

**2. H. Schröder: Erwiderung auf eine Bemerkung von W. Ramsay, und Nachweis, dass die Volume der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen.**

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. In diesen Berichten (XIII, 2149) sagt W. Ramsay am Schlusse einiger theoretischer Betrachtungen über die Molekularvolume flüssiger Verbindungen bei ihren respectiven Kochpunkten: „Da Elemente in Verbindungen mit dem ihnen in freiem Zustande angehörenden Volum eintreten, so ist die Theorie von Steren, die Schröder für siedende Flüssigkeiten gelten lässt, für solche Fälle vollkommen unanwendbar“.

Ich bemerke hierauf zunächst: Das Sterengesetz ist nicht eine Theorie, sondern eine Thatsache. Es ist lediglich der Ausdruck für die allgemeine Thatsache, dass die Volume der Componenten und respective der Elemente jeder einzelnen Verbindung in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Da die ausführliche Begründung der erwähnten Thatsache für alle bis jetzt genügend untersuchten Verbindungsgruppen noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so will ich dieselbe wenigstens für einige sehr ausführlich untersuchte Gruppen hier näher nachweisen.

§ 2. Aus den Beobachtungen ergibt sich: Die der Zusammensetzungs-differenz  $\text{CH}_2$  beim Kochpunkt entsprechende Volum-differenz wird in der Reihe der Säuren der Fettreihe, und ebenso der Verbindungen dieser Säuren mit dem nämlichen Alkoholradikale, mit wachsendem Atomgewicht der Säure regelmässig grösser. Ebenso ergibt sich, dass das Umgekehrte bei den Anfangsgliedern in der Reihe der Alkohole und Aldehyde stattfindet. Ausführlich begründet habe ich diese Thatsache in einer in dem demnächst erscheinenden Hefte von Wiedemann's Annalen Band XI enthaltenen Abhandlung.

Hier werde ich mich zunächst lediglich an H. Kopp's Beobachtungen halten. Nun ist das dem beobachteten und auf 760 mm Druck reducirten Siedepunkt entsprechende Molekularvolum nach H. Kopp:

$$\begin{array}{l} \text{für Ameisensäure} = \text{CH}_2\text{O}_2; \quad v = 41.8 \\ \text{für Essigsäure} \quad = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2; \quad v = 63.4 \\ \hline \text{also } \Delta v \text{ für } \text{CH}_2 = 21.6. \end{array}$$

Da in der Säurereihe mit jedem folgenden  $\text{CH}_2$  das Volum um einen wachsenden Werth zunimmt, so folgt daraus, dass die Differenz 21.6 etwas grösser ist als das Volum, welches dem  $\text{CH}_2$  in beiden Säuren wirklich zukömmt.

Für die entsprechenden Alkohole hat man ebenso nach H. Kopp:

für Methylalkohol =  $\text{CH}_4\text{O}$ ;  $v = 42.3$

für Aethylalkohol =  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ;  $v = 62.2$

also  $\Delta v$  für  $\text{CH}_2 = 19.9$ .

Da bei den Alkoholen mit einem weiter hinzutretenden  $\text{CH}_2$  das Volum um etwas weniger zunimmt als vorher, so folgt daraus, dass die Differenz 19.9 etwas kleiner ist, als das Volum, welches dem  $\text{CH}_2$  in beiden Alkoholen wirklich zukömmt.

Das wirkliche Volum, welches dem  $\text{CH}_2$  in obigen 4 Verbindungen entspricht, wird also zwischen 19.9 und 21.6 liegen, und in der Essigsäure etwas grösser sein als in der Ameisensäure, im Aethylalkohol etwas kleiner als im Methylalkohol. Das Mittel der Grenzwerte 19.9 und 21.6 ist 20.7 bis 20.8, und dieses wird dem wahren Volum von  $\text{CH}_2$  sehr nahe liegen. Nun ist:

Ameisensäure =  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ;  $v = 41.8 = 2 \times 20.9$

Aethylalkohol =  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ;  $v = 62.2 = 3 \times 20.7$ .

Die Ameisensäure hat also genau ein doppelt so grosses, der Alkohol hat genau ein dreimal so grosses Volum als  $\text{CH}_2 = 20.8$ , d. h. in der Ameisensäure,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , nimmt  $\text{O}_2$  den nämlichen Raum ein wie  $\text{CH}_2$ , und im Alkohol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , nimmt  $\text{H} + \text{OH}$  oder  $\text{OH}_2$  ebenfalls genau den nämlichen Raum ein wie  $\text{CH}_2$ . Es ergibt sich hieraus unmittelbar, dass die Componentenvolumen der Ameisensäure und des Aethylalkohols in einfachen Verhältnissen stehen. Es legt sich zugleich nahe anzuerkennen, dass C im Methyl und Aethyl, weil Volumen  $\text{CH}_2 = \text{Vol. OH}_2$  ist, mit O im Hydroxyl OH die nämliche Raumerfüllung hat.

Nun muss in der Essigsäure und dem Methylalkohol, der vorausgeschickten allgemeinen Beziehung zufolge, dem  $\text{CH}_2$  ein Werth entsprechen, der etwas grösser ist als 20.7 bis 20.9, wie in der Ameisensäure und dem Aethylalkohol, und doch kleiner als 21.6, d. i. die Differenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure. Das Mittel dieser Grenzwerte 20.8 und 21.6 ist 21.2, und dieses wird dem wahren Volum von  $\text{CH}_2$  in der Essigsäure und dem Methylalkohol sehr nahe liegen. Nun ist:

Essigsäure =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  $v = 63.4 = 3 \times 21.1$

Methylalkohol =  $\text{CH}_4\text{O}$ ;  $v = 42.3 = 2 \times 21.2$ .

Es hat also in der That wieder die Essigsäure ein Volum, welches genau das dreifache von dem wahren Volum von  $\text{CH}_2$  ist, und es hat in der Essigsäure das  $\text{O}_2$  die nämliche Raumerfüllung wie  $\text{CH}_2$ . Der Methylalkohol hat ebenso genau das doppelte Volum von  $\text{CH}_2$ , und  $\text{H} + \text{OH}$  oder  $\text{OH}_2$  hat im Methylalkohol die nämliche Raumerfüllung wie  $\text{CH}_2$ .

§ 3. Die Genauigkeit, mit welcher sich die bisher erörterten Beziehungen ergeben, ist nicht lediglich ein Zufall. Sie findet statt, weil die Kopp'schen Beobachtungen der Wahrheit recht nahe liegen und sehr vorzügliche sind. Für ihre Genauigkeit bürgt auch noch die folgende Thatsache:

Für Aethylalkohol hat Pierre beobachtet  $v = 61.7$ , Ramsay  $v = 62.7$ ; das Mittel stimmt nahe genau mit der Kopp'schen Beobachtung  $v = 62.2$  überein. Für Methylalkohol hat Pierre beobachtet  $v = 42.4$ ; Kopp  $v = 42.3$ ; beide Werthe stimmen völlig überein.

§ 4. Auch für die höheren Glieder in der Reihe der Säuren und Alkohole gelten die nämlichen Beziehungen. Man hat nach den Beobachtungen von H. Kopp und von Pierre und Puchon bei den respectiven Siedepunkten:

Isobuttersäure =  $C_4H_8O_2$ ;  $v = 106.6 = 5 \times 21.32$ ; beob.  
 $v = 106.7$  Kopp  
 $v = 106.5$  Pierre und Puchon,  
 Isovaleriansäure =  $C_5H_{10}O_2$ ;  $v = 130.5 = 6 \times 21.75$ ; beob.  
 $v = 130.4$  Kopp  
 $v = 130.6$  Pierre und Puchon,

also  $\Delta v$  für  $CH_2 = 23.9$ .

Die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Volume stimmen sehr genau überein und sind also sehr gut verbürgt. Auch in diesen Säuren haben  $O_2$  und  $CH_2$  gleiche Volume; in der Isobuttersäure das Volum 21.32, in der Isovaleriansäure das Volum 21.75. Die grosse Differenz für  $CH_2$ , hier = 23.9, lässt sich theoretisch begreifen und steht mit der Genauigkeit der Beobachtungen und der gegebenen Auffassung in vollem Einklang; denn das rasche Wachsen der Differenzen bei den höheren Gliedern ist eine Folge davon, dass sich auf die Differenz nicht nur die Vergrößerung des zuletzt hinzutretenden  $CH_2$  wirft, sondern die ganze Vergrößerung, welche, bei einer kleinen Zunahme des Volummaasses, auch der Summe aller übrigen Bestandtheile zukömmt. Der Unterschied des Volums von  $CH_2 = 21.32$  in der Isobuttersäure und von 21.75 in der Isovaleriansäure ist in der Differenz 23.9 nothwendigerweise 6fach enthalten.

§ 5. Wenn man nun, wie Ramsay es thut, annimmt, dass  $CH_2$  in all diesen Verbindungen die nämliche Raumerfüllung habe, obgleich die durch Beobachtung gegebenen Differenzen für  $CH_2$  bei den erwähnten Verbindungen von 19.9 bis 23.9 schwanken, so muss man, um sich dabei zu beruhigen, zugleich annehmen, dass die Beobachtungen an sehr beträchtlichen Ungenauigkeiten leiden, während doch Alles dafür spricht, dass sie sehr genau sind.

Beachtet man dagegen die von mir festgestellte Thatsache, dass in den meisten Gruppen das Volummaass mit dem Atomgewicht langsam wächst, in anderen aber wie z. B. bei den ersten Gliedern der Alkohole und Aldehyde abnimmt, so ist die Ungleichheit jener Reste für  $\text{CH}_2$  vor auszusehen, und die Berücksichtigung der erwähnten Thatsache führt, wie ich an obigen Beispielen gezeigt habe, unmittelbar zu der weiteren folgenreichen Thatsache, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

§ 6. Ich will diese Thatsache nun auch noch für die Aldehyde und ihre Beziehung zu den Säuren nachweisen. Ramsay hat für die Essigsäure das Volum 64.3, Kopp das Volum 63.4 beobachtet. Ramsay wird nichts dagegen einwenden, wenn ich bei der nachfolgenden Betrachtung für das Volum der Essigsäure das Mittel 63.9 der von ihm und Kopp beobachteten Volume nehme. Für das Aldehyd bei Kochhitze haben Kopp und Pierre das gleiche Volum beobachtet; nämlich Kopp  $v = 56.9$ , Pierre  $v = 56.8$ . Nun ist

$$\text{Essigsäure} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} = 63.9 = 9 \times 7.1$$

$$\text{Aldehyd} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{H} = 56.8 = 8 \times 7.1$$

$$\text{also } \Delta v \text{ für O in OH} = 7.1.$$

Das Volum von O in OH ergibt sich hieraus = 7.1, aber das Volum der Essigsäure ist genau neunmal, das Volum des Aldehyds genau achtmal so gross. Die Componentenvolume und respective die Atomvolumme der Elemente stehen also in beiden Verbindungen in einfachen Verhältnissen.

Wollte man lediglich die Beobachtungen von Kopp berücksichtigen, so ergäbe sich die nämliche Beziehung nicht ebenso exact, aber hinreichend genau, um zu den nämlichen Schlüssen zu berechnen.

Aus dem Vorbergehenden wissen wir bereits, dass  $\text{CH}_2$  in der Essigsäure = 21.3 =  $3 \times 7.1$  ist, und ebenso hat sich ergeben, dass  $\text{OH}_2$  und  $\text{CH}_2$  in den Alkoholen, also O in OH und C in  $\text{CH}_2$  gleiche Raumerfüllung haben. Da sich nun O in OH der Essigsäure als 7.1 ergibt, so ist auch C in  $\text{CH}_2$  vom Volum 7.1, und weil  $\text{CH}_2 = 21.3 = 3 \times 7.1$  ist, so bleibt für  $\text{H}_2$  das Volum  $2 \times 7.1 = 14.2$ , für H also ebenfalls das Volum 7.1, und für das Methyl =  $\text{CH}_3$  ergibt sich hiernach  $4 \times 7.1 = 28.4$ . Der Sauerstoff im Hydroxyl, der Kohlenstoff und der Wasserstoff in diesen Verbindungen haben daher gleiche Raumerfüllung.

Aber für das  $\text{O}_2$  des Carboxyls =  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  der Säuren hatte sich ergeben, dass sein Volum =  $\text{CH}_2 = 3 \times 7.1$  ist. Da nun O in OH das Volum  $1 \times 7.1$  hat, so kommt auf den zweiwerthig an

ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff in CO das Volum  $2 \times 7.1 = 14.2$ .

Die Volumconstitution der erwähnten Verbindungen ergibt sich hiernach wie folgt:

$$\text{Methylalkohol} = C_1^1 H_3^3 \cdot O_1^1 H_1^1 = 6 \times 7.04 = 42.3; \text{beob. } 42.3 \text{ Kopp, } 42.4 \text{ Pierre.}$$

$$\text{Aethylalkohol} = C_2^2 H_5^5 \cdot O_1^1 H_1^1 = 9 \times 6.91 = 62.3; \text{beob. } 62.2 \text{ Kopp, } 61.7 \text{ Pierre, } 62.7 \text{ Ramsay.}$$

$$\text{Aldehyd} = C_1^1 H_2^2 \cdot C_1^1 O_1^1 \cdot H_1^1 = 8 \times 7.10 = 56.8; \text{beob. } 56.9 \text{ Kopp, } 56.8 \text{ Pierre.}$$

$$\text{Ameisensäure} = H_1^1 \cdot C_1^1 O_1^1 \cdot O_1^1 H_1^1 = 6 \times 6.97 = 41.8; \text{beob. } 41.8 \text{ Kopp.}$$

$$\text{Essigsäure} = C_1^1 H_3^3 \cdot C_1^1 O_1^1 \cdot O_1^1 H_1^1 = 9 \times 7.10 = 63.9; \text{beob. } 63.4 \text{ Kopp, } 64.3 \text{ Ramsay.}$$

und sofort für die höheren Glieder. Es ist leicht, die gleichen Betrachtungen auch auf die zusammengesetzten Aetherarten der Säuren der Fettreihe zu übertragen. Es ist also die Volumenconstitution der Alkohole, der Aldehyde und Ketone, der Säuren und der Aetherarten der Fettreihe hiermit klargelegt.

Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen. Das Maass 6.91 bis 7.10, durch welches sich die Atomvolumen aller Elemente in diesen Verbindungen in einfachen ganzen Zahlen, die rechts oben neben das Zeichen des Elementes gesetzt sind, ausdrücken lassen, nenne ich ein Stere. C, H und O haben daher, einwerthig an Elemente oder Gruppen gebunden, eine Stere Raumerfüllung; der zweiwerthig gebundene O in CO hat zwei Steren Raumerfüllung. Die Sterenzahl, welche sich in der angegebenen Weise für jedes Element ergibt, steht in vollster Uebereinstimmung mit der chemischen Natur und mit den Strukturformeln der Verbindungen.

Noch mehrfache andere Wege führen in Bezug auf die Volumconstitution der betrachteten Verbindungen zu dem gleichen Resultate. Hier muss ich mich damit begnügen, einen dieser Wege näher beschrieben zu haben.

§ 7. Als H. Kopp vor etwa 25 Jahren die Mittelwerthe für die einzelnen Elemente durch Differenzen suchte, war dieses Verfahren als ein erster Annäherungsversuch an die Wahrheit berechtigt, und ich habe es selbst schon vor 36 Jahren in einigermassen ähnlicher Weise angewendet.

Nachdem nunmehr aber festgestellt ist, dass das Volummaass in den meisten Gruppen mit dem Atomgewicht zunimmt, in den Anfangsgliedern der Alkohole und Aldehyde aber abnimmt, ist ein Verfahren, welches, ohne Rücksicht hierauf, lediglich aus den Diffe-

renzen und ihren Mitteln die Volume der Elemente abzuleiten sucht, nicht mehr statthaft.

Ich zweifle nicht, dass Ramsay, wenn er sich die Sache erst etwas näher klar gemacht haben wird, dieses jetzt nicht mehr zulässige Verfahren verlassen und sich der richtigen Methode anschliessen wird. Dann wird ihm die Einfachheit und Schönheit der sich ergebenden Gesetzmässigkeiten, zu deren Auffindung er selbst so werthvolle Beobachtungen beizutragen begonnen hat, sicher ebensoviel Vergnügen bereiten, als mir deren Aufsuchung und Auffindung gewährt hat, und mit jeder neuen Thatsache von Neuem gewährt.

§ 8. Das Sterengesetz ist eine Thatsache, nicht eine Theorie. In wiefern die Thatsache, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, mit der anderen Thatsache, wie Ramsay l. c. behauptet, unvereinbar sein soll, dass Elemente in Verbindungen mit dem nämlichen Volum vorkommen können, welches ihnen im freien Zustande zukömmt, ist mir unverständlich, und ich wäre Ramsay recht dankbar, wenn er den Gedankengang, der ihn dabei geführt hat, etwas näher andeuten wollte.

Das Chlor zum Beispiel, einwerthig an eine Gruppe gebunden, hat drei Steren Raumerfüllung, im Durchschnitt =  $3 \times 7.2 = 21.6$  etwa. Das freie Chlor enthält zwei Chloratome einwerthig verbunden mit der nämlichen Expansion auf drei Steren. Warum sollen beide Thatsachen nicht zusammen möglich sein?

§ 9. Noch eine Bemerkung muss ich mir erlauben. Die Kopp'schen Zahlen C = 11,0, H = 5,5, O in OH = 7,8, O in CO = 12,2 u. s. w., so sehr sie zu ihrer Zeit berechtigt erscheinen mochten, entsprechen nach den im Vorbergehenden dargelegten Beziehungen der Wirklichkeit nicht.

Wenn ihre Anwendung gleichwohl in sehr vielen Fällen richtig leitet, um z. B. zu entscheiden, ob eine Verbindung ein doppelt gebundenes O enthält oder nicht, so rührt das daher, dass ihre Summen in vielen Gruppierungen mit wirklichen natürlichen Werthen ganz nahe zusammenfallen. In den gesättigten Verbindungen haben C und H gleiche Volume bei Kochhitze, = 7,1 etwa im Durchschnitt;  $\text{CH}_2$ , also = 21,3 etwa. Nach Kopp's Zahlen ergibt sich  $\text{CH}_2$  ebenfalls nahe so, nämlich = 22. In den Säuren ist das Carboxyl =  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  enthalten; also ein O mit dem Volum 7,8 nnd ein O mit dem Volum 12,2 nach Kopp; in Wirklichkeit mit den Volumen 7,1 und 14,2 etwa durchschnittlich. Aber die Summe beider, oder das  $\text{O}_2$  der Säuren und zusammengesetzten Aetherarten ergibt nach beiden Methoden nahe gleiche Zahlen; 20 nach Kopp, 21,3 etwa im Mittel in Wirklichkeit.

In anderen Fällen aber, wie z. B. bei den aromatischen Verbindungen, den Stickstoffverbindungen u. s. w. können die Kopp'schen Zahlen nicht mit dem gewünschten Erfolge angewendet werden.

Die ausführliche Behandlung jeder einzelnen Gruppe, die ich mir vorbehalten habe, wird, denke ich, die praktische Brauchbarkeit und die Richtigkeit der von mir vorläufig mitgetheilten Resultate mehr und mehr ausser Zweifel stellen.

Karlsruhe, den 5. Januar 1881.

### 3. H. Schröder: Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger Ameisensäurer Salze.

[Mittheilung aus dem Chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe].

(Eingegangen am 12. Januar.)

§ 1. Ich habe die Dichtigkeit einer Reihe von Ameisensäuren Salzen bestimmt, und bin dabei durch Herrn Warth, welcher unter Birnbaums Anleitung mehrere in gut krystallisirtem Zustande darstellte und durch Analyse auf ihre Reinheit prüfte, wesentlich unterstützt worden. Ich reihe meinen neuen Beobachtungen einige schon früher von mir und anderen Beobachtern mitgetheilte an.

1. Lithiumformiat =  $\text{CHLiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $m = 70$ . Von Warth in klaren Krystallen dargestellt. Es ergab mir in Petroleumäther in ganzen Krystallen  $s = 1.435$ ;  $v = 48.8$ ; gepulv.  $s = 1.479$ ;  $v = 47.3$ .

2. Natriumformiat =  $\text{CHNaO}_2$ ;  $m = 68$ . Von Warth in klaren Krystallen dargestellt. 1.135 g. in schwefelsaures Natrium überführt, ergaben 1.183  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 33.76 pCt. Natrium; die Rechnung verlangt 33.88 pCt. In Benzol ergab es mir gepulvert  $s = 1.931$ ;  $v = 35.2$  und  $s = 1.907$ ;  $v = 35.7$ . Im Mittel  $s = 1.919$  und  $v = 35.4$ .

3. Kaliumformiat =  $\text{CHKO}_2$ .  $m = 84$ . Es krystallisirt aus angesäuerter Lösung über Schwefelsäure erst nach Monaten, und ist zerfiesslich. Filtrirt, abgepresst und zwischen Filtrirpapier rasch getrocknet, wurde es unmittelbar in vorher abgewogenes Mandelöl gebracht und nach Wägung dann in Mandelöl sein Gewichtsverlust bestimmt. Ich erhielt  $s = 1.896$ ;  $v = 44.3$  und  $s = 1.920$ ;  $v = 43.8$ . Im Mittel  $s = 1.908$  und  $v = 44.0$ .

4. Ameisensaures Ammonium =  $\text{CHAmO}_2$ .  $m = 63$ . Verhält sich ebenso wie das Kaliumsalz, und wurde ebenso behandelt. Ich erhielt in Mandelöl zweimal  $s = 1.264$ ;  $v = 49.8$  und  $s = 1.271$ ;  $v = 49.6$ . Im Mittel  $s = 1.266$  und  $v = 49.8$ .