

Der Grund ist leicht zu ersehen; da die Werthe von  $K$  gleich den Siedepunkten sind, so muss

$$K = \frac{n}{d}$$

wachsen, wenn die gewöhnliche Temperatur der Siedetemperatur näher liegt.

Rotterdam, den 15. April 1873.

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

(Fünfter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“ Bd. VI 1872 und Bd. VIII 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 26. April.)

(Vorgelegt in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

1) Die vorliegende Mittheilung soll sich auf die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften einer besonderen Körpergruppe beschränken.

Alle Formeln dieser Gruppe gleichen sich. Es giebt erstlich zwei bekannte Aether  $C_8 H_8 O_2$  und  $C_8 H_8 O_3$  (benzoësaures und salicylsaures Methyl), ferner das Toluol  $C_7 H_8$  und Anisol  $C_7 H_8 O$  und endlich sechs Substitutionsproducte (wahre oder nur scheinbare) dieser beiden letzteren Körper.

2) Ich werde nachweisen, dass diese 10 Körper folgende Eigenschaften besitzen:

Bei den bezüglichen Siedepunkten (oder bei entsprechenden Temperaturen) sind die Dichten dieser Körper, sowohl in Dampfform als auch im flüssigen Zustande, ausgesprochenermaassen den Atomzahlen oder Siedepunktsäquivalenten proportional.

Wenn  $n$  die Anzahl von Atomen eines Körpers



ist (mehrere der Ausdrücke  $r$ ,  $t$ ,  $u$  und  $v$  sind für einzelne Körper, um die es sich handelt, gleich 0), so hat man:

$$n = p + q + r + 2t + 4u + 9v.$$

## Dichten im flüssigen Zustande.

		$s^0$ beob.	$t$	$dt$	$n$	$K = \frac{n}{dt}$
1.	$C_7 H_8$	108 (Noad).	15	0.856 (Berthelot: <i>traité.</i> )	15	17.52
2.	$C_7 H_8 O$	152	15	0.991 (Berthelot: <i>traité.</i> )	16	16.15
3.	$C_7 H_7 Cl$	164 (Limpricht.)	14	1.080	18	16.67
4.	$C_7 H_7 Br$	179 (Fittig.)	21	1.409	23	16.32
5.	$C_7 H_8 S$ Benzylsulf- hydrat.	194.5 (Märckber.)	20	1.058	17	16.06
6.	$C_8 H_8 O_2$	198.5 (Dumas und Peligot.)	0	1.103 (Kopp.)	18	16.33
7.	$C_7 H_7 Cl O$	201 (S. Henry.)	9	1.182	19	16.08
8.	$C_7 H_6 Cl_2$	206 (Kekulé: Lehrbuch.)	16	1.295	21	16.22
9.	$C_7 H_7 Br O$	220 (S. Henry.)	9	1.494	24	16.06
10.	$C_8 H_8 O_3$	223 (Kopp.)	0	1.197 (Kopp.)	19	15.87

3) Ich habe die Körper nach den beobachteten Siedepunkten geordnet, um zu erweisen, dass im Allgemeinen (wie es auch sein sollte) ein kleinerer Werth von  $K$  einem höheren Siedepunkte entspricht und umgekehrt.

Im Allgemeinen ist  $dt$  von denselben beobachtet worden, die  $s$  beobachteten.

4) In der folgenden Tabelle bedeutet  $d$  die Dichte der Körper

## Dampflichten.

		$s$ beobach.	$a$	$d$ beobachtet	$n$	$s$ berechn.
1.	$C_7 H_8$	108	92	15.01	15	108.6
2.	$C_7 H_8 O$	152	108	15.69	16	146.6
3.	$C_7 H_7 Cl$	164	126.5	18.00	18	163.9
4.	$C_7 H_7 Br$	179	171	23.52	23	189.2
5.	$C_7 H_8 S$	194.5	124	16.49	17	180.4
6.	$C_8 H_8 O_2$	198.5	136	17.97	18	196.9
7.	$C_7 H_7 Cl O$	201	142.5	18.69	19	193.2
8.	$C_7 H_6 Cl_2$	206	161	20.89	21	203.6
9.	$C_7 H_7 Br O$	220	187	23.58	24	211.4
10.	$C_8 H_8 O_3$	223	152	19.05	19	224.3

in Dampfform bei den Siedepunkten. Die gemeinsame Einheit ist  $\frac{1}{3}$  der Dampfdichte des Wassers bei 100°.  $d$  wurde nach der Formel

$$d = 62.167 \cdot \frac{a}{273 + s}$$

berechnet, worin  $a$  das Atomgewicht vorstellt.

5) Wenn für zwei Körper die Dampfdichten den Dichten im flüssigen Zustande bezüglich proportional sind, so haben diese beiden Körper, was ich ein gleiches reducirtes Volum genannt habe.

6) Diese Thatsache, welche sich so häufig zeigt, scheint mir eine gewisse Aufmerksamkeit zu verdienen, und aus diesem Grunde will ich hier einige Beobachtungen darüber vorlegen.

7) Für zwei Körper mit gleichem reducirten Volum sind die specifischen Volume im flüssigen Zustande proportional den um 273 vermehrten Siedepunkten  $s$  und  $s'$

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

Wäre  $s = s'$ , so würden die beiden Volume einander gleich sein. Deshalb vergleiche ich die beiden Volume dem eines (gedachten) Körpers, der bei 0° sieden sollte. Auf die Weise ergibt sich

$$vs \cdot \frac{273}{273 + s} = vs' \cdot \frac{273}{273 + s'} = vr = \text{Constante.}$$

Für die zehn Körper der Tabellen kennt man  $vs$  nur für  $C_7 H_8$ ,  $C_8 H_8 O_2$  und  $C_8 H_8 O_3$ .

		$s$ beobachtet	$vs$	$vr$	$ds$	$n$	$K = \frac{n}{ds}$
1.	$C_7 H_8$	108	120.1	86.1	0.7660	15	19.58
2.	$C_8 H_8 O_2$	198.5	149.9	86.8	0.9037	18	19.84
3.	$C_8 H_8 O_3$	223	156.6	86.2	0.9706	19	19.57

Man kann indessen aus den Zahlen der beiden Tabellen schliessen, dass die anderen Körper ein reducirtes Volum haben, welches gleich dem beobachteten jener drei ist.

8) Setzen wir voraus, man nehme ein Liter Flüssigkeit jedes der zehn Körper bei der Siedepunkttemperatur, und man führe die Flüssigkeit in Dampf über, so wird jedes Liter dieser verschiedenen Körper eine genau gleiche Zahl von Litern Dampf (ungefähr 260) bei 0.76 Dr. und 5° erzeugen.

9) Ich nenne entsprechende Körper aus zwei verschiedenen homologen Reihen diejenigen, für welche  $m = m'$  ist.

Für viele homologe Reihen haben die entsprechenden Körper dieselben reducirten Volume, die in derselben Ordnung auf einander

folgen. Alle diese reducirten Volume nicht entsprechender Körper hängen unter sich durch folgende Formel zusammen:

$$\frac{vr}{vr'} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m'}}$$

woraus folgt:

$$\frac{vr}{\sqrt{m}} = \text{Const.}$$

Zum Beispiel findet man in der Reihe der Aether von der Formel  $C_n H_{2n} O_2$  (für welche  $m = \frac{2n}{2} = n$  ist):

	<i>vs</i>	<i>m</i>	$\frac{vr}{\sqrt{m}}$
$C_3 H_6 O_2$	70.8	3	40.9
$C_4 H_8 O_2$	84.4	4	42.2
$C_5 H_{10} O_2$	95.3	5	42.6
$C_6 H_{12} O_2$	105.3	6	43.0

Die Mengen der Liter Dampfes, welche ein Liter Flüssigkeit zweier Körper aus einer gleichen Reihe bei 0<sup>m</sup>.76 Dr. und den Siedepunkten hervorbringt, können also durch die Formel

$$\frac{l_i}{l'_i} = \frac{\sqrt{m'_i}}{\sqrt{m_i}}$$

ausgedrückt werden, woraus sich ergibt:

$$l_i \cdot \sqrt{m_i} = \text{Const.}$$

( $l_i$  die Anzahl der Liter).

10) Denkt man sich jedes Liter Flüssigkeit (der 10 Körper) in einen cylindrischen Raum eingeschlossen, in welchem ein beweglicher Kolben auf und ab geht, der durch einen äusseren Druck im Gleichgewicht gehalten wird, welcher dem inneren der Dämpfe stets gleich ist, so lassen sich aus der nothwendigen Gleichheit der flüssigen und der gasförmigen Volume bei allen entsprechenden Temperaturen mehrere Folgerungen betreffs der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten und Dämpfe ziehen.

11) Die Dampfvolume zweier verschiedener Körper werden beide grösser oder kleiner, wenn sich die Temperaturen  $s$  und  $s'$  zu ändern beginnen; aber wenn der innere Druck im einen Cylinder stets gleich dem im andern ist, so werden die beiden Gasvolume einander gleich bleiben. Aus dieser Gleichheit der Gasvolume leitet sich das Gesetz der entsprechenden Temperaturen ab:

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{273 + t}{273 + t'}$$

12) Ebenso werden die flüssigen Volume einander bei allen entsprechenden Temperaturen gleich bleiben; folglich werden die Ausdehnungen und Zusammenziehungen für ungleiche Temperaturintervalle gleich sein. Diese Intervalle stehen zu einander in einem Verhältniss, welches folgende Formel ergibt:

$$\frac{\text{int}}{\text{int}'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

13) Die dieser Abhandlung gestreckten Grenzen erlauben mir nicht, diese Bemerkungen fortzusetzen.

14) Man hätte alle in den Paragraphen 5 bis 12 enthaltenen Beobachtungen anstellen können, ohne die Bemerkungen, welche ich über die Beziehungen der Dichten von Dämpfen und Flüssigkeiten mit den Atomzahlen von C, H, O oder der anderen Elemente veröffentlicht habe, in Betracht zu ziehen oder auch nur zu kennen.

15) Nehmen wir an, man hätte die Thatsache bemerkt, dass je ein Liter von zehn verschiedenen Flüssigkeiten eine gleiche Anzahl (von 260) Litern Dampf bei 0<sup>m</sup>.76 Dr. und 5<sup>o</sup> hervorbrächte, und dass die chemischen Formeln dieser Körper unter einander eine grosse Aehnlichkeit aufwiesen (ein Umstand, der hauptsächlich dazu beigetragen hätte, sie wählen zu lassen, um ihre physikalischen Eigenschaften zu vergleichen), hätten dann diese einfachen Wahrnehmungen nicht gleich einem deutlichen Fingerzeige darauf hingewiesen, dass man, um bei den Siedepunkten Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften von Körpern und ihrer atomistischen Zusammensetzung aufzufinden, mit einander gleiche Volume Flüssigkeit und gleiche Volume Dampf vergleichen muss, bei Temperaturen, die zwar ungleich sind, doch einem gemeinsamen Druck entsprechen, und nicht atomistische Mengen, die ungleiche specifische Volume erzeugen?

16) Nun unterscheiden sich aber gleiche Volume durch ihre Dichten; bei 0<sup>m</sup>.76 Dr. und 0<sup>o</sup> haben die gleichen Gasvolume den Atomgewichten proportionale Dichten; bei 0<sup>m</sup>.76 Dr. und 5<sup>o</sup> müsste man etwas Anderes zu finden erwarten.

17) Ich habe zu erweisen gesucht, dass unter diesen Umständen für Körper von der Formel C<sub>p</sub> H<sub>q</sub> O<sub>r</sub>, die Dichten im flüssigen Zustande, sowie die in Dampfform beide den Summen (p + q + r) bezüglich proportional sind.

Aus dieser Thatsache schloss ich, dass C, H und O einfache Körper, wahre Elemente sind.

Für die anderen (sogenannten) Elemente folgerte ich, dass sie als solche nicht anerkannt werden dürften, ehe sie nicht diese Probe bestanden hätten, das heisst, dass sie die Dichten der Dämpfe oder Flüssigkeiten bei entsprechenden Temperaturen nur um eine einzige Einheit vermehren, wie C, H und O.

Das ist fast das Gegentheil der Vorstellung, welche sich unsere Vorfahren machten, als sie die Regel aufstellten:

„Jeder Stoff ist für einfach zu erachten, bis die Zusammengesetztheit desselben dargethan ist.“

Indess haben sich die Zeiten seitdem geändert.

Hr. H. Kopp äussert sich darüber (Ann. der Chem. u. Pharm. 3. Suppl. 64 u. 65, S. 337) folgendermaassen:

„Inwiefern ein Körper als ein Element zu betrachten sei, ist etwas Relatives, sofern es abhängig ist von . . . . .  
und von der Zuverlässigkeit der Schlussfolgerungen, welche die theoretische Chemie ziehen kann.“

Rotterdam, den 24. April 1873.

### 155. Julius Thomsen: Thermochemische Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel, Selen und Tellur.

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung (d. Berichte V, 1014) habe ich einige Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel gegeben; ich werde nun hier meine Resultate bezüglich Selen und Tellur mittheilen und sie mit jenen vergleichen. Aus den an genanntem Orte mitgetheilten Tafeln findet man für die zwei wichtigsten Oxyde des Schwefels, nämlich für die schweflige Säure und für die Schwefelsäure, folgende Zahlen als Ausdruck für die Affinität

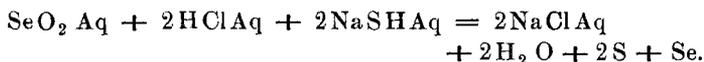
$$(S, O^2, Aq) = 73770^c$$

$$(S, O^3, Aq) = 142404$$

$$(SO^2 Aq, O) = 63634$$

Meine Untersuchungen über die Oxydation des Selen und Tellurs beziehen sich auf eben dieselben Reactionen.

1. Selen. Zur Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Selen in der selenigen Säure wurde eine wässrige Lösung derselben mittelst einer Lösung von Natriumsulfhydrat reducirt. Die Lösung der selenigen Säure wurde zuvor mit 2 Molekül Chlorwasserstoffsäure für jedes Molekül seleniger Säure gemischt, und die Reaction ist alsdann



Wenn das Atomgewicht des Selen als 79.4 angenommen wird, ist die Wärme-Entwicklung, welche diesem Prozesse entspricht,

$$R = (SeO_2 \cdot 2HClAq, 2NaSHAq) = 73398^c.$$

Nach dem oben Entwickelten wird die calorische Reaction die folgende