

208. J. A. Groshans: Beziehungen einfacher Art zwischen dem absoluten Siedepunkt T und dem Molekular-Volumen im flüssigen Zustand.

[Anschliessend an Seite 497 dieses Jahrganges.]

(Eingegangen am 17. April.)

Die Dampfmenge, D_m , welche bei 760 mm und bei dem Siedepunkt, s_d , durch die Verdampfung von einem Cubikcentimeter einer Flüssigkeit, bei s_d , entwickelt wird, ist für Wasser = 1624 ccm, während sie für Aether nur 238 ccm beträgt.

Es giebt aber Gruppen von Körpern, innerhalb deren alle Körper gleiche Werthe für D_m haben z. B.

	C	H	O	s_d	v_s	D_m
Normaler Propyläther . .	6	14	1	91	151.3	197
Valerians. Aethyl	7	14	2	143	176.5	193
Bernsteins. Aethyl	8	14	4	217	209.7	191

Die Körper dieser Gruppe besitzen zwei gemeinsame Eigenschaften, wodurch die Gleichheit der D_m bedingt wird; sie haben nämlich alle dieselben Werthe für $T \frac{n}{a}$ und $v_s \frac{n}{a}$.

C	H	O	$T \frac{n}{a}$	$v_s \frac{n}{a}$
6	14	1	74.9	31.1
7	14	2	73.6	31.2
8	14	4	72.2	31.3

D_m ist berechnet nach der Formel:

$$D_m = 81.78 \frac{T}{v_s} \cdot 1)$$

1) 22327 ccm ist der Raum, den bei 0° und 760 mm 2 g Wasserstoff einnehmen; oder allgemein, welcher, wenn man mit a das Molekulargewicht bezeichnet, von a Gramm eines anderen Körpers eingenommen wird; dies constante Volum wird bei dem Siedepunkt mit $\frac{T}{273}$ vervielfältigt; 81.78 ist

$$\frac{22327}{273} \cdot$$

Wird in dieser Formel $T = P \frac{a}{n}$ und $vs = Q \frac{a}{n}$ substituirt. so ist für zwei Körper:

$$\frac{D_m}{D_{m'}} = \frac{P}{Q} \times \frac{Q'}{P'}$$

Für den Fall, dass $P = P'$ und $Q = Q'$. so wird auch $D_m = D_{m'}$.

Wenn in der Formel (siehe oben) substituirt wird: $T = P \frac{a}{n}$ und $vs = \frac{a}{ds}$, so hat man für zwei Körper (vorausgesetzt, dass $P = P'$ und $D_m = D_{m'}$ ist):

$$\frac{ds}{ds'} = \frac{n}{n'}$$

Dies ist der Ausdruck des Gesetzes (von den D_z , D_z') für flüssige Körper in diesem besonderen Fall.

Hätte man bereits erkannt, dass für die drei Körper der erwähnten Gruppe die Constanten $T \frac{n}{a}$ und $vs \frac{n}{a}$ dieselben waren, so würde die damit übereinstimmende Gleichheit $D_m = D_{m'}$ als einfache Folge der ersten Beziehung erscheinen, welche demnach nichts neues lehrte; ob nun ein weiteres Eingehen auf die Grössen D_m , $D_{m'}$ noch einen anderen wissenschaftlichen Nutzen haben könnte, ist eine Frage, die hier unberührt bleiben möge; es ist aber gewiss, dass die Betrachtung von: $\frac{D_m}{D_{m'}} = 1$ wichtig bleiben würde für diejenigen Körper, welche ausser C, H und O andere Elemente, namentlich Cl, Br und J enthalten, indem sie die genaue Bestimmung von deren Densitätszahlen (D_z) gestattet.

Man findet nämlich für viele (vielleicht alle) Kohlenwasserstoffe: p. q¹⁾, dass die Substitutionsproducte unter sich, ebenso wie die ursprüngliche Verbindung dieselbe D_m haben, und folglich dass die (bekannten) Constanten $T \frac{n}{a}$ und $vs \frac{n}{a}$ der gedachten Verbindung in den X-Producten durch analoge Constanten von demselben numerischen Werthe vertreten sind. X ist hier für ein Atom Cl, Br oder J gesetzt; ferner sei bemerkt, dass für Körper, die (mit oder ohne C, H und O) andere Elemente enthalten, deren D_z grösser als die Einheit ist, der Buchstabe n, als D_z des ganzen Körpers weniger geeignet ist; statt dessen wird daher B gesetzt werden; $T \frac{n}{a}$ und $vs \frac{n}{a}$ werden dabei $T \frac{B}{a}$ und $vs \frac{B}{a}$; ferner kann B zugleich vorkommenden Falls für die D_z eines besonderen Elements gebraucht werden.

¹⁾ Es ist oft bequemer, wenn die Rede ist von Körper CpHq oder CpHqOr, die Buchstaben C, H und O ganz wegzulassen.

Es giebt viele verschiedene Methoden, die Dz eines Elementes festzustellen; alle haben übereinstimmend gegeben: B für Cl = 4; für Br = 9 und für J = 14. Unter diesen Methoden befinden sich wässrige Lösungen, Dichten von Krystallhydraten und andere, deren einfache Erwähnung hier genügen mag.

Der Verfasser wird hier für die Bestimmung der Dz von X die gleichen Werthe von Dm bei Benzol und seinen X-Producten anwenden: nachstehende Tabelle ist aus den Beobachtungen von Jungfleisch und von R. Schiff zusammengestellt.

C	H	X	vs	sd	$T \frac{B}{a}$	vs $\frac{B}{a}$	Dm
6	6	—	96.1	80	54.3	14.8	301
6	5	Cl	114.8	133	54.1	15.3	289
6	5	Br	119.9	156	54.7	15.3	293
6	5	J	130.6	187	56.4	16.0	288

Die Werthe $T \frac{B}{a}$ und $vs \frac{B}{a}$ in der Tabelle sind berechnet nach den wirklichen Dz , Dz' (Cl = 4, Br = 9, J = 14).

Würde man diese aber als unbekannt annehmen, so liessen sie sich aus $T \frac{n}{a}$ und $vs \frac{n}{a}$ für Benzol in folgender Weise berechnen:

	Densitätszahlen	
	aus $T \frac{n}{a}$	aus $vs \frac{n}{a}$
Cl	4.05	3.50
Br	8.87	8.38
J	13.06	12.12

Um wissenschaftliche Genauigkeit zu erzielen, wäre natürlich mehr als ein Beispiel nöthig; um aber die genaue Bestimmung der Dz wenigstens für eines der drei Halogene, und zwar von Chlor = 4, sicher zu stellen, seien hier die danach berechneten Werthe von $T \frac{B}{a}$ für Toluol und dessen 4 erste Chlorproducte zusammengestellt.

(Die Beobachtungen sind von Noad, Limpricht und Wicke.)

C	H	X	Sd	$T \frac{B}{a}$	C	H	X	Sd	$T \frac{B}{a}$
7	8	—	108	62.1	7	5	Cl ₃	237	62.6
7	7	Cl	164	62.2	7	4	Cl ₄	255	62.0
7	6	Cl ₂	206	62.5					

Die Siedepunkte dieser Tabelle sind zwar aus mehreren Isomeren ausgesucht; das Interessante dabei ist, dass so genaue Uebereinstimmungen wirklich gefunden werden konnten.

Für Toluol, 7.8 ist $x_{sd} = 5$; dies ist auch der Fall bei den 4 Chlorproducten. Wenn man sagen würde, für Toluol sei $x_{sd} = \frac{q}{2} + 1$, so könnte man dies auch von den vier Chlorproducten annehmen, weil die Erfahrung lehrt, dass bei der Substitution von X die Zahl q (der Wasserstoffatome) unverändert bleibt, indem die eingetretenen X-Atome den übriggebliebenen Wasserstoffatomen zugezählt werden müssen. Jedes X-Atom hat somit ausser seiner specifischen Dz, noch, mit Beziehung der Zahl q den Werth von einer Einheit. Etwas Aehnliches gilt (in besonderen Fällen) von Atomgruppen, C₂H₅ oder C₃H₅, welche z. B. in Glycerin, C₃H₈O₃, gegen 1 H ausgetauscht werden können, ohne dass $x_{sd} = \frac{q}{2} + 5$ sich ändert.

Ueberhaupt ist, wenn hinreichend Beobachtungen vorliegen, die genaue Bestimmung der Dz von irgend einem Element eine leichte Arbeit, zumal es sich dabei immer um eine ganze Zahl handelt; was Chlor, Brom und Jod betrifft, so ist man, da die Molekularvolumina nur in seltenen Fällen beobachtet sind, meistens nur auf die beobachteten Siedepunkte angewiesen, indem vielfach $T \frac{n}{a}$ des einen Körpers, $p \cdot q$, gleich ist der Constante, $T \frac{B}{a}$ des Substitutionsproductes, $p(q-1)X$; dies ist auch wohl der Fall bei sauerstoffhaltigen Körpern; bei diesen muss jedoch unterschieden werden, ob bei der Substitution allein H oder Hydroxyl = OH, aus dem Körper verschwindet; z. B. ist bei Aethylalkohol $x_{sd} = \frac{q}{2} + 3$, und bei der Substitution (wobei OH austritt) wird x_{sd} zu $\frac{q}{2}$ reducirt; vs $\frac{B}{a}$ dagegen ist hier beinahe vs $\frac{n}{a}$ völlig gleich, wie aus den folgenden Beispielen zu ersehen ist:

Methylalkohol.					Aethylalkohol.				
C	H	X	vs	vs $\frac{B}{a}$	C	H	X	vs	vs $\frac{B}{a}$
1	4	O	42.2 kp	7.97	2	6	O	62.0 kp	12.12
1	3	Br	58.2 pi	7.96	2	5	Cl	71.2 pi	12.14
1	3	J	68.3 pi	8.66	2	5	Br	78.4 pi	11.51
					2	5	J	86.1 pi	11.59

kp = H. Kopp; pi = L. Pierre.

Wird in einem Körper mehr als ein Atom Cl substituirt, so ändert sich vs $\frac{B}{a}$ in regelmässiger Weise; die Zahl der einschlägigen Beobachtungen ist beschränkt; nachstehende Resultate von Jungfleisch sind dem Jahresberichte für 1867, S. 36 entnommen; sie enthalten Benzol und sechs Chlorproducte; in der Tabelle hat der Verfasser für die (wahrscheinlichen) Werthe von xvs auch halbe Einheiten angewendet.

C	H	X	sd	xsd	vs	vs $\frac{B}{a}$	xvs	4.37
6	6	—	80.5	3.83	96.1	14.78 = 3.5		Mal 4.22
6	5	Cl ₁	133	3.80	114.8	15.31 = 3.5		» 4.37
6	4	Cl ₂	171	3.82	130.9	16.40 = 4		» 4.10
6	3	Cl ₃	206	3.97	147.9	17.12 = 4		» 4.28
6	2	Cl ₄	240	4.20	164.3	18.25 = 4.5		» 4.05
6	1	Cl ₅	270	4.43	182.8	19.71 = 4.5		» 4.38
6	—	Cl ₆	317	4.99	197.9	20.88 = 5		» 4.17

Es findet sich in dieser Tabelle eine gewisse Uebereinstimmung zwischen den Constanten xsd und xvs; bei dem letzten Chlorproduct sind sie dieselben geworden.

Scheveningen (Holland), April 1886.