

III. Betrachtungen über einige physische Eigenschaften der Körper, besonders hinsichtlich der Frage: Sind die sogenannten elementaren Körper wirklich einfache?; von J. A. Groshans.

Were it but known, beyond the reach of doubt, that the particles of the so-called elements (oxygen, brimstone, gold and the rest of them) are really elementary or simple, it might be worth while to confine the name Atoms to them ..., but it is not known, nay, it is grievously doubted and even plainly called in question by more than one good man and true ...

Moreover our hypothesis (the atomic theory) is big with hints of experiments upon the weights, sizes, distances, gyrations, evolutions, involutions and resultants of those orbicles of matter, which are its proper subjects. It renders the application of geometry and the calculus to these invisible but computable stars in little, a thing of hope. Organic chemistry but we must refrain. — Perhaps enough has been said to suggest more (The Atomic Theory. Westminster Review, No. 1, 1853, pag. 180 et 195.)

Ich erinnere mich zuweilen der Aeußerung eines Autors vom vorigen Jahrhundert: »Man kann das Wasser destilliren so oft man will, kann es mit anderen Körpern combiniren und wiederum davon trennen, kann es so vielen Operationen wie möglich unterwerfen, immer bleibt es Wasser, kurz ein Element.« Die Aeußerung war etwas unvorsichtig, allein vielleicht legt man noch in unseren Tagen ein wenig zu absolut den Namen Element einer Menge von Körpern bei. Die Vielheit der Elemente scheint nicht in Harmonie zu stehen mit der Einfachheit der Gesetze und der Mittel der Natur.

Da das Atomgewicht eines zusammengesetzten Körpers die Summe der Atomgewichte seiner Bestandtheile ist, so ist ein einfach genannter Körper, welcher ein hohes Atomgewicht besitzt, eben dadurch verdächtig kein Element zu seyn.

Die scheinbar so einfache Substitution eines Atoms (oder

Aequivalents) Chlor für ein Aequivalent Wasserstoff (H_2) im Aether C_4H_5Cl z. B. kann nicht mehr als Argument für die wahrscheinliche Einfachheit des Chlors angeführt werden, seitdem es bekannt ist, daß in anderen Körpern die Substitution eines Aequivalents Aethyl C_4H_5 oder Amyl, $C_{10}H_{11}$ für ein Aequivalent Wasserstoff (H_2) durchaus auf dieselbe Weise geschieht.

Die Meinung, welche seit unendlichen Zeiten herrscht und noch gegenwärtig gemein ist, freilich besonders unter Leuten, die sich nicht mit der Physik oder Chemie beschäftigen, nämlich: daß die Metalle, Körper, welche einander in so vieler Hinsicht ähneln, wahrscheinlich Verbindungen derselben Substanzen in verschiedenen Verhältnissen seyen, scheint mir in so fern nicht zu verachten zu seyn, als darin vielleicht der Ausdruck einer Art Verstandes-Instinct liegt, welcher zuweilen die Untersuchungen befruchtet und Entdeckungen hervorruft. Es ist das der Eindruck, welchen das Schauspiel der Natur auf Geister macht, denen zwar die wissenschaftlichen Kenntnisse fehlen, die aber dadurch gerade frei geblieben sind von einigen Vorurtheilen, die gewissermaßen wissenschaftlich seyn können; aber nichtsdestoweniger doch Vorurtheile sind.

Es sind dies allgemeine Betrachtungen, die allein mich nicht zu diesem Gegenstand veranlaßt haben würden; aber ich habe neue und wichtige Gründe (oder glaube sie zu haben) um die Einfachheit der Elemente anzugreifen. Meine Absicht bei diesem Aufsatze ist: nicht bloß es ungemein wahrscheinlich zu machen, daß Chlor, Brom, Jod und die Metalle zusammengesetzte Körper seyen, sondern noch einen Schritt weiter zu gehen und nachzuweisen, durch welche Methode man sich der genauen Anzahl von Atomen (wahrhaft einfachen, übrigens unbekannten Körpern) die in ihre Verbindung eintreten, versichern könne. Mit einem Wort: ich glaube, die Zeit ist da, daß diese Elemente, diese Art von Nebelflecken, in eine Menge jener kleinen Sterne aufgelöst werden können, von denen der zu Eingange dieses Aufsatzes citirte englische Schriftsteller spricht.

Vereinzelte Betrachtungen, welche ich in den letzten vier bis fünf Jahren über einige physische Eigenschaften der Körper angestellt, haben endlich nach und nach zu einer Theorie geführt, welche fast gänzlich in meinen früheren Aufsätzen in diesen Annalen enthalten ist. Da indess die verschiedenen Theile derselben sich darin zerstreut befinden, so werde ich sie in gegenwärtigem Aufsatz zusammenfassen und einige neue Betrachtungen hinzufügen, besonders etwas Nomenclatur. Die Zahlen der Atome, aus denen mehre für elementar erachtete Körper zusammengesetzt sind, werden in diesem Resumé ihre Stelle finden.

Ich werde fortfahren, die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac als genau anzunehmen. Freilich ist erwiesen, daß beide Gesetze in gewissen Fällen fehlerhaft sind, allein, wenn die Formeln, welche sie ausdrücken, die That-sachen im Allgemeinen nicht mit großer Annäherung vorstellten, so würde man die einfachen Verhältnisse, welche bei Gleichheit der Temperatur und des Drucks zwischen den Dichtigkeiten der Gase und Dämpfe, sowie zwischen den Atomgewichten existiren, niemals haben entdecken können.

Wie mir scheint hätten die Resultate der Vergleichung dieser Dichtigkeiten und dieser Atomengewichte auf den Gedanken führen müssen, derlei Vergleichen für verschiedene Umstände des Drucks und der Temperatur vorzunehmen. So hätte man analoge Vergleichen machen können:

- 1) bei gleichen Temperaturen und ungleichen, aber entsprechenden Drucken,
- 2) bei gleichen Drucken und ungleichen, aber entsprechenden Temperaturen.

Ich glaube, die erste dieser Vergleichen würde wichtige Resultate liefern können. Was die zweite betrifft, so sind alle meine Betrachtungen darauf gestützt; wirklich lehrte diese Vergleichung mich kennen:

- 1) Drei neue Eigenschaften der Körper, welche ich *Deviation*, *Expansion* und *Sied-Aequivalent* geuannt habe.

2) Ein Gesetz oder eine Formel zur Berechnung der entsprechenden Temperaturen aus den beobachteten Siedpunkten.

3) Eine neue allgemeine Formel, um den Gang der Ausdehnung von Flüssigkeiten auszudrücken.

Ich werde die besagte Theorie in einer Reihe numerirter Paragraphen auseinandersetzen, ohne die Definitionen der Propositionen oder der Folgerungen durch verschiedene Zeichen zu unterscheiden.

Um diese Auseinandersetzung nicht jeden Augenblick durch die Ableitung und Combination einiger Formeln zu unterbrechen, werde ich mehrer Details in einen Anhang zu dieser Abhandlung vorlegen.

1. Die Dichtigkeiten (bei $0^m,76$ und den Siedpunkten) der Dämpfe irgend zweier Körper A und B stehen zu einander in dem Verhältniß:

$$dd : dd_1 = \frac{a}{m+e} : \frac{a_1}{m+e_1} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In dieser Formel bedeuten:

	Körper A	Körper B
Die Dampfdichtigkeiten bei $0^m,76$ und den Siedpunkten	dd	dd_1
Die Atomgewichte ($O=100$)	a	a_1
Die Siedpunkte und $273 = m$	e	e_1

Wohl verstanden, daß man zwei Körper nur dann vergleichen wird, sobald ihre Condensation bei einer gleichen Anzahl von Volumen vor sich geht. Diese Bemerkung gilt für alle Anwendungen der Theorie in dieser Abhandlung.

2. Vergleicht man die Dichtigkeiten dd und dd_1 zweier Körper ($pC + qH_1 + rO$) und ($p_1C + q_1H_1 + r_1O$), so findet man unter andern oft, daß sie genau in demselben Verhältniß stehen wie die Mengen der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aus denen diese Körper zusammengesetzt sind. Diese Eigenschaft wird ausgedrückt durch die folgende Formel:

$$dd : dd_1 = (p + q + r) : (p_1 + q_1 + r_1) \quad . \quad . \quad (2)$$

3. Diese Erscheinung beobachtet man in folgenden Gruppen:

1ste Gruppe: die Aether $C_4H_{10}O$; $C_4H_{10}O \cdot CO_2$ und $C_4H_{10}O \cdot C_2O_3$

2te Gruppe: der Amyl-Alkohol $C_{10}H_{22}O \cdot H_2O$ und das Tereben $C_{20}H_3$,

3te Gruppe: der Oenathäther $C_{22}H_{44}O_4$ und die Kampholsäure $C_{20}H_{34}O_3 \cdot H_2O$.

4. Die *Expansion* ist das Verhältniß der Dichtigkeiten eines Körpers im flüssigen und im dampfförmigen Zustande, beide genommen bei der Spannung $0^m,76$ und dem Siedpunkt.

5. Man kann *absolute* und *relative Expansion* unterscheiden.

6. Die *absolute Expansion* einer Reihe von Körpern *A, B, C, D, E* u. s. w. kann ausgedrückt werden durch die Zahlen *a, b, c, d, e* u. s. w., welche die von einer einzigen Kubik-Einheit Flüssigkeit erzeugten Mengen von Kubik-Einheiten Dampf vorstellen, beide genommen bei der Spannung $0^m,76$ und dem Siedpunkt.

7. Die *relative Expansion* ist diejenige, welche sich auf die zur Einheit angenommene Expansion irgend eines Körpers bezieht.

8. Die *relative Expansion* kann durch die *reducirten Volume* vorgestellt und gemessen werden. Das *reducirte Volum* (*vol.*) eines bei e^0 siedenden Körpers ist das flüssige Atomvolum dieses Körpers bei e^0 , multiplicirt mit dem Bruch $\frac{m}{m+e}$. Wenn das flüssige Volum bei e^0 ausgedrückt wird durch *vol.*, hat man:

$$\text{vol.} = \text{vol.} \times \frac{m}{m+e} \quad . \quad . \quad . \quad (2^b)$$

9. Nimmt man die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac an, so lassen sich aus ihnen nachstehende zwei Folgerungen ziehen:

Für irgend zwei Körper *A* und *B*, welche eine Condensation von derselben Zahl von Dampfvolumen haben, sind:

1) die reducirten Volumen von *A* und *B* im *umgekehrten Verhältnisse* der Expansionen von *A* und *B*,

2) die Expansionen gleich, wenn die reducirten Volume von *A* und *B* es auch sind.

Die erste dieser Folgerungen wird ausgedrückt durch die Formel:

$$\frac{\text{Exp}}{\text{Exp}_1} = \frac{\text{vol}_r}{\text{vol}_r} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

in welcher respective *Exp*, *Exp*₁ die Expansionen der Körper *A* und *B*, und *vol*, *vol*₁ die reducirten Volume derselben bedeuten.

10. Nun geht aus meinen Betrachtungen (*observations*) auf eine unzweifelhafte Weise das folgende Gesetz hervor:

»Für zwei Körper *A* und *B*, die zur selben Gruppe gehören (z. B. die Wein-Aether *p C + q H + r O*) stehen die Dichtigkeiten *dd* und *dd*₁ in dem Verhältnifs (*p + q + r*) und (*p*₁ + *q*₁ + *r*₁), multiplicirt mit dem Verhältnifs der Expansionen, d. h.:

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{\text{exp}}{\text{exp}_1} \times \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

11. Die Erfahrung muß lehren, welche Körper im Allgemeinen eine Gruppe bilden. Für jetzt ist es wesentlich zu wissen, ob solche Gruppen in der That existiren; man wird in dieser Abhandlung mehre derselben finden. Körper, welche eine solche Gruppe bilden und auf welche also die Formel (4) anwendbar ist, werde ich *Körper, zum selben Expansionssystem gehörig*, nennen. Diese Körper sind im Allgemeinen daran kenntlich, dafs sie alle ein gemeinschaftliches Element besitzen. Ich nehme hier das Wort Element in dem Sinne einer Combination von Atomen wie C₄H₁₀ oder C₁₀H₂₂.

12. Aus der Formel (4) geht hervor, dafs wenn die Formel (2)

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1}$$

anwendbar ist auf zwei zu einem selben Expansionssysteme

gehörigen Körper A und B , dann für diese Körper der Bruch $\frac{\exp}{\exp_1} = 1$ wird, und dieselben folglich eine gleiche Expansion und ein gleiches reducirtes Volum besitzen. Dieß findet sich wirklich so bei den Körpern der ersten Gruppe des §. 3, nämlich bei den Aethern $C_2 H_{10} O$, $C_2 H_{10} O \cdot CO_2$ und $O_4 H_{10} O \cdot C_2 O_3$.

13. Aus vorstehenden Betrachtungen gehen die folgenden zwei Formeln (5) und (6) hervor (deren Herleitung im Anhang zu ersehen).

Sind A und B zwei zu gleichem Expansionssystem gehörige Körper und werden die flüssigen Dichtigkeiten derselben bei den Siedpunkten e und e_1 durch d_e und d_{e_1} ausgedrückt, so hat man:

$$\frac{d_e}{d_{e_1}} = \frac{\exp^2}{\exp_1^2} \times \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1} \quad . \quad . \quad (5)$$

oder mit anderen Worten:

Die flüssigen Dichtigkeiten (bei den Siedpunkten) von A und B verhalten sich zu einander wie die Quadrate der Expansionen, multiplicirt mit dem Verhältniß der Atomengen.

Die zweite Formel ist die

$$\frac{(m+e)^2 d_e (p+q+r)}{a^2} = \frac{(m+e_1)^2 d_{e_1} (p_1+q_1+r_1)}{a_1^2} \quad . \quad . \quad (6)$$

welche ich folgendermaßen in Worten übersetze:

Wenn man das Quadrat des um m vergrößerten Siedpunkts multiplicirt mit der flüssigen Dichte bei e und mit der Anzahl der Atome, darauf das Product durch das Quadrat des Atomgewichts dividirt, so ist der Quotient eine constante Zahl für alle zu einem selben Expansionssysteme gehörigen Körper (Siehe Taf. II).

14. Dieß gilt für die Körper $pC+qH+rO$. Ich will nun die vorstehenden Betrachtungen und Formeln auf alle Körper überhaupt anwenden, die wir im flüssigen und dampfförmigen Zustand beobachten können.

15. Man findet, daß folgende Körper eine gleiche Expansion haben:

Gruppe I. Die Aether $C_4H_{10}S$; $C_4H_{10}S \cdot SO_2$ und $C_4H_{10}O \cdot CS_2$. Das reducirte Volum dieser drei Körper ist dasselbe wie das des Aethers $C_4H_{10}O$, nämlich = 588.

Gruppe II. Die Aether $C_4H_{10}Cl$; $C_4H_{10}Br$ und $C_4H_{10}J$. Das reducirte Volum dieser drei Körper ist = 855.

Gruppe III. Die Körper PCl_3 und PCl_3O_2 , deren reducirte Volume respective 914 und 921, sind also gleich.

16. Man darf nicht bezweifeln, daß diese Körper wirklich Gruppen bilden, deren Glieder gleichen Expansionsystemen angehören. Will man auf sie die Formel (4)

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{\exp}{\exp_1} \times \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1}$$

anwenden, so sieht man, daß das Glied $\frac{\exp}{\exp_1} = 1$ ist. Es ist also klar, daß eine Formel analog der Formel (2)

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1}$$

auf sie anwendbar ist. Allein hier stellen sich zwei Schwierigkeiten ein. Zunächst verschwinden in der Formel (2) die Größen p, q, r (oder wenigstens einige derselben) für diese Körper. Dann ist es klar, daß die aus der Formel verschwundenen oder ihr fehlenden Größen durch neue und unbekannte ersetzt werden müssen.

17. Dies hat mich bestimmt, die drei Zahlen $(p+q+r)$ zusammen zu betrachten mit den neuen und unbekannten Größen, deren Einführung in die Formel (2) und die übrigen Formeln, als ein einziges Glied, nothwendig ist, dem ich den Namen *Sied-Aequivalent* gegeben habe.

18. Ich habe mir zunächst das *Sied-Aequivalent* irgend eines Elements (C, H, O, S, Cl oder Br) als eine bestimmte und unveränderliche Zahl vorgestellt.

19. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haben für jedes Atom C, H und O ein gleiches *Sied-Aequivalent*. Ich habe dieses Aequivalent zur Einheit genommen.

20. Das *Sied-Aequivalent* eines aus mehreren Elementen bestehenden Körpers ist gleich der Summe der Aequi-

valente seiner constituirenden Atome. Das Aequivalent eines Körpers $pC + qH + rO$ ist also $= p + q + r$.

21. Was die übrigen Körper betrifft, so habe ich mich, um deren Sied-Aequivalente auszudrücken, der folgenden Betrachtungen bedient.

22. Jeder chemische Körper kann vorgestellt werden durch die Formel:

$$pC + qH + rO + sR + tR_i + uR_{ii} + \dots \quad (7)$$

in welcher R, R_i, R_{ii}, \dots andere Elemente als C, H und O bezeichnen z. B. Chlor, Brom u. s. w. Wenn man irgend ein Element (C, H, S, Br) im isolirten Zustand betrachtet, wird der Coëfficient desselben $= 1$, und die übrigen Coëfficienten der Formel (7) werden $= 0$ und verschwinden.

23. Im Allgemeinen besteht das Sied-Aequivalent eines anderen Elements als C, H und O aus mehreren Einheiten.

24. Das Sied-Aequivalent eq eines durch die Formel (7) bezeichneten Körpers kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$eq = p + q + r + sR + tR_i + uR_{ii} + \dots \quad (8)$$

in welcher R, R_i, R_{ii} , u. s. w. die Sied-Aequivalente eines Atoms der Körper R, R_i, R_{ii} , u. s. w. der Formel (7) bedeuten. Es handelt sich nun darum, Methoden anzugeben, durch welche man diese Aequivalente bestimmen könne.

25. Nehmen wir wiederum die Formeln (2), (4), (5) und (6), um sie nach den angenommenen Definitionen abzuändern und im Allgemeinen auf alle Körper von jeglicher Zusammensetzung anzuwenden.

Seyen die Sied-Aequivalente zweier Körper A und B ausgedrückt durch die Symbole eq und eq_1 , so werden jene Formeln:

$$(2) \quad \frac{dd}{dd_1} = \frac{eq}{eq_1} \dots \dots (9.)$$

$$(4) \quad \frac{dd}{dd_1} = \frac{\exp}{\exp_1} \times \frac{eq}{eq_1} \dots (10)$$

$$(5) \quad \frac{de}{de_1} = \frac{\exp^2}{\exp_1^2} \times \frac{eq}{eq_1} \dots (10^5)$$

$$(6) \quad \frac{(m+e)^2 d_e}{a^2} c q = \frac{(m+e_1)^2 d_{e_1}}{a_1^2} e q_1 \dots (11).$$

Alle diese Formeln gelten nur für Körper, welche zu gleichem Ausdehnungssysteme gehören und deren chemische Formeln so geschrieben sind, dafs ihre Condensation sich auf eine gleiche Zahl von Volumen bezieht.

26. Diese Formeln reichen hin zur Bestimmung der Sied-Aequivalente aller Elemente, vorausgesetzt, dafs man von einer sehr grofsen Zahl von Körpern genaue Beobachtungen über die Siedpunkte und die flüssigen Dichtigkeiten bei e zu seiner Verfügung habe.

27. Allein da beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft die Beobachtungen dieser Temperaturen und dieser Dichtigkeiten weder hinlänglich genau noch zahlreich genug sind, so wird man durch obige Formeln nur eine kleine Anzahl von Sied-Aequivalenten bestimmen können.

28. Die Bestimmung dieser Aequivalente wird sehr erleichtert, wenn man eine neue Eigenschaft dieser Körper, welche ich *Deviation* nenne, in die Formeln einführt.

29. Die Deviation ist eine gewisse durch Zahlen ausdrückbare Modification der Dampfdichtigkeit dd . Diese Definition, obgleich unvollständig, hindert nicht, dafs man sich der Eigenschaft bedienen könne.

30. Der Begriff der Deviation gründet sich auf die Verschiedenheit der Constitutionen der Dämpfe und Flüssigkeiten.

In der That sind bei allen Körpern die Dampfdichtigkeiten bei allen entsprechenden Temperaturen durch ein gemeinsames Maafs mefsbar. Dasselbe Maafs ist anwendbar auf das Wasser, die verschiedenen Aether, das Brom und die Metalle. Diese Eigenschaft ist eine Folge aus dem Gesetz der entsprechenden Temperaturen (siehe diese Ann. Ergänzb. III., S. 599).

Die flüssigen Dichtigkeiten (bei entsprechenden Temperaturen) lassen sich dagegen nicht durch ein gemeinschaft-

liches Maafs messen. Denn das Verhältnifs der flüssigen Dichtigkeiten zweier Körper, die nicht zu gleichem Dilationssystem gehören (z. B. Aether und Quecksilber), ist nicht constant, sondern variirt mit der Spannung.

31. Alle beliebigen Körper B, C, D, E u. s. w. (Aetherarten, Metalle, Schwefel u. s. w.) lassen sich vergleichen mit einem und demselben Körper A , dessen Sied-Aequivalent eq bekannt ist. Macht man, für diesen Körper A , $dd = eq$, so kann man die Dichtigkeit dd der übrigen Körper B, C, D, E u. s. w. ausdrücken in einem gemeinsamen Maafse und dieses wird seyn $= \frac{1}{eq}$ der (gleich eq gesetzten) Dichtigkeit des Körpers A .

32. Die Wahl des Körpers A , mit welchem man alle übrigen Körper vergleicht, ist in gewisser Hinsicht gleichgültig. Allein da wir zur Einheit der Sied-Aequivalente das Sied-Aequivalent eines Atoms von C, H oder O genommen haben, so scheint es natürlich, für A irgend einen Körper $pC + qH + rO$ zu nehmen. Bei meinen früheren Betrachtungen hatte ich das Wasser, H_2O , gewählt, allein gewisse zufällige Leichtigkeiten in der Rechnung und einige andere Gründe haben mich seitdem bestimmt, den Aether $C_4H_{10}O$ vorzuziehen.

Wenn man also in der Formel (1)

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{\frac{a}{m+e}}{\frac{a_1}{m+e_1}}$$

$dd = eq = p + q + r = 4 + 10 + 1 = 15$, so wie $a = 461,5$ und $e = 35,5$ macht, so hat man:

$$dd_1 = \frac{15(m+35,5)}{462,5} \cdot \frac{a_1}{m+e_1}$$

oder

$$dd_1 = \frac{9,9 a_1}{m+e_1}.$$

Statt 9,9 kann man rund 10 nehmen; dann wird $e = 35,3$ statt 35,5 und von diesen beiden Zahlen ist die eine so wahrscheinlich als die andere.

Man hat also die Formel

$$dd_1 = \frac{10 a_1}{m + e_1}.$$

Allein man kann die Accente bei den Zeichen fortlassen, weil dd , a und e des Körpers A durch Zahlen statt der Buchstaben ersetzt sind, also die auf A bezüglichen Zeichen nicht mehr in den Formeln erscheinen.

Man hat also die Formel

$$dd = \frac{10 a}{m + e} \dots (12).$$

Nimmt man diese Bezeichnung an, so wird man oft (Siehe §§. 2 und 25) für zwei Körper B und C bei Berechnung der Dichtigkeiten nach der Formel (12) das Verhältnifs haben:

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{eq}{eq_1} \dots (9).$$

Aus vorstehenden Bemerkungen folgt, dafs wenn die Formel (9) auf die Körper A und B und auf die A und C anwendbar ist, man auch haben wird:

$$dd = eq \dots (13)$$

und

$$dd_1 = eq_1 \dots (13').$$

Oft also sind in Bezug auf den gewählten Körper A , der hier der Aether $C_4H_{10}O$ ist, die Dampfdichtigkeiten dd gleich den Sied-Aequivalenten, und danach wird man eine zahlenreiche Gruppe von Körpern bilden können.

Allein es giebt auch eine grofse Anzahl von Körpern; für welche diese Gleichung durchaus nicht statt hat. So findet sich diese Gleichung nicht gültig bei dem Essigäther $C_4H_{10}O \cdot C_4H_6O_3$.

33. Nähme man für den Körper A den Essigäther, statt des Aethers $C_4H_{10}O$, so könnte man eine andere Gruppe von Körpern bilden, auf deren sämtliche Glieder die Formeln (9), (13) und (13') ebenfalls anwendbar seyn würden.

Nennt man die Gruppe des Aethers $C_4H_{10}O$ die Gruppe A , und die des Essigäthers die Gruppe A_1 , so würden diese drei Formeln nicht mehr anwendbar seyn

auf zwei Körper, von denen der eine zur Gruppe A , der andere zur Gruppe A_1 gehörte, vielmehr müßten beide Körper, die man vergleichen wollte, zu einer selben Gruppe A oder A_1 gehören. Sonach könnte man eine große Anzahl von Gruppen A, A_1, A_2, A_3 u. s. w. bilden.

Allein statt dessen ist es besser, alle Körper mit einem einzigen Körper zu vergleichen und sonach alle Gruppen zu einer einzigen zu vereinigen. Und das geschieht durch die mit dem Namen *Deviation* belegte Eigenschaft.

Nimmt man zu diesem einzigen Körper den Aether $C_4H_{10}O$, so kann man für alle Körper, deren Dichtigkeiten dd und dd_1 man nach der Formel (12) berechnet hat, schreiben:

$$dd = x \cdot eq \dots (14)$$

und

$$dd_1 = x_1 \cdot eq_1 \dots (14^b).$$

Die Zahlen x und x_1 sind die Deviationen dieser Körper. Für Körper, für welche in Bezug auf den Aether, $C_4H_{10}O$, die Formel (9), (13) und (13^b) gültig sind, sind die Zahlen x und $x_1 = 1$, wie für den Aether selbst. Für andere Körper kann man sagen, daß x oder x_1 vom Werthe 1 abweiche, und deshalb nenne ich die Zahlen x und x_1 *Deviation*.

Setzt man $x = dev$, und $x_1 = dev_1$, so werden die Formeln (14) und (14^b)

$$dd = dev \cdot eq \dots (15).$$

und

$$dd_1 = dev_1 \cdot eq_1 \dots (15^b).$$

34. Berechnet man die Deviationen für die Körper der drei Gruppen (§. 3), so findet man sie respective $= 1$, $0,375$ und $\frac{1}{3}$. Oft, aber nicht immer, findet man zwischen den verschiedenen Deviationen einfache Verhältnisse.

35. Substituirt man in der Formel (12)

$$dd = \frac{10a}{m+e}$$

die Formel (15), so erhält man

$$dev = \frac{10a}{(m+e)eq} \dots (16).$$

Daraus

Daraus folgt, dafs, wenn man für einen Körper die Deviation *a priori* bestimmen könnte (und das ist oft möglich), sich eine der beiden Gröfsen *e* oder *eq* berechnen liefse, wenn man eine von ihnen kennte.

Die Formel (16) findet keine Anwendung, oder darf es wenigstens nicht, auf Körper, deren Condensation nicht nach 2 Volumen geschieht. Geschieht die Condensation nach 4 Volumen, so mufs man

1) Entweder die chemische Formel dieser Körper verändern d. h. durch 2 dividiren,

2) Oder die Formel des Aethers $C_4H_{10}O$ verdoppeln, also $C_8H_{20}O_2$ schreiben. Die Deviation des Körpers $C_8H_{20}O_2$ ist also in Bezug auf den Aether, $C_4H_{10}O$, $= \frac{1}{2}$. Diefs kommt darauf hinaus die Formel:

$$dev = \frac{1}{2} \cdot \frac{10a}{(m+e)eq} \quad . \quad . \quad . \quad (16^b)$$

anzuwenden.

36. Dividirt man die Formel (15) durch die (15^b), so erhält man die Formel:

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{dev}{dev_1} \cdot \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Diese Formel hat einige Analogie mit der Formel (10), aber die Formel (17) gilt für alle Körper *B* und *C* ohne Ausnahme, wenn sie auch zu verschiedenen Expansionsystemen gehören.

Vergleicht man mit einander die Formeln:

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{exp}{exp_1} \cdot \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

und

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{dev}{dev_1} \cdot \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

so ist leicht zu sehen, dafs man für zwei zu gleichem Expansionssystem gehörige Körper die Formel haben wird:

$$\frac{dev}{dev_1} = \frac{exp}{exp_1} \quad . \quad . \quad . \quad (17^b).$$

Bei diesen Körpern stehen also die Deviationen in demselben Verhältnifs wie die Expansionen.

Die Formel

$$\frac{de}{de_1} = \frac{exp^2}{exp_1^2} \cdot \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (10^b)$$

kann also für Körper von gleichem Expansionssystem abgeändert werden wie folgt:

$$\frac{de}{de_1} = \frac{dev^2}{dev_1^2} \cdot \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (18).$$

37. Die Deviation einer Combination ($A+B$) ist zuweilen der von A oder der von B gleich und zuweilen von beiden verschieden.

38. Angenommen die Deviation des Aethyls C_4H_{10} sey = 1 und die des Amyls $C_{10}H_{22} = \frac{2}{3}$, so findet man, daß die Verbindungen dieser Körper mit Sauerstoff, Schwefel und mehrten Säuren respective dieselben Deviationen 1 und $\frac{2}{3}$ besitzen. Man sehe die Tafeln IV und V im Anhang.

39. Diefs führt dahin, die Körper in Bezug auf die Deviation in zwei Klassen zu theilen, in
active und passive.

40. Active Körper sind diejenigen, die, wenn sie sich mit anderen Körpern verbinden, dieser Verbindung ihre eigene Deviation einprägen. Solche active Körper sind: Wasserstoff, Aethyl C_4H_{10} , Methyl C_2H_6 , Amyl $C_{10}H_{22}$, Phosphor und vielleicht die Metalle.

41. Passive Körper sind solche, welche, wenn sie sich mit einem anderen Körper verbinden, ihre eigene Deviation verlieren, während die Verbindung die Deviation des anderen (activen) Körpers annimmt. Solche passive Körper sind: Sauerstoff, Schwefel, Kohlensäure, Oxalsäure, und, wie man weiterhin sehen wird, Chlor, Brom, Jod und Cyan.

42. Anlangend den dritten Fall, in welchem die Deviation von ($A+B$) weder der von A , noch der von B gleich ist, so hat die Beobachtung noch viel zu lehren über den Einfluß der speciellen Deviationen von A und von B auf die resultirende Deviation von ($A+B$).

43. Eine analoge Unterscheidung (von activen und passiven Körpern) läßt sich in Bezug auf die Expansion

machen. Um dieß zu erläutern, werde ich einige Bemerkungen über die Expansionssysteme machen.

44. Substituirt man die Formel

$$\frac{exp}{exp_1} = \frac{volr_1}{volr} \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

die folgende

$$\frac{exp}{exp_1} = \frac{dev}{dev_1} \quad . \quad . \quad . \quad (17'),$$

so erhält man für die Körper von gleichem Expansionssystem die Formel

$$\frac{dev}{dev_1} = \frac{volr_1}{volr} \quad . \quad . \quad . \quad (18').$$

Aus dieser folgt:

$$dev \cdot volr = dev_1 \cdot volr_1 \quad . \quad . \quad . \quad (18''),$$

d. h. das Product der Multiplication des reducirten Volums mit der Deviation ist eine constante Zahl für alle Körper eines und desselben Expansionssystems.

Für die Wein- und Amylätber $pC + qH + rO + sS$ hat man

$$volr \times dev = 588.$$

45. Denken wir uns eine Verbindung $(A+B)$, deren Bestandtheile A und B zu zwei verschiedenen Expansionssystemen gehören. Für die Gruppe, zu welcher A gehört, sey

$$volr \cdot dev = G$$

und für die Gruppe B

$$volr \cdot dev = J.$$

Für das System, zu welchem die Verbindung $(A+B)$ gehören wird, giebt es drei Fälle; man kann für dieses haben:

$$volr \cdot dev = G$$

$$volr \cdot dev = J$$

oder endlich

$$volr \cdot dev = H.$$

Im ersten Falle kann man sagen, der Körper A sey *activ in Betreff der Expansion*, weil sein System das der Verbindung ist, und der Körper B sey *passiv in Betreff*

der Expansion, weil er sein System einbüßt. Im zweiten Fall findet das Umgekehrte statt; *A* ist passiv, *B* ist activ.

Was den dritten Fall betrifft, so bedarf es noch der Beobachtungen, um den Einfluß der beiden Systeme *G* und *J* auf die Hervorbringung des Systems *H* zu berechnen.

Es scheint, daß ein Körper zugleich activ in Betreff der Deviation, und passiv in Betreff der Expansion seyn könne.

46. Alle Weinäther $pC + qH + rO + sS$ haben eine Deviation = 1. Diefs geht aus ihren reducirten Volumen hervor, die sämmtlich = 588 sind, d. h. gleich dem reducirten Volum des Aether $C_4H_{10}O$. (Siehe Tabelle IV).

47. Es scheint also leicht, das Sied-Aequivalent des Schwefels zu berechnen, denn man hat für einen solchen Aether

$$dd = eq \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

und

$$eq = p + q + r + sS \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

woraus

$$S = \frac{eq - (p + q + r)}{s} \quad . \quad . \quad . \quad (19).$$

48. *S* ist hier das Sied-Aequivalent des Schwefels, welches besser durch (*eqS*) ausgedrückt seyn wird.

Wendet man die Formel (19) auf obige Aether an, so erhält man für (*eqS*) die folgenden drei Werthe (Siehe Tabelle IV im Anhang).

$$(eqS) = 2; \quad (eqS) = 3; \quad (eqS) = 4.$$

49. Diefs Resultat scheint, nach §. 18, mit der Vorstellung des Sied-Aequivalent als einer bestimmten und constanten Zahl unverträglich zu seyn. Ich werde am Schlusse dieser Abhandlung auf diese scheinbare Anomalie zurückkommen.

50. Anlangend die Sied-Aequivalente des Chlors, Broms, Jods und Stickstoffs, so bin ich zu ihnen auf folgende Weise gelangt.

Die drei Aether $C_4H_{10}Cl$, $C_4H_{10}Br$ und $C_4H_{10}J$ haben eine gleiche Expansion, allein sie ist nicht die des

Aethers $C_4H_{10}O$. Ueberdies ist das Dilatationssystem dieser drei Körper verschieden von dem des Aethers $C_4H_{10}O$. Folglich kann der Vergleich ihrer reducirten Volume mit dem des Aethers $C_4H_{10}O$ kein Resultat geben.

51. Nach der Analogie zwischen dem Chlor, Brom und Jod ist es sehr wahrscheinlich, daß die Gleichheit der Expansionen eine Anzeige von Gleichheit der Deviationen dieser drei Aether ist, und daß folglich auf sie die Formel

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

anwendbar ist. Kennt man daher die Deviation in Bezug auf die des Aethers $C_4H_{10}O$, welche = 1 ist, so hat man sogleich ihre Sied-Aequivalente durch die Formel

$$dd = dev \cdot eq \quad . \quad . \quad . \quad (15).$$

52. Ich bemerke zunächst, daß die Condensation dieser drei Aether von 4 Volumen ist, während die des Aethers $C_4H_{10}O$ nur von 2 Volumen ist.

53. Um sie also mit dem Aether $C_4H_{10}O$ zu vergleichen, muß man ihre Condensationen gleich machen, was dadurch geschehen kann, daß man die Formel des Aethers $C_4H_{10}O$ als $C_8H_{20}O_2$ schreibt.

54. Nun ist die Deviation des Aethers $C_8H_{20}O_2 = \frac{1}{2}$, und wir wissen, daß das Aethyl in Betreff der Deviation ein sehr activer Körper ist. Gesetzt also, Chlor, Brom und Jod wären in Betreff der Deviation passive Körper, so würden die Deviationen der drei Aether sämmtlich $= \frac{1}{2}$ und man könnte die Sied-Aequivalente berechnen, wie folgt:

$$(eqCl) = 14; \quad (eqBr) = 30; \quad (eqJ) = 43.$$

Dies Resultat ist für jetzt nur eine Hypothese, deren Wahrscheinlichkeit durch andere Thatsachen geprüft werden muß.

55. Diese Hypothese erlangt einen ersten Grad von Wahrscheinlichkeit, wenn man erwägt, daß die Dichtigkeit dd des Broms (im isolirten Zustand) = 30 ist. Es ist also wahrscheinlich, daß für diesen Körper die Deviation = 1 sey. Endlich wird die Hypothese bewiesen, durch die Betrachtungen und die Tabelle I. des folgenden Paragraphen.

56. In einem früheren Artikel habe ich bemerkt, daß im Allgemeinen die Expansionen für die drei Körper RCl_n , RBr_n und RJ_n gleich oder fast gleich sind; es ist also sehr wahrscheinlich, daß ihre *Deviations* ebenfalls gleich oder fast gleich seyen. Und wirklich ist dieß der Fall, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann, in welcher ich alle Reihen der Körper RCl_n , RBr_n und RJ_n , die zu meiner Kenntniß gelangt sind und deren Siedpunkte beobachtet wurden, zusammengestellt habe.

Ich habe die Hypothese des §. 54 für das Cyan gemacht, unter der Annahme, es sey in Betreff der Deviation ein passiver Körper; voraussetzend also, die Deviation des Aethers $C_4H_{10}Cy = \frac{1}{2}$, habe ich daraus abgeleitet:

$$(eqN) = 3.$$

In der folgenden Tafel habe ich fünf Körper zusammengestellt, die Cyan enthalten:

Tafel I.

Zusammensetzung			Atomgewicht	Siedaequivalent.	Deviation		Siedaequivalent S_2	Beobachtete Siedpunkte	Berechnete Siedpunkte
C	H	R _a			beobachtet	vorausgesetzt.			
Erste Gruppe: Aethyle.									
4	10	Cl	806,25	28	—	} $\frac{1}{2}$	6	11° P; 12,5 V	14,9
4	10	Br	1362,5	44	—			40,7 P	36,6
4	10	J	1951,3	57	—			70,0 P	69,3
4	10	Cy	687,5	19	—			82 R; 88 F	88,8
4	10	CyS ₂	1087,5	25	—			146 C	162,0
Zweite Gruppe: Methyle.									
2	6	Cl	631,25	22	—	0,546			—,10
2	6	Br	1187,5	38	0,546			13,0 P	
2	6	J	1776,2	51	0,549			43,8 P	
2	6	Cy	512,5	13	0,563			77 D	
Dritte Gruppe: Amyle.									
10	22	Cl	1331,25	46	0,386			101,7 P	
10	22	Br	1887,5	62	0,388			118,7 P	
10	22	J	2476,2	75	0,394			146 F	
10	22	Cy	1212,5	37	0,391			146 F	
10	22	CyS ₂	1612,5	43	0,39 — 0,40		6	195—210 H	

Zusammensetzung			Atomgewicht	Siedaequivalent.	Deviation		Siedaequivalent S_2	Beobachtete Siedpunkte	Berechnete Siedpunkte
C	H ₁	R _n			beobachtet	vorausgesetzt.			
Vierte Gruppe: Chloräthyl und Bromäthyl.									
4	8	Cl ₂	1237,5	40	0,432			85,0 P	
4	8	Br ₂	2350	72	0,402			132,6 P	
Fünfte Gruppe: Chloroform und Bromoform.									
2	2	Cl ₃	1493,7	46	0,483			63,5 P	
2	2	Br ₃	3162,5	94	0,395			152 C	
Sechste Gruppe: Beobachtungen von Cahours ¹⁾ .									
6	12	Cl ₂	1412,5	46	0,407			104	
6	12	Br ₂	2525	78	0,387			145	
6	10	Cl ₃	1843,7	58	0,359			170	
6	10	Br ₃	3512,5	106	0,356			192	
6	8	Cl ₄	2275	70	0,347—0,343			195—200	
6	8	Br ₄	4500	134	0,336			226	
6	6	Cl ₅	2706,2	82	{ 0,331			220—225	
6	6	Br ₅	5487,5	162	{ 0,335				
					0,320			255	

Die Buchstaben in dieser Tafel bedeuten: C: Cahours; D: Dumas; F: Frankland; H: Henry; P: Pierre; R: Regnault oder Regnault's Angabe, V: Verschiedene Beobachter.

Die Deviationen sind nach der Formel (16^b) berechnet und dabei die folgenden Sied-Aequivalente angenommen.

$$(eq\ Cl) = 14; \quad (eq\ J) = 43;$$

$$(eq\ Br) = 30; \quad (eq\ N) = 3.$$

Die allgemeine Uebereinstimmung der berechneten Deviationen unter sich beweist die Genauigkeit der angenommenen Sied-Aequivalente; ein zweiter Beweis dafür ist der, daß die Deviationen der Verbindungen des Aethyls und des Amyls mit den Deviationen dieser beiden Körper im isolirten Zustand übereinstimmen.

57. Denn, was das Amyl betrifft, so erhellt aus dieser Tafel, daß die Verbindungen dieses Körpers eine Deviation = 0,39 besitzen, und diess scheint auf den ersten Augenblick nicht mit der Behauptung im §. 38 übereinzustimmen, daß die eigene Deviation des Amyls = $\frac{2}{3}$ sey (was durch

1) Jahresbericht von Kopp und Liebig 1850, S. 496.

die Tafel VI. des Anhangs bestätigt wird); allein es ist leicht, diese scheinbare Anomalie verschwinden zu machen.

58. Dazu braucht man sich nur zu erinnern, daß zwei isomere Amyläther $\text{O}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ beobachtet worden sind, von denen der eine bei 110° und der andere bei 175° siedet. Nimmt man für diese beiden Körper eine Condensation von 2 Volumen an, so findet man die Deviationen 0,780 und $\frac{2}{3}$. In der Tafel I. findet sich der Aether, dessen Deviation 0,780 ist. Verdoppelt man die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, nimmt also $\text{C}_{20}\text{H}_{44}$, wie wir es für den Aether $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ gethan, so bringt man die Condensationen und Deviationen in Uebereinstimmung ($\frac{0,780}{2} = 0,39$).

59. Das Methyl ist in Betreff der Deviation wahrscheinlich auch ein activer Körper und einer seiner Isomeren hat dann die Deviation 1,10 oder $\frac{1,10}{2} = 0,55$.

60. Das unbekannte Aequivalent irgend eines Körpers R läßt sich berechnen, wenn man die Siedpunkte zweier seiner Verbindungen $R\text{Cl}_n$ und $R\text{Br}_n$ kennt. Denn nach der Tafel I. kann man annehmen, daß die Deviationen dieser beiden Verbindungen gleich seyen.

61. Es sey die für das Sied-Aequivalent von R gefundene Zahl $= (eq R)$, so könnte dieselbe entweder genau oder nur annähernd richtig seyn. Dieß wird abhängen von dem mehr oder weniger großen Unterschiede, welcher wirklich zwischen den beiden als gleich vorausgesetzten Deviationen der Körper $R\text{Cl}_n$ und $R\text{Br}_n$ besteht, oder auch natürlich von der mehr oder weniger großen Genauigkeit, mit welcher die Atomgewichte und Siedpunkte bestimmt worden sind.

62. Man kann also die erhaltene Zahl $(eq R)$ als eine erste Auskunft über eine unbekannte Eigenschaft betrachten, die der Bestätigung oder Berichtigung bedarf.

63. Es seyen

	für	
	Körper RCl_n	Körper RBr_n
Die Deviationen	dev	dev_1
Die Atomgewichte ($O = 100$)	a	a_1
Die Siedpunkte	$m + e$	$m + e_1$
Die Sied-Aequivalente	$R + 14n$	$R + 30n$

Angenommen nun, die Condensationen seyen gleich für beide Körper, so können die Deviationen ausgedrückt werden durch die Formel:

$$dev = \frac{10a}{(m+e)eq} \cdot \frac{1}{2} \quad . \quad . \quad . \quad (19'),$$

in welcher man substituiren kann;

$$(eq RCl_n) = R + 14n; \quad (eq RBr_n) = R + 30n.$$

Man hat also die folgenden zwei Formeln:

$$dev = \frac{10a}{2(m+e)(R+14n)} \quad (20); \quad dev_1 = \frac{10a_1}{2(m+e_1)(R+30n)} \quad (21).$$

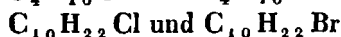
Gesetzt

$$dev = dev_1 \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

ist das Sied-Aequivalent R des Körpers R gegeben durch die Formel:

$$R = \frac{14na_1(m+e) - 30na(m+e_1)}{a(m+e_1) - a_1(m+e)} \quad . \quad . \quad . \quad (23).$$

Nach dieser Formel berechnen sich die Sied-Aequivalente des Aethyls und des Amyls aus den Körpern



wie folgt.,

für das Aethyl C_4H_{10} zu 16,1 (richtig 14)

» » Amyl $C_{10}H_{22}$ » 30,8 (richtig 32).

64. Suchen wir das Sied-Aequivalent des Phosphors und nehmen das Atomgewicht desselben zu 393,75.

Bei Anwendung der Formeln (20) und (21) auf die Körper PCl_3 und PBr_3 , welche nach Pierre bei 78,3 und 175,3 sieden, findet man $(eq P) = 46,6$. Die gemeinsame Deviation beider Körper berechnet sich dann zu 0,277. Die Zahl 46,6 kann in Bezug auf die Sied-Aequivalente des Schwefels und Chlors sehr groß erscheinen; indess

wird es mir leicht, es wahrscheinlich zu machen, daß das wahre Sied-Aequivalent (in plus oder minus) wenig von 40 abweiche.

65. In der That haben die beiden Körper:

$$P Cl_3 \quad e = 7,82 \quad \text{Pierre}$$

$$P Cl_3 O_2 \quad e = 110 \quad \text{Cahours, Wurtz}$$

eine gleiche Expansion (Siehe Taf. V. des Anhangs); folglich ist die Formel:

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{eq}{eq_1} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

anwendbar auf sie; sey

$$\frac{eq}{eq_1} = \frac{P+42}{P+42+2}$$

(wenn man macht $(eq P) = P$; $(eq Cl_3) = 42$; und $(eq O_2) = 2$), während, wenn dd und dd_1 nach der Formel (12) berechnet worden, man, bei Berücksichtigung des Unterschiedes der Condensation mit der des Aethers $C_4 H_{10} O$, haben wird

$$\frac{eq}{eq_1} = \frac{dd}{dd_1} = \frac{24,55}{25,13},$$

was durch die Combination der beiden letzteren Formeln giebt:

$$P = (eq P) = 42,65,$$

woraus

$$dev = dev_1 = 0,29$$

wenig abweichend vom Werthe 0,277 des vorhergehenden Paragraphen.

66. Die flüssige Dichtigkeit des Körpers $P Cl_3 S_2$, welcher bei $126^\circ C.$ (Cahours) siedet und dessen Dichtigkeit $dd = 26,56$ ist, halte ich nicht für bekannt; allein sehr wahrscheinlich ist, daß dieser Körper zu derselben Gruppe wie die beiden im vorigen Paragraphen erwähnten Körper gehöre und seine Deviation gleichfalls $= 0,29$ sey. Dann hat man:

$$(eq P Cl_3 S_2) = \frac{26,56}{0,29} = 91,6$$

und wenn man von 91,6 die Zahlen 42 für $(eq Cl_3)$ und 6 für $(eq S_2)$ abzieht, bleibt 43,6 für $(eq P)$.

66^b. Es giebt, was die physischen Eigenschaften zwischen dem Chlorphosphor PCl_3 und dem Alkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ betrifft, eine merkwürdige Analogie; dieselbe kann hier nicht aus einer Aehnlichkeit der Zusammensetzung entspringen, weil alle Elemente des einen Körpers von denen des anderen abweichen. Diese Analogie scheint also das Resultat allgemeiner, die Materie beherrschender Gesetze zu seyn. Die Siedpunkte sind gleich, wie die specifische Atomen-Wärmen (die specifische Wärme multiplicirt mit den Atomgewichten); die Dichtigkeiten dd und dd_1 , so wie die Atomgewichte, sind sehr nahe $= 3:1$, während die flüssigen Dichten sich wie $2:1$ verhalten, die Expansionen wie $2:3$; und dasselbe Verhältniß scheint zwischen den respectiven Deviationen zu bestehen, denn die Deviation des Alkohols ist $= 0,454$, wovon $\frac{2}{3} = 0,30$ ist. Diese beiden Körper scheinen also zu einem selben Expansionssystem zu gehören.

67. Die Deviation 0,28 bis 0,30 scheint dem Phosphor eigen zu seyn, und er scheint in Betreff der Deviation activ zu seyn. Berücksichtigt man die Dichte seines Dampfs bei 0°C . und bei $0^{\text{m}},76$, so findet man, dafs bei 290°C . (wohin man gewöhnlich seinen Siedpunkt verlegt) seine Dichte dd ist $= 13,99$ und dann ist

$$\frac{dd}{dev} = \frac{13,99}{0,30} = 46,6$$

sein Sied-Aequivalent.

68. Diese Hypothese wird noch durch einen anderen Körper bestätigt, durch den Aether $3(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})\text{PO}_5$, welcher bei $142^\circ,5$ (Vögel) siedet. Seine Dichte dd ist also (die Condensation von 4 Vol. angenommen) $= 27,48$. Das Sied-Aequivalent ist

$$\frac{dd}{dev} = \frac{27,48}{0,29} = 94,7$$

und subtrahirt man von diesem Quotienten die Gröfse $(p+q+r) = 50$, so bleibt 44,7 für (eqP) .

69. Der Vergleich der beiden Körper

As Cl_3 $e = 134$ (Pierre)

As Br_3 $e_1 = 220$ (Otto-Graham, Lehrb.)

giebt

$$(eq\ As) = 73,42,$$

woraus

$$dev = dev_1 = 0,24.$$

70. Der Vergleich der beiden Körper

$$Si\ Cl_3 \quad e = 59 \quad (\text{Pierre})$$

$$Si\ Br_3 \quad e_1 = 153 \quad (\text{Pierre})$$

giebt

$$(eq\ Si) = 38,99,$$

woraus

$$dev = dev_1 = 0,39.$$

Allein ich habe keine anderen Beispiele gefunden, um die für $(eq\ As)$ und $(eq\ Si)$ gefundenen Werthe zu verifiziren.

71. Man hat beobachtet, dafs bei zwei Körpern $R\ Cl_n$ und $R\ Br_n$ der Siedpunkt im Allgemeinen um $30n$ verschieden ist und dafs die Bromverbindung den höheren Siedpunkt hat. Bei den sechs letzten Körpern der Tafel I. ist der Unterschied dieser beiden Temperaturen bedeutend geringer.

72. Allein es ist leicht zu beweisen, 1) dafs die beiden Siedpunkte gleich seyn können und 2) dafs der höhere Siedpunkt der Chlorverbindung angehören kann.

73. Sey des Körpers R Atomgewicht $= a$ und sein Sied-Aequivalent $= eq$, so hängt es von dem Verhältnifs $\frac{a}{eq}$ ab, welcher der beiden Siedpunkte der höhere seyn wird.

74. Denn zuvörderst hat man die beiden Formeln:

$$dev = \frac{\text{Körper } RCl_n}{10(a+443,75n)}; \quad dev_1 = \frac{\text{Körper } RBr_n}{10(a+1000n)}.$$

$$(m+e)(eq+14n); \quad (m+e_1)(eq+30n).$$

Gesetzt die Deviationen wären gleich oder $dev = dev_1$, so könnte man die zweiten Glieder dieser beiden Formeln combiniren; macht man dann in der resultirenden Formel $e = e_1$ und löst diese Formel nun in Bezug auf eq auf, so hat man:

$$eq = 0,0283 \dots a - 1,235n \dots (24).$$

Ist eq gröfser, so hat der Körper RBr_n den höheren

Siedpunkt von beiden, ist eq kleiner, so gilt dies vom Körper $R Cl_x$.

75. Von den beiden Schwefelverbindungen $S Cl_x$ und $S Br_x$ hätte die Chlorverbindung den höheren Siedpunkt, sobald die beiden Deviationen gleich wären und der Werth von (eqS) identisch wäre in diesen beiden Körpern.

76. Leicht ist zu sehen, daß der Werth von n nicht sehr auf den Unterschied der beiden Siedpunkte einwirkt. Denn berechnet man e und e_1 für die beiden fingirten Körper $C_4 H_{10} Cl_3$ und $C_4 H_{10} Br_3$, dabei die Deviation gemeinsam $= \frac{1}{2}$ gesetzt, so würden diese Körper bei $29^{\circ},4$ und $50^{\circ},3$ sieden, wovon der Unterschied $20^{\circ},9$ ist.

Ich komme jetzt zu der Frage, ob zwei für elementar gehaltene Körper wirklich einfach seyen.

Aus meinen Betrachtungen geht hervor, daß alle Körper eine besondere Eigenthümlichkeit haben, welche man *Sied-Aequivalent* nennen kann. Die Sied-Aequivalente sind eigentlich die Dichtigkeiten dd der Dämpfe dieser Körper, reducirt durch Rechnung auf eine gemeinsame Deviation. Diese Aequivalente stimmen für die Körper $pC + qH + rO$ mit den Zahlen $(p + q + r)$ überein. Es giebt also eine Identität zwischen den Sied-Aequivalenten und den Atomengen. Die Sied-Aequivalente anderer Elemente als C, H und O sind (soweit man sie wenigstens kennt) größer als die Einheit und zwar sämmtlich ganze Zahlen. Es scheint also, logisch zu sagen, daß mehrere der Elemente, wie Chlor, Brom und Jod, zusammengesetzte Körper sind, und daß ihre Sied-Aequivalente identisch sind mit den Mengen der einfachen Atome, die in ihre Zusammensetzung eingehen.

Ich halte es nicht für unnütz hier zu bemerken, daß die Bestimmung des Sied-Aequivalents eines Körpers zum Theil von seinem angenommenen Atomgewicht abhängt. So könnte der Kohlenstoff, obgleich sein Sied-Aequivalent $= 1$ gefunden ward, ein zusammengesetzter Körper seyn, wenn sein Atomgewicht, statt 75, gleich 150 wäre, denn alsdann würde sein Sied-Aequivalent $= 2$. Und der Stickstoff, obgleich sein Aequivalent auf 3 festgesetzt wurde,

könnte ein einfacher Körper seyn, wenn sein Atomgewicht
 $= \frac{175}{3}$ wäre.

Indefs, räume ich ein, giebt das dreifache Aequivalent des Schwefels zu ernstestn Einwürfen Anlaß. Es scheint, daß die Anzahl der Atome, aus denen ein Körper zusammengesetzt ist, nothwendig eine bestimmte und unveränderliche seyn müsse, und daß, wenn die Sied-Aequivalente nicht diese Unveränderlichkeit besitzen, sie nicht identisch seyn können mit der Atomen-Anzahl.

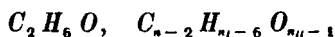
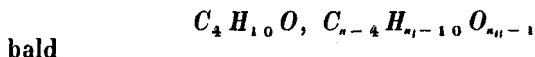
Man dürfte alsdann schliessen, daß, weil die Sied-Aequivalente für viele Körper identisch sind mit der Anzahl der diese Körper zusammensetzenden Atome, sie im Allgemeinen einige Auskunft und Andeutung über die mehr oder weniger reelle Einfachheit dieses oder jenes angenommenen Elements geben könnten; Andeutungen, die der Bestätigung durch andere Thatsachen bedürfen.

Die Ursache des dreifachen Werths vom Aequivalent des Schwefels ist nicht bekannt. Eine Erklärung ist also für jetzt unmöglich. Es ist eine Eigenthümlichkeit mehr zu den übrigen sonderbaren Eigenschaften des Schwefels, wie die große Dichte seines Dampfs bei 0° und 0°,76, seine Fähigkeit in niedriger Temperatur zu schmelzen, um darauf bei einer höheren den starren Zustand wieder anzunehmen.

Allein die Behauptung: »Die Anzahl der Atome eines Körpers müsse constant seyn, ist sie ein Axiom?« Das scheint mir zweifelhaft. Eine solche Behauptung wäre nichts als der Ausdruck einer Meinung über die Constitution der Elemente (genommen im ideellen Sinn von wahrhaft einfachen Körpern), worüber wir durchaus nichts wissen.

Angenommen für einen Augenblick, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wären wahrhafte Elemente, einfache Körper, weiß man, ob nicht der Wasserstoff durch Aenderung seines Atomgewichts und seiner übrigen Eigenschaften sich in Kohlenstoff oder Sauerstoff umändern könnte. Könnte nicht der Schwefel bald aus 2, bald aus 3 oder 4 Körpern bestehen, deren Atomgewichte addirt immer 200 gäben?

Wir wissen, daß ein Körper $C_n H_n O_n$ bald seyn kann:



und könnte nicht etwas Analoges bei dem Schwefel stattfinden?

Wie mir scheint, hätte es Interesse, den Schwefel von einem Körper abzuscheiden, dessen $(eqS) = 2$ wäre, und zu sehen, ob man mit diesen selben Schwefel Körper bilden könnte, bei denen $(eqS) = 3$ oder 4 wäre.

Der Schwefel ist bis jetzt der einzige Körper, der die Erscheinung darbietet, daß sein Sied-Aequivalent sich von einer Verbindung zur anderen ändert. Allein dieselbe Erscheinung könnte auch bei anderen Körpern vorkommen. Man könnte vielleicht Körper antreffen, bei welchen das Aequivalent des Aethyls $C_2 H_6$ respective 7, 14 oder 21 wäre. Fände man im Allgemeinen für das Sied-Aequivalent eines Körpers die Werthe $b, 2b, 3b, nb$, kurz n verschiedene Werthe, so ist klar, daß bloß einer dieser Werthe mit der Atomen-Anzahl coincidiren könnte. Die Sied-Aequivalente würden dann dieselbe Anzeige für die Atomenmengen liefern, wie die Dichtigkeiten der Dämpfe bei 0° und $0^\circ,76$ es für die Atomgewichte thun.

Die Natur gefällt sich manchmal darin, uns mehrere Antworten auf *eine* Frage zu geben, unter welchen wir dann diejenige auszulesen haben, die auf den speciellen, uns gerade beschäftigenden Fall allein paßlich ist.

Rotterdam, 1 Aug. 1853.

Anhang.

Zu §. 13. Die Formeln (5) und (6) finden sich folgendermaßen. Aus

$$\frac{dd}{dd_1} = \frac{\frac{a}{m+e}}{\frac{a_1}{m+e_1}} \quad (1) \quad \text{und} \quad \frac{dd}{dd_1} = \frac{\exp}{\exp_1} \cdot \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1} \dots (4)$$

ergiebt sich

$$\frac{exp}{exp_1} = \frac{a}{a_1} \cdot \frac{m+e_1}{m+e} \cdot \frac{p_1+q_1+r_1}{p+q+r} \dots (25).$$

Substituirt man dann in der Formel

$$\frac{exp}{exp_1} = \frac{volr_1}{volr} \dots (3)$$

die aus (2^b) gezogene Formel (dabei: $vole = \frac{a}{d_e}$ und $vole_1 = \frac{a}{d_{e1}}$ gesetzt)

$$\frac{volr_1}{volr} = \frac{\frac{a_1}{d_{e1}} \cdot \frac{m}{m+e_1}}{\frac{a}{d_e} \cdot \frac{m}{m+e}} \dots (26),$$

so kommt

$$\frac{exp}{exp_1} = \frac{a_1}{a} \cdot \frac{d_e}{d_{e1}} \cdot \frac{m+e}{m+e_1} \dots (27).$$

Multiplicirt man hierauf die Formel (25) und (27) mit ihren entsprechenden Gliedern, so kommt

$$\frac{d_e}{d_{e1}} = \frac{exp^2}{exp_1^2} \cdot \frac{p+q+r}{p_1+q_1+r_1} \dots (5).$$

Die Formel (6) findet sich folgendermaßen.

Man nimmt das Quadrat der beiden Glieder der Formel (25), was giebt:

$$\frac{exp^2}{exp_1^2} = \frac{a^2}{a_1^2} \cdot \frac{(m+e_1)^2}{(m+e)^2} \cdot \frac{(p_1+q_1+r_1)^2}{(p+q+r)^2} \dots (28)$$

und substituirt die Formel (28) in der Formel (5), was giebt:

$$\frac{(m+e)^2 d_e (p+q+r)}{a^2} = \frac{(m+e_1)^2 d_{e1} (p_1+q_1+r_1)}{a_1^2} \dots (6).$$

Diese Formel wird allgemein durch folgende ausgedrückt:

$$\frac{(m+e)^2 d_e \cdot eq}{a^2} = \frac{(m+e_1)^2 d_{e1} \cdot eq_1}{a_1^2} \dots (11).$$

Ich bezeichne das zweite Glied durch L , dann hat man:

$$\frac{(m+e)^2 d_e \cdot eq}{a^2} = L \dots (29).$$

L ist nothwendig ein identischer Werth für alle Körper einer selben Gruppe, d. h. für alle Körper, welche zu gleichem Expansionssystem gehören.

Be-

Berechnet man L für verschiedene Gruppen und nennt diese Werthe L_i , L_{ii} , und L_{iii} , u. s. w., so findet man zwischen denselben oft einfache Verhältnisse, vorausgesetzt jedoch, daß alle die verschiedenen Gruppen zu einem selben Dilatationssystem gehören.

Ich habe L für die vier Weinäther der folgenden Tafel berechnet.

Tafel II.

Körper	Zusammensetzung.			Atomgewicht.	Siedpunkt nach Kopp.	Flüssige Dichte beim Siedpunkte nach Kopp.	L
	C	H	O				
Gemeiner Aether	4	10	1	462,5	35	0,6968	4,63
Essigäther	4	8	2	550	74,3	0,8190	4,57
Ameisenäther	3	6	2	462,5	54,9	0,8735	4,83
Butteräther	6	12	2	725	114,8	0,7747	4,43

Ich habe die Formeln der drei letzten Aether so geschrieben, daß sie eine Condensation von 4 Volumen bekommen, wie der gewöhnliche Aether. Die physischen Eigenschaften (wenigstens die meisten) zweier Körper lassen sich nur vergleichen, wenn man die Formeln so schreibt, daß die Condensationen gleich werden.

Es folgt aus der Formel

$$\frac{(m+e)^2 d \cdot eq}{a^2} = L \quad (29),$$

daß, wenn für eine Gruppe, zu der ein Körper R gehört, der Werth von L bekannt ist, man eine der vier Eigenschaften e , a , d , und eq berechnen kann, sobald man die drei anderen kennt.

Es giebt nur wenig Körper, für welche man die flüssige Dichte bei e kennt; allein es giebt eine große Anzahl, deren flüssige Dichte bei einer Temperatur t mit mehr oder weniger großen Genauigkeit bekannt ist.

Man kann die Dilatationsformel, welche ich in einem

vorhergehenden Artikel aufgestellt habe, verknüpfen mit der Formel (29), auf folgende Weise:

Es sey

$$d_t = d_i \cdot \frac{n(m+e)}{nm+(n+1)e-t} \dots (30).$$

Substituirt man (30) in (29), und trennt in dem ersten Gliede successive eq und $(m+e)^3$ von einander, so hat man

$$eq = \frac{[nm+(n+1)e-t]a^2L}{n(m+e)^3 d_t} \dots (31)$$

und

$$(m+e)^3 = [nm+(n+1)e-t] \frac{a^2L}{n d_t eq} \dots (32).$$

Seyen in der letzteren Formel

$$(m+e) = y \dots (33)$$

$$-\frac{(n+1)a^2L}{n d_t eq} = \alpha \dots (34); \quad \frac{(m+t)a^2L}{n d_t eq} = \beta \dots (35),$$

so erhält man:

$$y^3 + \alpha y + \beta = 0 \dots (36),$$

in welcher Gleichung alle Wurzeln reell sind; und aus (33) hat man

$$e = y - m.$$

Löst man die Gleichung (36) durch die trigonometrischen Formeln auf, so muß man von den drei Wurzeln diejenige auswählen, welche $60^\circ - \frac{1}{3}p$ entspricht.

Für die drei Wein- und Amylather $pC + qH + rO$, welche alle zu gleichem Expansionssystem gehören, ist $n = 2$.

Für einige dieser Aether habe ich, mittelst der Formeln (31) und (36), die Werthe von eq und e berechnet. Die Resultate dieser Rechnung finden sich in folgender Tafel.

Tabelle III.

No.	Aether.	Zusammen- setzung			Atomzahlen oder Siedaequivalente.		Atomge- wicht.	Flüssige Dichtigkeit bei t° .	t° .	Berech- nete Sied- punkte.	Beobachtete Siedpunkte.
		C	H	O	Wirkliche	Berechnete					
1	Essigäther	4	8	2	14	13,89	550	0,906 MM	17,5	74,4	74,3 P
2	Amisenäther	3	6	2	11	10,79	462,5	0,9357 P	0	49,0	52,9 P
3	Butteräther	6	12	2	20	20,20	725	0,9041 K	0	121,4	119,0 P
4	Oxaläther	6	10	4	20	20,34	912,5	1,093	7	184,4	182
5	Kohlens. Aether	5	10	3	18	18,46	737,5	0,975 Du	19	131,6	125,5 Du
6	Aconit.-Aether	8	12	4	24	23,70	1075	1,074 L	14	229,4	233 L
7	Itaconäther	9	14	4	27	28,93	1162,5	1,050 L	15	246,9	227 L
8	Capronäther	8	16	2	26	26,22	900	0,882 Fe	18	164,2	162 Fe
9	Capryläther	10	20	3	33	33,94	1175	0,8738 Fe •	15	248,1	240 Fe
10	Oenanthäther	11	22	2	35	35,19	1162,5	0,8725 De	15	225,5	224 De
11	Amyl	10	22	—	32	30,23	887,5	0,7704 Fr	11	144,7	155 Fr
12	Amyläther	10	22	1	33	33,56	987,5	0,779 Ri	15	183,4	179 Ri
13	Amylessigäther	7	14	2	23	23,39	812,5	0,8758 Vr	15	146,2	142 Vr
					316	318,8					

In dieser Tafel habe ich $L = 4,636$ ($\text{Log} = 0,66614$) genommen, welcher Werth für den Aether $\text{O}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (siehe Taf. II) hervorgeht, einen Körper, dessen Eigenschaften am besten bekannt sind.

Die Buchstaben bedeuten: De: Delffs; Du: Dumas; Fe: Fehling; Fr: Frankland; K: Kopp; MM: Mohr und Mason; LR: Löwig's Repertorium 1840; P: Pierre; R: Rieckher; Vr: de Vry.

Es scheint mir, daß die Resultate dieser und der übrigen Tafeln gegenwärtiger Abhandlung alle Theile der Theorie mit Evidenz beweisen und daß man die Abweichungen der berechneten Resultate von den beobachteten theils Beobachtungsfehlern, theils der Dilatationsformel (30) zuschreiben kann, welche letztere, ungeachtet sie die Resultate der Erfahrung ziemlich gut vorstellt, doch nur (wenigstens bis jetzt) als eine empirische Formel betrachtet werden kann.

Zu §§. 15 und 18. Ich habe für die Weinäther ($pC + qH + rO + sS$) die folgende Tafel berechnet:

Tafel IV.

Zusammensetzung.	Atomgewicht	Siedaequivalente	Siedpunkte		Beobachtete flüssige Dichte bei t^0	t^0	Reducirtes Volum, berechnet nach der beobachteten Dichte u. nach dem berechneten Siedepunkte.
			Berechnet	Beobachtet			
Erste Gruppe (EqS) = 2.							
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	562,5 16	78,5	73 R 91 P	0,8367 P	0°	580,4	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	762,5 18	150,6	151 R				
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}.\text{CS}_2$	1037,5 21	221,0	237 D				
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}.\text{CO}_2$	837,5 19	167,7	162 D	1,032 D	1°	598,0	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}.\text{SO}_3$	962,5 20	208,2		1,12 VV	11°	588,0	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}.\text{CS}_2$	937,5 20	195,7	200 D	1,07 D	1°	616,3	
Zweite Gruppe (EqS) = 3.							
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}.\text{SO}_2$	862,5 20	158,2	160,3	1,106 P	0°	584,6	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}.\text{CS}_2$	1037,5 24	159,3	161 L u. S				
Dritte Gruppe (EqS) = 4.							
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}.\text{SO}_2$	962,5 24	128,0	130 R	1,24 R	15°	602,9	

Die Buchstaben bedeuten: D: Debus; LS: Löwig und Schweitzer; P: Pierre; R: Regnault's Angabe; W: Wertherell.

Da sämtliche Körper dieser Tafel dieselbe Deviation ($= 1$) und dieselbe Expansion, die des Aethers $C_4H_{10}O$, besitzen, so habe ich den Siedpunkt berechnet nach der Formel:

$$dd = \frac{10a}{m+e} \quad (12)$$

und darin substituirt:

$$dd = eq \quad (13)$$

woraus:

$$e = -m + \frac{10a}{36^b}$$

Für den Körper $C_4H_{10}S \cdot CS_2$ haben Löwig und Schweitzer gefunden $e = 161$ und Debus $= 237$, was einen Unterschied von 76 Graden macht. Da es schwer hält, hiernach an die Identität der beiden Körper zu glauben, so glaube ich sie als isomer betrachten zu dürfen. In dem einen würde dann $(eqS) = 2$ und in dem andern $(eqS) = 3$.

Der Siedpunkt des Aethers $C_4H_{10}O \cdot SO_3$ ist nicht beobachtet; man sehe die Bemerkung über diesen Körper nach Tafel V.

Der Aether $C_4H_{10}S \cdot SO_2$ ist bisher der einzige (mir) bekannte Körper, in welchen $(eqS) = 4$; allein da die Expansion gleich der des Aethers $C_4H_{10}O$ ist, so muß die Deviation es ebenfalls seyn.

Der Aether $C_4H_{10}O \cdot H_2S$ hat nicht die Eigenschaften eines Weinäthers; allein seine Eigenschaften scheinen identisch zu seyn mit denen seines Isomeren C_2H_6S . Multiplicirt man das reducirte Volum eines Methyläthers mit der Deviation (siehe die Formeln des §. 45), so ist das Product etwas geringer als das, welches ein Weinäther giebt.

Es giebt Gruppen von Körpern (unter andern die des §. 15), in welchen alle Glieder dieselbe Deviation und die-

selbe Expansion haben. Für diese Körper ist es zur Berechnung ihres Siedpunkts nicht nöthig zu wissen, welche Deviation oder welches Siedäquivalent sie besitzen. Es reicht hin, die Expansion, das Atomgewicht, die flüssige Dichte bei t und das Dilatationssystem zu kennen.

Denn weil alle dasselbe reducirte Volum besitzen, hat man:

$$vol. = vol. \cdot \frac{m+e}{e} \quad (37); \quad vol. = \frac{a}{d_e} \quad (38)$$

$$d_e = d_i \frac{n(m+e)}{mn + (n+1)e - t} \quad (30)$$

Combinirt man diese drei Formeln so, dafs $vol.$ und d_e verschwinden, und setzt:

$$\frac{ma}{nd \cdot vol.} = M \quad (39)$$

so erhält man:

$$e = -m + \frac{n+1}{2} M \pm \sqrt{\left(\frac{n+1}{2} M\right)^2 - (m+t)M} \quad (40)$$

Nach dieser Formel habe ich für einige Körper die folgende Tafel berechnet:

Tafel V.

Zusammen- setzung	Atom- gewicht	Beobach- tete flüs- sige Dichte bei t^0	Beob- achter	t^0	n	Beob- achtetes redu- cirtes Volum	Siedpunkt Berech- net	Beobach- tet.
P Cl ₃	1725	1,616	P	0 ⁰	$\frac{7}{3}$	914	75,3	78,3 P
P Cl ₃ O ₂	1925	1,673	C	14	»	»	106,5	110 C
C ₄ H ₁₀ Br	1362,5	1,473	P	0 ⁰	»	855	37,9	40,7 P
C ₄ H ₁₀ J	1951,3	1,975	»	»	»	»	70,0	70,0 P
C ₄ H ₁₀ O . SO ₂	862,5	1,106	»	»	2	588	155,8	160,3 P
C ₄ H ₁₀ O . SO ₃	962,5	1,12	WV	11?	»	»	207,5	} nicht beob- achtet.
C ₄ H ₁₀ O ₃ (Xanthyl)	662,5	0,8928	C	14?	»	»	116,7	

Die Buchstaben bedeuten: C: Cahours; P: Pierre; W: Wetherell.

In dieser Tafel giebt es zwei Körper, das Xanthyl C₄ H₁₀ O₃ und den Aether C₄ H₁₀ O . SO₃ (der letztere fin-

det sich auch in der Tafel IV), deren Siedpunkte man noch nicht beobachtet hat. Man kennt von ihren physischen Eigenschaften nur ihre flüssigen Dichtigkeiten bei *gewöhnlicher Temperatur*; es ist also nicht einmal t^0 bekannt. Und dennoch, wenn man t^0 respective 11^0 und 14^0 setzt (was sehr wahrscheinlich ist), findet man durch die Formel (40) ihre Siedpunkte $= 116^0,7$ und $207^0,5$. Und diese Siedpunkte werden bestätigt durch die Formel

$$e = -m + \frac{10a}{eq} \quad (36^b)$$

welche auf anderen Elementen beruht; (eqS) ist $= 2$ gesetzt.

Der für den Aether $C_4H_{10}O.SO_3$ berechnete Siedpunkt ist übrigens sehr wahrscheinlich, wenn man sich erinnert, daß der des analogen Methyläthers $C_2H_6O.SO_3$ gleich 188 ist. Setzt man in der Formel (36^b) für den oben genannten Weinäther (eqS) $= 3$ oder 4 , so findet man e kleiner als 188.

Es leidet also fast keinen Zweifel, daß nicht die beiden berechneten Siedpunkte in der That die richtigen seyen.

Zu §. 32. Es giebt einen kleinen Unterschied zwischen der Dichtigkeit dd von $\frac{1}{3}$ des Wasserdampfes und der von $\frac{1}{15}$ des Dampfes des Aethers $C_4H_{10}O$. Seyen die Atomgewichte 112,5 und 462,5 und die Siedpunkte e und e_1 , so giebt die Formel

$$\frac{462,5}{m + e_1} : \frac{112,5}{m + e} = 15 : 3 \quad (41)$$

für $e = 100$ den Werth $e_1 = 33,6$ und für $e_1 = 35,5$ den Werth $e = 102,2$. Der Werth von m , welcher $e = 100$ und $e_1 = 35,5$ genügt, wäre $= 267$.

Die folgende Tafel enthält die Eigenschaften einiger Amyläther, für welche die Deviation $= \frac{2}{3}$ ist.

Tafel VI.

$$dev = \frac{2}{3}; \quad vol_r = \frac{588}{dev} = 882; \quad (eq\ S) = 2; \quad n = 2.$$

Körper	Atomgewicht	Siedaequivalent	Beobachtete flüssige Dichte bei t^0 .	t^0	Siedepunkt		Reducirtes Volum, berechnet nach den beobachteten flüssigen Dichten u. berechneten Siedepunkten.
					Berechnet	Beobachtet	
$C_{10}H_{22}$	887,5	32	0,7704 F	11	142,9	155 F	876,0
$C_{10}H_{22}O$	987,5	33	0,779 R	15?	175,8	175—183 R	908,9
$C_{10}H_{22}S$	1087,5	34			206,8	210 R	
$C_{10}H_{22}S_2$	1287,5	36	0,918 H	18	258,1	240—260 R	883,7

Die Buchstaben bedeuten: F: Frankland; R: Rieckher.

Die Siedepunkte sind berechnet nach der Formel:

$$e = -m + \frac{10a}{eq.dev} \quad (16)$$

unter Annahme von $(eq\ S) = 2$ und $dev = \frac{2}{3}$.

Die reducirten Volume sind berechnet nach der Formel:

$$vol_r = \frac{a}{d_t} \cdot \frac{2m+3e-t}{2m+2e} \cdot \frac{m}{m+e} \quad (42)$$

Bevor ich das Verhältniß zwischen der Deviation und Expansion bei Körpern gleicher Gruppe erkannt hatte, glaubte ich die Siedaequivalente auf folgende Weise bestimmen zu können.

Ich wählte einige Körper $pC + qH + rO + sR$ und indem ich das unbekannte Siedaequivalent von $R = (eq\ R)$ machte, suchte ich, ob die Formel

$$eq\ R = \frac{dd - (p+q+r)}{s} \quad (43)$$

für einige dieser Körper denselben Werth für $(eq\ R)$ gäbe; wenn dieß der Fall war, folgerte ich, es sey wahrscheinlich: 1, daß diese Körper dieselbe Deviation = 1 oder $\frac{1}{2}$ hätten 2, daß der gefundene Werth von $(eq\ R)$ wirklich mit dem Siedaequivalent von R übereinkäme.

In der That mußte diese Wahrscheinlichkeit rasch wachsen, in dem Maasse, als die Zahl der Körper, deren Dichtigkeiten dd durch diese Hypothese erklärt werden konnten, grösser wurde.

So hatte ich zu Anfange meiner Betrachtungen ($eq Br$) = 30 gefunden, eine Zahl, welche ich noch heute für richtig halte.

Dagegen scheint mir das Aequivalent des Stickstoffs, welches ich glaubte = 14 gefunden zu haben, gegenwärtig sehr unwahrscheinlich. Diese Zahl stützte sich auf die Uebereinstimmung bei dem Vergleich der vier in folgender Tafel enthaltenen Körpern.

Tafel VII.

Einheit der Dampfdichten $\frac{1}{3}$ der Wasserdampfdichte.

Körper	Zusammensetzung				Sied- aequi- valent	Berechneter Siede- punkt	Beobachteter Siedepunkt
	C	H	O	N			
Stickstoffoxyd			1	1	15	— 90,9	— 87 Regnault
Salpetersäure		2	6	1	22	+ 83,0	+ 86
Salpeters. Methyl	2	6	6	1	28	+ 68,9	+ 66
Salpeteräther	4	10	4	1	32	+ 18,3	+ 21

Diese Uebereinstimmung scheint indess ganz zufällig zu seyn, denn ich habe niemals dieser Reihe einen fünften Körper hinzufügen können.

Gegenwärtig da Betrachtungen anderer Art mich dahin geführt haben anzunehmen

$$(eq Cl) = 14 \text{ und } (eq N) = 3$$

müssen Körper, deren Dichtigkeiten dd durch Annahme dieser selben Zahlen und durch Voraussetzung einer gleichen Deviation erklärt werden können, die Wahrscheinlichkeit erhöhen, daß diese Zahlen in der That richtig sind.

Deshalb habe ich die folgende Tafel berechnet, worin vier Körper, deren Deviationen = $\frac{1}{2}$ gesetzt sind.

Tafel VIII.

Einheit der Dampfdichten $\frac{1}{13}$ der Aetherdampfdichte.

Körper	Zusammensetzung	Atomgewicht	Siedaequivalent	Siedepunkt Berechnet	Beobachtet.
Chlorkohlenstoff	$\text{C}_4 \text{Cl}_4$	2075	60	72,8	71–77 F
Chloral	$\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_2 \text{Cl}_3$	1843,7	50	95,9	94 R
Ammoniak	NH_3	212,5	9	– 37	– 40
Nitrobenzoesäures Methyloxyd	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \cdot \\ \text{C}_{14} \text{H}_8 (\text{NO}_4) \text{O}_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 2262,5 \end{array} \right\}$	41	278,8	279

Die Buchstaben bedeuten: F: Faraday; R: Regnault's Angabe.

Für den ersten dieser Körper hat Regnault, und nach ihm Pierre gefunden $e = 123$. Der von Faraday beobachtete Körper scheint also isomer zu seyn mit dem von Regnault und Pierre.

Was das Chloral betrifft, so bemerke ich, daß wenn die Deviation des Bromals $= \frac{1}{2}$ ist, dieser letztere Körper bei 85° sieden müßte. In den Lehrbüchern der Chemie wird gesagt, daß er oberhalb der Siedtemperatur des Wassers koche; allein das ist eine sehr unbestimmte Angabe.

Das Wasser $\text{H}_2 \text{O}$ und das Ammoniak $\text{H}_3 \text{N}$ sind zwei Wasserstoffverbindungen, welche (so geschrieben daß ihre Condensationen gleich werden) eine gleiche Deviation haben, welche wahrscheinlich vom Wasserstoff herrührt. Ist die Deviation für $\text{H}_2 = \frac{1}{2}$, so würde dieser Körper bei $- 211^\circ \text{C}$. sieden.

Was den letzten obiger vier Körper betrifft, so bemerke ich, daß zwei andere Körper, welche eine gewisse Analogie mit ihm haben, dieselbe Deviation besitzen. Diese sind die Benzoësäure $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ und das benzoësaure Methyloxyd $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_3$. (Diese Ann. Ergänzb. III. S. 612). Der in Betreff der Deviation active Körper scheint der Körper $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_3$ zu seyn, welcher, während er sich so modificirt, daß er ein Aequivalent H_2 für NO_2 austauscht, seine eigene Deviation behält.