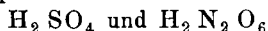


Paterno scheint zu vergessen, dass das Aequivalent auch in der heutigen Chemie eine sehr wichtige Rolle spielt und keineswegs durch das Molekül verdrängt wurde. Die „moderne Chemie“ beruht auf der Trennung der beiden Begriffe, und es kann meiner Ansicht nach die Elektrolyse ebensowenig zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden, wie die Bildung neutraler Salze. Wenn wir z. B. durch denselben elektrischen Strom gleiche Silbermengen aus dem schwefelsauren und salpetersauren Salz erhalten, so beweist dies ebensowenig die Richtigkeit der Molekularformeln  $\text{Ag}_2 \text{SO}_4$  und  $\text{Ag}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ , wie die bekannte Thatsache, wonach die gleiche Silberoxydmenge durch Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältniss der Formeln:



zu neutralen Salzen gelöst wird.

Heidelberg, August 1872.

### 206. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Dritter Auszug aus einer Abhandlung in den „archives neerlandaises“ B. VI, 1871, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 23. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kurze Uebersicht der Beziehungen, die zwischen den specifischen Gewichten von Flüssigkeiten und ihren Atomzahlen bestehen:

$$\text{C} = 1, \text{H} = 1, \text{O} = 1, \text{Cl} = 4, \text{Br} = 9.$$

XI. Die specifischen Gewichte sind proportional ihren Atomzahlen. — Dies Gesetz ist allgemein; indessen, wie es bei anderen analogen Gesetzen (der specifischen Wärmen) der Fall ist, muss man die Körper in gewisse Gruppen theilen. Um die Gruppen zu finden, lasse ich mich durch die Aehnlichkeit der empirischen Formeln leiten.

Ich gebrauche diesen Ausdruck in einem mehr als gewöhnlich erweiterten Sinne; daher haben in allen folgenden Beispielen alle Körper, welche man unter sich vergleicht, dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen; diese einzige Bedingung genügt in einer grossen Anzahl von Fällen, um die Aehnlichkeit von zwei oder mehreren Formeln festzustellen. Die Kohlenstoffatome können um eine oder zwei Einheiten differiren, die Sauerstoffatome können gleichfalls differiren oder sogar ganz und gar fehlen; um die Anzahl der Wasserstoffatome vollzählig zu machen, muss man zu derselben die Chlor-, Brom- oder Jodatome, die sich in der Formel befinden, zuzählen. Man stellt so alle Körper, die den Substitutionsprodukten ähneln, gleich.

XII. In der folgenden Tafel bedeuten: *vs* specifisches Volumen beim Siedepunkt  $s^0$ ; *ds* specifisches Gewicht bei  $s^0$ ; *a* Atomgewicht

und  $n$  Atomzahl. Ich habe im Allgemeinen  $vs$  wie in den bekannten Abhandlungen des Hrn. Kopp\*) angenommen, die specifischen Gewichte habe ich nach der Formel  $ds = \frac{a}{rs}$  berechnet.

Tafel IV.

Nummer der Beispiele		$vs$	$a$	$ds$	$n$	Verhältniss der flüssigen Dichten
1.	Wasserfreie Essigsäure $C_4 H_6 O_2$	109,9	102	0,9281	13	14
	Oxalsäures Methyl $C_4 H_6 O_4$	116,3	118	1,0146	14	14,21
2.	Bittermandelöl $C_7 H_6 O$	118,4	106	0,8951	14	14
	Benzoësäure $C_7 H_6 O_2$	126,9	122	0,9614	15	15,03
3.	Toluol $C_7 H_8$	120,1	92	0,7661	15	15,06
	Benzoësäures Methyl $C_8 H_8 O_2$	148,5	136	0,9158	18	18
	Salicylsäures Methyl $C_8 H_8 O_3$	157,0	152	0,9680	19	19,03
4.	Buttersäures Methyl $C_5 H_{10} O_2$	127,3	102	0,8013	17	17
	Kohlensäures Aethyl $C_5 H_{10} O_3$	138,8	118	0,8502	18	18,04
5.	Valeriansäures Aethyl $C_7 H_{14} O_2$	175,3	130	0,7415	23	23
	Bernsteinsäures Aethyl $C_8 H_{14} O_4$	209,0	174	0,8325	26	25,82
6.	Amylalkohol $C_5 H_{12} O$	124,4	88	0,7075	18	18
	Valeriansäures Methyl $C_6 H_{12} O_2$	148,7	116	0,7802	20	19,85
7.	Holzgeist $C H_4 O$	42,2	32	0,7582	6	6
	Brommethyl $C H_3 Br$	58,2	95	1,6323	13	12,91
8.	Alkohol $C_2 H_6 O$	61,8	46	0,7432	9	9
	Chloräthyl $C_2 H_5 Cl$	71,2	64,5	0,9059	11	10,97

\*) Annalen der Chemie u. Pharmacie. 1855.

Nummer der Beispiele		<i>vs</i>	<i>a</i>	<i>ds</i>	<i>n</i>	Verhältnis der flüssigen Dichten
9.	Butylalkohol $C_4 H_{10} O$	102,8	74	0,7198 <sup>*)</sup>	15	15
	Chlorbutylen $C_4 H_8 Cl_2$	133,7	127	0,9500	20	19,80
10.	Amylalkohol $C_5 H_{12} O$	124,4	88	0,7075	18	18
	Chloramyl $C_5 H_{11} Cl$	137,0	106,5	0,7773	20	19,78
	Bromamyl $C_5 H_{11} Br$	149,2	151	1,0120	25	25,75
11.	Ameisensaures Methyl $C_2 H_4 O_2$	63,4	60	0,9462	8	8
	Einfachgechlortes Chlor-methyl $C H_2 Cl_2$	64,5	85	1,3176	11	11,14

XIII. Zu Beispielen habe ich manchmal eine Auswahl unter gegebenen Grössen, die ein wenig abweichen, getroffen, in der Absicht, für meine Gesichtspunkte bessere Resultate zu erreichen; man wird demnach nicht immer so genaue Uebereinstimmungen finden.

XIV. Die Thatsache, dass die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten den Atomzahlen proportional sind, ist eine nothwendige Folge von Resultaten, die durch die drei folgenden Beobachtungsreihen erhalten wurden:

- 1) Die Dampfdichten (bei 0° und 0,76<sup>mm</sup> Druck) sind den Atomzahlen proportional.
- 2) Die Beobachtung, wovon ich zahlreiche Beispiele angeführt und welche ich, die specifischen Volumen auf gleiche Grössen reducirt, bezeichnet habe. Sie besteht darin, dass die Siedepunkttemperaturen von zwei Körpern, die bei  $s^0$  und bei  $s'^0$  sieden, (oft) an die specifischen Volumen durch folgende Formel gebunden sind:

$$\frac{vs'}{vs} = \frac{273 + s'}{273 + s} \quad \text{oder}$$

$$vs' \frac{273}{273 + s'} = vs \frac{273}{273 + s} = \text{constant.}$$

<sup>\*)</sup> Lieben und Rossi.

- 3) Die Beobachtung, die von Hrn. Kopp gemacht ist, dass die isomeren Körper, welche bei sehr verschiedenen Temperaturen sieden, dessen ungeachtet gleiche specifische Volumen haben.

XV. Die Beobachtungen, die folgen, werden dazu dienen können, um die feststehenden Beziehungen unter den verschiedenen Gruppen von Körpern der Tafel IV. aufzufinden.

Nimmt man Körper ein und desselben Beispiels in der Tafel, so hat man folgende Formeln:

$$ds = \frac{a}{vs} \qquad ds = nC,$$

$C$  wäre eine Constante für alle Körper, welche dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen haben.

Setzt man  $K = \frac{1}{C}$ , so geben die Formeln

$$vs \frac{n}{a} = K.$$

Folgende Körper besitzen ein jeder 10 Wasserstoffatome.

	$vs$	$a$	$n$	$K$
1) Valeralaldehyd $C_5 H_{10} O$	117,3	86	16	21,8
2) Valeriansäure $C_5 H_{10} O_2$	130,2	102	17	21,7
3) Kohlensaures Aethyl $C_5 H_{10} O_3$	138,8	118	18	21,2
4) Aether $C_4 H_{10} O$	105,6	74	15	21,4
5) Chlorbutylen $C_4 H_8 Cl_2$	133,7	127	20	21,0
6) Oxalsaures Aethyl $C_6 H_{10} O_4$	166,8	146	20	22,8

XVI. Nimmt man Körper mit 20 Wasserstoffatomen, so findet man:

	$vs$	$a$	$n$	$K$
Valeriansaures Amyl $C_{10} H_{20} O_2$	244,1	172	32	45,4.

Sobald der Werth von  $K$  sich verdoppelt, verdoppeln sich zugleich auch die Wasserstoffatome, woraus man den Schluss ziehen kann, dass wahrscheinlich  $K$  proportional der Zahl der Wasserstoffatome ist.

XVII. Es ist diese Hypothese leicht zu beweisen, wenn man einen Körper mit zwei Wasserstoffatomen nimmt:

	<i>vs</i>	<i>a</i>	<i>n</i>	<i>K</i>
Ameisensäure $\text{CH}_2 \text{O}_2$	40,9	46	5	4,4.

XVIII. Man sieht hieraus, dass man *K* durch die Formel:  $K = \frac{q}{2} 4,4$  ausdrücken kann, wenn *q* die Zahl der Wasserstoffatome ist.

XIX. Für viele homologe Reihen enthält der erste Körper der Reihe zwei Wasserstoffatome, folglich für den zweiten, dritten Körper u. s. w. wird nothwendig  $\frac{q}{2}$  gleich 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w., d. h. gleich der Reihe der natürlichen Zahlen, welche zusammenfallen mit den Stellungen der Körper in den homologen Reihen.

XX. Diese Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w., welche ich mit *m* bezeichnen werde, scheinen mir eine grosse Rolle in dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Körper zu spielen.

XXI. Sowie jeder erste Körper einer homologen Reihe nicht nothwendig Wasserstoff zu enthalten braucht, wird die Formel  $m = \frac{q}{2}$  nicht auf jede homologe Reihe anwendbar sein, sondern nur auf einige der ähnlichen Reihen.

XXII. Ueberdiess kommen auch die Zahlen *m* den Körpern zu, welche ohne jegliche Beziehung zu homologen Reihen sind oder zu sein scheinen; z. B. für die anorganischen Verbindungen  $\text{RCl}_3$  und  $\text{RCl}_4$  scheinen mir diese Zahlen beziehungsweise gleich 3 und 4 zu sein.

XXIII. In Betreff der Zahlen *m* habe ich noch einige andere Beobachtungen, welche mir Interesse zu gewähren scheinen, machen können; jedoch sind sie noch nicht reif, hier veröffentlicht zu werden: das Zusammenfallen mit den Stellungen der Körper in den homologen Reihen scheint mir einen besonderen Fall irgend eines allgemeinen Gesetzes auszumachen.

XXIV. Ich erlaube mir hier anzuführen, dass viele Chemiker und Physiker die Existenz der Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. bei Versuchen die Eigenschaften der Körper zu erklären vorausgeföhlt haben, da sie so oft (und zuweilen mit Recht) in diesen Eigenschaften einfache Verhältnisse wie  $\frac{1}{2}$ , 2,  $\frac{2}{3}$  u. s. w. zu erblicken geglaubt haben.

XXV. Man kann die Säuren  $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}_2$  und die isomeren Aether als Körper einer einzigen Reihe betrachten, weil die isomeren Körper dieselben specifischen Gewichte haben; unter Benutzung aller Beobachtungen, die Hr. Kopp angeführt hat und unter Annahme der mittleren Werthe in denselben habe ich folgende Tafel aufgestellt, welche die Anwendung der gefundenen Verhältnisse zwischen den specifischen Gewichten und den Atomzahlen giebt.

XXVI. Aus meinen obigen Beobachtungen folgt ausser der Formel  $K = 4,4 m$  noch die Formel  $ds = \frac{n}{m} \times \frac{1}{4,4}$ . Anstatt 4,4 werde ich 4,3 annehmen, welche Zahl besser die Eigenschaften der Körper der Tafel anzeigt:  $\frac{1}{4,3} = 0,232$ ; die letzte Formel wird daher

$$\frac{ds}{n} \times m = 0,232,$$

wodurch die specifischen Gewichte der Körper verschiedener Gruppen ausgedrückt werden können.

Tafel V.

	$K$	$m$	$n$	$\frac{ds}{n}$	$m$
C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,5	= 1 × 4,5	5	0,228	× 1 = 0,228
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,5	= 2 × 4,2	8	0,119	× 2 = 0,238
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,6	= 3 × 4,2	11	0,079	× 3 = 0,237
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	17,1	= 4 × 4,3	14	0,058	× 4 = 0,232
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	21,5	= 5 × 4,3	17	0,046	× 5 = 0,230
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	25,7	= 6 × 4,3	20	0,038	× 6 = 0,228
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	30,7	= 7 × 4,4	23	0,032	× 7 = 0,224

Rotterdam, 21. August 1872.

### 207. K. Zulkowsky: Ueber den Einfluss der Kautschukröhren auf die Lichtstärke des Leuchtgases.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einem Berichte über die Methoden der technischen Untersuchung des Leuchtgases, welchen ich nach Aufforderung des mährischen Gewerbevereines an denselben erstattete \*), hatte ich dargethan, dass Kautschukschläuche für die Zuleitung des Gases bei Lichtstärke-Messungen unbrauchbar sind.

Die Lichtstärke der Leuchtgasflamme nimmt je nach der Länge des Schlauches mehr oder weniger ab; und ich habe schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese unerwartete Erscheinung im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache stehen dürfte, nach welcher Kautschuk dem Leuchtgase einige seiner Bestandtheile zu entziehen vermag. So erwähnt Knapp in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie S. 596, dass Kautschukringe, welche man

\*) Zeitschrift des mährischen Gewerbevereines 1871, S. 186.