

Untersuchungen über das Volumengesetz flüssiger chemischer Verbindungen.

Von **Gustav Tschermak**.

(Fortsetzung der Band XXXVII, Seite 568 abgebrochenen Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. November 1859.)

Die bezeichnete Abhandlung schloss mit der Berechnung einiger Zahlwerthe, welche der dort angeführten Auffassung zufolge Atomzahlen der unzerlegten Radicale genannt wurden.

Es erübrigt nun noch, für alle anderen unzerlegten Radicale, für welche Beobachtungen des specifischen Gewichtes flüssiger Verbindungen vorliegen, jene Zahlen zu berechnen und zusammenzustellen. Hierauf mögen die beim Vergleich der letzteren sich ergebenden Resultate erörtert und schliesslich die Anschauungsweise des Volumengesetzes, welche die vorliegenden Arbeiten bei mir hervorriefen, mit jenen Ansichten verglichen werden, welche früher in dieser Richtung geltend gemacht wurden.

III.

Was die weitere Berechnung der Werthe für α anlangt, möge zuerst angedeutet werden, welche Methode dabei befolgt werden soll.

Im Folgenden sind die Radicale Stickstoff, Schwefel, Silicium, Zinn und einige andere zu behandeln. Die Beobachtungen des specifischen Gewichtes an den betreffenden Verbindungen sind nun von ungleicher Anzahl und verschiedenem Werthe.

Für die sämmtlichen Radicale ausser Stickstoff und Schwefel sind nur wenige brauchbare Zahlen vorhanden, wesshalb kein anderes Verfahren befolgt werden kann, als dass aus den hierzu tauglich

erkannten Beobachtungsergebnissen nach der schon früher entwickelten Formel:

$$s = \frac{m}{nc}$$

der Werth für n , und hieraus, da bekanntlich

$$n = az + bz' + dz'' + \dots$$

ist, der Werth von a für das neu eintretende Radical ermittelt wird.

Mehrere solche Zahlen zusammen geben nun einen Werth, der je nach der Anzahl und Genauigkeit der Beobachtungen, ferner nach der Temperatur, für welche s' gilt, mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit haben wird.

Bei den Verbindungen des Radicales Schwefel tritt der Umstand ein, dass bei der nicht ganz unbedeutenden Zahl von Beobachtungen doch nicht solche vorliegen, die ganze Reihen gleichartiger Verbindungen betreffen. Daher kann auch hier nur so vorgegangen werden, dass nach Auswahl der geeigneten Verbindungen die Werthe für a geradezu berechnet und zusammengestellt werden.

Auch bei den Stickstoffverbindungen bleibt das Verfahren dasselbe, aus dem Grunde, weil — wie sogleich aus einer ganz beiläufigen Rechnung erhellt — der Werth von a hier durch eine kleine Zahl, die zwischen 1 und 3 liegt, repräsentirt wird, so dass durch jenes Verfahren, welches bei Chlor und Brom angewendet wurde, keine grössere Genauigkeit erzielt werden könnte. Da nämlich die Beobachtungsfehler bei dieser Berechnung sich sämmtlich auf das für jene Constante zu erhaltende Zahlenresultat werfen, und dieses im vorliegenden Falle verhältnissmässig sehr stark dadurch geändert wird, so kann auf die eine so wie auch auf die andere Art keine besondere Übereinstimmung der erhaltenen Werthe eintreten. Das einfachere Verfahren ist demnach vorzuziehen.

Zu bemerken habe ich noch, dass mir für keine Verbindung jener Radicale Beobachtungen des specifischen Gewichtes am Schmelzpunkt bekannt sind. Sonach bleibt für alle folgenden Radicale die Methode dieselbe: dass nämlich zuerst solche Beobachtungen ausgewählt werden, die für relativ niedere Temperaturen gelten und Verbindungen betreffen, worin das zu behandelnde Radical eine verhältnissmässig nicht zu geringe Menge ausmacht. Die hieraus berechneten

Zahlen geben endlich zusammengenommen einen Werth für a , welcher nach Umständen mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit hat.

Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt werden, dass ich im Folgenden — blos der Unterscheidung wegen — das sonst sogenannte Atomgewicht, die Atomgrösse, mit dem Namen: chemische Atomgrösse bezeichne, während die Werthe a , n Anzahl der physikalischen Atome genannt werden.

Radical Stickstoff.

$$N = 14.$$

Um möglichst sicher zu gehen, sollen Verbindungen jeder Art zur Rechnung benützt werden, sobald sie nur die oben genannten Bedingungen erfüllen:

1. Salpetersäure HNO_3 .

Spec. Gew. = 1.512 *b*? Mitscherlich $ts = 100^\circ$?

$$m = 63$$

$$n = \frac{m}{1.512c} = 9.26$$

$$\alpha_N = n - 7 = 2.26.$$

2. Salpetersaures Amyl $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Spec. Gew. = 0.994 bei 10° . Hoffmann $ts = 148^\circ$

$$m = 133$$

$$n = \frac{m}{cs} = 29.73$$

$$\alpha_N = n - 27 = 2.73.$$

3. Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Spec. Gew. = 1.2234 bei 0° . Mitscherlich } $ts = 218$.
1.2002 „ 0° . Kopp

So wie früher, sollen auch fernerhin die Kopp'schen Beobachtungen, wo sie vorhanden sind, für die Rechnung vorgezogen werden:

$$m = 123$$

$$n = \frac{m}{cs} = 22.77$$

$$\alpha_N = n - 21 = 1.77.$$

4. Chlorpikrin CCl_3NO_2 .

Spec. Gew. = 1.6657 bei? Stenhouse $ts = 120^\circ$.

Es können, wie im vorliegenden Falle, Beobachtungen, bei denen die Temperaturangabe fehlt, ohne Bedenken benützt werden, da man stets eine Temperatur von $14^\circ - 20^\circ$ annehmen und darnach die Distanz vom Siedepunkte beiläufig berechnen kann.

$$m = 164.5$$

$$n = \frac{m}{cs} = 21.95$$

$$a_N = n - 19.5 = 2.45.$$

5. Picolin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.

Spec. Gew. = 0.9613 bei 0° . Anderson $ts = 135^\circ$

$$m = 93$$

$$n = \frac{m}{cs} = 21.50$$

$$a_N = n - 19 = 2.50.$$

6. Anilin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.

Spec. Gew. = 1.0326 bei 0° . Hoffmann } $ts = 184^\circ$.
 1.0361 „ 0° . Kopp }

Der besseren Vergleichung wegen möge Kopp's Beobachtung auf dieselbe Distanz vom Siedepunkte reducirt werden, welche bei dem isomeren Picolin vorkam. Demnach wird das spezifische Gewicht bei 50° ($s = 0.9931$ Kopp) zur Rechnung benützt werden.

$$m = 93$$

$$n = \frac{m}{cs} = 20.81$$

$$a_N = n - 19 = 1.81.$$

7. Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Spec. Gew. = 0.9858 bei 0° . Anderson $ts = 116.7^\circ$

$$m = 79$$

$$n = \frac{m}{cs} = 17.81$$

$$a_N = n - 15 = 2.81.$$

8. Caprylam in $C_8H_{19}N$.Spec. Gew. = 0.786 bei? Squire $t_s = 170^\circ$

$$m = 129$$

$$n = \frac{m}{cs} = 36.47$$

$$a_N = n - 35 = 1.47.$$

9. Cyanätholin C_3H_5NO .Spec. Gew. = 1.1271 bei 15° . Clöz. (Wird bei höheren Temperaturen zersetzt.)

Für diese und mehrere andere Verbindungen, die sich bei höheren Temperaturen zerlegen, ist zwar die Siedepunktbestimmung nicht ausführbar; doch lässt sich aus den vorhandenen Angaben immerhin auf den (theoretischen) Siedepunkt schliessen und die Distanz irgend einer Temperatur von demselben beurtheilen.

$$m = 71$$

$$n = \frac{m}{cs} = 14.0$$

$$a_N = n - 13 = 1.0.$$

10. Cyanphenyl C_7H_5N .

Spec. Gew. = 1.0207 bei 0° . Fehling }
 1.0236 „ 0° . Kopp } $t_s = 191^\circ$

$$m = 103$$

$$n = \frac{m}{cs} = 22.36$$

$$a_N = n - 19 = 3.36.$$

Aus den bisher angeführten Zahlen lässt sich bereits ein sicheres Urtheil über den Werth von a_N fällen.

Es wurde gefunden:

aus 1.	$a_N = 2.26$
„ 2.	„ = 2.73
„ 3.	„ = 1.77
„ 4.	„ = 2.45
„ 5.	„ = 2.50

aus 6.	$\alpha_N = 1.81$
„ 7.	$= 2.81$
„ 8.	$= 1.47$
„ 9.	$= 1.00$
„ 10.	$= 3.36$

Wie bereits erwähnt, ist die Übereinstimmung keine glänzende zu nennen. Das Mittel aus den angeführten und allen von mir sonst noch berechneten Zahlen würde natürlich kein Vertrauen verdienen, da bezüglich der Genauigkeit der einzelnen Beobachtungsergebnisse gar kein Urtheil möglich ist und die Werthe für t_r unbekannt sind. Doch ist bei Vergleichung der einzelnen Werthe leicht zu merken, dass α_N der Zahl 2 nahe kommen müsse. Letzterer Werth soll als der wahrscheinlichste angenommen werden und ich setze daher:

$$\alpha_N = 2,$$

so dass hier, wie in ähnlichen Fällen, das Princip aufrecht erhalten wird, bei minder genauen Resultaten der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen ganze Zahlen anzunehmen.

Radical Schwefel.

$$S = 32.$$

Auch hier sollen möglichst verschiedenartige Verbindungen zur Rechnung gewählt werden.

1. Chlorschwefel S_2Cl_2 .

$$\left. \begin{array}{l} \text{Spec. Gew.} = 1.686 \text{ bei ? Marchand} \\ = 1.687 \text{ „ ? Dumas} \\ = 1.7055 \text{ „ } 0^0 \text{ Kopp} \end{array} \right\} ts = 140^0$$

$$m = 135$$

$$n = \frac{m}{1.7055 c} = 17.59$$

$$\alpha_s = \frac{n-9}{2} = 4.29.$$

2. Amylbisulfuret $C_{10}H_{22}S_2$.

$$\text{Spec. Gew.} = 0.918 \text{ bei } 18^0 \text{ O. Henry } ts = 240 \dots 260^0$$

$$m = 206$$

$$n = \frac{m}{cs} = 49.87$$

$$\alpha_s = \frac{n-42}{2} = 3.94.$$

3. Methyltrisulfocarbonat $C_3H_6S_3$.Spec. Gew. = 1.159 bei 18°. Cahours $ts = 200^\circ$

$$m = 138$$

$$n = \frac{m}{cs} = 26.46$$

$$a_s = \frac{n-12}{3} = 4.82.$$

4. Äthylsulfocarbonat $C_5H_{10}SO_2$.Spec. Gew. = 1.032 bei 1°. Debus $ts = 160^\circ$

$$m = 134$$

$$n = \frac{m}{cs} = 28.85$$

$$a_s = n - 24 = 4.85.$$

5. Äthylbisulfocarbonat $C_5H_{10}S_2O$.Spec. Gew. = 1.0703 bei 18°. Zeise $ts = 212^\circ$

$$m = 150$$

$$n = \frac{m}{cs} = 31.14$$

$$a_s = \frac{n-22}{2} = 4.57.$$

6. Schwefligsaures Äthyl $C_4H_{10}SO_3$.Spec. Gew. = 1.1016 bei 0° Ebelmen u. Bouquet } $ts = 160^\circ$
1.1063 „ 0° Pierre }

Es soll hier die Beobachtung Pierre's der Rechnung zu Grunde gelegt werden.

$$m = 138$$

$$n = \frac{m}{1.1063 c} = 27.72$$

$$a_s = n - 24 = 3.72.$$

7. Chlorure éthyl-sulfureux $C_2H_5ClSO_2$.Sp. Gew. = 1.357 bei 22.5°. Gerhardt u. Chancel $ts = 171^\circ$

$$m = 128.5$$

$$n = \frac{m}{sc} = 21.05$$

$$a_s = n - 17.5 = 3.55.$$

8. Schwefelsaures Methyl $C_2H_6SO_4$.Spec. Gew. = 1·324 bei 22°. Dumas u. Peligot $t_s = 188^\circ$.

Die Beobachtungen an dieser und der folgenden isomeren Verbindung ergeben kleinere Werthe für α_s , woraus zu schliessen ist, dass hier $t_r > 20^\circ C$. sei.

$$m = 126$$

$$n = \frac{m}{1\cdot324 c} = 21\cdot15$$

$$\alpha_s = n - 18 = 3\cdot15.$$

9. Äthyl-Schwefelsäure $C_2H_6SO_4$.

Spec. Gew. = 1·319 bei ? Vogel

1·315 bis 1·317 bei 16° Marchand.

Zur Rechnung soll Marchand's letzte Angabe verwendet werden.

$$m = 126$$

$$n = \frac{m}{1\cdot317 c} = 21\cdot26$$

$$\alpha_s = n - 18 = 3\cdot26.$$

10. Schwefelsaures Äthyl $C_4H_{10}SO_4$.

Spec. Gew. = 1·120 bei ? Wetherill.

$$m = 154$$

$$n = \frac{m}{c s} = 30\cdot56$$

$$\alpha_s = n - 26 = 4\cdot56.$$

Die nunmehr zu vergleichenden Werthe von α_s sind die folgenden :

Es berechnete sich aus:

1.	$\alpha_s = 4\cdot29$
2.	„ = 3·94
3.	„ = 4·82
4.	„ = 4·85
5.	„ = 4·57
6.	„ = 3·72
7.	„ = 3·55
8.	„ = 3·15
9.	„ = 3·26
10.	„ = 4·56

Die einzelnen Zahlen stimmen hier viel besser überein als bei dem zuvor behandelten Radicale, weil der Werth von α_s grösser ist. Es bleibt bei Betrachtung derselben kein Zweifel, dass α_s ungefähr = 4 sei. Diese Zahl kann somit als der wahrscheinlichste Werth angenommen und

$$\alpha_s = 4$$

gesetzt werden.

Da eine Beobachtung des specifischen Gewichtes des Schwefels beim Schmelzpunkte vorliegt, so lässt sich ersehen, ob auch bei dieser Verbindung bei jener Temperatur nahezu $s = \frac{m}{nc}$ sei. Es stellt sich nun Rechnung und Beobachtung wie folgt:

Schwefel S_6 spec. Gew. berechnet: 1.7777, beobachtet: 1.7991 bei
120° Kopp,

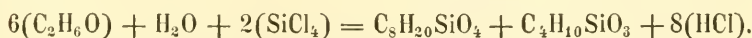
was gewiss eine befriedigende Übereinstimmung zu nennen ist.

Radical Silicium.

$$Si = 28.5.$$

Die Ansicht, dass die chemische Atomgrösse des Silicium = 28.5 und dieses Radical ein sogenanntes zweibasiches sei, welches sich dem Radical Kohlenstoff (= 12) analog verhalte, ist nicht mehr neu, doch halte ich es für zweckmässig, nochmals die am meisten hiefür sprechenden Thatsachen anzuführen, bevor etwas weiteres über jenes Radical abgehandelt wird.

Ebelmen erhielt durch directe Einwirkung von Silicium-Chlorid ($SiCl_4$) auf wässrigen Alkohol die zwei Verbindungen $C_8H_{20}SiO_4$ und $C_4H_{10}SiO_3$. Die Totalübersicht der Reaction ist demnach:

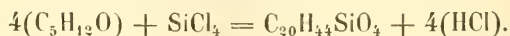


Für die erstere Verbindung wurde auch die Dampfdichte bestimmt, wodurch jene Formel gerechtfertigt wird. Es ist nämlich die berechnete Dampfdichte von $C_8H_{20}SiO_4$

$$D = \frac{m}{k} = \frac{208.5}{28.91} = 7.212 \quad ; \quad \text{Ebelmen fand: } D = 7.32.$$

Die Richtigkeit der Molecularformel für die zweite Verbindung und der Auffassung derselben als neutral-kieselsaures Äthyl ist durch das Angeführte, so wie durch die Existenz der entsprechenden Reactionen ebenfalls ausser Zweifel gestellt.

Derselbe Beobachter erhielt ferner aus Amylalkohol und Siliciumchlorid die Verbindung $C_{20}H_{44}SiO_4$, es ist nämlich:



Die Moleculargrösse dieser Verbindung wird ebenfalls durch die gefundene Dampfdichte sicher gestellt. Es berechnet sich:

$$D = \frac{m}{k} = \frac{376.5}{28.91} = 13.023 \quad ; \quad \text{Ebelmen fand: } D = 11.7.$$

Die Differenz der Rechnung und Beobachtung rührt davon her, dass, wie Ebelmen selbst anführt, der Rückstand im Ballon sich etwas gebräunt zeigte.

Die Richtigkeit der Zahl 28 als chemische Atomgrösse des Siliciums wird demnach durch diese Molecularformeln so wie durch die für Siliciumfluorid $SiFl_4$ und Siliciumchlorid $SiCl_4$ gefundenen Moleculargewichte bestätigt; eben so stimmen die angeführten und alle übrigen Reactionen dieses Radicales damit überein. Dass endlich das letztere nach der jetzt gewöhnlichen Betrachtungsweise ein zweibasisches Radical zu nennen sei, ist gleichfalls leicht einzusehen.

Was nun wieder die Berechnung von a_{Si} anlangt, ist zu bemerken, dass zwar drei Beobachtungen Ebelmen's über spezifische Gewichte organischer Siliciumverbindungen vorliegen, dieselben jedoch ausser Einer nicht zur Rechnung verwendbar sind, weil bei so hohem Moleculargewicht und geringem Gehalt an Kiesel durch Beobachtungsfehler und die Unsicherheit bezüglich t_r der Werth von α sehr verunstaltet wird. Ebenso ist die Angabe über Siliciumchlorid wegen des zu niederen Siedepunktes nicht verwendbar. Somit bleiben nur die folgenden Data zu benutzen:

Siliciumbromid $SiBr_4$.

$$\text{Spec. Gew.} = 2.8128 \text{ bei } 0^\circ \text{ Pierre } t_s = 153^\circ$$

$$m = 348.5$$

$$n = \frac{m}{c_s} = 27.53$$

$$a_{Si} = n - 22 = 5.53.$$

Kieselsaures Äthyl $C_4H_{10}SiO_2$.Spec. Gew. = 1.079 bei 20° Ehelmen $t_s = 350^{\circ}$

$$m = 134.3$$

$$n = \frac{m}{cs} = 27.70$$

$$\alpha_{Si} = n - 24 = 3.70.$$

Diese beiden Resultate lassen wohl schliessen, dass der Werth von α_{Si} zwischen den beiden erhaltenen Zahlen liege, doch nichts weiteres darüber bestimmen. Ich nehme wieder den kleineren Werth als den wahrscheinlicheren an und setze:

$$\alpha_{Si} = 4.$$

Radical Zinn.

$$Sn = 118.$$

Eben so wie bei dem Silicium ergibt sich bei Betrachtung der Zinnverbindungen der Schluss, dass die chemische Atomgrösse des Zinns = 118 und dieses Radical ein zweibasisches sei, welches in die Reihe des Radicals Kohlenstoff gesetzt werden müsse. Neben der Analogie der Verbindungen beider bilden die bisher bestimmten Dampfdichten eine wesentliche Stütze dieser Ansicht.

Ausser der Bestimmung Dumas' an Zinnchlorid $SnCl_4$ sind mir noch zwei Beobachtungen Frankland's an zinnhaltigen Kohlenstoffverbindungen bekannt. Derselbe Beobachter fand nämlich an der Verbindung

$$C_8H_{20}Sn \text{ die Dampfdichte } D = 8.021,$$

wogegen sich berechnet

$$D = \frac{m}{k} = \frac{234}{28.91} = 8.094.$$

Ferner beobachtete derselbe an der Verbindung

$$C_6H_{16}Sn \text{ die Dampfdichte } D = 6.838,$$

die Rechnung gibt $D = \frac{m}{k} = \frac{206}{28.91} = 7.126.$

Von diesen, so bestimmten Moleculargewichten ausgehend, lässt sich auch auf die Moleculargrössen der übrigen bisher dargestellten

zinnhaltigen Kohlenstoffverbindungen schliessen, so dass man, nach Berücksichtigung der von Strecker gemachten Bemerkungen, bei den sogenannten Zinnäthylverbindungen im Ganzen blos die Radicale $(C_4H_{10}Sn)$, $(C_6H_{15}Sn)$, und, wenn man will, noch das Radical $(C_8H_{20}Sn)$ anzunehmen braucht.

Ähnlich verhält es sich mit den, von Grimm dargestellten Zinn-Amylverbindungen, welche sämmtlich von den Radicalen: $(C_5H_{11}Sn)$, $(C_{10}H_{20}Sn)$, $(C_{15}H_{33}Sn)$ und vielleicht noch: $(C_{20}H_{44}Sn)$ abgeleitet werden können. Ich werde im Übrigen bei einer andern Gelegenheit noch ausführlicher hierauf zurückkommen.

Die oben angeführte chemische Atomgrösse und Basicität stehen ferner mit den bisher bekannten Beobachtungen vollständig im Einklange.

Für die Berechnung von a_{Sn} können die folgenden Beobachtungen verwendet werden.

1. Zinnchlorid $SnCl_4$.

Spec. Gew. = 2.2671 bei 0° Pierre $ts = 115^{\circ}$.

Da für diese Beobachtungstemperatur die Distanz vom Siedepunkte etwas zu gering ist, so möge das specifische Gewicht auf eine niedrigere Temperatur reducirt werden. Pierre bestimmte die Ausdehnung bis $-20^{\circ} C$. Bei dieser Temperatur ist $s = 2.3189$.

$$m = 260$$

$$n = \frac{m}{2.3189 c} = 24.91$$

$$a_{Sn} = n - 18 = 6.91.$$

2. Stannäthyl $C_4H_{10}Sn$.

Spec. Gew. = 1.558 bei 15° Löwig $ts = 150^{\circ}$

$$m = 176$$

$$n = \frac{m}{cs} = 25.10$$

$$a_{Sn} = n - 18 = 7.10.$$

3. Methyl-Stannäthyljodür $C_6H_{15}SnJ$.

Spec. Gew. = 1.830 bei ? Löwig

1.833 „ 15° Cahours $t_s = 208^\circ - 210^\circ$

$$m = 332$$

$$n = \frac{m}{1.833 c} = 40.25$$

$$\alpha_{Sn} = n - 34 = 6.25.$$

4. Methyl-Stannäthylbromür $C_6H_{15}Br$.Spec. Gew. = 1.630 bei ? Löwig $t_s = ?$

Obgleich hier die Siedepunktangabe fehlt, so lässt sich doch schliessen, dass $t_s > 150^\circ$ sei, daher auch diese Beobachtung verwendbar ist.

$$m = 285$$

$$n = \frac{m}{cs} = 38.85$$

$$\alpha_{Sn} = n - 32.5 = 6.35.$$

Die so erhaltenen Zahlen aus:

$$1. \alpha = 6.91$$

$$2. \alpha = 7.10$$

$$3. \alpha = 6.25$$

$$4. \alpha = 6.35$$

zeigen, dass der Werth von α_{Sn} zwischen 6 und 7 liege. Es soll nun auch hier die kleinere Zahl als die wahrscheinlichere betrachtet und angenommen werden.

$$\alpha_{Sn} = 6.$$

Die Radicale Quecksilber.Mercuriosum $Hg = 200$, Mercuricum $hg = 100$.

Die Frage, ob die angeführten chemischen Atomgrößen wirklich als solche aufzufassen, und somit zwei verschiedene einbasische Radicale (Hg) und (hg) anzunehmen seien, kann hier nicht erörtert werden. Dieselbe lässt sich, ohne dass ziemlich vieles andere vorausgeschickt würde, nicht besprechen.

Wenn ich jedoch im Folgenden ein oder das andere Radical in einer Verbindung annehme, so will ich damit nichts weiter

behauptet haben. Übrigens hat dies auf die hier zu berechnenden Zahlen, wie man leicht einsieht, gar keinen Einfluss.

Es sind mir blos zwei Beobachtungen des specifischen Gewichtes an flüssigen Quecksilberverbindungen bekannt, daher die Frage um den Werth von α für die beiden Radicale jetzt noch nicht zu entscheiden ist.

Quecksilbermethyl $C_2H_6hg_2$.

$$\text{Spec. Gew.} = 3.069 \text{ bei ? Buckton } ts = 93^\circ \dots 96^\circ$$

$$m = 230$$

$$n = \frac{m}{cs} = 16.65$$

$$\alpha_{hg} = \frac{n-10}{2} = 3.33.$$

Quecksilberäthyl $C_4H_{10}hg_2$.

$$\text{Spec. Gew.} = 2.444 \text{ bei ? Buckton } ts = 158^\circ \dots 160^\circ$$

$$m = 258$$

$$n = \frac{m}{cs} = 23.46$$

$$\alpha_{hg} = \frac{n-18}{2} = 2.73.$$

Ich habe hier die Atomgrösse hg nur deshalb angenommen, damit die Verbindungen dem Gesetz der paaren chemischen Atomzahlen genügen. Die erste Beobachtung gilt für eine relativ zu hohe Temperatur, daher sie eine zu hohe Zahl für α_{hg} liefern muss. Ob sich der zweite Werth der Wahrheit nähert, lässt sich wegen der zu geringen Anzahl von Beobachtungen nicht entscheiden.

Nachdem sich im Früheren stets gezeigt hat, dass auch bei den unzerlegten Körpern beim Schmelzpunkte nahezu $s = \frac{m}{nc}$ sei, ist es erlaubt, dies festhaltend, auch einmal rückwärts zu schliessen, und aus dem specifischen Gewichte eines solchen Körpers n und hieraus α zu berechnen. Auf diesem Wege soll nun aus dem specifischen Gewichte des Quecksilbers die Anzahl der physikalischen Atome bestimmt werden.

Ich führe zuerst folgende directe Beobachtungen an:

Quecksilber Hg_2 $ts = 360^\circ$ $te = -40^\circ$

bei 0° spec. Gew. = 13·634	Biddle	} gegen Wasser von 4 $^\circ$ C. als Einheit.
” ” ” ” = 13·5983	Kupffer	
” ” ” ” = 13·5886	Biot und Arago	
” ” ” ” = 13·5959	Regnault	
” ” ” ” = 13·596	Kopp	

Es ist nun nicht ohne Interesse, die hier angeführten Resultate directer Beobachtung mit Zahlen zu vergleichen, welche auf einem hievon verschiedenen Wege ermittelt worden sind.

Die in der bekannten Formel für barometrische Höhenmessungen vorkommende Constante, welche der Theorie nach $Mhz = A^m$ ist (wo M den Modulus des Brigg'schen Logsystems, $h = 0\cdot76^m$ und z das Verhältniss der Dichte des Quecksilbers bei 0° zur Dichte der atmosphärischen Luft bei 0° C, $0\cdot76^m$ B. St. unter der geographischen Breite von 45° bezeichnet), wurde von Ramond durch trigonometrische und barometrische Messungen im südlichen Frankreich zu 18393^m bestimmt. Hieraus nun berechnet sich $z = 10510\cdot5$ nahezu in Übereinstimmung mit dem von Regnault gefundenen Werthe $z = 10517\cdot3$, welchen derselbe aus seinen Bestimmungen der Dichte des Quecksilbers und der Luft für die obigen Umstände ermittelte. Bezeichnet man nun mit λ das Verhältniss der Dichte des Wassers von 4° C. zur Dichte der Luft bei obigen Bedingungen, so ergibt sich $d = \frac{z}{\lambda}$ für die Dichte des Quecksilbers bei 0° verglichen mit der Dichte des Wassers bei 4° als Einheit.

Setzt man nun für $\frac{1}{\lambda}$ den von Regnault gefundenen Werth $\frac{1}{\lambda} = 0\cdot001293187$, für z obige, aus Ramond's Constante berechnete Zahl, so ergibt sich $d = 13\cdot592$ natürlich in derselben Übereinstimmung mit Regnault's Beobachtung, welche sich bei den Werthen von z zeigte.

Wenn man hingegen den von Biot und Arago, ferner den von Dumas und Boussingault für λ gefundenen Werth substituirt, ist jene Übereinstimmung nicht zu bemerken, da letztere Zahlen bei Weitem nicht jenen Grad von Genauigkeit besitzen als Regnault's Bestimmungen.

Fluorwasserstoff HFl.

Spec. Gew. = 1.0609 bei ? H. Davy $ts = 15^{\circ}$?

$$m = 20$$

$$n = \frac{n}{cs} = 4.29$$

$$\alpha_{F1} = n - 1 = 3.19.$$

Da diese Beobachtung des specifischen Gewichtes für eine relativ zu hohe Temperatur gilt, so muss der erhaltene Werth jedenfalls viel zu gross sein, daher wohl $\alpha_{F1} = 2$ als wahrscheinlicher anzunehmen ist.

Radical Bor.

$$B = 11.$$

Es können zur Zeit blos die folgenden Beobachtungsergebnisse benützt werden:

Borsaures Äthyl $C_6H_{13}BO_3$.

Spec. Gew. = 0.871 bei ? Bowman } $ts = 120^{\circ}$
 0.8849 „ 0° Ebelmen u. Bouquet }

$$m = 146$$

$$n = \frac{m}{0.8849 e} = 36.66$$

$$\alpha_B = n - 33 = 3.66.$$

Borsaures Amyl $C_{15}H_{33}BO_3$.Spec. Gew. = 0.870 bei 0° Ebelmen u. Bouquet = $ts 270^{\circ} \dots 275^{\circ}$

$$m = 272$$

$$n = \frac{m}{cs} = 69.48$$

$$\alpha_B = n - 69 = 0.48.$$

Man sieht sogleich, dass bei der letztangeführten Verbindung, wegen zu geringen Gehaltes an Bor, kein brauchbares Resultat erhalten werden kann. Bei der ersteren hingegen ist die Beobachtungstemperatur relativ zu hoch. Aus dem Ganzen lässt sich schliessen, dass α_B ungefähr = 2 sei.

IV.

Nachdem in dem Vorhergehenden der Versuch gemacht worden, für mehrere unzerlegte Radicale jene Constanten zu ermitteln, welche ich mit α bezeichnet habe, erscheint es nunmehr nothwendig, die erhaltenen Resultate zusammenzustellen und zu vergleichen.

Es ist zweckmässig, dieselben zuerst nach dem Grade der Wahrscheinlichkeit, welche die einzelnen Werthe besitzen, abzutheilen, damit bei der weiteren Vergleichung das Urtheil ein richtiges werde. Wenn nun die vorher bestimmten Zahlen nach Berücksichtigung aller Umstände in solche Abtheilungen gebracht werden, so erhält man die folgende Übersicht, wo die Zahlen, durch die betreffenden Radicale bezeichnet, nach ihrer Wahrscheinlichkeit in absteigender Ordnung zusammengestellt sind.

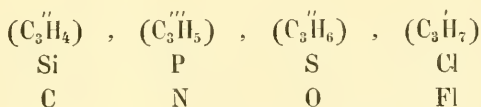
- I. α für H, O, C.
 II. „ „ Cl, Br, S, N.
 III. „ „ P, Sn, Hg, Sb, Si.
 IV. „ „ J, As, B, Fl.

Um später die Anzahl der physikalischen Atome mit den entsprechenden chemischen Atomgrössen leicht vergleichen zu können, sollen zuerst mehrere Radicale angeführt werden, welche, wie sie in horizontaler und verticaler Richtung auf einander folgen, Reihen bilden:

H = 1														
Dif.	'	= 18	Dif.	''	= 15	Dif.	'''	= 13	Dif.	''''	= 11	Dif.	'	= 10
	Fl	= 19	3	O	= 16	2	N	= 14	2	C	= 12	1	B	= 11
Dif.		= 16.5			= 16			= 17			= 16.5			
	Cl	= 35.3	3.5	S	= 32	1	P	= 31	2.5	Si	= 28.5	.		?
Dif.		= 44.5			= 48			= 44			= 41.5			
	Br	= 80	0	Se	= 80	3	As	= 75	3	?	= 70	.		?
Dif.		= 47			= 48			= 43			= 48			
	J	= 127	-1	Te	= 128	8	Sb	= 120	2	Sn	= 118	.		?
Dif.								= 88						
			Bi	= 208		Au = 197

Man sieht, dass auch die Differenzen die Reihe nicht genau innehalten, und wenn auch noch Manches auf Rechnung unserer mangelhaften Kenntniss der chemischen Atomgrössen gesetzt werden darf, so lässt sich doch kaum behaupten, dass diese Zahlen arithmetische Reihen bilden. Es muss vorläufig genügen zu wissen, dass diese Zusammenstellung durch die chemischen Atomgrössen und durch die chemischen Eigenschaften der einzelnen Radicale gerechtfertigt sei, das Bruchstück der letzten Horizontalreihe ist ganz hypothetisch. Welches Radical nach dem Silicium in die Kohlenstoffreihe zu setzen sei, ist noch ungewiss. Das Radical Titan mit der Atomgrösse $Ti = 50$ entspricht nicht jenem Platze. Das Radical Tantal würde zwar nach dem jetzt angenommenen Atomgewicht 68.9 Genüge leisten, doch ist noch nicht zu entscheiden, ob $Ta = 68.9$ oder das Doppelte anzunehmen sei.

Wenn man endlich an den aufgeführten Reihen die entsprechende Basicität berücksichtigt, so findet man, was Aufeinanderfolge und Differenz der chemischen Atomgrössen und der Basicität anlangt, völlig analoge Beispiele unter den zusammengesetzten (organischen) Radicalen, wie man unter andern aus der folgenden Parallele ersieht:



In der nachstehenden Tabelle sind die Werthe von α für die oben zusammengestellten Radicale angesetzt, und zwar in derselben Reihenfolge, durch die römische Ziffer sind, wie früher angeführt worden, die Grade der Wahrscheinlichkeit angedeutet.

α für $H = 1$											
A	α für	Fl = 2	IV.	f. O = 2	I.	f. N = 2	II.	f. C = 2	I.	f. B = 2	IV.
B	„	Cl = 4.5	II.	f. S = 4	II.	f. P = 4	III.	f. Si = 4	III.
C	„	Br = 5.5	II.	f. Se = ?	.	f. As = 4.5	IV.	f. ?
D	„	J = 7	IV.	f. Te = ?	.	f. Sb = 5	III.	f. Sn = 6	III.
E	„	f. Bi = ?	f. Au = ?	.

Wenn man hier die für α gewonnenen Zahlenresultate in ihrer Aufeinanderfolge und nach den betreffenden Gewichten vergleicht, gelangt man bald zu dem Schlusse, dass die Zahlen jeder Horizontalreihe nahezu gleich seien, so dass ihre Differenzen in dieser Richtung sehr gering gegen jene Differenzen sein müssen, welche sich zwischen den Zahlen jeder Verticalreihe herausstellen, daher man die folgenden als Mittelzahlen annehmen darf:

$$\begin{aligned} & \alpha = 1 \text{ für H} \\ A. & \alpha = 2 \text{ „ Fl, O, N, C, B} \\ B. & \alpha = 4 \text{ „ Cl, S, P, Si, .} \\ C. & \alpha = 5 \text{ „ Br, Se, As, } ^1) \text{ .} \\ D. & \alpha = 6 \text{ „ J, Te, Sb, Sn.} \end{aligned}$$

Es bedarf nur eines Blickes auf die oben angeführten chemischen Atomgrößen, um den Zusammenhang zwischen diesen und den Werthen von α einzusehen, so dass man behaupten kann, dass α auch eine Function des chemischen Atomgewichtes sei. Dabei darf indessen nicht übersehen werden, dass die Differenzen zwischen der Reihe unter *A* und der unter *B* nahezu 4mal so gross ist, als sie es, entsprechend der Differenz der Atomgrößen, sein sollte: Denn nach den Zahlen der Reihen *B*, *C*, *D* zu urtheilen, sollte für die Reihe *A* der Werth von α im Mittel 3·5 sein, wonach also α zwischen der Reihe *A* und *B* sich mit einem grossen Sprunge ändert, dem die Differenz der Atomgrößen nicht entspricht. Hiefür sind indessen analoge Fälle bei den Moleculargrößen der unzerlegten Körper für dieselben Glieder der Reihen bekannt:

Während nämlich der Molecul des Sauerstoffgases = O_2 ist, fand man das Molecul des Schwefels = S_6 ²⁾, während die Moleculargröße des Stickstoffgases = N_2 ist, beobachtete man für Phosphor und Arsen P_4 und As_4 . Ob nicht Ähnliches bei Fluor gegenüber den anderen Gliedern der entsprechenden Reihe, bei Kohle und den übrigen darauf folgenden Gliedern stattfindet, ist uns unbekannt. Ferner entsprechen dieser sprungweisen Änderung die chemischen

¹⁾ Ich werde auch in der Folge $\alpha_{As} = 5$ und $\alpha_{Sb} = 6$ annehmen.

²⁾ Dieses gilt für dieselben relativen Temperaturen, bei denen bisher die Dampfdichten bestimmt wurden; für höhere Temperaturen in dessen fanden S. C. Deville u. Troost für Schwefel $D = S_2$, für Selen $D = Se_2$ (bei 1040°), dagegen für Phosphor $D = P_4$ (bei 1040°). Compt. rend. T. XLIX, p. 239 ff.

und krystallographischen Verhältnisse: Die Analogie der Verbindungen der Radicale P, As, Sb ist viel grösser als die zwischen den Verbindungen der Radicale Stickstoff und den ersteren; bezüglich der Isomorphie der drei Radicale P, As, Sb herrscht eine Übereinstimmung, welche das Radical N nicht befolgt u. s. w.

Gerade so nun, wie sich die Reihe A von den drei folgenden abhebt, so scheint noch eine fünfte Reihe sich anzuschliessen (wovon nur vermuthungsweise *Bi*, *Au* angeführt wurden), welche neben der allgemeinen Analogie gegenüber den früheren Gliedern doch in gewissen Beziehungen wieder eigenthümliche Unterschiede aufweisen würde.

Man wird leicht bemerken, dass im Vorigen die Anzahl der physikalischen Atome für manche Radicale berechnet wurde, wo es die ungenügende Anzahl an Beobachtungen kaum zuliess. Dies geschah offenbar nur darum, weil jene Radicale der oben angeführten Hauptgruppe angehören, wo sich eine grössere Zahl nahezu richtiger Werthe finden und nach der Zusammenstellung von diesen aus auf die weniger sicheren Werthe schliessen liess, so dass ein grosser Theil der Unsicherheit bei den letzteren weggeschafft werden konnte.

Für alle hier nicht angeführten unzerlegten Radicale sind höchst wenige, man könnte fast sagen, gar keine Beobachtungen des speciellen Gewichtes flüssiger Verbindungen bekannt, daher es zur Zeit nicht thunlich ist, noch andere Radicale in den Bereich dieser Rechnung zu ziehen, was einer späteren Zeit überlassen werden muss.

Es werden, wie man aus dem Vorigen schliessen darf, die besprochenen Constanten ein nicht ganz unwichtiges Mittel abgeben, den Zusammenhang zwischen den Werthen der chemischen Atomgrössen aufzuklären und so vielleicht zur Lösung einer der wichtigsten Fragen der heutigen Chemie einiges beitragen.

Die wichtigste Grundlage der speciellen Forschung in dieser Richtung wird das Studium der metallhaltigen Kohlenstoffverbindungen werden, wie denn die Resultate solcher Arbeiten schon dazu beigetragen haben, mehrere wichtige Fragen zu erledigen.

Das Verhältniss der besprochenen Constanten zu den chemischen Atomgrössen und den Moleculargewichten lässt noch andere Betrachtungsweisen zu, von denen ich eine erwähnen will.

Wenn es einst gestattet sein wird, die Ursachen der Bewegung der kleinsten Theilchen, die wir chemische Reaction nennen, auf bekannte Thatsachen zurückzuführen, dann wird gewiss die Grösse des mittleren physikalischen Atomgewichtes der Radicale für jene Betrachtungen von Wichtigkeit sein. Es ist jedenfalls etwas frühe, darauf hinzuweisen, doch will ich anführen, was sich aus den bis jetzt berechneten Zahlen ergibt.

Die mittlere Masse der chemischen Atome, bezogen auf die des Wasserstoffs als Einheit, die im allgemeinen durch $\frac{m}{n}$ ausgedrückt wird, kann bezüglich der unzerlegten Radicale mit $\frac{a}{\alpha}$ (wo a = dem chemischen Atomgewicht) bezeichnet werden. Wenn nun die die Werthe von $\frac{a}{\alpha}$ für die oben angeführten Radicale an einander gereiht werden, so erhält man die folgende Übersicht:

für H . . .	$\frac{a}{1} = 1$	für N . . .	$\frac{a}{2} = 7$
„ Fl . . .	$\frac{a}{2 \cdot 0} = 9 \cdot 5$	„ P . . .	$\frac{a}{4} = 7 \cdot 7$
„ Cl . . .	$\frac{a}{4 \cdot 5} = 7 \cdot 77$	„ As . . .	$\frac{a}{5} = 15$
„ Br . . .	$\frac{a}{5 \cdot 5} = 14 \cdot 55$	„ Sb . . .	$\frac{a}{6} = 20$
„ J . . .	$\frac{a}{7} = 18 \cdot 1$	„ C . . .	$\frac{a}{2} = 6$
„ O . . .	$\frac{a}{2} = 8$	„ Si . . .	$\frac{a}{4} = 7$
„ S . . .	$\frac{a}{4} = 8$	„
„ Se . . .	$\frac{a}{5} = 16$	„ Sn . . .	$\frac{a}{6} = 19 \cdot 6$
„ Te . . .	$\frac{a}{6} = 21$	„ B . . .	$\frac{a}{2} = 5 \cdot 5$

Die Richtigkeit dieser Zahlen hängt natürlich grösstentheils von der Richtigkeit der Werthe von a ab. Sie bieten viele interessante Vergleiche, auf die ich nicht erst aufmerksam zu machen brauche.

Noch viel mehr Interesse gewährt indess die Betrachtung der Grösse des mittlern physikalischen Atomgewichts bei jenen Radicalen, die sich am häufigsten äquivalentweise ersetzen, oder einander ganz gleichwerthig sind. Es mögen mehrere solche mit den entsprechenden Werthen von $\frac{m}{n}$ angeführt werden:

$$\text{für Cl} \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 7.77 \quad \text{für SO}_2 \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 8$$

$$,, \text{ NO}_2 \quad . \quad . \quad ,, = 7.66 \quad ,, \text{ CO} \quad . \quad . \quad ,, = 7$$

$$,, \text{ CN} \quad . \quad . \quad ,, = 6.5$$

$$\text{für NH}_3 \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 3.4$$

$$,, \text{ CH}_2 \quad . \quad . \quad ,, = 3.5;$$

$$\text{für SO}_2 \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 8 \quad \text{für SO}_3 \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 8$$

$$,, \text{ NH}_2 \quad . \quad . \quad ,, = 4 \quad ,, \text{ CO}_2 \quad . \quad . \quad ,, = 7.3$$

$$\text{für NH} \quad . \quad . \quad \frac{m}{n} = 5$$

$$,, \text{ C} \quad . \quad . \quad ,, = 6.$$

Man bemerkt hier überall bei den verglichenen Radicalen annähernde Gleichheit oder ein einfaches Verhältniss der Werthe von $\frac{m}{n}$, in Übereinstimmung mit den bei den Werthen von $\frac{a}{\alpha}$ gemachten Erfahrungen. Tritt dieses wirklich allgemein ein, so ergibt sich daraus der Satz: Für jene Radicale, die, ohne den Charakter der Verbindung zu ändern, einander ersetzen können, sind die mittleren physikalischen Atomgewichte entweder nahezu gleich, oder sie stehen in einem einfachen Verhältniss zu einander.

Sollte sich dieses Resultat bestätigen, so wird es für die Theorie nicht ohne Wichtigkeit bleiben. Jedesfalls wird der Satz dann in einer andern Form auftreten, wie denn alle, jetzt mit Mühe auf empirischem Wege errungenen Einzelnresultate, über deren allgemeine Wahrheit wir bis dahin stets in bescheidener Ungewissheit bleiben müssen, dann erst eine gemeinschaftliche Basis erlangen und einer zusammenhängenden Erklärung entgegen gehen werden.

V.

Ich glaube eine Pflicht zu erfüllen, wenn ich am Schlusse dieser Arbeit auf jene Bemühungen hinweise, die auf dasselbe Ziel gerichtet waren, welches ich hierbei verfolgte. Es liegt mir ob, darzuthun, zu welchem Resultate man zuletzt gelangt war, diese Ergebnisse vorurtheilsfrei zu würdigen und nachzuweisen, in wie weit meine Arbeit bezüglich des Standpunktes von dem aus dieselbe unternommen wurde, sowie hinsichtlich des Erfolges von den früheren sich unterscheidet.

Dass ich dies nicht sogleich im Anfange gethan, kann ich wohl damit rechtfertigen, dass ich die Sache von einem andern Gesichtspunkte auffasste und daher meine Untersuchung nicht an die früheren Anschauungen anschliessen konnte, ferner, dass mir erst während des Verfolges der Untersuchung das Verhältniss jener Resultate gegenüber den meinigen klar wurden.

Die Geschichte jener Bestrebungen, welche die Ergründung des Volumengesetzes flüssiger Verbindungen zum Zwecke hatten, im Ganzen vorzuführen, ist hier nicht der Ort. Ich kann ohne weiteres auf die Darstellung H. Kopp's verweisen ¹⁾, der seit Beginn dieser Forschungen mit grösstem Eifer daran gearbeitet, der für seine Errungenschaften unermüdet gekämpft und bis in die letzte Zeit dieses Feld fast allein behauptet hat. Nur das, was Kopp selbst als allgemeine Ergebnisse seiner Untersuchungen jetzt noch anerkennt, seine Untersuchungsmethode, sowie einiges von dem, was sein Hauptgegner Schröder festzustellen versucht hat, möge hier eine kurze Discussion erfahren, damit durch den Vergleich mit dem von mir eingeschlagenen Wege und den erhaltenen Resultaten dem Leser ein Einblick in die Entwicklung der ganzen Frage möglich wird.

Zuerst muss bemerkt werden, dass alle Versuche der Ergründung des Volumengesetzes flüssiger Körper davon ausgingen, den Quotienten des specifischen Gewichtes in das Moleculargewicht $\frac{m}{s}$, der von Kopp zuletzt specifisches Volum, von Anderen Molecularvolum, Atomvolum, oder wenn man statt m die Äquivalentzahl setzte, Äquivalent-

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. XCVI, S. 153 ff.

volum genannt wurde, für die verschiedenen Verbindungen zu vergleichen, um zu sehen, ob sich hierbei eine Gesetzmässigkeit herausstelle. Auf diese Grösse: $\mathfrak{B} = \frac{m}{s}$ beziehen sich nun alle weiteren Betrachtungen, welche früher zu jenem Zwecke angestellt wurden.

Eine Sache von der grössten Wichtigkeit war nunmehr die Feststellung jener Temperaturen, bei denen das Volumen der Flüssigkeiten verglichen werden sollte, damit der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Volum klar würde. Es haben nun Kopp, Schröder und alle, die auf deren Betrachtungsweise eingingen, die Temperaturen gleicher Spannkraft der Dämpfe als Vergleichstemperaturen für die Volumina der entsprechenden Flüssigkeiten angenommen. Dem entspricht nunmehr alles weitere: Alle ungünstige Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen, alle ferneren gewagten Hypothesen sind nur als Consequenzen der obigen Annahme zu betrachten, daher bei Beurtheilung des Ganzen namentlich hierauf stets Rücksicht genommen werden muss.

Die Methode der Untersuchung war hiernach diese, dass man das spezifische Volum für den Siedepunkt bestimmte und dasselbe mit der chemischen Zusammensetzung verglich. Hierbei gelangte Kopp zu einer Reihe von Ergebnissen, von denen dieser Forscher die folgenden bis jetzt festgehalten hat.

Wenn die spezifischen Volumina beim Siedepunkte verglichen werden, so ergibt sich dass:

1. gleicher Zusammensetzungs - Differenz eine gleiche Differenz der spezifischen Volumina entspreche,
2. isomere Verbindungen gleiche spezifische Volumina besitzen,
3. äquivalente Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich ohne erhebliche Änderung des spezifischen Volumen ersetzen könne,
4. das spezifische Volumen einer Verbindung sich annähernd durch die Summe der spezifischen Volumina der einzelnen Bestandtheile darstellen lasse.
5. Die spezifische Volumina der unzerlegten Radicale nahezu ganzzahlige Multipla einer Constanten seien (deren Werth nicht genau ermittelt werden konnte).

Wie Kopp diese Sätze weiter ausführte, werde ich weiter unten darthun. Von Schröder's Behauptungen hebe ich nur die eine hervor, deren Unrichtigkeit übrigens Kopp auch bald nachgewiesen hat: dass nämlich beim Siedepunkte die Gewichtsmengen C, H₂, O geradezu gleiches specifisches Volumen besitzen, so dass bei den Kohlenstoff-Verbindungen die specifischen Volume für den Siedepunkt geradezu im Verhältnisse der Anzahl der (früher angenommenen) chemischen Atome stehe.

Die von Kopp erhaltenen Resultate, insofern sie auf blosser Erfahrung beruhen und keinerlei Annahme oder Theorie zur Grundlage haben, musste ich, wenn auch in anderer Form, bestätigt finden; was hingegen das Theoretische anlangt, muss ich gestehen, dass, wie schon aus dem Früheren zu entnehmen ist, ich keine der früher aufgestellten Ansichten theile.

Wenn ich nun die angeführten Punkte einzeln durchgehe, so habe ich zuerst wieder der Auffassung des Quotienten $\frac{m}{s} = \mathfrak{B}$, des sogenannten specifischen Volumens zu erwähnen.

Wenn man einerseits gar nicht zu wiederholen braucht, dass die Anschauungen, die sich in den Worten Molecularvolum, Atomvolum, aussprechen, auf falschen Vorstellungen beruhen, so lässt sich andererseits auch nicht leugnen, dass die Betrachtung des specifischen Volumen, so wie sie durchgeführt wurde, wenn auch die Untersuchung des Volumengesetzes vereinfachte, dennoch auch unrichtige Vorstellungen entstehen machte. Da sich nämlich das specifische Volum in vielen Fällen als eine Summe vorher bekannter Zahlen annähernd darstellen liess, so entstand die Ansicht, dass jedes einzelne Radical ein bestimmtes Volum besitze, mit dem es in die Verbindungen eingehe. Freilich musste hie und da, um den Beobachtungen zu genügen, auch angenommen werden, dass dieses Volumen bei einigen Radicalen sich zu ändern vermöge. Davon übrigens weiter unten. Das Gesagte genügt, um zu zeigen, dass die letzteren Vorstellungen zu verwerfen seien, da sie eine Menge Separathypothesen nöthig machen, um nicht zu sagen dass sie den bis jetzt gewonnenen Anschauungen geradezu widersprechen.

Ich habe hingegen das relative Volumen oder das Volum der Gewichtseinheit in Betracht gezogen und durch Vergleich dieser Grösse den Zusammenhang zwischen Volum und chemischen Zusam-

mensetzung darzuthun versucht, so dass, weil ich mich auch weiter jeder wesentlichen Annahme enthielt, die gewonnene Formel als ein Ausdruck der Thatsachen zu betrachten ist.

Ich komme nun wiederum darauf zu sprechen, ob die Annahme richtig gewesen sei, dass die Volumina der Flüssigkeiten bei Temperaturen gleicher Spannkraft der entsprechenden Dämpfe zu vergleichen seien, damit die Abhängigkeit des Volumens von der chemischen Zusammensetzung hervortrete.

Ich habe bereits früher angedeutet, dass diese Annahme der Erfahrung widerspreche, doch muss ich, um dieselbe, der Wichtigkeit der Sache gemäss, gründlich zu widerlegen, geradezu einige Thatsachen anführen.

Wenn wieder das specifische Gewicht mit s , das relative Volum mit $V = \frac{1}{s}$ bezeichnet und letzteres als eine Function der für die chemische Zusammensetzung geltenden Grössen (p) der Temperatur (t) und des Druckes (b) ¹⁾ angesehen wird, so kann man schreiben:

$$V = \varphi(p) \psi(p, t, b),$$

so dass der erste Theil des zweiten Gliedes die Abhängigkeit des Volumen von der chemischen Zusammensetzung, der zweite Theil den Ausdehnungscoefficienten bezeichnet, gerechnet von jener Temperatur an, wo für alle Flüssigkeiten $\psi(p, t, b) = C$ ist. Wenn ferner die relativen Volumina zweier flüssiger Verbindungen bei Temperaturen gleicher Spannkraft der Dämpfe mit V_1 und v_1 , V_2 und v_2 , V_3 und v_3 allgemein durch V_n und v_n , jene Temperaturen mit t_1 und t'_1 , t_2 und t'_2 . . . allgemein mit t_n und t'_n bezeichnet werden, so muss, da für alle Temperaturen $\frac{\varphi(p)}{\varphi(p')} = k$ eine Constante ist, und nach jener Annahme $\psi(p, t_n, b) = \psi(p', t'_n, b) = C_n$ sein soll, der Satz gelten:

$$\frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \frac{V_3}{v_3} = \dots = k.$$

Setzt man nun $V_1 = 1$ und $v_1 = 1$, so muss auch $\frac{V_2}{v_2} = 1$ u. s. w., somit $V_2 = v_2$, $V_3 = v_3$ u. s. w. sein.

1) Bei allen bisher benützten Beobachtungen des sp. Gew. ist b dieselbe Constante.

Dass dieses jedoch durchaus nicht der Fall sei, beweisen schon hinlänglich die folgenden Zahlen, die den Beobachtungen Regnault's, Kopp's und Pierre's entnommen sind. (Die Spannkraft der Dämpfe ist mit e bezeichnet.

Schwefelkoh-

lenstoff..	$e=760^{\text{mm}}$	bei	47°	$e=199.3^{\text{mm}}$	bei	10°	$e=79^{\text{mm}}$	bei	—	10°
Wasser....	$e=760^{\text{mm}}$	„	100	$e=199.3^{\text{mm}}$	„	66.4	$e=79^{\text{mm}}$	„		47
Schwefelk..	$V_1=1.000$	„	47	$V_2=0.9592$	„	10	$V_3=0.9339$	„	—	10
Wasser....	$v_1=1.000$	„	100	$v_2=0.9779$	„	66.4	$v_3=0.9687$	„		47
Äther.....	$e=760^{\text{mm}}$	„	34.4	$e=286.5^{\text{mm}}$	„	10	$e=69.2^{\text{mm}}$	„	—	20
Wasser....	$e=760^{\text{mm}}$	„	100	$e=286.5^{\text{mm}}$	„	74.8	$e=69.2^{\text{mm}}$	„		44.4
Äther.....	$V_1=1.000$	„	34.4	$V_2=0.9618$	„	10	$V_3=0.9193$	„	—	20
Wasser....	$v_1=1.000$	„	100	$v_2=0.9830$	„	74.8	$v_3=0.9677$	„		44.4
Alkohol....	$e=760^{\text{mm}}$	„	78	$e=44^{\text{mm}}$	„	20	$e=4.6^{\text{mm}}$	„	—	15
Wasser....	$e=760^{\text{mm}}$	„	100	$e=44^{\text{mm}}$	„	35.9	$e=4.6^{\text{mm}}$	„		0
Alkohol....	$V_1=1.000$	„	78	$V_2=0.9332$	„	20	$V_3=0.8995$	„	—	15
Wasser....	$v_1=1.000$	„	100	$v_2=0.9644$	„	35.9	$v_3=0.9588$	„		0

Wenn ich nun einerseits jene Annahme verwerfen musste, so war andererseits doch erforderlich, bezüglich der Vergleichstemperaturen etwas festzustellen. Daher wählte ich die Schmelzpunkte (bei demselben Drucke) als solche Vergleichstemperaturen, weil bei denselben die Temperatur für den flüssigen Zustand das Minimum erreicht. Die später eintretende mangelhafte Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung schrieb ich der ungenügenden Kenntniss der unter (p) auftretenden Constanten zu. Als ich mich jedoch überzeugt hatte, dass dies nicht angehe, musste ich auch letztere Annahme fallen lassen. Nachdem indess mit ihrer Hilfe die Abhängigkeit des Volumen von der chemischen Zusammensetzung aufgeklärt war, zeigte ich, dass wofern man vom Schmelzpunkte des Wassers ausgeht, jene Vergleichstemperaturen (t_r), bei denen die Grösse $\psi(p, t, b) = \varepsilon$ für alle flüssigen Verbindungen dieselbe Constante ist, ein natürliches Verhältniss zu den Schmelzpunkten zeigen, und bei höherem Moleculargewichte mit denselben zusammen fallen: dass also die gemachte Annahme dennoch auf einer richtigen Basis beruhe.

Bei den allgemeinen Folgerungen über die Volumina flüssiger Körper konnte sich Kopp fast allein auf seine und Pierre's Beob-

achtungen stützen, die eine bedeutende Zahl von Verbindungen umfassen; zugleich war er jedoch auf eben diese beschränkt, da die Ausdehnung bis zum Siedepunkte bloß für diese Fälle bekannt war.

Ich habe hingegen auch andere Beobachtungen berücksichtigen können, theilweise musste ich es thun. Nun ist bei vielen Beobachtungen des specifischen Gewichtes zwar die Temperatur angegeben, sehr selten aber gesagt, auf welches Volumen Wasser als Einheit sie sich beziehen. Meistens ist wohl das Volumen des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gemeint, so dass für den vorliegenden Zweck das specifische Gewicht auf Wasser von 0° zu reduciren wäre. Dies habe ich jedoch nur dann gethan, wenn ich genaue Zahlen brauchte und die Ermittlung solcher überhaupt möglich erschien. Dort hingegen, wo die Beobachtungsfehler und die Unsicherheit bezüglich t_r ohnehin jede Genauigkeit vereitelte, wäre es unnützer Aufwand an Zeit und Mühe gewesen, die Beobachtungen in dieser Weise zu corrigiren: einerseits weil der entstehende Fehler bei mittlerer Temperatur nur etwa $\frac{1}{1000}$ beträgt, andererseits weil auch manche Beobachtungen benützt werden mussten, wo die Temperaturangabe überhaupt fehlte.

Man wird es ferner bei Kopp sowie bei mir leicht entschuldigen, dass nicht — wie es in aller Strenge sein sollte — die Dichte anstatt des specifischen Gewichtes in die Betrachtung eingeführt worden sei. Die scheinbare Gleichstellung der beiden Begriffe gewährte den Vortheil der Einfachheit, ohne dem ganzen Eintrag zu thun, da die jetzigen Beobachtungen noch keine solche Zartheit besitzen, um gegen die Änderung der Schwere empfindlich zu sein.

Was nun die von Kopp für den Quotienten $\frac{m}{s}$ beim Siedepunkte erhaltenen Resultate anlangt, erscheint es mir von Vortheil, sogleich den von mir gefundenen Ausdruck anzuführen und schrittweise mit jenen Ergebnissen zu vergleichen.

Für das specifische Gewicht gilt der Ausdruck: $s = \frac{m}{nc\varepsilon}$.

Hieraus folgt $\frac{m}{s} = nc\varepsilon$;

für n den speciellen Werth gesetzt

$$\frac{m}{s} = (aa + ba' + da'' + \dots) c\varepsilon = \mathfrak{B},$$

D. i. die Grösse \mathfrak{B} ist für den Fall $\varepsilon = 1$ gleich der Summe jener Producte, die sich aus den für jedes Radical geltenden Constanten α , den Coëfficienten $a, b \dots$ und der Constanten c zusammensetzen.

Kopp gelangte, wie man aus dem oben Angeführten ersieht, zu dem Resultate, dass sich \mathfrak{B} durch eine solche Summe annähernd darstellen lasse. Da er indess von der oben widerlegten Ansicht ausging, dass beim Siedepunkte für alle flüssigen Verbindungen $\varepsilon = \text{constant}$ sei, so konnte zwischen Rechnung und Beobachtung überhaupt keine befriedigende und auch dann nur eine annähernde Übereinstimmung hervortreten, als Kopp noch eine andere Hypothese zu Hilfe nahm. Davon indess später. Vorerst muss noch die Behauptung Schröder's, dass die specifischen Volumina von C, H_2 , O beim Siedepunkte allgemein einander gleich seien u. s. w. erörtert werden. Mit dem Ausdruck 2) und den früher für $\alpha_C, \alpha_H, \alpha_O$ angeführten Werthen verglichen, zeigt sich dies zwar für andere Temperaturen, nicht aber für die Siedepunkte richtig. Diese Meinung Schröder's heisst wiederum so viel, dass ε beim Siedepunkte für alle Verbindungen dieser Radicale dieselbe Constante sei.

Diese Ansicht widerlegte zwar Kopp, indem er auf den Widerspruch hinwies, in welchem dieselbe mit der Erfahrung stehe (wie denn z. B. für Wasser bei t_s $\varepsilon = 1.043$ ist, während sich für Valeriansäure bei t_s , $\varepsilon = 1.206$, für Aldehyd bei t_s , $\varepsilon = 1.264$ berechnet). Doch musste Kopp selbst später, um die Rechnung mit den Beobachtungen in Einklang zu bringen, annehmen, dass die specifischen Volumina, wenigstens einiger unzerlegten Radicale veränderlich seien ¹⁾. Einer Auffassung der Gerhardt'schen (typischen) Formeln folgend, welche der früheren Radicaltheorie entspricht, nahm er für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff verschiedene specifische Volume an, je nachdem sie sich innerhalb oder ausserhalb des Radicales befänden.

Ich brauche es nicht zu wiederholen, — worauf ich bereits früher aufmerksam gemacht habe — dass diese Annahme und mit ihr die betreffende Radicaltheorie dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr entsprechen. Noch weniger kann ich auf die wunderlichen Resultate eingehen, welche Nordenskiöld, Schiff

¹⁾ D. i. dass α variabel sei.

und Andere erhielten, die in dieser Richtung noch weiter gingen. Genug dass solche Dinge in einer Zeit vorkommen, in welcher über die wahre Bedeutung des Wortes Radical schon völlige Klarheit herrschen sollte.

Die Thatsachen, welche die letztere Annahme Kopp's hervorriefen, sind indess keine anderen als jene, auf die ich bereits hinlänglich aufmerksamer gemacht habe: dass nämlich der Ausdehnungs-Coefficient ε nur innerhalb derselben Reihe chemisch ähnlicher Verbindungen demselben Gesetze folge. Jedoch hat ε nicht für die ganze Reihe denselben Werth, noch ist es eine geradlinige Function von m ¹⁾, daher konnten auch nach jener Annahme die für \mathfrak{B} berechneten Zahlen keine völlige Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen.

Die von Kopp ermittelten Erfahrungsergebnisse stehen natürlicher Weise im vollsten Einklange mit dem von mir erhaltenen Ausdrucke. Die angeführten Sätze, dass — innerhalb derselben Gruppe ähnlicher Verbindungen — gleicher Zusammensetzungsdifferenz eine gleiche Differenz in \mathfrak{B} entspreche, dass isomere Verbindungen gleiches specifisches Volumen besitzen, dass C, H₂, O sich ohne bedeutende Änderung in \mathfrak{B} ersetzen können, entsprechen als specielle Folgerungen dem Ausdrucke 2) und den angeführten Werthen von α vollkommen.

Wo Kopp Gleichheit der specifischen Volumina findet, ist natürlich entweder n und ε gleich, oder die Werthe von n sind verschieden, die Gleichheit in \mathfrak{B} wird durch die Werthe von ε_s hergebracht z. B.

	n	c	ε_s	\mathfrak{B}_s
Chloral C ₂ HCl ₃ O	20·5	4·5	1·180	108·9 Kp.
Bromphosphor PBr ₃	20·5	4·5	1·177	108·6 Pierre.
Phenol C ₆ H ₆ O	20	4·5	1·152	103·6 K.
Kohlensuperchlorid CCl ₄	20	4·5	1·159	104·3 P.
Valeriansaures Methyl C ₆ H ₁₂ O ₂	28	4·5	1·184	149·6 K.
Naphthalin C ₁₀ H ₈	28	4·5	1·183	149·2 K.
Schwefligsaures Äthyl C ₄ H ₁₀ SO ₃	28	4·5	1·181	148·8 P.
Äthylalkohol C ₂ H ₆ O	12	4·5	1·152	62·2 K.
Schwefelkohlenstoff CS ₂	10	4·5	1·383	62·2 P.

1) Vgl. Berichte der kais. Akademie. Bd. XXXVII, S. 534 ff.

Kopp machte ferner den Versuch, die (sein sollende) Constante $\frac{m}{ns}$ zu bestimmen, indem er die Werthe $\frac{m}{ns} = c\varepsilon$ verglich.

Da er jedoch $\varepsilon_s = \text{constant}$ annahm, während diese Grösse eine variable ist, so konnte dies zu keinem Resultate führen: er erhielt für $c\varepsilon_s$ die äussersten Grenzen 4·7 . . . 6·2, wo die erste Zahl für Wasser, der zweite Werth für Schwefelkohlenstoff gilt. Es ist nämlich bei ts für Wasser $c\varepsilon = 4\cdot5 \times 1\cdot043$, für CS_2 , $c\varepsilon = 4\cdot5 \times 1\cdot383$.

Wie man aus dem Ganzen ersieht, hinderte stets die Annahme der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen die richtige Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen Volumen und chemischer Zusammensetzung. Stets trat eine unbekante Ursache dazwischen, um den Einklang der Rechnung und Beobachtung zu vereiteln; doch die Gewohnheit liess es übersehen, dass diese Ursache nur das Princip sei, von dem man ausgegangen.

Da Kopp auch flüssige Verbindungen in Betracht zog, die anderen Radicale als C, H, O entsprechen, so gelangte er zu dem Resultate, dass die sogenannten specifischen Volumina für verschiedene Radicale verschieden, und nahezu ganzzahlige Multipla einer Constante 5·5 seien, die sich am häufigsten für $c\varepsilon$ berechnete.

Da nun nach S. 901 das specifische Volum eines Theiles der Verbindung

$$\frac{m}{s} - (ba' + da'' \dots) c\varepsilon = aac\varepsilon = \mathfrak{B}_1$$

und hiernach $a = \frac{\mathfrak{B}_1}{ac\varepsilon}$

ist, so sind jene Coëfficienten Kopp's (abgesehen von der Variabilität von ε) identisch mit den von mir mit a bezeichneten Grössen. Ich vergleiche hier die von Kopp und von mir für a erhaltenen Werthe:

	K.	T.		K.	T.		K.	T.
a_{H}	= 1	= 1	a_{S}	= 4 *	= 4	a_{C}	= 2	= 2
a_{Cl}	= 4	= 4·5	a_{N}	= ? *	= 2	a_{Si}	= 6	= 4
a_{Br}	= 5	= 5·5	a_{P}	= 5	= 4	a_{Sn}	= 7	= 6
a_{J}	= 7	= 7	a_{As}	= 5	= 5			
a_{O}	= 2 *	= 2	a_{Sb}	= 6	= 6			

Die mit Sternchen bezeichneten Grössen nahm Kopp variabel an. Diese abgerechnet, bemerkt man grösstentheils Übereinstimmung der Zahlen.

Wenn überhaupt in der Jetztzeit einiges Licht über das Volumengesetz flüssiger Verbindungen verbreitet wird, so ist dies zuerst Kopp zu verdanken, der hiefür die meisten Beobachtungen lieferte, der weder Zeit noch Mühe sparte, um das nöthige Beobachtungsmaterial zu sammeln, der in der Untersuchung zuerst den richtigen Weg einschlug, und so am meisten dazu beitrug, die hieran sich knüpfenden Fragen einer Lösung entgegen zu führen, die wahrscheinlich in einiger Zeit gelingen wird.

Wäre nur früher schon jene hindernde Annahme hinweggeräumt worden, so würde die Erkenntniss der Beziehungen zwischen Volumen und chemischer Constitution schon längere Zeit zur Reife gebracht und die Frage über die Function der Wärme und des Druckes bezüglich des Volumen mehr entwickelt sein.

Unsere mangelhafte Kenntniss in der letztern Beziehung erlaubt indess auch jetzt noch keine genaue Vorausbestimmung des specifischen Gewichtes. Eine annähernde Berechnung hingegen ist nach dem von mir früher angegebenen Verfahren stets möglich, sobald für die betreffende Reihe von Verbindungen nur einige Beobachtungen vorliegen. Hiefür eine nähere Anleitung zu geben, unterlasse ich, da diese Berechnungen noch keine praktische Bedeutung haben.

Zum Schlusse führe ich einige erläuternde Worte über das Hauptresultat der vorliegenden Untersuchungen an und vergleiche letzteres mit dem, was uns bis jetzt über das Volumengesetz gasförmiger Körper bekannt ist. Wenn das absolute Gewicht eines Körpers $P = g M$, dessen Volumen im gasförmigen Zustande V , im flüssigen Zustande v , ferner die Anzahl der Molecule in diesem Körper S , die Anzahl der physikalischen Atome N , ausdrücken und im Übrigen dieselben Zeichen wie früher beibehalten werden, so kann man schreiben:

$$M = Sm \quad \text{und} \quad N = Sn.$$

Es ist ferner, wenn die Dichte allgemein auf die des Wasserstoffgases H_2 , wo $D = 2$, ist bezogen und von der Temperatur abgesehen wird, bekanntlich:

$$\frac{M}{V} = m$$

somit

$$V : V' = S : S',$$

d. i. gleiche Volumina gasförmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl Molecule.

Für den flüssigen Zustand ergibt sich:

$$\frac{M}{v} = \frac{m}{n} C,$$

wo
$$C = \frac{k\lambda}{c} = \frac{28.92 \times 773.28}{4.5} = 4970 \text{ ist.}$$

Hieraus folgt:

$$v : v' = Sn : S'n'$$

$$v : v' = N : N',$$

d. i. gleiche Volumina flüssiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl physikalischer Atome.

Schreitet man endlich zum Vergleiche der Volumina desselben Körpers für den gasförmig flüssigen Zustand, so erhält man:

$$V : v = C : n,$$

d. i. das Volumen eines Körpers ist im gasförmigen Zustande $\frac{4970}{n}$ mal grösser als im flüssigen Zustande.

Demnach kann man im Sinne der Moleculartheorie sagen:

Während im gasförmigen Zustande die Molecule sämtlich gleiche Distanzen innehalten, sind sie im flüssigen Zustande so geordnet, dass gleichen Räumen eine gleiche Zahl physikalischer Atome entspricht.

Dagegen wäre es natürlicher Weise ganz falsch, die Sache so aufzufassen, dass die physikalischen Atome gleich weit von einander entfernt wären!

Bei allen diesen Folgerungen ist indessen nicht zu vergessen, dass dieselben in aller Strenge nur für gewisse Temperaturen gelten, deren theoretische Bestimmung weiteren Forschungen überlassen bleibt.

Was überdies die Benennung von N als Anzahl der physikalischen Atome anlangt, muss wiederholt werden, dass ich diese Bezeichnung nur deshalb festhalte, weil sie zur Zeit dem Volumengesetze einen einfachen Ausdruck verleiht und Ideen anregt, die vielleicht nicht ganz unfruchtbar bleiben werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [38](#)

Autor(en)/Author(s): Tschermak Gustav (Edler von Seysenegg)

Artikel/Article: [Untersuchungen über das Volumengesetz flüssiger
chemischer Verbindungen. 873-906](#)