

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

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

(Eingegangen am 12. Juli.)

Methode der Lösungen.

1) Unter „Methode der Lösungen“ verstehe ich die Beziehungen, welche zwischen den Dichten der wässrigen Lösungen und der atomistischen Zusammensetzung der gelösten Körper vorhanden sind.

2) Diese Methode beruht auf den Beziehungen zwischen den Dichten der flüssigen chemischen Verbindungen im Allgemeinen und ihrer Zusammensetzung, Beziehungen, welche ich in meinen früheren Mittheilungen kennen gelehrt habe.

3) So werde ich zeigen können, dass eine Lösung von Glycerin in Wasser, um ein bestimmtes Beispiel herauszugreifen, sich in Hinsicht auf die Berechnung der Dichten von einer gewöhnlichen flüssigen chemischen Verbindung (zum Beispiel den Aethern von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n}O_3$) nicht unterscheidet.

4) In einer demnächst folgenden Mittheilung werde ich darthun können, wie man durch die Beobachtung der Dichten der Lösungen das Siedepunktsäquivalent (oder die Atomenzahl unbekannter einfacher Körper) der Metalle und im Allgemeinen jedes beliebigen Elementes, von dem man lösliche Verbindungen kennt, zu bestimmen vermag.

5) Aus meinen Beobachtungen wird sich als allgemeines Resultat ergeben, dass die wahren Elemente, welche man bis jetzt isoliren kann, sich wahrscheinlich auf drei Körper, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beschränken.

6) Ich will mich für die Lösungen der folgenden Interpolationsformel:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha A + \beta}$$

bedienen.

D bedeutet die Dichte der Lösung, A die Anzahl der Moleküle Wassers, welche mit einem Molekül des in Lösung befindlichen Körpers vereinigt sind, α und β zwei Constanten, welche durch zwei Experimente bestimmt sind.

7) Ist $A = \infty$, so wird $D = 1$, Dichte des reinen Wassers; wird $A = 0$, so ergibt sich:

$$D = 1 + \frac{1}{\beta} = \delta.$$

δ bedeutet das specifische Gewicht des gelösten Körpers, im wasserfreien Zustande genommen.

8) Die allgemeine Formel giebt ziemlich genau die Resultate der Experimente wieder. Sie liefert insgemein die drei ersten Dezimalstellen und weicht erst in der vierten ab.

9) Bequemer ist es, die auf folgende Weise modifizierte Formel anzuwenden:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha(A + \lambda)},$$

in welcher $\lambda = \frac{\beta}{\alpha}$ ist.

10) Für das Glycerin habe ich nach den Untersuchungen von Hrn. Schweikert:

$$\alpha = 0.92549, \quad \lambda = 4.0436$$

gefunden.

Die Formel hat folgende Uebereinstimmungen ergeben:

$$\text{Glycerin } C_3H_8O_3, \quad a = 92.$$

p	A	Dobs.	Deale.
50	5.1111	1.118	Formel
60	3.4075	1.145	1.1449
70	2.1905	1.173	1.1733
80	1.2778	1.203	Formel
90	0.5714	1.234	1.2341
100	0.0000	1.267	1.2671

p bedeutet die Theile Glycerins, welche in (100 - p) Theilen Wassers aufgelöst sind, a ist das Atomgewicht.

11) Das Glycerin $C_3H_8O_3$ lässt sich als ein zu einer homologen Reihe gehöriger Körper betrachten, deren viertes Glied es sein würde.

$$m \text{ ist } = \frac{q}{2} = \frac{8}{2} = 4.$$

Fügt man zu seiner Formel noch H_2O , $2H_2O$, $3H_2O$ u. s. w. hinzu, so erhält man $C_3H_{10}O_4$, $C_3H_{12}O_5$, $C_3H_{14}O_6$ u. s. w., d. h. gewissermassen eine neue Art homologer Reihen, deren Differenz, anstatt wie gewöhnlich gleich CH_2 , gleich OH_2 ist. Im Uebrigen hat man immer für jedes Glied der neuen Reihe:

$$m = \frac{q}{2} = A + 4.$$

(q ist die Anzahl der Wasseratome).

12) Die folgende Tabelle (2) enthält die nach der Formel berechneten Dichten der Glycerinlösungen mit 1, 2, 3 Molekülen Wassers u. s. w. Diese Dichten habe ich mit den Werthen:

$$m = A + 4$$

multiplicirt; dann sind die Produkte der Anzahl der C-, H- und O-Atome proportional.

13) Im Allgemeinen dürfte man wohl nur zwei Lösungen unter

einander vergleichen, die nur um ein einziges Molekül Wasser verschieden sind. So ergibt sich gewissermassen der Fall der homologen Reihen $C_n H_{2n} O_2$, $C_n H_{2n} O_3$ und $C_n H_{(2n+2)}$, bei denen man bei gewöhnlicher Temperatur zwei aufeinander folgende Körper vergleichen kann, da die Siedepunkte, wenschon nicht gleich, doch nur wenig von einander abliegen. Es ist klar, dass die gleichen Temperaturen für Lösungen desselben Körpers in Wassermengen, welche eine verschiedene Anzahl von Molekülen enthalten, nicht entsprechende Temperaturen sein können; aber man darf annehmen, dass die Fehler, welche aus dieser Quelle herkommen, sich auf ein Minimum beschränken werden, wenn die Differenz der Wassermoleküle eine Einheit nicht übersteigt.

Tabelle 2.
Glycerinlösungen $C_3 H_8 O_3$.

A	Formeln	D berechnet	m	Dm	n	Verhältniss der Produkte Dm
0	$C_3 H_8 O_3$	1.267	4	5.07	14	
1	$C_3 H_{10} O_4$	1.2142	5	6.07	17	14 : 16.77
2	$C_3 H_{12} O_5$	1.1787	6	7.06	20	17 : 19.76
3	$C_3 H_{14} O_6$	1.1534	7	8.07	23	20 : 22.83
4	$C_3 H_{16} O_7$	1.1345	8	9.07	26	23 : 25.83
5	$C_3 H_{18} O_8$	1.1195	9	10.08	29	26 : 28.87
10	$C_3 H_{28} O_{13}$	1.0769	14	15.08	44	44
11	$C_3 H_{30} O_{14}$	1.0718	15	16.08	47	46.92
12	$C_3 H_{32} O_{15}$	1.0673	16	17.08	50	49.88

14) Es lässt sich leicht wissenschaftlich eine Formel finden, welche dieselbe Gestalt hat, wie die empirische Formel:

$$D = 1 + \frac{1}{a \cdot (A + \lambda)}$$

15) Zu dem Behufe wollen wir uns einen in Lösung befindlichen Körper K denken, dessen Atomenzahl = B sei, und ferner m für diesen Körper (im wasserfreien Zustande) = M annehmen; es seien zwei Lösungen in A und A' Molekülen Wasser vorhanden; dann sind die Dichten D und D' den Atomenzahlen (3A + B) und (3A' + B) direct und den Werthen von m = (A + M) und m' = (A' + M) umgekehrt proportional.

Es wird sich also folgende Gleichung ergeben:

$$\frac{D}{D'} = \frac{3A + B}{3A' + B} \cdot \frac{A' + M}{A + M}$$

Macht man $A' = \infty$, so wird $D' = 1$, und die Gleichung geht über in:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{3}{B - 3M} \cdot (A + M)}$$

16) Diese wissenschaftliche Formel hat dieselbe Gestalt, wie die empirische. α entspricht $\frac{3}{B - 3M}$, und λ entspricht M .

17) Man kann ferner die empirische Formel noch durch Betrachtungen anderer Art erhalten, wie aus dem Folgenden ersichtlich.

18) Die Glycerinlösungen mit einem, zwei oder drei Wassermolekülen haben (bei 15°) die folgenden spezifischen Volume:

A	Deale	a	Vol.	Diff.
1	1.2142	110	90.60	18.00
2	1.1787	128	108.60	17.98
3	1.1534	146	126.58	

Das Volumen eines Moleküls Wasser bei 15° ist gleich 18.13. Subtrahirt man 18.13 von 90.60, so erhält man für das spezifische Volum des Glycerins 72.47.

Geht man nun aber von der durch Schweikert beobachteten Dichte aus, so ergibt sich:

$$\text{spez. Vol. des Glycerins bei } 15^\circ = \frac{92}{1.267} = 72.62.$$

19) So ist das Volum der Lösung nahezu gleich der Summe der Volume von A Wassermolekülen und dem Volumen des Glycerins, was der Ansicht von Hrn. H. Kopp nahe kommt.

20) Man hat also (annähernd):

$$A = 18A + a \quad (1)$$

$$V = 18A + v \quad (2)$$

A stellt das Atomgewicht der Lösung und a das des Glycerins = 92 vor.

V ist das spez. Vol. der Lösung und v das des Glycerins = 72.62.

21) Setzt man in die Formel:

$$D = \frac{A}{V}$$

die Werthe aus (1) und (2) ein, so ergibt sich:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{18}{a - v} \cdot \left(\frac{A + v}{18} \right)}$$

Diese letzte Formel hat dieselbe Gestalt, wie die empirische:

$D = 1 + \frac{1}{\alpha \cdot (A + \lambda)}$, und überdies sind die Constanten (0.92783 und 4.0334) für das Glycerin fast identisch mit den vorher gefundenen (0.92549 und 4.0436).

22) Ich werde die Theorie von Hrn. H. Kopp als „Theorie der spezifischen Volume“ bezeichnen und die, welche ich zu entwickeln versucht habe, zum Unterschiede von derselben als „Theorie der Dichten.“

Obschon diese beiden Theorien von entgegengesetzten Begriffen, Volum und Dichtigkeit, ausgehen, so zeigt sich hier (was auch sonst in analogen Fällen nicht selten ist), dass man viele Thatsachen, welche sich auf den Zusammenhang zwischen der atomistischen Zusammensetzung der flüssigen Körper und ihrem Volum (oder ihrer Dichte) beziehen, ebensowohl durch die eine, als durch die andere dieser beiden Theorien erklären kann. Unter anderem ergibt sich das auch aus den beiden Formeln:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{3}{B - 3M} \cdot (A + M)} \quad \text{und}$$

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{18}{a - v} \cdot \left(\frac{A + v}{18} \right)},$$

welche beide zu der empirischen Formel:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha(A + \lambda)}$$

führen.

Ich will die noch übrigen Paragraphen der vorliegenden Mittheilung benutzen, um derartige Aehnlichkeiten in den Folgerungen, welche sich aus beiden Theorien ergeben, zu zeigen.

23) Bekannt sind die folgenden Thatsachen:

- a) Wenn man zwei Flüssigkeiten mischt (welche durch ihre Vereinigung nicht zu einer Gasentwicklung oder irgend einer sonstigen Ausscheidung Veranlassung geben), so ist das Volum des Gemenges (oder der Lösung) nahezu gleich der Summe der Volume beider Flüssigkeiten einzeln genommen.
- b) Im Allgemeinen tritt eine kleine Contraction ein. Zum Beispiel: Wenn man zu einem Liter Glycerin von 15^o ein Liter Wasser von 15^o hinzufügt, so wird man (nach der empirischen Formel) ungefähr 1^h.993 anstatt 2^h erhalten.

24) Man kann sich vermittelst der Theorie der Dichten von diesen beiden Thatsachen leicht Rechnung geben, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Wählt man wieder die beiden Formeln:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{3}{B - 3M} \cdot (A + M)} \quad \text{und}$$

$$A = 18 A + a$$

(a ist das Atomgewicht des in Lösung befindlichen Körpers K , dessen Siedepunktsäquivalent $= B$ ist), und setzt die Werthe von D und A in die Formel

$$V = \frac{A}{D}$$

ein, so ergibt sich:

$$V = 18A + (a + 18M - 6B) + \frac{(3M - B) \cdot (a - 6B)}{3A + B}$$

25) Fasst man die drei Grössen $a + 18M - 6B$ in eine einzige Constante C und ferner das Produkt $(3M - B) \cdot (a - 6B)$ in eine andere Constante C' zusammen, so hat man:

$$V = 18A + \frac{C'}{3A + B} + C.$$

26) Da die Constanten C' und C nicht A enthalten, so wird man für die spec. Volume zweier Lösungen mit A und $(A + 1)$ Wassermolekülen die Differenz:

$$V - V' = 18 + C' \cdot \left[\frac{1}{3(A+1) + B} - \frac{1}{3A + B} \right]$$

haben.

Der Werth des Bruches $\frac{C'}{3A + B}$ ist zuweilen klein. Nimmt man $A = 1$, so findet man für die Glycerinlösung diesen Werth $= -\frac{16}{17}$.

Die Differenz $C' \cdot \left[\frac{1}{3(A+1) + B} - \frac{1}{3A + B} \right]$ nimmt sehr schnell ab, wenn A wächst, und für $A = \infty$ wird sie $= 0$.

27) Das Volumen einer Lösung mit A Wassermolekülen enthält also nahezu $18A$ (bei 4°), d. h. das spezifische Volumen von A Wassermolekülen.

28) Die allgemeine Formel bietet keinen Fingerzeig für das spec. Vol. des gelösten Körpers; indessen ist es leicht, sie derartig zu modificiren, dass dieses Volum sich ergibt.

Indem ich zur grösseren Deutlichkeit einen besonderen Fall, den des Glycerins, wähle, will ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Lösung des Glycerins in Wasser ebenso gut als eine Lösung des Wassers in Glycerin betrachtet werden kann.

Nimmt man also zur Einheit der Dichten die Zahl 1.267, die Dichte des Glycerins, anstatt der Zahl 1, der Dichte des Wassers, so erhält man für das spec. Volum der Lösung eines Moleküls Wasser (oder eines anderen Körpers K) in G Molekülen Glycerin eine Formel, die der aus Paragraph 24 analog ist:

$$V = 929 + \frac{C'}{14G + B} + C.$$

Man wird ferner für zwei Lösungen in G und $(G + 1)$ Molekülen Glycerin haben:

$$V - V' = 92 + C' \left[\frac{1}{14(G + 1) + B} - \frac{1}{14G + B} \right].$$

In diesen Formeln bezeichnen:

92 das Atomgewicht des Glycerins, 14 die Summe seiner C-, H- und O-Atome; C' und C sind einfache Funktionen der Attribute des Lösungsmittels und des gelösten Körpers, nämlich der beiderseitigen Atomgewichte, der beiden Werthe von m und der beiden Siedepunktäquivalente.

29) Die Eigenschaften der Lösungen unterscheiden sich (in Hinsicht auf die spec. Vol.) nicht wesentlich von denen gewöhnlicher flüssiger chemischer Verbindungen. Man kann die Glieder der homologen Reihen (Alkohole, Aldehyde, Aether, Säuren u. s. w.) und ihre Substitutionsprodukte als Vereinigungen eines Körpers K (z. B. H_2 oder Cl_2) mit $S(CH_2)$ (dessen Atomgewicht = $14S$ ist) betrachten, und man wird so für das Volum einer chemischen Verbindung im Allgemeinen die Formel:

$$V = 14S + \frac{C'}{3S + B} + C$$

finden.

Die Einheit der Dichten ist die unbekannte (hypothetische) Dichte von CH_2 oder vielmehr die feste Grenze, welcher sich die Dichten der Körper $S(CH_2)$ fortwährend nähern, wenn S weiter und weiter wächst und dem Werthe ∞ nahe kommt.

30) Somit zeigt sich, dass die merkwürdigen „Regelmässigkeiten“ hinsichtlich der spec. Vol., welche Hr. H. Kopp aufgefunden hat, eine nothwendige Folge der Theorie der Dichten sind.

Zieht man die spec. Vol. zweier Körper, welche um ein Atom CH_2 (oder ein Atom irgend eines anderen Elementes oder einer anderen atomistischen Gruppe) von einander verschieden sind, bei den Siedepunkten von einander ab, so lassen sich in der That zeitweise Differenzen erhalten, welche annäherd für gleich gelten können.

Rotterdam, den 7. Juli 1873.

296. Lydia Sesemann: Ueber die benzylirte und dibenzylirte Essigsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 3. August.)

Frankland und Dappa haben durch Einwirkung der Halogenäther der Aethylreihe auf die Reactionsmasse des Aethylacetats mit Natrium eine ganze Reihe von interessanten Körpern, namentlich auch