

für diese Werthe das calorimetrische Aequivalent der Säure gleich der in den Säuren enthaltenen Wassermenge wird, während es für geringere Werthe grösser und für grössere Werthe von  $a$  kleiner als dasjenige des Wassers wird. Eben für  $a = 50$  bei der Schwefelsäure und bei  $a = 20$  bei der Salpetersäure haben wir oben das Minimum der Wärmetönung gefunden. Es lässt sich demnach diese Uebereinstimmung folgendermaassen ausdrücken:

Das Minimum der Wärmeentwicklung bei der Verdünnung einer wasserhaltigen Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einer dem Wassergehalt gleichen Wassermenge zeigt sich für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, wo die Molekularwärme (das calorimetrische Aequivalent) der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen Wassers ist.

Ob diesem Satze eine grössere Anwendbarkeit zukommt, kann erst durch fernere Untersuchungen beantwortet werden. Auf die Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure findet er keine Anwendung, weil für die Lösungen dieser Säure das calorimetrische Aequivalent stets geringer, als dem Wassergehalt entsprechend ist. Ich werde es nächstens näher besprechen.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

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

(Sechster Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“ Bd. IV, 1871 und Bd. VIII, 1873 nebst neueren Bemerkungen).

(Eingegangen am 26. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ich will die Reihen von Beispielen beschliessen, indem ich zeige, dass die specifischen Gewichte der Körper, welche zu homologen Reihen gehören,  $C_p H_q O_r$ , bei gewöhnlicher Temperatur der Anzahl der Atome (den Summen  $p + q + r$ ) nahezu direkt proportional sind und im umgekehrten Verhältniss der Werthe von  $m$  (dem Stelungsindex der betreffenden Körper in ihrer Reihe) stehen.

2) Diese (direkte oder umgekehrte) Proportionalität tritt für alle Körper einer Reihe hervor, wie ich früher dargethan habe, aber dann nur bei den Siede- oder genau entsprechenden Temperaturen.

3) Indessen, da zwei Körper solcher Reihen, die auf einander folgen, im Allgemeinen Siedepunkte zeigen, welche nur um eine geringe Zahl von Graden abweichen, so kann man ohne grossen Fehler zwei auf einander folgende Körper bei gewöhnlicher Temperatur

unter sich vergleichen, weil für Körper, die gleiche Siedepunkte hätten, die gleichen Temperaturen als entsprechende aufgefasst werden könnten.

4) Für alle Reihen, die ich wählen will, gilt:

$$m = \frac{q}{2}.$$

5) Ich werde die specifischen Gewichte mit den Werthen von  $m$  multipliciren, und es wird sich zeigen, dass dann die Produkte fast genau der Anzahl der Atome proportional sind.

Tabelle 1.

Aether von der Formel  $C_n H_{2n} O_2$ .

Alle Dichten beziehen sich auf  $0^0$  und von Hr. H. Kopp beobachtet, ausser denen von  $C_8 H_{16} O_2$  und  $C_9 H_{18} O_2$ , welche von den HH. Pierre und Puchot angegeben sind.

	$D_0$	$m$	$Dm$	$n$	Verhältniss der Produkte $Dm$
$C_2 H_4 O_2$	0.9984	2	1.99	8	
$C_3 H_6 O_2$	0.9447	3	2.83	11	8:11.35
$C_4 H_8 O_2$	0.9105	4	3.64	14	11:14.13
$C_5 H_{10} O_2$	0.9091	5	4.55	17	14:17.49
$C_6 H_{12} O_2$	0.8945	6	5.37	20	17:20.05
$C_7 H_{14} O_2$	0.8837	7	6.19	23	20:23.05
$C_8 H_{16} O_2$	0.8719	8	6.98	26	23:25.93
$C_9 H_{18} O_2$	0.8884	9	7.80	29	26:29.73
$C_{10} H_{20} O_2$	0.8793	10	8.79	32	29:31.97

Tabelle 2.

Aether von der Formel  $C_n H_{2n} O_3$ .

Alle Dichten  $D$  beziehen sich auf  $13^0$  ausser der von  $C_8 H_{16} O_3$  ( $18.7^0$ ) und wurden von den HH. Frankland und Duppa und Hr. Friedel beobachtet.

	$Dt$	$m$	$Dm$	$n$	Verhältniss der Produkte $Dm$
$C_5 H_{10} O_3$	1.042	5	5.31	18	
$C_6 H_{12} O_3$	0.9931	6	5.96	21	18:20.58
$C_7 H_{14} O_3$	0.9768	7	6.83	24	21:24.08
$C_8 H_{16} O_3$	0.9613	8	7.69	27	24:27.02
$C_9 H_{18} O_3$	0.9449	9	8.50	30	27:29.86

6) Ich will weiterhin für diese beiden Reihen die Werthe von  $K = \frac{n}{D}$  der Körper in jeder Reihe vergleichen, für welche  $m$  denselben Werth hat.

Um diese Vergleichung zu erleichtern, stelle ich zuerst die Werthe von  $K$  für die vier ersten Aether  $C_n H_{2n} O_2$  und diejenigen für die

isomeren Säuren  $C_n H_{2n} O_2$  zusammen. Die Dichten der Säuren beziehen sich auf  $0^0$  und wurden von Hrn. H. Kopp beobachtet.

Tabelle 3.  
Aether  $C_n H_{2n} O_2$  und Säuren  $C_n H_{2n} O_2$ .

Gemeinsame Formeln	m	n	D <sub>o</sub> (Aether)	D <sub>o</sub> (Säuren)	K (Aether)	K (Säuren)
$C H_2 O_2$	1	5		1.223		4.09
$C_2 H_4 O_2$	2	8	0.9984	1.080	8.09	7.41
$C_3 H_6 O_2$	3	11	0.9447	1.016	11.64	10.83
$C_4 H_8 O_2$	4	14	0.9105	0.989	15.38	14.16
$C_5 H_{10} O_2$	5	17	0.9091	0.955	18.70	17.79

7) Die Säuren  $C_n H_{2n} O_2$  haben bekanntlich viel höher liegende Siedepunkte, wie die isomeren Aether, und da nach Kopp die Dichten eines Aethers und einer isomeren Säure bei den Siedepunkttemperaturen gleich sind, so müssen die Werthe von K für die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nothwendigerweise kleiner sein, als die für die Aether von derselben Formel.

8) Die Siedepunkte der Aether  $C_n H_{2n} O_3$  liegen im Allgemeinen etwa  $30^0$  über denen der Aether  $C_n H_{2n} O_2$  bei demselben Werthe von m, und die Werthe von K bei gewöhnlicher Temperatur sind aus diesem Grunde für die Körper  $C_n H_{2n} O_3$  geringer, als die von der Formel  $C_n H_{2n} O_2$ .

Tabelle 4.

m	$K = \frac{n}{D}$	
	$C_n H_{2n} O_3$	$C_n H_{2n} O_2$
5	17.27	18.70
6	21.15	22.36
7	24.57	26.03
8	28.09	29.82
9	31.75	32.64

9) Die Berichte von Hrn. Kopp (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1856) gestatten, die Werthe von K bei den Siedepunkten für einen Körper der einen und einen Körper der anderen Reihe zu vergleichen.

		Ds Kopp	K
Kohlensäureäther	$C_5 H_{10} O_3$	0.8501	21.17
Propionsäureäther	$C_5 H_{10} O_2$	0.8108	20.97

10) Es lassen sich in Hinsicht auf die Dichten der Aether folgende Beobachtungen anstellen:

- 1) In jeder Reihe nehmen die Dichten ab, wenn der Werth von m steigt.
- 2) Bei gleichem Werthe von m sind die Dichten grösser für die Körper mit drei Sauerstoffatomen, als für die mit zweien, und

zwar deshalb, weil bei gleichem Werthe von  $m$  die Dichten der Anzahl der Atome von C, H und O proportional sind.

11) Es ist leicht, die Ursache für die Abnahme der Dichten von Körpern zu erkennen, welche in einer Reihe auf einander folgen, entsprechend ihrem Abstände vom ersten Körper.

Für die Aether der beiden Reihen kann man als erste Körper  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}_3$  annehmen, deren Atomenzahlen bezüglich gleich 5 und 6 sind.

Die Frage, ob diese ersten Körper in Wirklichkeit bestehen könnten, kommt erst in zweiter Linie in Betracht.

12) Nenne ich  $P$  die Anzahl der Atome eines ersten Körpers einer Reihe, so werden die Atomenzahlen der folgenden Körper, die eine Zunahme um  $\text{CH}_2$ ,  $2(\text{CH}_2)$  u. s. w. erfahren, bezüglich  $= P + 3$ ,  $P + 6$ ,  $P + 9$  u. s. w. sein.

13) Bezeichnet  $p$  die Atomenzahl der Gruppe  $\text{CH}_2$ , deren erstes Atom (für die Aether, um welche es sich handelt) dem ersten Körper angehört, dessen Atomenzahl gleich  $P$  ist, so wird sich die Dichte eines Körpers im Allgemeinen durch die Formel ausdrücken lassen:

$$D = \frac{P + 3(p - 1)}{m (= p)} = \frac{P + 3(p - 1)}{p}$$

14) Da die Grenze dieses Bruches gleich 3 ist, so müssen sich die Dichten der auf den ersten folgenden Körper beständig einem festen Grenzwerte nähern.

15) Die Uebereinstimmung der Formel (aus Paragraph 13) ist theoretisch dieselbe für alle beliebigen Körper.

16) Ist  $P$  grösser als 3, so werden die Dichten vom ersten Körper abnehmen, wenn  $m$  steigt.

Ist  $P = 3$ , so werden alle Körper der homologen Reihe (theoretisch) dieselbe Dichte haben, welche die der festen Grenze sein wird.

Ist  $P$  kleiner als 3, so wird der erste Körper die geringste Dichte zeigen, und die Dichten der folgenden Körper werden (wenn  $m$  steigt) bis zu dem festen Grenzwert ansteigen.

17) Der letzte Fall, ein seltener und vielleicht einzig dastehender, ist der der Alkoholradicale von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$ , deren erster Körper  $\text{H}_2$  nur zwei Atome enthält.

Da bei dieser Reihe der erste Körper nicht  $\text{CH}_2$  enthält, so geht die Formel aus Paragraph 13 über in:

$$D = \frac{2 + 3p}{m (= p + 1)} = \frac{2 + 3p}{p + 1}$$

18) Ich habe die Siedepunkte und die Dichten bei gewöhnlicher Temperatur in eine Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5.

Radiale  $C_n H_{(2n+2)}$ ,  $s^0$  Siedepunkt,  $D_0$  und  $D_t$  Dichten bei  $0^0$  und  $t^0$ ,  $W =$  Würtz,  $P$  und  $C =$  Pelouze und Cahours.

		m	n	$s^0$		$D_0$	t	$D_t$
				W	P u. C	W		P u. C
Dipropyl . . . .	$C_6 H_{14}$	7	20	62	68	0.7011	?	0.669
	$C_7 H_{16}$	8	23	88	93	0.7069	$16^0$	0.699
Dibutyl. . . . .	$C_8 H_{18}$	9	26	106	117	0.7057	$15^0$	0.726
	$C_9 H_{20}$	10	29	132	137	0.7247	?	0.741
Diamyl . . . . .	$C_{10} H_{22}$	11	32	158	160	0.7413	$16^0$	0.757
	$C_{11} H_{24}$	12	35	—	181	—	?	0.766
Dicapropyl . . . .	$C_{12} H_{26}$	13	38	102	199	0.7574	$20^0$	9.778

19) Für diese Reihe habe ich noch eine den Tabellen 1 und 2 für die Aether analoge aufgestellt.

Tabelle 6.

Radiale  $C_n H_{(2n+2)}$ . Dichten nach Pelouze und Cahours.

	$D_t$	m	Dm	n	Verhältniss der Produkte Dm
$C_6 H_{14}$	0.669	7	4.68	20	
$C_7 H_{16}$	0.699	8	5.59	23	20 : 23.9
$C_8 H_{18}$	0.726	9	6.53	26	24 : 26.9
$C_9 H_{20}$	0.741	10	7.41	29	26 : 29.5
$C_{10} H_{22}$	0.757	11	8.33	32	29 : 32.6
$C_{11} H_{24}$	0.766	12	9.19	35	32 : 35.3
$C_{12} H_{26}$	0.778	13	10.11	38	35 : 38.5

20) Betrachtet man die Werthe von  $K$  für die Aether  $C_n H_{2n} O_2$  und  $C_n H_{2n} O_3$  und für die Körper  $C_n H_{(2n+2)}$  neben einander, so kann man sich überzeugen, dass die Werthe von  $K$  bei gewöhnlicher Temperatur in den drei betreffenden Reihen abnehmen, wenn die Siedepunkte steigen.

m	$C_n H_{2n} O_3$ K	$C_n H_{2n} O_2$ K	$C_n H_{(2n+2)}$ K
7	24.6	26.0	29.9
8	28.1	29.8	32.9
9	31.7	32.6	35.8
10		36.4	39.4

Rotterdam, den 23. Mai 1873.