröfserwerden des C- und des H-Gehaltes in den Molecülen. Eine annähernd constante Differenz stellt sich auch bei der Vergleichung der Mol.-Volume der Alkyljodüre mit den Atomvolumen der darin enthaltenen Alkyle bei 0° heraus :

Bei normalen Verbindungen :

C_2H_5J 78,5 D.	C_3H_7J 95,0 Bn. u. D. i. M.	C_4H_9J 111,5 LR. u. D. i. M.
C_2H_5 48,3 (s. S. 76)	C_3H_7 63,6 Z.	C_4H_9 79,1 T.
Diff. f. J 30,2	31,4	32,4.
$C_5H_{11}J$ 127,9 LR. u. D. i. M.	$C_6H_{13}J$ 144,5 LJ. u. D. i. M.	
C_5H_{11} 95,1 Kr.	C_6H_{13} 110,8 Kr.	
Diff. f. J 32,8	33,7.	

Bei Isoverbindungen :

C_3H_7J 97,3 i. M.	C_4H_9J 112,3 i. M.	$C_5H_{11}J$ 129,5 F. u. Gr. i. M.
C_3H_7 62,9 Z.	C_4H_9 79,9 i. M.	C_5H_{11} 95,0 S.
Diff. f. J 34,4	32,4	34,5.

Bei Allylverbindungen :

C_3H_5J	89,6 Z.
C_3H_5	57,9 Z.
Diff. f. J	31,7.

Suchen wir jetzt die Differenz zwischen dem Mol.-Volum eines Alkohols : der Hydroxylverbindung eines der im Vorhergehenden in Betracht gezogenen Alkyle und dem des Chlorürs (D) bez.-w. des Bromürs (Δ) dieses Alkyls. Es ist (wo für eine Verbindung mehrere Bestimmungen angegeben sind, ist wiederum der Mittelwerth derselben für die Vergleichung benutzt) für die normalen Verbindungen :

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
CH_4O { 42,5 Kp. 42,6 Z. ¹⁾	CH_4O b. 0° 39,3 Z.
$\Delta = 13,1$	$\Delta = 16,0$
CH_3Br 55,7 Ml. ²⁾	CH_3Br „ 55,3 Ml. ²⁾
1) Nach Kopp's Bestimmung der Ausdehnung berechnet. — 2) Vgl. S. 84.	
C_2H_5Cl 77,1 P. ²⁾	C_2H_5Cl b. 0° 69,8 P.
$D = 14,8$	$D = 12,9$
C_2H_6O 62,3 Mf. ¹⁾	C_2H_6O „ 56,9 Mf.
$\Delta = 15,2$	$\Delta = 16,9$
C_2H_5Br 77,5 ²⁾	C_2H_5Br „ 73,8 P.
1) Nach Kopp's Bestimmung der Ausdehnung berechnet. — 2) Vgl. S. 84.	

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur
C_3H_7Cl	$\left\{ \begin{array}{l} 91,4 \text{ S.} \\ 91,7 \text{ Z.} \end{array} \right.$	C_3H_7Cl b. 0° 85,8 Z.
	$D = 10,4$	$D = 12,6$
C_3H_8O	81,2 Z.	C_3H_8O " 73,2 Z.
	$A = 15,8$	$A = 15,5$
C_3H_7Br	97,0 Z.	C_3H_7Br " 88,7 Z.
C_4H_9Cl	112,7 LR. ¹⁾	C_4H_9Cl b. 0° 101,7 LR.
	$D = 10,8$	$D = 12,0$
$C_4H_{10}O$	101,9 Z.	$C_4H_{10}O$ " 89,7 Z.
	$A = 16,7$	$A = 15,0$
C_4H_9Br	118,6 LR. ²⁾	C_4H_9Br " 104,7 LR.

¹⁾ Vgl. S. 85. — ²⁾ Vgl. S. 76.

$C_5H_{11}Cl$	135,3 LR. ¹⁾	$C_5H_{11}Cl$ b. 0° 117,9 LR.
	$D = 11,9$	$D = 11,9$
$C_5H_{12}O$	123,4 Z.	$C_5H_{12}O$ " 106,0 Z.
	$A = 17,8$	$A = 14,9$
$C_5H_{11}Br$	141,2 LR. ¹⁾	$C_5H_{11}Br$ " 120,9 LR.

¹⁾ Nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung der Isoverbindung berechnet.

$C_6H_{14}O$	146,3 Z.	$C_6H_{14}O$ b. 0° 122,3 Z.
	$A = 16,5$	$A = 15,6$
$C_6H_{13}Br$	162,8 LJ. ¹⁾	$C_6H_{13}Br$ " 137,9 LJ.

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei dem Hexyljodür nach Dobriner's Bestimmung.

Für die Isoverbindungen :

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur
C_3H_7Cl	$\left\{ \begin{array}{l} 93,7 \text{ Li. } ^2) \\ 94,0 \text{ Z.} \end{array} \right.$	C_3H_7Cl b. 0° $\left\{ \begin{array}{l} 88,4 \text{ Li. } ^2) \\ 88,7 \text{ Z.} \end{array} \right.$
	$D = 11,4$	$D = 14,0$
C_3H_8O	$\left\{ \begin{array}{l} 82,1 \text{ Bl. } ^1) \\ 82,8 \text{ Z.} \end{array} \right.$	C_3H_8O " $\left\{ \begin{array}{l} 74,3 \text{ Bl. } ^1) \\ 74,9 \text{ Z.} \end{array} \right.$
	$A = 16,6$	$A = 16,9$
C_3H_7Br	99,1 ²⁾	C_3H_7Br " 91,5 ²⁾ .
	$A = 16,6$	$A = 16,9$
C_4H_9Cl	114,3 S.	C_4H_9Cl b. 0° $\left\{ \begin{array}{l} 103,0 \text{ PP.} \\ 103,1 \text{ Li. } ^2) \end{array} \right.$
	$D = 12,1$	$D = 12,6$
$C_4H_{10}O$ ¹⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 101,9 \text{ CS. } ^2) \\ 102,0 \text{ PP.} \\ 102,3 \text{ W. } ^2) \\ 102,6 \text{ Li. } ^2) \end{array} \right.$	$C_4H_{10}O$ ¹⁾ " $\left\{ \begin{array}{l} 90,3 \text{ CS. } ^2) \\ 90,4 \text{ PP.} \\ 90,5 \text{ W. } ^2) \\ 90,9 \text{ Li. } ^2) \end{array} \right.$
	$A = 17,2$	$A = 15,0$
C_4H_9Br	119,4 S.	C_4H_9Br " $\left\{ \begin{array}{l} 105,3 \text{ W. } ^2) \\ 105,7 \text{ CS. } ^2) \end{array} \right.$

¹⁾ Primärer Isobutylalkohol. — ²⁾ Nach Pierre u. Puchot's Bestimmungen der Ausdehnung berechnet.

$C_5H_{11}Cl$	134,4 S.	$C_5H_{11}Cl$ b. 0° $\left\{ \begin{array}{l} 118,6 \text{ P.} \\ 119,2 \text{ La. } ^2) \end{array} \right.$
	$D = 11,1$	$D = 12,5$
$C_5H_{12}O$ ¹⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 122,5 \text{ P.} \\ 128,9 \text{ PP.} \\ 123,6 \text{ Kp.} \\ 124,2 \text{ EH.} \end{array} \right.$	$C_5H_{12}O$ ¹⁾ " $\left\{ \begin{array}{l} 106,2 \text{ P.} \\ 106,4 \text{ PP.} \\ 106,4 \text{ Kp.} \\ 106,5 \text{ EH.} \end{array} \right.$
	$A = 15,3$	$A = 16,0$
$C_5H_{11}Br$	138,6 S. ²⁾	$C_5H_{11}Br$ " 122,4 ²⁾ .

¹⁾ Gährungs-Amylalkohol. — ²⁾ Vgl. S. 86.

Für Allylverbindungen :

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur	
C_3H_5Cl	84,2 S.	C_3H_5Cl b. 0°	79,2 Bl. ¹⁾
	84,7 Z.		79,4 Z.
	84,7 Bl. ¹⁾		79,9 Ts.
	85,3 Ts. ¹⁾		
$D = 10,7$		$D = 13,0$	
C_3H_5O	73,7 Ts.	C_3H_5O "	66,3 Z.
	73,9 Z.		66,4 Ts. ¹⁾
	74,2 T.		66,5 T.
	74,2 Bl. ¹⁾		66,6 Bl. ¹⁾
$\Delta = 16,5$		$\Delta = 16,2$	
C_3H_5Br	90,5 Z.	C_3H_5Br "	82,7 Z.

¹⁾ Nach Zander's Bestimmung der Ausdehnung berechnet.

Die Differenzen Δ zwischen den Mol.-Volumen der entsprechenden Hydroxyl- und Bromverbindungen bei den Siedepunkten sind bei Weglassung der für die Methylverbindungen sich ergebenden (auf den Widerspruch zwischen den für das Methylbromür vorliegenden Angaben wurde S. 84 hingewiesen) nach der vorstehenden Vergleichung :

15,2; 15,8; 16,7; 17,8; 16,5; 16,6; 17,2; 15,3; 16,5, im Mittel 16,4; um so viel kleiner als das des Broms (26,8) wäre in diesen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben das Atomvolum des Hydroxyls anzunehmen, also = 10,4. In Betreff der Unsicherheit dieses Betrages gilt wieder das S. 87 Bemerkte, und er wird nicht etwa dadurch erheblich sicherer gestellt, daß die Vergleichung der Mol.-Volume der Hydroxylverbindungen mit denen der entsprechenden Chlorverbindungen der Alkyle bei den Siedepunkten eine sich annähernde Zahl herauskommen läßt. Die Differenzen D :

14,8; 10,4; 10,8; 11,9; 11,4; 12,1; 11,1; 10,7 sind wiederum in jeder der in Betracht gezogenen Reihen von Verbindungen unregelmäßig schwankend und im Ganzen sich innerhalb solcher Grenzen haltend, daß sie eine Mittelzahl zu nehmen gestatten. Diese ist 10,4; um so viel kleiner als das S. 87 zu 22,0 abgeleitete Atomvolum des Chlors, also = 11,6 wäre hiernach das der Atomgruppe OH in den Alkylverbindungen bei den Siedepunkten der letzteren zu-

kommende Volum anzunehmen. — Aber die Gegenüberstellung der Mol.-Volume der Alkohole und der Atomvolume der darin enthaltenen Alkyle bei den Siedepunkten ergibt in jeder der mehrgliedrigen Reihen von Verbindungen für die Formeldifferenz HO mit dem Steigen des C- und des H-Gehaltes in den Molecülen stetig abnehmende Differenzen :

Bei den normalen Verbindungen :

	C_2H_6O 62,3	Mf.	C_3H_8O 81,2	Z.	$C_4H_{10}O$ 101,9	Z.
	C_2H_5 48,3	(s. S. 76)	C_3H_7 70,1	i. M.	C_4H_9 93,2	T.
Diff. f. HO	14,0		11,1		8,7	

Bei den Isoverbindungen :

	C_3H_8O 82,5	i. M.	$C_4H_{10}O$ 102,2	i. M.	$C_5H_{12}O$ 123,3	i. M.
	C_3H_7 68,3	Z.	C_4H_9 92,2	i. M.	C_5H_{11} 115,7	S.
Diff. f. HO	14,2		10,0		7,6	

Bei den Allylverbindungen :

	C_3H_6O 74,0	i. M.
	C_3H_5 62,9	Z. u. S. i. M.
Diff. f. HO	11,1	

Wenn auch die Mittelzahl aus allen diesen Differenzen : 11,0 mit den vorher als das Volum der Atomgruppe HO in diesen Verbindungen angehend abgeleiteten Zahlen — 10,4 u. 11,6 — nahe übereinstimmt, kann doch das Gesamtergebniss wiederum (vgl. S. 89) nur als ein Durchschnittsergebniss für das dem Hydroxyl in einwerthigen Alkoholen bei den Siedepunkten derselben zukommende Atomvolum angesehen werden.

Die Vergleichung der Mol.-Volume der Hydroxylverbindungen der Alkyle mit denen der Brom- und denen der Chlorverbindungen bei der nämlichen Temperatur : 0° läßt (vgl. die Tabellen S. 90 ff.) die Differenzen Δ sowohl als die Differenzen D annähernd constant herauskommen. Auch die Vergleichung der Mol.-Volume der Alkohole mit den Atomvolumen der darin enthaltenen Alkyle bei dieser Temperatur ergibt eine annähernd constante Differenz :

Bei den normalen Verbindungen :

C_2H_6O 56,9	Mf.	C_3H_8O 73,2	Z.	$C_4H_{10}O$ 89,7	Z.	$C_5H_{12}O$ 106,0	Z.
C_2H_5 48,3	(s. S. 76)	C_3H_7 63,6	Z.	C_4H_9 79,1	T.	C_5H_{11} 95,1	Kr.
Diff.	8,6		9,6		10,6		10,9.

$C_6H_{14}O$ 122,3 Z.	$C_7H_{16}O$ 138,8 Z.	$C_8H_{18}O$ 154,9 Z.
C_6H_{18} 110,8 Kr.	C_7H_{15} 126,9 Kr.	C_8H_{17} 145,2 Kr.
Diff. 11,5	11,9	9,7.

Bei den Isoverbindungen :

C_3H_8O 74,6 i. M.	$C_4H_{10}O$ 90,5 i. M.	$C_5H_{12}O$ 106,4 i. M.
C_3H_7 62,9 Z.	C_4H_9 79,9 i. M.	C_5H_{11} 95,0 S.
Diff. 11,7	10,6	11,4.

Bei den Allylverbindungen :

C_3H_6O 66,5 i. M.
C_3H_5 57,9 Z.
Diff. 8,6.

Die Vergleichung der Mol.-Volume, die bei den Siedepunkten den Hydroxylverbindungen und den Jodüren der Alkyle zukommen, giebt ein andersartiges Resultat, als dasjenige war, welches die Vergleichung der ersteren Verbindungen mit den Bromüren oder den Chlorüren ergab. Die mit dem C- und dem H-Gehalt wachsende Differenz, auf welche die Vergleichung der Jodüre mit den Bromüren hinwies (S. 88), tritt bei der der Jodüre mit den Alkoholen in stärkst ausgesprochener Weise hervor. Für die Ableitung der hier statthabenden Differenz Δ ist in den folgenden Tabellen, wo für je eine Verbindung mehrere Bestimmungen des Mol.-Volums als zu beachtende vorliegen und in den vorstehenden Tabellen angeführt sind, wieder der Mittelwerth dieser Bestimmungen („i. M.“) benutzt. Es ergiebt die Vergleichung normaler Verbindungen :

bei d. Siedepunkten	bei d. näml. Temperatur
CH_3J 63,9 D. $\Delta = 21,3$	CH_3J b. 0° 60,6 D. $\Delta = 21,3$
CH_4O 42,6 i. M.	CH_4O „ 39,3 Z.
C_2H_5J 85,8 i. M. $\Delta = 23,5$	C_2H_5J b. 0° 78,5 D. $\Delta = 21,6$
C_2H_6O 62,3 Mf.	C_2H_6O „ 56,9 Mf.
C_3H_7J 106,9 i. M. $\Delta = 25,7$	C_3H_7J b. 0° 95,0 i. M. $\Delta = 21,8$
C_3H_8O 81,2 Z.	C_3H_8O „ 73,2 Z.
C_4H_9J 128,2 D. $\Delta = 26,3$	C_4H_9J b. 0° 111,5 i. M. $\Delta = 21,8$
$C_4H_{10}O$ 101,9 Z.	$C_4H_{10}O$ „ 89,7 Z.
$C_5H_{11}J$ 151,3 i. M. $\Delta = 27,9$	$C_5H_{11}J$ b. 0° 127,9 i. M. $\Delta = 21,9$
$C_5H_{12}O$ 123,4 Z.	$C_5H_{12}O$ „ 106,0 Z.

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur	
$C_6H_{13}J$	174,7 i. M.	$C_6H_{13}J$	b. 0° 144,5 i. M.
	$\Delta = 28,4$		$\Delta = 22,2$
$C_6H_{14}O$	146,3 Z.	$C_6H_{14}O$	" 122,3 Z.
$C_7H_{15}J$	198,6 D.	$C_7H_{15}J$	b. 0° 160,9 D.
	$\Delta = 30,3$		$\Delta = 22,1$
$C_7H_{16}O$	168,3 Z.	$C_7H_{16}O$	" 138,8 Z.
$C_8H_{17}J$	222,6 D.	$C_8H_{17}J$	b. 0° 176,8 D.
	$\Delta = 32,0$		$\Delta = 21,9$
$C_8H_{18}O$	190,6 Z.	$C_8H_{18}O$	" 154,9 Z.

Die Vergleichung von Isoverbindungen :

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur	
C_3H_7J	108,4 i. M.	C_3H_7J	b. 0° 97,3 i. M.
	$\Delta = 25,9$		$\Delta = 22,7$
C_3H_8O	82,5 i. M.	C_3H_8O	" 74,6 i. M.
C_4H_9J	128,8 i. M.	C_4H_9J	b. 0° 112,3 i. M.
	$\Delta = 26,6$		$\Delta = 21,8$
$C_4H_{10}O$	102,2 i. M.	$C_4H_{10}O$	" 90,5 i. M.
$C_5H_{11}J$	151,9 i. M.	$C_5H_{11}J$	b. 0° 129,5 i. M.
	$\Delta = 28,6$		$\Delta = 23,1$
$C_5H_{12}O$	123,3 i. M.	$C_5H_{12}O$	" 106,4 i. M.

Die Vergleichung von Allylverbindungen :

bei d. Siedepunkten		bei d. näml. Temperatur	
C_3H_5J	100,9 Z.	C_3H_5J	b. 0° 89,6 Z.
	$\Delta = 26,9$		$\Delta = 23,1$
C_3H_6O	74,0 i. M.	C_3H_6O	" 66,5 i. M.

Während in der Reihe der normalen Alkohole sowohl als auch in der der normalen Alkyljodüre die der Formeldifferenz CH_2 entsprechende Differenz der Mol.-Volume bei den Siedepunkten noch als unregelmäßig schwankend betrachtet werden konnte (vgl. S. 37), stellt die Vergleichung der Mol.-Volume der zusammengehörigen Glieder der einen und der anderen Reihe eine mit der Anzahl der C- und der H-Atome regelmäßig wachsende Differenz Δ der Mol.-Volume für die Formeldifferenz J-OH heraus, und Dasselbe zeigt sich für die Isoverbindungen. Nehmen wir an, daß bei den Siedepunkten so wie in den Bromüren und den Chlorüren auch in den Jodüren und den Hydroxylverbindungen der verschiedenen Alkyle die Atomvolume der letzteren als constante (die Hälfte von den Mol.-Volumen der Dialkyle betragende) zu betrachten

seien, so ist bei diesen Temperaturen das Atomvolum des Jods oder des Hydroxyls oder beider in ihren Alkylverbindungen mit der Anzahl der C- und der H-Atome in den Molecülen wechselnd und kann vorerst für jedes dieser Atomvolum nur ein ungefährer Durchschnittsbetrag angegeben werden (vgl. S. 89 und 93). Jene Annahme wäre jedoch nur Eine unter mehreren möglichen; ich komme darauf noch an dem Ende dieser Abhandlung zurück.

Die Vergleichung der Mol.-Volume der entsprechenden Jod- und Hydroxylverbindungen bei der nämlichen Temperatur 0° ergiebt die Differenz Δ als unabhängig von der Anzahl der C- und der H-Atome durchweg sehr annähernd constant.

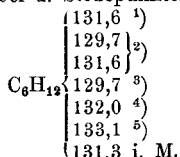
Wenden wir uns jetzt noch zu den zweiwerthigen Alkoholradicalen: den Alkylenen (Olefinen) und Halogenverbindungen derselben. Die Vergleichung der Mol.-Volume wird übersichtlicher, wenn ich das mir zu Gebote stehende Beobachtungsmaterial vorausschicke, um nachher die Mittelzahlen aus den für je eine Verbindung vorliegenden Bestimmungen benutzen zu können. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die für die höheren Glieder der Reihen so zahlreichen, theilweise in Betreff der Constitution noch unsicheren Metamerien oft nicht berücksichtigt; namentlich bei den Siedepunkten scheinen sich die Mol.-Volume der Metameren mindestens sehr nahe zu kommen. Aus den experimentalen Daten ergeben sich die Mol.-Volume der Alkylene:

bei d. Siedepunkten		bei 0°	
$C_4H_8^1)$	89,9 ²⁾ b. + 1°	$C_4H_8^1)$	89,8 ²⁾
1) Symmetrisches Dimethyläthylen. — 2) Berechnet aus d. Angabe d. spec. Gew. b. — 13,5° in R. S. 3, 773 unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Heptan nach Thorpe's Bestimmung.			

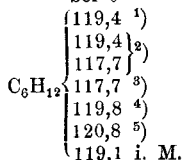
C_5H_{10}	{ 110,0	S.	C_5H_{10}	{ 104,6	Mf. ²⁾
	{ 111,2-112,5	Bf.		{ 105,3 ²⁾	
	{ 108,7 ¹⁾	b. 37° ²⁾		{ 103,0 ¹⁾	
	{ 110,2	i. M.		{ 104,3	i. M.

1) Trimethyläthylen, nach d. Angabe d. spec. Gew. in R. S. 3, 844. — 2) Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Heptan nach Thorpe's Bestimmung. — 3) A. Bauer (Zeitschr. Ch. 1861, 645).

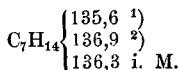
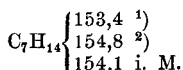
bei d. Siedepunkten



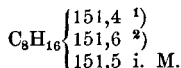
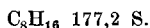
bei 0°



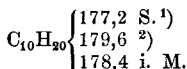
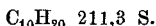
1) Geibel u. Buff (L. A. **145**, 110). — 2) Jawein (L. A. **195**, 255, 259). — 3) Pawlow (L. A. **196**, 124). — 4) Hecht (L. A. **165**, 151). — 5) Wurtz (L. A. **132**, 306). — Alle Mol.-Volumen f. d. Siedep. 70° sind berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Heptan nach Thorpe's Bestimmung.



1) Schorlemmer (L. A. **136**, 267). — 2) Pawlow (L. A. **173**, 194). — D. Mol.-Volumen f. d. Siedep. 90° und f. 0° nach Sch. sind berechnet unter Annahme gleicher Ausdehnung wie bei d. gleichfalls b. 90° siedenden Aethylamyl nach Thorpe's Bestimmung.



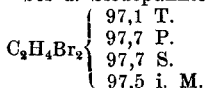
1) Bonis (L. A. **92**, 396). — 2) Möslinger (L. A. **185**, 53). — Für d. b. 124° siedende Caprylen sind die Mol.-Volumen bei 0° aus B.'s u. M.'s Angaben d. spec. Gew. b. 17° unter Annahme gleicher Ausdehnung wie bei d. b. 125° siedenden Octan nach Thorpe's Bestimmung berechnet; eben so berechnet ergibt sich aus diesen Angaben d. Mol.-Volumen d. Caprylens b. 124° zu 177,7 bez.-w. 178,0.



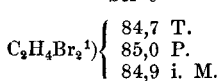
1) Aus Schiff's Angaben d. spec. Gew. d. Diamylens bei 156° u. b. 10° unter Annahme gleichförmiger Volumänderung berechnet. — 2) A. Bauer (Zeitschr. Ch. 1861, 645).

Der Halogenverbindungen von Alkylenen :

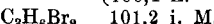
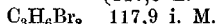
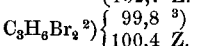
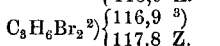
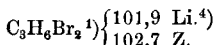
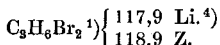
bei d. Siedepunkten



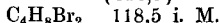
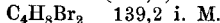
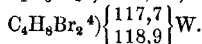
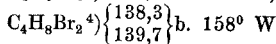
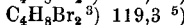
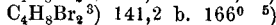
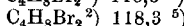
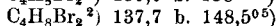
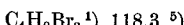
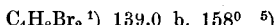
bei 0°



1) Unter Voraussetzung der Fortdauer des flüssigen Zustandes bei 0°.



1) Propylenbromid. — 2) Trimethylenbromid. — 3) Geromont (L. A. **158**, 170); nach Zander's Bestimmung d. Ausdehnung berechnet. — 4) Nach Zander's Bestimmung d. Ausdehnung berechnet.



Bromid 1) des symmetrischen, 2) des unsymmetrischen Dimethyläthylens, 3) des Aethyläthylens, 4) des Methylallyls. — 5) Nach d. Angaben in R. S. **3**, 773 ff. — Für 2) ist d. Mol.-Volumen b. 0° und für 1) bis 4) ist d. Mol.-Volumen b. d. Siedep. berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Aethylenbromid nach Thorpe's Bestimmung.

bei d. Siedepunkten
 $C_6H_{12}Br_2$ 184,5 ¹⁾
 bei 0°
 $C_6H_{12}Br_2$ 151,5 ¹⁾
¹⁾ Hecht u. Straufs (L. A. **172**, 65). Für d. Siedep. 196° ist d. Mol.-Volum berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Aethylenbromid nach Thorpe's Bestimmung.

$$C_2H_4Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} 85,2 \text{ StV.} \\ 85,2 \text{ S.} \\ 85,3 \text{ T.} \\ 85,5 \text{ P.} \\ 85,3 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

$$C_2H_4Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} 77,1 \text{ P.} \\ 77,1 \text{ T.} \\ 77,1 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

$$C_3H_6Cl_2 \quad 107,6 \text{ S.}$$

$$C_3H_6Cl_2 \quad ?$$

$$C_4H_8Cl_2 \quad 133,2 \text{ Kp.}$$

$$C_4H_8Cl_2 \quad 115,6 \text{ Kp.}$$

$$C_8H_{12}Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} 171,7 \text{ }^1) \\ 174,6 \text{ }^2) \\ 173,2 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 145,0 \text{ }^1) \\ 145,5 \text{ }^2) \\ 145,2 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

Aus Henry's (B. B. **16**, 2498) Angabe d. spec. Gew. b. 11° unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) ¹⁾ wie bei d. Aethylenbromid nach Thorpe's, ²⁾ wie bei d. Butylenchlorid nach Kopp's Bestimmung berechnet.

$$C_2H_4BrCl \quad 88,0 \text{ StV.}$$

$$C_2H_4BrCl \quad 78,7 \text{ StV. }^1)$$

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Aethylenchlorojodid nach Thorpe's Bestimmung.

$$C_2H_4JCl \left\{ \begin{array}{l} 101,0 \text{ T.} \\ 101,7 \text{ }^1) \\ 101,4 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

$$C_2H_4JCl \left\{ \begin{array}{l} 87,7 \text{ T.} \\ 88,3 \text{ }^1) \\ 88,0 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

¹⁾ Simpson nach Thorpe's Angabe; nach d. Letzteren Bestimmung d. Ausdehnung ist d. Mol.-Volum b. d. Siedep. berechnet.

Der Aethylidenverbindungen :

bei d. Siedepunkten

bei 0°

$$C_2H_4Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} 88,2 \text{ StV.} \\ 88,8 \text{ S.} \\ 89,0 \text{ T.} \\ 88,6 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

$$C_2H_4Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} 82,0 \text{ T.} \\ 82,5 \text{ }^1) \\ 82,2 \text{ i. M.} \end{array} \right.$$

¹⁾ Geuther (J. B. f. 1858, 289); nach Thorpe's Bestimmung d. Ausdehnung berechnet.

$$C_2H_4BrCl \quad 96,5 \text{ StV.}$$

$$C_2H_4BrCl \quad 87,7 \text{ StV. }^1)$$

¹⁾ Berechnet unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei d. Aethylenchlorojodid nach Thorpe's Bestimmung.

Als eine erste und sehr einfache Regelmäßigkeit läßt die Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten die ersehen, daß bei den Alkylenen $C_nH_{2n} = nCH_2$ die Mol.-Volume den Mol.-Gewichten proportional, $= n \times \text{Const.}$ sind. Nach den S. 96 f. zusammengestellten Mol.-Volumen, welche für Alkylene C_4H_8 bis $C_{10}H_{20}$ bestimmt bez.-w. im Mittel aus mehreren Bestimmungen abgeleitet sind, ergibt sich die Constante aus

C_4H_8 89,9 C_5H_{10} 110,2 C_6H_{12} 131,3 C_7H_{14} 154,1 C_8H_{16} 177,2 $C_{10}H_{20}$ 211,3
 $= 4 \times 22,5 = 5 \times 22,0 = 6 \times 21,9 = 7 \times 22,0 = 8 \times 22,2 = 10 \times 21,1$
 im Mittel zu 21,95, womit sich berechnen :

87,8 109,8 131,7 153,7 175,6 219,5

Das Statthaben dieser Regelmäßigkeit befähigt uns, für C_2H_4 und C_3H_6 die diesen Alkylenen für die Siedetemperaturen unter gewöhnlichem Druck zukommenden Mol.-Volume — für C_2H_4 43,9 und für C_3H_6 65,9 — zu berechnen; das für C_4H_8 bei dem Siedepunkt sich berechnende Mol.-Volum 87,8 darf wohl mindestens die nämliche Berücksichtigung beanspruchen, wie das aus der immerhin weniger sicheren Bestimmung des specif. Gewichtes bei $-13,5^0$ (s. S. 96) abgeleitete.

Selbstverständlich ist in dieser Reihe von Alkylenen 21,95 auch als die der Formeldifferenz CH_2 entsprechende Differenz der Mol.-Volume bei den Siedepunkten anzunehmen; es ist diejenige Differenz der Mol.-Volume, welche in so vielen Reihen von Verbindungen bei den Siedepunkten der letzteren der Formeldifferenz CH_2 annähernd entspricht (s. S. 37). — Die Vergleichung der Mol.-Volume bei 0^0 ergibt diese Differenz für dieselben ebenfalls annähernd constant, $= 16$ etwa, welchem Betrage nahe kommend auch bei 30^0 diese Differenz für höhere Glieder der Reihe C_nH_{2n} ist (vgl. bei Lossen L. A. 243, 85). Aber die erstbesprochene einfache Beziehung zwischen den Formeln und den Mol.-Volumen zeigt die Vergleichung bei der nämlichen Temperatur nicht. Was Horstmann die letztere Art der Vergleichung als ein besseres Bild des wahren Zusammenhangs zwischen den Mol.-Volumen und der Constitution der Alkylene gewährend betrachten läßt, s. S. 47 ff.

Als eine zweite sehr einfache Regelmäßigkeit ergibt sich — wiederum bei der Vergleichung der Mol.-Volume bei den Siedepunkten —, daß das Mol.-Volum eines Alkylbromids

gleich ist der Summe der Mol.-Volume der zu dem Bromid zusammentretenden Körper : des Alkylens und des Broms*) :

C_2H_4 43,9 ber.	C_3H_6 65,9 ber.	C_4H_8 89,9 beob.	87,8 ber.
Br_2 53,5 T.	Br_2 53,5 T.	Br_2 53,5 T.	53,5 T.
Ber. $C_2H_4Br_2$ 97,4	$C_3H_6Br_2$ 119,4	$C_4H_8Br_2$ 143,4	141,3
Beob. 97,5 i. M.	117,9 i. M. (bis 118,9 Z.)	139,2 i. M. (bis 141,2 s. S. 97).	
	C_6H_{12} 131,3 i. M.		
	Br_2 53,5 T.		
Ber. $C_6H_{12}Br_2$ 184,8			
Beob. 184,5 (S. 98).			

Die Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen der in Betracht kommenden Körper sind so, wie wenn bei der — der jetzt geltenden Annahme nach unter Lösung einer doppelten Bindung zwischen zwei C-Atomen zu einer einfachen vor sich gehenden — Vereinigung des Alkylens und des Broms jedes das ihm für sich zustehende Volum in dem resultirenden Bromid noch behielte. Was S. 79 als dafür sprechend erörtert wurde, daß in einem Alkylbromür bei dem Siedepunkt desselben das Alkyl und das Brom mit dem nämlichen Atomvolum enthalten seien, welches jedem dieser Körper in dem freien Zustand bei dem Siedepunkt zukommt, — Das spricht auch dafür, daß in einem Alkylenbromid bei dem Siedepunkt desselben das Alkylen sowohl wie das Brom als mit demjenigen Volum enthalten anzunehmen sei, welches dem betreffenden Körper bei seinem Siedepunkt als Mol.-Volum bez.-w. jedem Br-Atom als Atomvolum zukommt.

Die Vergleichung der Mol.-Volume bei der nämlichen Temperatur : 0° ergibt :

C_4H_8 89,8 beob. (S. 96)	C_6H_{12} 119,1 i. M.
Br_2 50,0 T.	Br_2 50,0 T.
139,8	169,1
Beob. $C_4H_8Br_2$ 118,5 i. M.	$C_6H_{12}Br_2$ 151,5 (S. 98).

*) Auf diese Beziehung zwischen dem Mol.-Volum des Aethylenbromids wie auch dem des Aethylenjodochlorids und den Mol.-Volumen der Bestandtheile dieser Verbindungen hat bereits Thorpe (J. Ch. S. 32, 383) hingewiesen, unter Annahme des Mol.-Volums des Aethylens in dem Betrage (44,0), wie er sich aus den früher von mir für C und H abgeleiteten Atomvolumen berechnet.

Die Differenz zwischen der Summe der Mol.-Volume eines Alkylens und des Broms einerseits und dem Mol.-Volum des Bromids anderseits scheint annähernd constant zu sein.

Nach dem Vorhergehenden differiren bei den Siedepunkten die Mol.-Volume der Aethylene von denen der Bromide derselben um das Mol.-Volum des Broms. Suchen wir für diese Temperaturen die Differenz zwischen den Mol.-Volumen der Alkylene und denen der Chloride derselben :

C_2H_4	43,9 ber.	C_3H_6	65,9 ber.	C_4H_8	89,9 (S. 96)	87,8 ber.
$C_2H_4Cl_2$	85,3 i. M.	$C_3H_6Cl_2$	107,6 S.	$C_4H_8Cl_2$	133,3 Kp.	133,3 Kp.
Diff.	41,4		41,7		43,4	45,5
		C_6H_{12}	131,3 i. M.			
		$C_6H_{12}Cl_2$	173,2 i. M.			
		Diff.	41,9,			

so ergiebt sie sich durchschnittlich zu 42 etwa. Nach der Analogie mit Dem, was für die Bromide statt hat, hätten wir das Mol.-Volum des Chlors bei dem Siedepunkt desselben als durch diese Zahl ausgedrückt zu betrachten, das Atomvolum des Chlors also durch 21 etwa. Das ist für das Atomvolum des Chlors nahezu der nämliche Betrag, welcher sich für es (S. 87) aus der Vergleichung der Mol.-Volume der Bromüre und Chlorüre der Alkyle und aus der der Mol.-Volume der Chlorüre der Alkyle mit den Atomvolumen der letzteren abgeleitet hatte.

Die Vergleichung der Mol.-Volume der Alkylene und der Chloride derselben bei 0° ergiebt die Differenz :

C_2H_8	89,8 beob. (S. 96)	C_6H_{12}	119,1 i. M.
$C_4H_8Cl_2$	115,6 Kp.	$C_6H_{12}Cl_2$	145,2 i. M.
Diff.	25,8		26,1,

im Betrag von 26 etwa anscheinend constant.

Das Resultat, zu welchem die Vergleichung der Mol.-Volume der Alkylene und ihrer Chloride bei den Siedepunkten in Betreff des dem Chlor im Betrage von 22 etwa beizulegenden Atomvolums führte, findet keinen Widerspruch in Dem, was die Vergleichung der Mol.-Volume der Bromide

und der Chloride der Alkylene — wiederum bei den Siedepunkten — ergibt. Es ist nach den aus den Beobachtungen abgeleiteten Bestimmungen die Differenz D zwischen den Mol.-Volumen der Bromide und der Chloride :

$C_2H_4Br_2$ 97,5 i. M. $C_3H_6Br_2$ 117,9 i. M. $C_4H_8Br_2$ 139,2 i. M. $C_6H_{12}Br_2$ 184,5 (S. 98)
 $C_2H_4Cl_2$ 83,5 i. M. $C_3H_6Cl_2$ 107,6 S. $C_4H_8Cl_2$ 133,3 Kp. $C_6H_{12}Cl_2$ 173,2 (S. 98)
 $D: 12,2 = 2 \times 6,1$ $10,3 = 2 \times 5,2$ $5,9 = 2 \times 3,0$ $11,3 = 2 \times 5,7$.

Die als der Zusammensetzungsdifferenz Br—Cl entsprechend sich herausstellende Differenz der Atomvolumen schwankt meistens zwischen 5 und 6; für das Atomvolumen Br = 26,8 und Cl = 22 etwa sollte sie gegen 5 betragen.

Auch die Vergleichung bei 0° ergibt für die Differenz zwischen den Mol.-Volumen der Brom- und der Chlorverbindungen der Alkylene Beträge, welche einem constanten nahe kommen :

$C_2H_4Br_2$ 84,9 i. M. $C_4H_8Br_2$ 118,5 i. M. $C_6H_{12}Br_2$ 151,5 (S. 98)
 $C_2H_4Cl_2$ 77,1 i. M. $C_4H_8Cl_2$ 115,6 Kp. $C_6H_{12}Cl_2$ 145,2 (S. 98)
 $D: 7,8 = 2 \times 3,9$ $2,9 = 2 \times 1,5$ $6,3 = 2 \times 3,2$.

Für das Aethylenjodochlorid zeigt sich wieder, daß für die Siedepunkte das Mol.-Volumen desselben gleich ist der Summe der Mol.-Volumen der zu ihm zusammentretenden Körper :

	bei d. Siedepunkten		bei 0°
	C_2H_4 43,9 ber.		
	JCl 56,2 T.	JCl	50,9 T.
Ber.	C_2H_4JCl 100,1		
Beob.	101,4 i. M.	C_2H_4JCl	88,0 i. M.

Wenn für das hypothetische Methylen CH_2 das Mol.-Volumen bei dem Siedepunkt nach dem S. 98 f. Erörterten = 22,0 gesetzt werden darf, würden sich, so fern für die Siedepunkte das Mol.-Volumen von Br_2 = 53,5 beobachtet und das von Cl_2 = 44 etwa S. 87 gefolgert worden ist, als Mol.-Volumen des Methylenbromids und des Methylenchlorids bei den Siedepunkten die im Nachstehenden als berechnete bezeichneten Zahlen ergeben, mit welchen die den vorliegenden Beobachtungen entsprechenden verglichen sind (ich füge auch

die für die Mol.-Volume dieser Verbindungen bei 0° aus den Beobachtungen resultirenden Zahlen hinzu) :

bei d. Siedepunkten				bei 0°	
CH ₂	22,0 ber.	CH ₂	22,0 ber.		
Br ₂	53,5 T.	Cl ₂	44,0 ber.		
Ber. CH ₂ Br ₂	75,5	CH ₂ Cl ₂	66,0		
Beob.	89,8 ¹⁾		65,1 T.	CH ₂ Br ₂	82,3 ¹⁾
				CH ₂ Cl ₂	61,5 T.

¹⁾ Aus Steiner's (B. B. 7, 507) Angabe des spec. Gew. unter Annahme gleicher Contraction (s. S. 76) wie bei dem Aethylenbromid nach Thorpe's Bestimmung berechnet.

Das von Thorpe für das Methylenchlorid bei dem Siedepunkt bestimmte Mol.-Volum steht mit dem berechneten so gut in Einklang, wie bei der doch nur annähernd richtigen Annahme des Mol.-Volums des Chlors erwartet werden kann. Das aus Steiner's Angabe des spec. Gewichts des Methylenbromids für den Siedepunkt abgeleitete Mol.-Volum steht dagegen weit ab von dem berechneten; ich lasse Andere beurtheilen, ob diese Angabe als einer Revision bedürftig erscheine.

Für die sich entsprechenden Bromide und Chloride der Alkylene ergeben die Mol.-Volume bei den Siedepunkten sowohl als auch bei 0° annähernd gleiche Differenzen (S. 102). Es könnte erwartet werden, daß die Mol.-Volume der Bromochloride sich in die Mitte derselben stellen : das Mol.-Volum von C₂H₄BrCl in die Mitte der Mol.-Volume von C₂H₄Br₂ und C₂H₄Cl₂; von den darauf hin für das Aethylenbromochlorid berechneten Zahlen weichen doch die Bestimmungen von Staedel u. Vollmar erheblich ab :

bei d. Siedepunkten		bei 0°	
C ₂ H ₄ Br ₂	97,5 i. M.	C ₂ H ₄ Br ₂	84,9 i. M.
C ₂ H ₄ Cl ₂	85,3 i. M.	C ₂ H ₄ Cl ₂	77,1 i. M.
C ₂ H ₄ BrCl {	91,4 ber.	C ₂ H ₄ BrCl {	81,0 ber.
	88,0 StV.		78,7 StV.

Es ist in dieser Abhandlung wiederholt darauf Bezug genommen worden, daß nach den neueren Bestimmungen die Mol.-Volume der beiden metameren Verbindungen : des Aethylen- und des Aethylenchlorids bei den Siedepunkten wesentlich verschieden sind; sie sind es auch bei 0°. Der Erwar-

tung, daß die nämliche Differenz der Mol.-Volume, wie sie bei diesen Verbindungen sich zeigt, bei den Bromochloriden des Aethylens und des Aethylidens wiederkehre, entsprechen die Bestimmungen von Staedel u. Vollmar nicht :

	bei d. Siedepunkten	bei 0°
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$ 85,3 i. M.	77,1 i. M.
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$ 88,6 i. M.	82,2 i. M.
	Differenz 3,3	5,1.
Aethylenbromochlorid	C_2H_4BrCl 88,0 StV.	78,7 StV.
Aethylidenbromochlorid	C_2H_4BrCl 96,5 StV.	87,7 StV.
	Differenz 8,5	9,0.

Fassen wir — für die Siedepunkte — das sicherer Festgestellte ins Auge. Für das Aethylen- und das Aethylidenchlorid sind die Mol.-Volume ungleich groß. Das wird nur als darauf beruhend zu betrachten sein, daß das Volum eines Cl-Atomes, welches an ein bereits ein anderes Cl-Atom bindendes C-Atom gebunden ist, verschieden ist von dem Volum, welches einem Cl-Atom zukommt, das an ein kein zweites Cl-Atom bindendes C-Atom gebunden ist. — Das führt uns auf die Erörterung der Frage in Betreff der Constanz bez.-w. des Wechsels des Atomvolums je eines Elementes.

Es mag daran erinnert werden, in welcher Weise diese Frage zur Discussion gekommen und in welchem Sinne sie bisher beantwortet worden ist. 1844 (L. A. 50, 71) — in einer Zeit, in welcher nur für wenigste Flüssigkeiten die Volumänderung derselben bei Aenderung der Temperatur bestimmt war — hatte ich den S. 8 erwähnten Versuch gemacht, „aus der Kenntniss der empirischen atomistischen Zusammensetzung einer flüssigen Verbindung“ (d. h. der Kenntniss des Verhältnisses der zu ihr vereinigten Mengen verschiedener Elemente nach Atomgewichten der letzteren) „und ihres Siedepunkts“ (das Mol.-Volum und daraus) „das specif. Gewicht für jede beliebige Temperatur zu berechnen“. Unter den dafür gemachten, von mir selbst als gewagte und höch-

stens annähernd richtige bezeichneten Annahmen war auch die, daß den da in Betracht gezogenen Elementen specif. Volume — nach jetziger Ausdrucksweise Atomvolume — beigelegt werden können, welche für jedes Element mit dem Abstand der Temperatur von dem Siedepunkt der es enthaltenden Verbindung wechselnd aber für je Ein Element in allen seinen Verbindungen bei dem nämlichen Abstand der Temperatur von den Siedepunkten derselben constant seien. Daß die Ableitungen dieser Volume auf sehr unsicheren Voraussetzungen beruhten, hatte ich (a. a. O. 85, 101, 104) ausdrücklich hervorgehoben, und auch (a. a. O. 110 ff.), daß das Gesamteresultat der damals angestellten Betrachtungen zwar einen für die annähernde Vorausbestimmung des specif. Gewichtes praktisch brauchbaren Ausdruck abgebe — mehr hatte ich (a. a. O. 85) nicht bezweckt —, aber die nach anderen Richtungen aus ihm zu ziehenden Folgerungen unzulässig seien bez.-w. durch die Erfahrung widerlegt werden. Damit war die Ansicht aufgestellt, einem Element könne in allen seinen Verbindungen ein in dem angegebenen Sinne constantes Atomvolum beigelegt werden. Auch noch 1845 (L. A. 55, 199) schien mir kein Grund gegeben, von dieser Ansicht abzugehen; von vornherein das Atomvolum, mit welchem ein Element in seinen Verbindungen enthalten sei, für veränderlich zu halten, schien mir, wie ich noch später (L. A. 92, 5) erinnerte, jede Aussicht auf die Erkenntnis von Regelmäßigkeiten in den Mol.-Volumen abzuschneiden, weil mit dieser Voraussetzung jedes — richtig oder unrichtig — beobachtete Mol.-Volum in Einklang stehe und eine Prüfung der Beobachtungen: ob sie durch das Ergebniss gewisser Regelmäßigkeiten eine innere Uebereinstimmung zeigen, ganz unmöglich sei. — Ich habe S. 12 daran erinnert, was um die Mitte der 50er Jahre nach genauerer Bestimmung der Mol.-Volume für eine gröfsere Zahl von Verbindungen mich veranlafste, von der vorher ge-

hegten Ansicht abzugehen, daß das Mol.-Volum einer Verbindung als auf der empirischen atomistischen Zusammensetzung derselben beruhend betrachtet werden könne, und damit war die früher versuchte Ableitung constanter Atomvolume für verschiedene Elemente hinfällig geworden. S. 13 f. u. 73 wurde angegeben, auf welchen Grund hin ich damals für gewisse Elemente wechselnde, für andere constante Atomvolume annahm. Die ersteren Elemente waren sämmtlich solche, die später als mehrwerthige betrachtet wurden. Wenn dann wiederholt (von St a e d e l B. B. **15**, 2569, von L o s s e n L. A. **214**, 134 z. B.) sich so ausgedrückt worden ist, als ob für die einwerthigen Elemente im Allgemeinen Constanz der Atomvolume angenommen worden sei, habe ich meines Wissens hierzu keine Veranlassung gegeben; ich konnte es wohl auch um so weniger, als in jener Zeit die Beilegung bestimmter Bindungswerthe an die einzelnen Elemente sich erst vorbereitete.

Daran, welche Bedeutung ich damals den als Atomvolume verschiedener Elemente in den Verbindungen derselben bei den Siedepunkten abgeleiteten Zahlen zuerkannte, habe ich S. 14 f. erinnert. Danach, wie nachher andere Forscher — Lothar Meyer 1867 in seiner Abhandlung über die Mol.-Volumina chemischer Verbindungen (L. A. Suppl. **5**, 129) z. B. — über diese Zahlen sich aussprachen und sie zu Vergleichen benutzten, könnte man glauben, daß sie ihnen eine gröfsere Bedeutung zuerkannt hätten. Nicht die Annahme zu bestreiten, daß einem elementaren Atom bei einer bestimmten, die chemische Function desselben bedingenden Stellung in den Molecülen es enthaltender Verbindungen ein constantes Volum zukomme, sondern weitergehende Anwendung von ihr zu machen wurde zunächst versucht, als die neueren Ansichten über die Structur der Molecüle von Verbindungen zu Geltung kamen; H. L. Buff suchte von 1864 an (L. A. **131**, 375,

Suppl. **4**, 129; B. B. **4**, 647) zu zeigen, daß das Volum des von ihm als zweiwerthig betrachteten C-Atoms ein wesentlich etwas größeres sei als das des vierwerthigen. Aber die von mir für die Atomvolumen des Kohlenstoffs und der anderen in Betracht gezogenen Elemente abgeleiteten Zahlen blieben doch noch überwiegend anerkannt. Daß die mit diesen Zahlen berechneten Mol.-Volumen mehrerer Verbindungen doch stark von den beobachteten abweichen, hob 1880 wieder Thorpe (J. Ch. S. **37**, 379 ff.) hervor. Daß namentlich bei kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen metameren Verbindungen Ungleichheit der Mol.-Volumen vorkomme, schien ihm (a. a. O. 392) anzuzeigen, daß das Atomvolumen des einen dieser beiden Elemente oder jedes nicht ganz constant sei; dem Sauerstoff, dem Schwefel und dem Stickstoff seien solche wechselnde Atomvolumen, wie ich sie für diese Elemente angenommen hatte, beizulegen, aber die zur Zeit vorliegenden Beobachtungen seien nicht dafür sprechend, daß noch ein anderes Element ein wechselndes Atomvolumen habe. Weiter wurde in dem Bestreiten der Constanz des Atomvolumens für einzelne Elemente 1882 gegangen. Staedel sprach (B. B. **13**, 2569) dieselbe auf Grund der von ihm gemeinsam mit Vollmar gemachten Bestimmungen der Mol.-Volumen der gechlorten Aethane dem Chlor ab, und wenn er auch noch dazu neigte, sie dem in diesen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoff und Wasserstoff zuzugestehen, glaubte er doch schon auf Grund jener Bestimmungen allgemein urtheilen zu können, daß die Annahme der Constanz der Atomvolumen, auch der einwerthigen Elemente, wohl nicht länger aufrecht erhalten werden könne. R. Schiff (*Sui vol. mol.* — s. S. 4 — 34 ff.; L. A. **220**, 278 ff.) kam einerseits zu dem Resultat, daß das Atomvolumen des Wasserstoffs — eines Elementes, das für die einwerthigen typisch sei — sich in den von ihm verglichenen Verbindungen als constant erweise (der demselben da angewiesene Betrag stimmt mit

dem von mir 1855 angenommenen fast überein), anderseits, daß die s. g. Atomvolume der Bestandtheile von Verbindungen keine unveränderlichen Werthe sein können. Dies beziehe sich hauptsächlich auf das Atom des Kohlenstoffs; aber auch die dem Sauerstoff bei verschiedenen Bindungsarten desselben beizulegenden Atomvolume ergaben sich ihm nicht als constante. Was Lossen (L. A. **214**, 132 ff.) bei der Vergleichung der Mol.-Volume verschiedener Verbindungen fand, liefs ihn schliessen, daß mit dem nämlichen Recht, mit welchem mehrwerthigen Elementen in verschiedenen Verbindungen verschiedene Atomvolume beigelegt worden, für einwerthige Elemente das Gleiche angenommen werden könne; wie er sich bei dem Zurückkommen auf die uns jetzt beschäftigende Frage (L. A. **233**, 325) aussprach, ist S. 74 angegeben. Einklang in den Resultaten der vorgenannten Forscher in Betreff von Einzelheiten war aber auch nicht vorhanden, selbst wenn Dieselben in Dem übereinstimmten, was ich S. 54 zu bedauern hatte: 1855 von mir für einzelne Elemente abgeleitete Atomvolume für die Prüfung zu benutzen, ob das Atomvolum eines anderen Elementes in verschiedenen Verbindungen sich constant ergebe oder nicht. Was z. B. das dem Chlor beizulegende Atomvolum betrifft, machten Thorpe (J. Ch. S. **37**, 384) und Lossen (L. A. **214**, 135, **233**, 323) die Voraussetzung, daß dem in den Verbindungen enthaltenen Kohlenstoff bez.-w. Wasserstoff das in jener Zeit für das betreffende Element abgeleitete Atomvolum zukomme, und gingen sie darin aus einander, daß die innerhalb derselben Grenzen ungleichen Beträge des in den verschiedenen Verbindungen für das Chlor bleibenden Restes von Thorpe als sich nahe genug kommend beurtheilt wurden, um in dem Mittelwerthe derselben das als constant zu betrachtende Atomvolum des Chlors sehen zu dürfen, von Lossen als so aus einander

gehend, daß dadurch — bei jener Voraussetzung — die Annahme der Constanz dieses Atomvolums widerlegt werde.

Angefangen war, die Art der Bindung eines Atoms an ein anderes als etwas den dem ersteren oder beiden Atomen zusammen zustehenden Antheil an der Größe des Mol.-Volums einer Verbindung Bedingendes zu betrachten, darüber hinaus, wie Das zunächst (vgl. S. 20) für den Sauerstoff geschehen und von Lothar Meyer (L. A. Suppl. **5**, 146 f.) theoretisch zu deuten versucht worden war. Namentlich daß die mehrfache Bindung — oder was man gewöhnlich so bezeichnet — zwischen zwei vierwerthigen C-Atomen (dem von H. L. Buff für ein als zweiwerthig betrachtetes C-Atom Behaupteten entsprechend; vgl. S. 71 u. 106 f.) eine Vergrößerung der Raumerfüllung bedinge, ist, nachdem Brühl außer der Art der Atomverkettung überhaupt gerade die zwischen zwei C-Atomen anzunehmende von 1880 an (B. B. **13**, 1531; L. A. **203**, 277, **211**, 167) in diesem Sinn in Betracht gezogen hatte, der Gegenstand besonderer Beachtung und Besprechung für Thorpe (J. Ch. S. **37**, 380), R. Schiff (*Sui vol. mol.* 48; L. A. **220**, 301), Lossen (L. A. **214**, 126), Lothar Meyer (D. modernen Theorien d. Chem., 4. Aufl. 287), Horstmann (B. B. **19**, 1591, **20**, 766) u. A. gewesen. Auch was hernach als Einfluß auf das Mol.-Volum einer Verbindung ausübend anerkannt war, hätte als diensam dafür angesehen werden können, welche Volume diesen Atomen je nach der Art der Bindung zwischen ihnen beizulegen seien, oder welches Volum je nach diesem Umstand der aus diesen Atomen sich zusammensetzenden Atomgruppe. Aber bis auf die Atomvolume zurückzugehen schien jetzt den mit den Mol.-Volumen von Flüssigkeiten sich Beschäftigenden nicht mehr als gerechtfertigt. Schon 1882 sprach sich Schiff (*Sui vol. mol.* 62; L. A. **220**, 324) dahin aus : „Die neue Ansicht, die wir über die Bedeutung der s. g. doppelten Bindung gewonnen haben :

daß dieselbe das Mol.-Volum vergrößert und nur einer weiter vorgeschrittenen Disgregation, einer größeren Lockerung zwischen den Atomen in dem Molecüle entspricht, macht es rathsam, den Ausdruck „Atomvolumen eines Elementes“ aufzugeben. In der That kann der Beitrag, den ein Atom zum Gesamtvolumen eines Molecüls liefert, nicht von dem Volumen dieses Atoms abhängen, sondern beruht auf dem Volumen der ihm zugehörigen Thätigkeitssphäre, oder auf der Distanz, welche es von anderen Atomen im Molecül trennt“. Damit in Uebereinstimmung war L o s s e n, welcher sich 1886 so wie S. 74 berichtet äußerte und (L. A. **233**, 325) hinzufügte : „Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Raumerfüllung und der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen lassen sich darlegen, wenn man auch nicht mehr festhält an dem Satz, daß das Molecularvolumen als Summe der Atomvolumina betrachtet werden kann und daß das Atomvolumen eines Elementes in allen seinen Verbindungen durch ein und dieselbe oder durch einige wenige Zahlen ausdrückbar ist“. Schon 1882 war es für L o s s e n (L. A. **214**, 135) etwas nicht zu Leugnendes, „daß die fortgesetzten Untersuchungen zu einer Annahme führen, welche zu der ursprünglich von K o p p gemachten“ (wohl der 1844 gemachten, s. S. 105) in diametralem Gegensatz steht“; welche Andeutung S t a e d e l (B. B. **15**, 2570) dahin auslegt : „Hiernach scheint L o s s e n die Verschiedenheit der specif. Volumina der Atome in ihren verschiedenen Verbindungen für die Regel, Gleichheit derselben dagegen für die Ausnahme zu halten“.

Es scheint mir, daß das in solchen Aussprüchen Kundgegebene, so fern es den vorher von mir dargelegten Ansichten entgegengestellt ist, zum Theil auf Mißverständniß beruht, zum Theil doch nicht ganz haltbar ist. — Ich hatte bereits S. 82 des schon früher vorgekommenen Mißverständnisses zu gedenken, daß ich die Atomvolumen der

Bestandtheile von Verbindungen als die Volume massiver Körperchen aufgefaßt hätte. Schon 1844 (L. A. 50, 71), als Atomgewichte und Moleculargewichte noch nicht unterschieden wurden, hatte ich Veranlassung, der Erinnerung : „Die specif. Volume der Körper — — sind die relativen Volume, welche solche Gewichtsmengen verschiedener Körper einnehmen, die im Verhältniß der Atomgewichte dieser Körper stehen“ hinzuzufügen : „Wer der atomistischen Theorie, wie sie von den meisten Chemikern aufgefaßt wird, anhängt, kann auch das specif. Volum eines Körpers definiren als das relative Volum Eines Atoms desselben *sammt der es umgebenden Wärmesphäre*“ ; das Letztere entsprach der damals noch herrschenden Anschauung, die bald nachher aufgegeben worden und jetzt fast vergessen ist, aber dem Sinne nach kommt es doch dem von Schiff Vorgebrachten mindestens nahe. Auch was Lossen bezüglich Dessen bemerkt, man brauche nicht mehr festzuhalten an dem Satz, „daß das Atomvolumen eines Elementes in allen seinen Verbindungen durch ein und dieselbe oder durch einige wenige Zahlen ausdrückbar ist“, dürfte nur mißverständlich in der Bedeutung genommen werden, es sei Dem entgegenzutreten, daß Einer — ich z. B. — jetzt noch vertreten wolle, daß das Atomvolum eines Elementes in allen seinen Verbindungen durch Eine Zahl oder durch einige wenige Zahlen ausdrückbar sei. Lossen selbst sieht mit Recht in diesem Satz einen Theil des Ausdrucks, in welchem ich um die Mitte der 50er Jahre die Ergebnisse der mir damals bekannten Beobachtungen über die specif. o. Mol.-Volume zusammenfaßte, — gestützt (wie er hätte hinzufügen können) auf die zu jener Zeit geltende theoretische Lehre in Betreff der Constitution der chemischen Verbindungen. Uebrigens habe ich mich nie darüber ausgesprochen, daß oder welchen einzelnen Elementen je ein einziges Atomvolum zukomme oder wie viele verschiedene Atomvolumen zukommen

können; ich legte einem Element Ein Atomvolum bei und einem anderen mehrere, je nachdem die mir bekannten Mol.-Volume der das eine oder das andere Element enthaltenden Verbindungen es verlangten und die meinen Betrachtungen zu Grunde gelegte theoretische Auffassung der Constitution dieser Verbindungen der Beilegung verschiedener Atomvolum an dasselbe Element eine Stütze gewährte (s. S. 14 u. 73). Die damalige Typentheorie, auf welcher meine Betrachtungen fußten, anerkannte nur eine kleine Zahl verschiedener Bauarten der kleinsten Theilchen von Verbindungen und innerhalb je einer Bauart nur wenige Möglichkeiten, wie ein Atom Eines Elementes ungleiche chemische Function ausüben könne (s. S. 13); es wäre also die Beilegung einer größeren Anzahl verschiedener Atomvolum an das nämliche Element theoretisch nicht zu rechtfertigen gewesen. Was an Beobachtungen der Mol.-Volume von Flüssigkeiten vorlag, veranlafte jedoch nicht einmal, in dieser Richtung so weit zu gehen als die Theorie es zugelassen hätte: dem extraradicalen Wasserstoff z. B. ein anderes Atomvolum beizulegen als dem intraradicalen (vgl. L. A. **96**, 177). Ich sehe es als selbstverständlich an, daß schon mit der Beseitigung des theoretischen Fundaments für die um die Mitte der 50er Jahre gezogenen Schlußfolgerungen die letzteren, so weit sie auf dieses Fundament basirt waren, nicht mehr aufrecht zu haltende geworden sind. — Aber Das vertrete ich noch voll und ganz, daß für die Erkenntniß, wie die Mol.-Volume durch die chemische Zusammensetzung der Molecüle bedingt sind, auf die Atomvolum der Bestandtheile der Molecüle in dem S. 5 angegebenen Sinne zurückzugehen, für die unzählig vielen ungleich großen Mol.-Volume verschiedener Verbindungen, die aus verhältnißmäßig wenigen Bestandtheilen gewisser Art in mannigfacher Weise zusammengefügt sind, aufzusuchen sei, welche Antheile an dem Mol.-Volum je einer Verbindung den in derselben ent-

haltenen Bestandtheilen zukommen. Und auch Das, dafs bei Gleichheit der jetzt als die chemische Function eines Atomes oder einer Atomgruppe und den chemischen Charakter einer Verbindung bedingend anzusehenden, S. 69 aufgezählten Umstände für je ein elementares Atom bez.-w. eine Atomgruppe Constanz des Atomvolums anzunehmen ist.

Diese Umstände sind nun allerdings vielfache. Nach ihnen erscheinen die Atomvolumen aller Elemente als mannigfachen Wechsels fähig. Für kein Element ist von vornherein anzunehmen, dafs ihm — mögen die Mol.-Volumen bei den Siedepunkten oder bei der nämlichen Temperatur verglichen werden — in allen seinen Verbindungen das gleiche Atomvolum zukomme. Für kein Element braucht das Atomvolum als constant angenommen zu werden, damit auf das durch eine gewisse Zahl ausgedrückte Atomvolum dieses Elementes die Beträge der Atomvolumen anderer Elemente oder von Atomgruppen zu beziehen seien, denn für die Atomvolumen von Bestandtheilen ist zunächst nicht das Verhältnifs derselben unter einander sondern es ist das Verhältnifs der Atomvolumen zu den Mol.-Volumen der die betreffenden Bestandtheile enthaltenden Flüssigkeiten aufzusuchen. Wie die diesen vielfachen Umständen entsprechenden Einflüsse auf den Wechsel des Atomvolums je eines Bestandtheiles einer Verbindung einwirken, erschwert natürlich die Bestimmung der Atomvolumen, macht die Ableitung des Mol.-Volums einer Verbindung aus den ihren Bestandtheilen zukommenden Atomvolumen verwickelter. Daran ist nicht mehr zu denken, dafs die mit richtigen Beobachtungen genau übereinstimmende Ableitung der Mol.-Volumen von Flüssigkeiten — bei einer oder der anderen Art der Vergleichung dieser Volumen — in so einfacher Weise durch Addition ein- für allemal festgestellter Atomvolumen der Bestandtheile zu erzielen sei, wie die Ab-

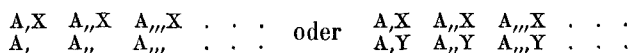
leitung des Mol.-Gewichtes einer Verbindung aus der gegebenen Molecularformel.

Aber von diesen vielfachen Einflüssen auf den Betrag der Atomvolumen der Bestandtheile von Verbindungen können einzelne zurücktretend gegen andere sein, und zunächst die letzteren wenn auch in Folge der Vernachlässigung der ersteren nur approximativ zu bestimmen, scheint mir zur Zeit für die Erkenntniß der Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen von Flüssigkeiten und der Zusammensetzung derselben Förderung zu versprechen; ist auf diese Weise ein wenn auch noch unvollkommener Ueberblick über diese Beziehungen gewonnen, wird sicherer zu ersehen sein, wo Vervollständigungen und Berichtigungen anzubringen sind: wo und wie die Beachtung anderer Einflüsse sich als nöthig erweist. Ich darf Dem entgegentreten, daß diese Ansicht als eine von veraltetem Standpunkt aus erfaßte beurtheilt werde. 1841 — es handelte sich da noch hauptsächlich um die s. g. specif. Volume starrer Substanzen — sprach ich mich (P. A. 52, 260) anläßlich einer damals vorgebrachten Auffassung, nach welcher für je einen Körper die Annahme der Existenz desselben in verschiedenen Modificationen mit ungleichen specif. Gewichten bez.-w. Volumen in weitgehender Weise gemacht war, dahin aus: „Solche Modificationen können statthaben. Aber bei dem Entstehen einer Betrachtungsweise ist es nicht gut, gleich alle irgend möglich muthmaßlichen Nebenumstände in Rechnung ziehen zu wollen; man kann dann Alles, auch das Fehlerhafteste unter Formeln bringen, allein die Sicherheit der Betrachtung, die Wahrscheinlichkeit der Theorie leidet unter so vielen Annahmen. — Um den wahren Ort des Monds für jede gegebene Zeit zu bestimmen, berücksichtigt man heutzutage 28 Gleichungen. Hätte man bei Anfange der Betrachtung der Mondsbahn unter diesen nur alle die, welche man damals vielleicht muthmaßen konnte,

angewandt, man würde nicht so schnell die Beschaffenheit aller bedingenden Umstände erkannt haben : falsche Beobachtungen hätten sich leichter, durch Einen dieser Umstände scheinbar erklärt, als wahr angesehen eingeschlichen. Indem man aber zuerst nur von wenigen, in der Hauptsache genügenden, Gleichungen ausging, gelangte man dann nach und nach zur Kenntniss der minder einflussreichen Umstände, erkannte man dann nicht allein ihr Daseyn, sondern auch ihre Gesetze“. Wir sind noch nicht so weit über den Anfang der Erkenntniss der Beziehungen zwischen den Mol.-Volumen von Flüssigkeiten und der Zusammensetzung der letzteren hinausgekommen, dafs ich von der oben geäußerten Ansicht abzugehen mich veranlafst sehe.

Was ich um die Mitte der 50er Jahre vorgebracht hatte, sollte für ein weiteres, vielerlei chemische Verbindungen umfassendes Gebiet das Statthaben solcher Beziehungen nachweisen und für sie einen allgemeineren Ausdruck geben, welcher nicht mehr Bedeutung beanspruchte, als S. 14 ff. in Erinnerung gebracht wurde, und für welchen ich selbst damals hervorhob (S. 16), dafs er nicht alle als zuverlässigere anzusehenden Beobachtungen genügend wiedergab. Für ein sehr beschränktes, nur wenige Classen von Verbindungen der Alkyle und der Alkylene umfassendes Gebiet habe ich in dem Vorhergehenden versucht, Etwas zu der Erkenntniss dieser Beziehungen beizutragen. Es scheint mir, dafs dieser Versuch nicht resultatlos war. Aus den mir zur Benutzung vorliegenden experimentalen Bestimmungen ergab sich für die Siedepunkte als Vergleichungstemperaturen doch eine Vorstellung, welche Antheile an den Mol.-Volumen der Glieder einiger Classen von Verbindungen der Alkyle und der Alkylene einerseits diesen Componenten, anderseits dem mit ihnen Verbundenen zukommen. Aber es trat auch hervor, dafs für diese Art der Vergleichung der Mol.-Volume in Betreff der Zu-

sammensetzung solcher Verbindungen noch andere Umstände als die da beachteten zu berücksichtigen sind. Eine Deutung Dessen ist noch nicht gegeben, was schon bei der Vergleichung der Alkylchlorüre mit den Alkylen (S. 87) sich zeigte, dann als bei der Vergleichung der Bromüre mit den Jodüren (S. 88), der Jodüre (S. 89) und der Hydroxylverbindungen (S. 93) mit den Alkylen, der Jodüre mit den Hydroxylverbindungen (S. 95) sich herausstellend hervorgehoben wurde : dafs die Gegenüberstellung solcher Reihen von Verbindungen wie



mit der Vergrößerung der Anzahl der C- und der H-Atome in den Molecülen und der sie begleitenden Erhöhung der Siedepunkte stetig sich ändernde Differenzen zwischen den Mol.-Volumen bez.-w. den letzteren und den Atomvolumen je eines oberen und eines unteren Gliedes in einer Reihe resultiren lassen kann; es ist noch nicht gedeutet, für welchen der Componenten der Molecüle anzunehmen sei, sein Volum wachse dabei in dem Mafse, dafs daraus eine solche Aenderung dieser Differenzen hervorgehe. Mir selbst wird es nicht gegönnt sein, der Erörterung von Derartigem näher zu treten oder überhaupt das hier für einen sehr beschränkten Theil des die Ueberschrift der vorliegenden Abhandlung abgebenden Gegenstandes Vorgebrachte zu erweitern. Die in der Anmerkung auf S. 7 erwähnte spätere Mittheilung wird wohl das Letzte in Betreff der Mol.-Volume von Flüssigkeiten sein, wofür ich in dieser Zeitschrift Raum beanspruche, die während einer langen Zeit Arbeiten von mir über dieses Thema gebracht hat. Die Zeit, welche mir meine Lehrthätigkeit läfst, und die mir noch bleibende Arbeitskraft möchte ich jetzt ganz dem Versuche zuwenden, Andersartiges, das mir auch am Herzen liegt und lange aufgeschoben worden ist, einem wenngleich nur unsicher in Aussicht stehenden Abschlufs zuzuführen.

Bei dem Sammeln von experimentalem Material zum Zweck der Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei den Siedepunkten der letzteren kam auch Manches zusammen, was das Material für die Vergleichung dieser Volume bei der nämlichen Temperatur : 0° vervollständigt. Ich habe es für erlaubt gehalten, als etwas rein Thatsächliches ersehen zu lassen, welche Resultate für die hier in Betracht gekommenen Flüssigkeiten die letztere Art der Vergleichung ergibt, und Das zu thun erschien mir als Pflicht, wenn bei der letzteren Art der Vergleichung Einfacheres sich herausstellt als bei der ersteren : annähernd Constantes an der Stelle von stetig sich Aenderndem. Aber ich habe mich jeder weiteren Discussion dieser Resultate enthalten ; die Deutung derselben steht doch Denen zu, welche diese Art der Vergleichung befürwortet haben. Mit dem Versuch, sie zu geben, wird wohl auch — so weit es empirisches Forschen vermag — der schon lange (s. S. 22 f.) gestellten Aufgabe näher getreten : den Zusammenhang zwischen den Regelmäßigkeiten zu erkennen, welche einerseits die Vergleichung der Mol.-Volume von Flüssigkeiten bei Temperaturen von gleicher Dampftension, anderseits die Vergleichung dieser Volume bei der nämlichen Temperatur herauskommen läßt.

Heidelberg, December 1888.
