

Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage

G. Jaumann.

(Mit 2 Textfiguren.)

Im Folgenden findet man die Darstellung einer Theorie, welche vielleicht mit Vortheil an Stelle der Atomlehre verwendet werden kann.

Die meisten Chemiker werden die Aufstellung einer solchen Theorie für unmöglich halten, und zwar der ganz eigenartigen Natur der stöchiometrischen Erscheinungen wegen, welche die Annahme discreter Massentheilchen geradezu für unentbehrlich erscheinen lässt. Loth. Meyer führt gleich in den ersten Worten seiner »Modernen Theorien der Chemie«¹ die Dalton'sche Hypothese mit der Rechtfertigung ein, »dass in der Chemie sofort jede Möglichkeit einer Theorie, ja aller concreten Vorstellungen aufhören würde, wollte man die Atomistik fallen lassen«. »Alles was man an ihre Stelle zu setzen gesucht hat, ist über die Bedeutung umschreibender Redensarten nicht hinausgekommen. Eine andere entwicklungsfähige Hypothese, deren Consequenzen auch nur entfernt den Thatsachen sich so genau anpassen, wie die Consequenzen der atomistischen Hypothesen, ist bis jetzt nicht aufgefunden worden.«

Von diesen Vorwürfen trifft die folgende Theorie gewiss keiner. Desshalb und der Seltenheit dieses Versuches wegen

¹ Breslau 1884.

chemischen Vorgang einfacher darzustellen als die Atomtheorie es kann (wie wäre dies auch möglich), sondern um eine Vereinfachung der chemischen Gesetze, eine Herabsetzung des Verhältnisses des Unbeobachtbaren zu dem Beobachteten.

Die Entwicklungsfähigkeit der Theorie reicht auch in die thatsächlich noch nicht zur Genüge untersuchten physikalisch-chemischen, z. B. in das thermochemische Gebiet. Wenn es auch schwer ist, in dieser Richtung zu einem Abschluss zu gelangen, so ist ein solcher doch möglich. Thatsächlich muss man auch von jeder neuen chemischen Theorie erwarten, dass sie zur Entwicklung der experimentellen Thermochemie beiträgt, wie die Atomtheorie die Berzelius'schen Messungen veranlasst und seine Messmethoden ausgebildet hat.

I.

1. Worin besteht das Unbegreifliche der stöchiometrischen Sätze?

Wenn wir sonst Beispiele hätten, dass von zwei irgendwie (physikalisch) aufeinander wirkenden Körpern nur gewisse Antheile an dem Process theilnehmen, d. h. wenn es nicht unbegreiflich wäre, dass zwischen den Massenanteilen der in eine chemische Verbindung eingehenden Stoffe überhaupt eine Beziehung stattfindet, so würde es keiner weiteren Erklärung bedürfen, dass diese Beziehung die denkbar einfachste, eine Proportionalbeziehung ist.

Der Erklärungsversuch Dalton's beruht darauf, dass er leugnet, dass die nach der Reaction zurückbleibenden Reste der Reagentien Theile der in Wirkung gewesenen Körper sind. Diese sollen aus discreten Körperchen bestehen, von welchen jedes, wenn es von der Reaction betroffen wird, zur Gänze an derselben theilnimmt.

Diese unverständliche Beziehung zwischen den Massen ist wahrscheinlich einfach das Product zweier Gesetze, deren jedes eine Beziehung zwischen Grössen statuirt, von welchen einzusehen ist, dass sie in Zusammenhang stehen müssen.

2. Bei einem chemischen Process verschwinden zwei Eigenschaftscomplexe A und B der Elemente,¹ und es tritt die Wärme Q auf. Zur Bestimmung dieses Vorganges sind tatsächlich zwei Gleichungen erforderlich, deren Product also die stöchiometrische Beziehung geben muss.

Zunächst habe ich diese zwei Gesetze für nothwendig symmetrisch gehalten, also angenommen, dass sowohl A als B der Wärme Q proportional sein sollen. Da nun der Energiewerth der Eigenschaften A und B jedenfalls durch die Menge der zugehörigen Stoffe gemessen wird,² und auch die Masse derselben dieser Menge proportional ist, so folgt, dass sowohl die Masse des in Verbindung tretenden Stoffes A , als auch jene von B der auftretenden Wärme Q proportional sein, d. h. die Verbindung nach constantem Massenverhältniss sich zusammensetzen muss.

An dieser Auffassung ist ganz unverkennbar etwas Wahres, aber sie entspricht der üblichen Verallgemeinerung des Energieprincips für die physikalischen Zweikörperreactionen nicht.

3. Wenn man hingegen die chemische Wärme Q als die Summe $Q_1 + Q_2$ der zwei Energiemengen ansieht, welche die Elemente verlieren, so fehlt noch ein zweites Gesetz zur Bestimmtheit des Vorganges, man kann aber die Form desselben sofort angeben.

Die beiden Energiemengen Q_1 und Q_2 müssen proportional den verbrauchten Massen der Elemente sein.³ Da nun diese Massen in constantem Verhältniss stehen, so kann dies nur darin seinen Grund haben, dass die Energiemengen Q_1 und Q_2 , welche die beiden Stoffe produciren, nothwendig in constantem Verhältniss stehen müssen.

Diese Beziehung zwischen den Wärmen Q_1 und Q_2 wäre nun aber selbst das höchste Gesetz des chemischen Vorganges,

¹ Die meisten übrigen Eigenschaften der Elemente summiren sich im Verbindungsproduct.

² D. h. n -mal so gross für n zusammengelegte Theile derselben wird.

³ Die beiden Proportionalitätsfactoren hängen von der Natur der Elemente und der ihres Verbindungsproductes ab. Durch letztere Mehrbestimmung unterscheidet sich die hier angeführte Beziehung Q_1 Q_2 von dem Hess'schen Thermoneutralitätssatz, welcher viel mehr aussagt.

und von einer weiteren Begründung dieses Gesetzes kann deshalb nur die Rede sein, wenn man den chemischen Vorgang mit anderen physikalischen Vorgängen vergleicht.

Es folgt also, dass die stöchiometrischen Gesetze nur dadurch erklärt werden können, dass bei physikalischen Zweikörperreactionen jeder Art die von beiden Körpern producirten Energiemengen in einem constanten Verhältniss stehen.

4. Diese Forderung ist für einige dieser Vorgänge wirklich erfüllt. Wenn zwei Körper durch innere Kräfte ihre Geschwindigkeiten ändern, so stehen die auftretenden lebendigen Kräfte im verkehrten Verhältniss der Massen dieser Körper. Ganz analoge Sätze gelten von elektrostatischen Vorgängen und den Reactionen zwischen zwei Strömen. Hingegen gelingt es nicht, den Satz auf Wärmeerscheinungen auszu dehnen. Die Wärmeänderungen bei dem Ausgleich durch Leitung stehen zwar in constantem, aber negativem Verhältniss. Für den Ausgleich durch einen Carnot'schen Process aber gilt der Clausius'sche Satz, nach welchem die Wärmeänderungen im negativen Verhältniss der variablen Temperaturen stehen.

Dennoch ist der im Obigen vorausgesagte physikalische Satz unzweifelhaft eine Annäherung an die Sätze von der Erhaltung der Bewegungsgrössen, Elektrizitätsmengen, elektrokinematischen Momente und der übrigen verwandten Sätze, d. h. die stöchiometrischen Sätze stehen in Beziehung zu allen jenen physikalischen Sätzen, welche die Vertheilung gleichartiger Zustandsänderungen auf mehrere aufeinander wirkende Körper bestimmen.

Diese Bemerkung bildet die Grundlage der folgenden Arbeit. Dass ich aus den stöchiometrischen Sätzen in der angegebenen Weise schliessend auf physikalische Gesetze gelangte, an welche ich nicht im entferntesten gedacht hatte, bildet für mich eine Übereinstimmung, welche mich sicherer gemacht hat, auf richtigem Wege zu sein, als dies irgendwelche zahlenmässige Übereinstimmungen im Stande wären.

II.

5. Man nennt jede physikalische Veränderung eine Verwandlung, weil es niemals vorkommt, dass ein Körper eine seiner Eigenschaften allein ändert. Auch in den einfachsten Fällen ändern sich zwei Eigenschaften Z und β desselben Körpers (Wärmewirkung des elektrischen Stromes, Condensation) oder dieselbe Eigenschaft zweier Körper (Wärmeleitung, Wechselzersetzung) oder dieselbe Eigenschaft zweier Körper in eine andere eines dritten Körpers (adiabatische Ausdehnung, elektrische Oscillation, chemische Verbindung). Im Allgemeinen kann man die physikalischen Vorgänge auf keinen einfacheren Fall zurückführen als den von zwei Körpern, welche dieselbe Eigenschaft Z_1, Z_2 in dieselbe andere Eigenschaft β_1, β_2 zweier Körper verwandeln (mechanische Vorgänge, elektrische und elektrodynamische ponderomotorische Wirkungen, Carnot'scher Process). Möglicherweise beruht die grössere Einfachheit, in welcher wir die erstaufgezählten Vorgänge darstellen, nur auf einer unvollkommenen Kenntniss derselben.

Sieht man bei der Beschreibung des allgemeinen Falles von den mitlaufenden Naturprocessen (also der Zeit) nach Möglichkeit ab, so reducirt sich dieselbe auf die Darstellung der vier variablen Zustände $Z_1\beta_1$ und $Z_2\beta_2$ als Functionen einer Hilfsvariablen oder eines derselben. Im Allgemeinen wird also die Verwandlung durch drei zeitfreie Gleichungen beschrieben, von welchen eine oder zwei in den unvollständigen einfacheren Fällen unnöthig werden.

Eine dieser drei Hauptgleichungen ist das Energieprincip in jenen Formen, in welchen die Beziehung zwischen Bewegung, Wärme und Arbeit enthalten ist, also das Energieprincip mit Ausschluss des Black'schen Wärmemischungsgesetzes. Diese Hauptgleichung gibt die Beziehung der zusammengehörigen Änderungen $dZ/d\beta$ der verschiedenartigen Eigenschaften.

6. Die anderen zwei Hauptgleichungen bilden zwei Formen desselben Gesetzes und geben den Werth der Verhältnisse dZ_1/dZ_2 und $d\beta_1/d\beta_2$ an. Die Form dieses Satzes ist die ein-

fachste, welche möglich ist:¹ Die Änderungen dZ_1 und dZ_2 beliebiger gleichartiger Eigenschaften zweier aufeinander wirkenden Körper sind entgegengesetzt und stehen im Verhältniss zweier von je einem der Körper abhängigen Constanten C_1 und C_2 .

Für mehr als zwei Körper gilt:

$$\sum C dZ = 0. \quad .1)$$

Die Constanten C können die Capacitäten der Körper genannt werden. Sie sind der Menge derselben proportional, ihre Summe ist in jedem System unveränderlich.

$$\sum C = \text{Const.} \quad .2)$$

In dieser Form umfasst der Satz 1) ausser dem Princip der Erhaltung der Bewegungsgrössen, des Massenmittelpunktes, der Electricitätsmengen und elektrokinematischen Momente auch den Satz der Erhaltung der Wärmemengen bei der Wärmeleitung.

Er schliesst nur den Clausius'schen Satz aus, und zwar deshalb, weil man gerade die Wärmemenge als Mass der Wärmeenergie ansieht. Der Carnot'sche Process besteht indess aus Einzelprocessen, welche sich dem Satz 1) fügen, soweit derselbe auf sie anwendbar ist.

Der Satz ist also für die physikalischen Zweikörperreactionen ausnahmslos giltig, und man kann ihn deshalb auch auf die chemischen Vorgänge übertragen.

7 Begriff des chemischen Zustandes. Diese Absicht geht nun viel weiter, als dies nach Abschnitt 3 vorauszusehen war. Sie macht die chemischen Vorgänge den physikalischen viel ähnlicher, schneidet aber auch tiefer in das Wesen der chemischen Vorstellungen ein.

In Abschnitt 3 wurden die Stoffe nur verglichen in Bezug auf ihren Energieinhalt, d. i. auf die Wärme, welche sie produ-

¹ Dieser Umstand ist überraschend, da die Form dieses Gesetzes von der Art, wie man die Zustände zu messen, d. h. durch Längenmessungen zu bestimmen in der Lage war, abhängt. Hiedurch wird die Vermuthung gerechtfertigt, dass es von aufklärendem Werth sein müsste, versuchsweise die Physik für die Mittel eines einzigen Sinnes, und zwar des Raumsinnes darzustellen

ciren. Diese äussere physikalische Gleichartigkeit der Stoffe enthält nichts Neues.

Nun aber muss angenommen werden, dass alle Stoffe ganz gleichartig sind und sich in chemischer Beziehung nur durch den numerischen Werth einer Eigenschaft, welche alle chemischen Eigenschaften bestimmt und welche der chemische Zustand oder das Chemical genannt werden soll, unterscheiden, also nicht anders, als sie sich in physikalischer Beziehung durch ihre Temperaturen oder Geschwindigkeiten unterscheiden.

Hienach muss es unendlich viele verschiedene elementare Stoffe geben, welche sich aber nach dem Werth ihres Chemicals in eine einzige Reihe ordnen lassen.

Ferner muss bemerkenswertherweise angenommen werden, dass das Chemical jedes Körpers während des Ablaufes chemischer Prozesse continuirlich veränderlich ist, sowie die Temperatur desselben sich während eines Wärmevorganges ändert. Dies ist eine gänzlich fremdartige Vorstellung. Während eines Verbindungsvorganges gleichen sich die Chemicals der Elemente A und B bis auf einen mittleren Werth aus. Das Chemical jedes der Elemente durchläuft dabei alle Werthe zwischen dem Anfangs- und Ausgleichswerth continuirlich. Liegt nun das Chemical eines dritten Elementes C zwischen jenen von A und B , so wird eines dieser Elemente während eines Zeitelementes der Reaction das Chemical C annehmen, also mit dem Element C identisch sein, sich in das Element C verwandelt haben müssen. Wenn es, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, der Zufall mit sich bringt, dass der Ausgleichswerth der Verbindung \overline{AB} genau gleich dem Chemical C wird, so muss durch die Verbindung der Elemente A und B das Element C zu erhalten sein.

Gegenwärtig nimmt man, wenn man sich die Elemente in einander verwandelbar denkt, keine nähere Beziehung zwischen ihnen an, als dass sie aus denselben Urstoffen zusammengesetzt sein sollen. Dem Verwandlungsvorgang eines Elementes in ein anderes müsste dann zunächst eine Zersetzung desselben in die zwei Urstoffe vorangehen, welche sich dann in anderem Massenverhältniss zu dem neuen Element zusammensetzen.

Man könnte ja auch die continuirliche Verwandlung der Stoffe der neuen Theorie diesem Vorgang anpassen, indem man die Chemiale der Urstoffe als extreme Werthe die Chemicalreihe begrenzend denkt. Damit würde man auch im Übrigen weniger von den herrschenden Anschauungen abweichen; es wäre aber eine unnöthige Complication.

Die continuirliche Verwandlung eines Elementes in ein anderes ist als der elementarste chemische Vorgang zu denken, welcher während jedes chemischen Processes eintritt, allerdings nur in seinem Resultat, nicht in seinem Verlauf direct beobachtet worden ist.

Wenn durch die Verbindung der Elemente *A* und *B* gerade das Element *C* entsteht, so sollte man meinen, das Verbindungsproduct müsste auch ebenso unzersetzbar wie *C* sein. Dies ist auch der Fall. Der hiedurch bewirkte Widerspruch gegen die Thatsachen mildert sich im Folgenden ohne weiteres Zuthun.

Die neue Auffassung hat aber auch von Anfang einen Vorthail. Man begreift, wieso es beliebig viele thatsächlich ganz unzersetzbare elementare Stoffe geben kann, da jeder der unendlich vielen möglichen Stoffe für sich allein überhaupt keiner chemischen Veränderung fähig ist. Bisher konnte man die Elemente ihrer Vielzahl wegen unmöglich als theoretisch unzersetzbar ansehen.

8. Messung der Chemicaldifferenz. Wenn auch der Begriff des Chemicals niemals so nahe gerückt werden kann, wie jener der Temperatur oder Geschwindigkeit, für deren Schätzung wir eigene Sinne haben, so wird derselbe doch sehr anschaulich, viel anschaulicher als etwa der Potentialbegriff, durch die Festsetzung, dass alle chemischen oder stofflichen¹

¹ Die stofflichen Eigenschaften eines Körpers unterscheiden sich von den physikalischen dadurch, dass sie sich nach Eingehen des Körpers in eine chemische Reaction und nach Umkehrung derselben unter allen Umständen in vollem Umfang wieder herstellen. Wenn man eine Kupfermünze auflöst und dann das Kupfer wieder reducirt, so sind die Eigenschaften desselben, welche jenen der Kupfermünze gleich sind, seine stofflichen Eigenschaften. Diese »Erhaltung des Stoffes« lässt erkennen, dass sich die stofflichen Eigenschaften eindeutig und gemeinsam als Functionen einer einzigen Variablen ändern, und diese ist das Chemical. Die übrigen Eigenschaften (die physikalischen Versuchsbedingungen) bestimmen es zwar, ob

Eigenschaften Functionen des Chemicals sein sollen. Hiedurch werden bei genauer Kenntniss der Beziehungen der stofflichen Eigenschaften zu einander eine grosse Zahl von Merkmalen des Chemicals gewonnen. Jedenfalls kann man sogleich eine scharfe Definition des Chemicals durch die chemischen Wärmewirkungen mit Hilfe des Energieprincips erzielen.

Die chemischen Vorgänge zwischen zwei Stoffen werden nämlich durch die Chemicaldifferenz völlig bestimmt.¹ Es geht dies aus allem Folgenden deutlich hervor. Jedenfalls müsste erst ein schwerwiegender Grund vorliegen, ehe man die Mehrannahme macht, dass der absolute Werth des Chemicals irgend einen Einfluss habe. Desshalb wird eine der zeitfreien Gleichungen des Vorganges, das Energieprincip, entbehrlich und kann zur Definition der Chemicaldifferenz benützt werden. Es ist dies ganz derselbe Vorgang, wie er bei Definition der Potentialdifferenz eingeschlagen wurde. Über die genauere Form der chemischen Energiegleichung und damit der gesuchten Definition vergl. S. 527 Dass dieselbe ausreicht, kann man daran erkennen, dass im Abschnitt 35 eine Angabe über den absoluten Werth der Chemicaldifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gemacht wird.

Um die Vorstellungen zu fixiren, soll sogleich der Versuch gemacht werden, nach den Wärmetönungen die Chemicalwerthe der Elemente vorläufig abzuschätzen. In Fig. 1 sind auf einer Geraden in einem willkürlichen Massstab und von einem willkürlichen Nullpunkt aus diese Werthe für die wichtigsten Elemente aufgetragen.

Man erkennt, dass in dieser Reihe zum Ausdruck kommt, dass Wasser und die Metalloxyde sich unter hohen, die Chloride und Sulfide unter niedrigeren Wärmewirkungen bilden, dass die Wärmetönung des Kohlenwasserstoffes gleich jener des

eine stoffliche Änderung eintritt oder nicht, aber nicht deren Resultat. Hiedurch wird die Unabhängigkeit der wichtigsten Partien der Chemie von der Physik begründet.

¹ Das heisst nicht, dass bloss um die Chemicaldifferenz der zwei Stoffe gefragt werden kann, sondern um die Differenz des Chemicals jedes derselben gegen das Chemical eines dritten, aber beliebigen an dem Process untheiligten Körpers.

Chlorkohlenstoffes, aber grösser als die des Schwefelkohlenstoffes und kleiner als die Oxydationswärme der Kohle ist. Auch die Verbrennungswärme des Schwefels ist beträchtlich, ebenso noch von Schwefelchlorid. Jene des Stickstoffchlorids und seiner Oxyde ist sehr klein. Die grösste Wärmetönung unter allen Stickstoffverbindungen hat das Ammoniak. Allerdings werden im Vergleich zu den übrigen Wärmetönungen jene der Stickstoffverbindungen ungefähr um eine additive Constante zu gross dargestellt. Die Verhältnisse liegen selbstverständlich nicht einfach ganz so, wie sie hier dargestellt werden, und Fig. 1 soll auch nichts Anderes als ein annähernd richtiges Bild der Vertheilung der Elemente über die Chemicalreihe geben.

9. Eigenschaften des Verbindungsproductes. Das Chemical jedes Verbindungsproductes liegt zwischen den Chemicalen der Elemente. Es ist dabei die Möglichkeit nicht



Fig. 1.

ausgeschlossen, dass so Verbindungen auftreten, deren Chemical jenem bekannter Elemente sehr nahe liegt. Die diesbezüglichen Beobachtungen stellen sich durch Fig. 1 ebenfalls sehr gut dar.

Man erkennt, warum Kohlenwasserstoffradicale nur die Metalle, nicht aber die Halogene nachahmen, hingegen oxydirte Kohlenwasserstoffe auch säurebildend auftreten können. Der Schwefel bildet eine schwächere Säure als seine Oxyde. Das Cyan hat alle Eigenschaften eines echten Halogens, und das Ammonium, in welchem der Wasserstoff überwiegt, genau jene eines Alkalimetalls. Die chemische Natur des Verbindungsproductes ist also wirklich jener der Elemente ähnlich, welche in der Chemicalreihe zwischen seinen Bestandtheilen liegen. Manchmal wird so (bis auf die Zersetzlichkeit) ein bestimmtes dieser Elemente mit grösster Annäherung nachgeahmt.

10. Auch die übrigen Eigenschaften der Elemente stellen sich als einfache Functionen des Chemicals dar. Die Dampfdichte bei sehr hoher Temperatur (das Atomgewicht) ist in der Mitte der Reihe am grössten und nimmt gegen die Enden

ab. Deutlicher erkennt man die ganz ähnliche Vertheilung der Condensationsfähigkeit der Elemente. Die Atomgewichte sind nämlich durch theoretische Überlegungen gefundene Zahlen und können deshalb keine grosse Übereinstimmung geben. Das Chlor z. B. müsste das Atomgewicht 18 haben, um in die Reihe zu passen. Thatsächlich werden im Folgenden die stärksten Gründe dafür angeführt, dass das Chlorgas bei sehr hoher Temperatur nur 18mal schwerer als Wasserstoff ist.

Die metallischen Eigenschaften gehen in der Reihe continuirlich in die nichtmetallischen über, die elektrolytisch positiven in die negativen. Es braucht hierüber nichts mehr gesagt zu werden, fast genau diese Reihe ist ja mit ungefähr allen ihren Eigenschaften längst bekannt, nur die hier vertretene Auffassung der Beziehung der Glieder dieser Reihe zu einander ist neu.

Alle Eigenschaften ändern sich in dieser Reihe mit dem Chemical, ähnlich wie sich die Eigenschaften eines Körpers mit der Temperatur ändern. Die Wärmetönung ist durch den Abstand der Elemente in der Reihe bestimmt, weil dieser Abstand die Chemicaldifferenz ist und diese die Wärmewirkung bestimmt, ähnlich wie dies die Geschwindigkeitsdifferenz zweier aufeinander stossender Körper thut.

Es ist längst bekannt, dass die chemische Natur der Verbindungsproducte jener der Stoffe ähnlich ist, welche in dieser Reihe zwischen den Bestandtheilen desselben liegen. Hier wird die Consequenz daraus gezogen: es musste der chemische Zustand der Elemente während des Verbindungsvorganges sich geändert und dieselben nach einander die Natur aller Elemente angenommen haben, welche in der Chemicalreihe zwischen ihnen liegen.

11. Gesetz der chemischen Änderungen. Da alle stofflichen Eigenschaften der Körper eindeutige Functionen ihres Chemicals sind, ist jeder chemische Process vollständig beschrieben, wenn man die Chemiale sämmtlicher an ihm theilnehmender Körper als Functionen der Zeit dargestellt hat.

Dies wird dadurch möglich, dass im Obigen nachgewiesen wurde, dass das Chemical alle charakteristischen Merk-

male eines physikalischen Zustandes besitzt. Da nun bei den verschiedenen physikalischen Vorgängen die Änderungen gleichartiger Zustände eines Systems nach Abschnitt 6 ausnahmslos von dem Gesetz Gleichung 1) beherrscht werden und dieses ausserdem die einfachst mögliche Form hat, so geht man sicher, wenn man dasselbe auch auf die Chemicaländerungen der Körper eines Systems überträgt.

Als das oberste Gesetz der chemischen Vorgänge wird demnach gelten: Die gleichzeitigen Änderungen der Chemiale Ch_1 und Ch_2 zweier in chemische Wirkung tretenden Körper sind entgegengesetzt und stehen im Verhältniss zweier von je einem der Körper abhängenden Constanten Γ_1 und Γ_2 .

Für mehr als zwei Körper gilt

$$\Sigma \Gamma dCh = 0. \quad .I)$$

Den Constanten Γ (die chemischen Capacitäten der Körper) können nicht beliebige, sondern nur jene Merkmale beigelegt werden, welche auch die physikalischen Capacitäten besitzen.

Ihre Summe muss also in jedem System unveränderlich angenommen werden:

$$\Sigma \Gamma = \text{Const.} \quad .II)$$

Sie sind den Mengen der Körper, also auch ihren Massen proportional.

12. Messung der chemischen Capacität. Auch die physikalischen Capacitäten sind den Mengen der Körper, also auch den Massen proportional. Da aber die Masse selbst eine solche Capacität ist, thut man gut, diese Grössen nicht auf dieselben, sondern auf die Volumina zu beziehen, welche ja auch den Mengen proportional und ohne Beobachtung physikalischer Processe direct mit dem Massstab zu messen sind.

Als spezifische physikalische Capacitäten wird man dann die Capacitäten der Volumseinheit bezeichnen. Diese spezifischen Capacitäten (Dichte, Gravitationsconstante, dielektrische und diamagnetische Constante, Wärmecapacität der Volumseinheit) sind nun merkwürdigerweise

abhängig von der Natur der Körper, stoffliche Eigenschaften, also Functionen des Chemicals derselben.¹

Unmöglich kann man nun ein Gleiches auch für die specifischen chemischen Capacitäten annehmen. Denn es kann doch die Capacität C in Gleichung 1) nicht Function des Zustandes Z sein, ohne dass diese Gleichung und damit das Gesetz, welches sie ausspricht, ihren Sinn verliert. Es ist zwar richtig, dass die physikalischen Capacitäten Functionen des chemischen Zustandes sind, und also können die chemischen Capacitäten auch Functionen des physikalischen Zustandes der Körper, niemals aber abhängig von der Natur derselben sein.

Damit ist gefolgt: Die specifische chemische Capacität hat für alle Stoffe denselben Werth, welcher jedoch noch von Temperatur, Druck und anderen physikalischen Zuständen abhängen kann.

Die specifischen Capacitäten sind nun aber die Capacitäten der Volumseinheit, weil sich das Volum allein geeignet erwies, ein von den zu beschreibenden Vorgängen unabhängiges Mass der Menge der Körper zu bilden. Da also die chemische Capacität der Volumseinheit für alle Stoffe denselben Werth hat und ferner aufeinander reagirende Stoffe im Augenblick der Reaction unter gleichen physikalischen Umständen sich befinden, so folgt weiter:

Die chemischen Capacitäten verschiedenartiger aufeinander reagirender Stoffe verhalten sich wie die Volumina derselben.

Für Stoffe, welche nicht unter denselben physikalischen Bedingungen stehen, wird die chemische Capacität dargestellt durch:

$$\Gamma = \gamma V, \quad .\text{III)}$$

worin V das thatsächliche uncorrigirte Volum des Körpers ist und die specifische chemische Capacität γ eine für alle Stoffe gleiche Function der Temperatur, des Druckes und anderer physikalischer Bedingungen ist.

¹ Beziehungen dieser Art sind die Ursache, warum man die chemische Natur der Stoffe bisher niemals mit einem physikalischen Zustand verglichen hat.

Auf dem Wege physikalischer Inductionen wurde hier die Rolle erkannt, welche die bei jenem Druck und jener Temperatur, bei welchen die Reaction abläuft, gemessenen Volumina der Stoffe spielen müssen. Hiedurch lernt man verstehen, warum diese Volumina eine so wichtige stöchiometrische Bedeutung haben.

13. Dass die obigen Schlüsse zwingend sind und nicht etwa ad hoc zusammengestellt wurden, kann man schon daraus ersehen, dass dieses Resultat weitaus mehr Schwierigkeiten als Erleichterungen mit sich bringt. Davon, dass erkannt ist, dass die Volumina eine Rolle spielen müssen, ist es noch weit hin, die Form des Volumengesetzes der Reaction zu finden. Das aber, was man sofort an chemischen Volumengesetzen erkennt, steht in directem Widerspruch zu den fundamentalsten chemischen Gesetzen, nach welchen das Volum der Stoffe bei sehr hoher Temperatur (das Atomgewicht) nicht bei der Versuchstemperatur massgebend ist, nach welcher gerade im Gaszustand das Volum des Verbindungsproductes gleich dem Mittel der Volumina der Bestandtheile ist, während die Capacität des Verbindungsproductes nach Satz II gleich der Summe der Capacitäten der Bestandtheile sein soll.

Die Untersuchung dieser Einwürfe ist für das IV Capitel aufbehalten.

III.

14. Stöchiometrisches Massenverhältniss. Bedeuten κ_1 und κ_2 die chemischen Capacitäten pro Masseneinheit zweier Elemente, M_1 und M_2 ihre Massen, so bestimmt sich nach Gleichung II) die Capacität Γ ihres Verbindungsproductes zu:

$$\Gamma = -(\kappa_1 M_1 + \kappa_2 M_2),$$

worin das negative Vorzeichen erkennen lässt, dass das Verbindungsproduct auftritt, während die Elemente verschwinden. Durch Integration der Gleichung I) erhält man nun

$$\kappa_1 M_1 Ch_1 + \kappa_2 M_2 Ch_2 - (\kappa_1 M_1 + \kappa_2 M_2) Ch = 0,$$

worin Ch_1 und Ch_2 die Chemiale der Elemente und Ch das Chemical des Verbindungsproductes bedeutet, und endlich

$$\frac{M_1}{M_2} = - \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{(Ch_2 - Ch)}{(Ch_1 - Ch)}. \quad 4)$$

Das Massenverhältniss, nach welchem sich die Elemente verbinden, ist also jedenfalls positiv, denn da der Verbindungsvorgang einen Ausgleich der Chemical bewirkt, liegt Ch jedenfalls zwischen Ch_1 und Ch_2 .

Weil nun erfahrungsgemäss bei der Verbindung zweier Elemente ein Stoff von ganz bestimmten chemischen Eigenschaften, also von bestimmtem Chemical Ch entsteht, so enthält die rechte Seite der letzten Gleichung lauter Constante, und es folgt, dass sich zwei bestimmte Elemente in einem bestimmten und constanten Massenverhältniss verbinden müssen.

Dieser Schluss wird sehr leicht Anerkennung finden. Die Voraussetzung, dass das Verbindungsproduct bestimmte Eigenschaften besitze, ist Beobachtungsthatsache, und was die Folgerung betrifft, so ist es Thatsache, dass die Elemente nach constantem Massenverhältniss in Verbindung treten. Nichtsdestoweniger ist der Schluss in beiden Beziehungen falsch. Man erkennt dies sogleich, wenn man versucht, das Letzte zu thun, was der Theorie übrig zu bleiben scheint, nämlich die Ursache anzugeben, warum das Verbindungsproduct ein bestimmtes Chemical haben müsse.

15. Chemical des Verbindungsproductes. Bei den physikalischen Vorgängen ist der Zustand Z des Systems nach dem Ausgleich je nach der Grösse der in Reaction getretenen Capacitäten verschieden, und auch bei chemischen Vorgängen ist das Chemical des Verbindungsproductes zweifellos das nach den in Reaction getretenen Capacitäten Γ_1 und Γ_2 der Elemente genommene arithmetische Mittel ihrer Chemical

$$Ch = \frac{\Gamma_1 Ch_1 + \Gamma_2 Ch_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}.$$

Nun soll aber der Endzustand Ch nur von den Chemicalen Ch_1 und Ch_2 abhängen, also durch die Natur der Elemente allein, nicht durch die zur Verfügung stehenden Mengen derselben bestimmt werden. Dies widerspricht dem Charakter sämmtlicher anderen natürlichen Vorgänge so sehr, dass es

unmöglich richtig sein kann. Thatsächlich ist der Umstand, dass das Verbindungsproduct bestimmte Eigenschaften besitzt, kein Beweis, dass es ein bestimmtes Chemical habe, und die Beobachtung, dass die Elemente in bestimmtem Massenverhältniss aufgebraucht werden, kein Beweis, dass sich das Verbindungsproduct nur nach constantem Massenverhältniss zusammensetzen könne.

16. Entwicklung der stöchiometrischen Vorstellungen. Bevor Dalton zu stöchiometrischen Zwecken die Natur umschuf und in Atome zerlegte, kamen allen Chemikern die stöchiometrischen Sätze unnatürlich vor.

Berthollet war der letzte, welcher der raschen Generalisation dieses Gesetzes durch Proust und Dalton Widerstand leistete. Er fasste jedes Verbindungsproduct als chemisches Individuum. Da in der Mehrzahl der damals bekannten (freilich seither mit weniger Interesse verfolgten) Verbindungen die Zusammensetzung variirt, hatte er gutes Recht die stöchiometrischen Sätze nicht anzuerkennen. Unter ganz constanten physikalischen Versuchsbedingungen haben auch diese sonst variabel zusammengesetzten Verbindungen eine bestimmte Zusammensetzung, welche jedoch den Richter'schen Äquivalentzahlen nicht entspricht.

Proust erklärte diese Verbindungen für Gemische einiger normal, aber verschieden zusammengesetzter Verbindungen nach einem durch die Versuchsbedingungen bestimmten Mischungsverhältniss. Es war ihm offenbar nur darum zu thun, das Gesetz der constanten Zusammensetzung aufrecht zu erhalten. Darum nahm er in diesen Gemischen möglichst wenig verschiedene Verbindungen an und betrachtete die Verbindungen von constanter Zusammensetzung als chemische Individuen.

Dies ist eine sehr schlechte Induction. Wenn es Verbindungen von constanter und inconstanter Zusammensetzung gibt und letztere von den Versuchsbedingungen abhängt, so muss man doch, um die Continuität zu wahren, annehmen, dass die Inconstanz der allgemeine Fall ist, und dass die Zusammensetzung der constanten Verbindungen nur weniger empfindlich für Änderungen der Versuchsbedingungen ist.

Die Individualität aller Verbindungen und die Constanz aller Verbindungen lassen sich auch nach Proust nicht gleichzeitig aufrecht erhalten. Wenn aber die inconstanten Verbindungen unzweifelhaft Gemische sind, warum sollen sie gerade aus zwei und nicht aus beliebig vielen Stoffen bestehen. Und warum sollen dann die constanten Verbindungen Individuen sein und nicht ebenfalls ein Gemisch von verschiedenen, ja der verschiedenst zusammengesetzten Verbindungsproducte nach einem constanten durch die Versuchsbedingungen bestimmten Mischungsverhältniss.

17 Complex von gleichförmiger Chemicalvertheilung. Es existirt kein Grund dafür, dass das Chemical Ch des Verbindungsproductes einen bloss durch die Chemiale Ch_1 und Ch_2 der Elemente bestimmten Werth habe. Desshalb reicht auch das Gesetz I) der Chemicaländerungen zur Bestimmung der stöchiometrischen Erscheinungen nicht aus. Es zeigt sich jedoch, dass gerade die Bedingung, dass kein bestimmtes Verbindungsproduct entstehe, zur Ergänzung dieses Satzes I) ausreicht.

Wenn kein Grund vorhanden ist, dass bei der Verbindung zweier Elemente gerade ein bestimmter Stoff entstehen muss, so werden alle möglichen Stoffe, deren Chemical zwischen jenem der Elemente (Ch_1 und Ch_2) liegt, der Wahrscheinlichkeit nach in gleichen Mengen entstehen, und dies wird umso genauer der Fall sein, je präciser die Giltigkeit der Behauptung ist, dass keine Ursache das Entstehen eines bestimmten unter diesen Stoffen bevorzuge.¹

¹ Es wird hier und im Folgenden niemals ein Verbindungsproduct eine Verbindung genannt, sondern einfach ein Stoff, um daran zu erinnern, dass das Verbindungsproduct nach der in Capitel II gegebenen Darstellung nicht aus den zwei gleichzeitig im selben Raum vorhandenen, d. h. verbundenen Elementen besteht, sondern, dass es ein elementarer Stoff ganz so gut wie die Elemente ist, aus denen es entstanden ist, und sich von denselben nur durch seinen anderen Chemicalwerth unterscheidet. Dies sich vor Augen zu halten ist in den im Folgenden beschriebenen complicirteren Fällen besonders nothwendig, um Gefallen an denselben finden zu können.

Das Verbindungsproduct steht also zu seinen Elementen in der Beziehung wie Wasser von 30° zu Wasser von 0° und von 100° Man erkennt, um wie viel schöner diese Auffassung ist, wenn man sich die Wärmeerscheinungen

Ungeachtet die Annahme, dass alle möglichen Stoffe entstehen sollen, das directe Gegentheil der Proust'schen Annahme der Bestimmtheit des Verbindungsproductes ist, folgt doch ebensogut aus derselben, dass die Elemente in constantem Gewichtsverhältniss aufgebraucht werden, und obwohl erstere Annahme auch als das Gegentheil der Berthollet'schen Annahme der Individualität des Verbindungsproductes angesehen werden kann, folgt doch ebensogut, dass die Zusammensetzung des Verbindungsproductes keine bestimmte ist, sondern alle denkbaren Zusammensetzungsverhältnisse vorkommen. Sowohl Berthollet, als Proust haben also Recht, und beide haben Unrecht, weil sie die Fehler des in Abschnitt 14 angeführten Schlusses gemacht haben.

Alle Chemiale, welche zwischen jenen der Elemente Ch_1 und Ch_2 liegen, sollen also in gleichen Mengen, d. i. in gleichen Capacitäten Γ entstehen. Diese gleichförmige Vertheilung wird durch die Gleichung:

$$-d\Gamma = \text{Const. } dCh$$

dargestellt, in welcher $d\Gamma$ die Capacität aller entstehenden Stoffe ist, deren Chemical im Intervall dCh liegt.

Bedeutet Γ_1 und Γ_2 die ganzen von den beiden Elementen aufgebrauchten Capacitäten, so wird sich die Constante obiger Vertheilungsgleichung durch

$$\text{Const} \int_{Ch_1}^{Ch_2} dCh = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

bestimmen. Berücksichtigt man noch, dass nach Gleichung II) $d\Gamma = -(d\Gamma_1 + d\Gamma_2)$ ist, so folgt als Vertheilungsgleichung

$$d\Gamma_2 \left(1 + \frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2} \right) = \frac{\Gamma_2 + \Gamma_1}{Ch_2 - Ch_1} dCh. \quad \dots 5)$$

nach chemischem Muster vorzustellen versucht, also alle Temperaturstufen eines Stoffes durch zwei Stoffe, einen von constanter niedriger und einen von constanter hoher Temperatur, welche ohne Änderung ineinander geschoben oder verbunden sind, darstellt. Gegen die Vortheilhaftigkeit dieser Vorstellung spricht die Continuirlichkeit der Temperaturvorgänge. Eben dieselbe Continuirlichkeit will ich in den Chemicalvorgängen sehen.

Nach dem Grundgesetz I) bestimmt nun aber das Capacitätsverhältniss $d\Gamma_1/d\Gamma_2$ das Chemical Ch des entstehenden Stoffes durch:

$$\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2} = - \frac{Ch_2 - Ch}{Ch_1 - Ch} \quad \dots 6)$$

Aus Gleichung 5) und 6) folgt nun

$$\int_{Ch_1}^{Ch_2} d\Gamma_2 = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{(Ch_2 - Ch_1)^2} \int_{Ch_1}^{Ch_2} (Ch - Ch_1) dCh$$

oder nach Ausführung der Integrationen

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2} (\Gamma_1 + \Gamma_2).$$

Da nun in allen Gleichungen die Indices 1 und 2 vertauscht werden können, weil selbstverständlich keines der beiden Elemente vor dem anderen etwas voraus hat, folgt endlich

$$\Gamma_1 = \Gamma_2,$$

d. h.: Wenn alle möglichen Stoffe im Verbindungsproduct in gleichen Mengen auftreten, so werden bei Bildung desselben gleiche Capacitäten der Elemente verbraucht.¹

Wenn die Chemiale gleichförmig vertheilt sind, so werden dieser Bedingung und dem Satz I), also zwei linearen Gleichungen zufolge auch alle möglichen Capacitätsverhältnisse $d\Gamma_1/d\Gamma_2$ der Elemente in gleichen Mengen in Wechselwirkung getreten sein. Nach I) bestimmt sich nämlich

$$\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_1 + d\Gamma_2} = \frac{Ch - Ch_2}{Ch_1 - Ch_2},$$

woraus durch Differentiation folgt:

$$d \left[\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_1 + d\Gamma_2} \right] = \frac{dCh}{Ch_1 - Ch_2}.$$

Letzterer Quotient ist nach der Vertheilungsgleichung 5) gleich $d\Gamma/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ es wird also gelten

$$d \left[\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_1 + d\Gamma_2} \right] = \frac{d\Gamma}{\Gamma_1 + \Gamma_2},$$

d. h. es sind alle vorhandenen Verhältnisse $d\Gamma_1/(d\Gamma_1 + d\Gamma_2)$ in gleichen Mengen $d\Gamma$ vorhanden, und da das Integral über den ganzen Complex auf der rechten

18. Chemicalvertheilung nothwendig durch die Zeitlichkeit des Vorganges bestimmt. Es wurde gesagt, dass, da keine anderen Gründe vorhanden sind, der Wahrscheinlichkeit nach, sich eine gleichförmige Chemicalvertheilung einstelle. Diese Darstellung müsste man ganz ebenso zulassen, als man in der dynamischen Gastheorie die festen Naturgesetze auf die festen Wahrscheinlichkeitsgesetze der Molecularstösse zurückführt. Mir ist jedoch eine solche Darstellung nicht sympathisch, wenn es sich um Gesetze handelt, welche in gleicher Weise unter sehr verschiedenen Nebenbedingungen gelten. Sollten letztere gar keinen Einfluss auf Vorgänge haben, deren Ablauf nur durch Wahrscheinlichkeit bestimmt, also völlig labil ist?

Die Frage nach der Chemicalvertheilung in einem Verbindungscomplex ist die Frage nach der Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Elementarprocesse eintreten. Jene Stoffe werden in grösserer Menge auftreten, welche mit grösserer Geschwindigkeit sich bilden. Nur dann, wenn die Bedingungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, für alle Elementarstoffe des Complexes gleichen Werth haben, wird eine gleichförmige Chemicalvertheilung eintreten.

Hierin spielt die Wahrscheinlichkeit keine Rolle mehr, denn die Festsetzung, dass sich die Stoffe mit gewissen Geschwindigkeiten bilden, enthält nicht die Nebenbedingung, wenn sie sich bilden. Die Zeit in den Kreis der Betrachtung ziehen heisst die Änderungen nicht dreier, sondern von vier Körpern betrachten, nicht die Bildung eines, sondern zweier Elementarstoffe des Complexes bestimmen. Das Geschwindigkeitsverhältniss, mit welchem diese sich bilden, ist nichts als ihr Mengenverhältniss, also wird dieses direct durch ein Gesetz bestimmt.

Seite den Werth 1 hat, so sind alle zwischen 0 und 1 liegenden Capacitätsverhältnisse vorhanden, und dies sind alle möglichen.

Man darf jedoch keineswegs letztere specielle Vertheilung der Capacitätsverhältnisse als die der Wahrscheinlichkeit entsprechende für selbstverständlich eintretend halten. Daraus würde natürlich der Satz I) unnöthig werden und die Gleichheit $\Gamma_1 = \Gamma_2$ als schon in der künstlichen Annahme liegend folgen.

Über Reaktionsgeschwindigkeiten weiss man nun fast gar nichts, soviel aber doch, als nöthig ist, die stöchiometrischen Erscheinungen zu bestimmen.

19. Symmetrie der Chemicalvertheilung. Nach Analogie aller natürlich verlaufenden physikalischen Vorgänge (den Carnot'schen Process also ausgeschlossen) lässt sich voraussehen, dass die Beschleunigung oder die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemischer Process abläuft, durch die Chemicaldifferenz der an ihm theilnehmenden zwei Stoffe bestimmt wird, aber nicht von den absoluten Werthen dieser Chemical abhängt. Es wird also keines der beiden Elemente einen Sonder Einfluss haben, und dementsprechend wird die Vertheilung der elementaren Verbindungsproducte über das Zustandsintervall¹ stets eine symmetrische sein.

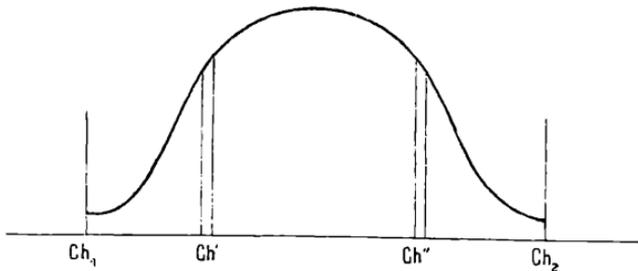


Fig.

Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeiten führt also in der That eine directe Beziehung zwischen den Mengen je zweier der elementaren Verbindungsproducte ein.

In Fig. 2 ist eine beliebige symmetrische Chemicalvertheilung dargestellt, die Abscissenaxe stellt die Chemicalreihe, die Flächen unter der zu Ch_1 , Ch_2 symmetrischen Curve die Capacitäten der in dem Verbindungsproduct enthaltenen Elementarstoffe dar, so dass für irgend ein von Ch ausgehendes Chemicalintervall dCh das darüber stehende Flächenelement die Menge $d\Gamma$ aller dieser Stoffe darstellt, deren Chemical zwischen Ch und $(Ch + dCh)$ liegt.

¹ Mag diese Vertheilung nun continuirlich oder discontinuירlich sein. Es wäre hier nicht nothwendig, sich zu entscheiden, doch entscheide ich mich aus allen anderen Gründen bestimmt für das erstere.

Man betrachte zwei solche Elemente des Complexes: Ch' und Ch'' , deren Chemiale gleich weit von $\frac{Ch_1 + Ch_2}{2}$ abweichen, für welche also gilt:

$$\text{oder} \quad \left. \begin{aligned} Ch_2 - Ch'' &= Ch' - Ch_1 \\ Ch_1 - Ch'' &= Ch' - Ch_2 \end{aligned} \right\} .7)$$

Diese zwei Elemente stehen sowohl nach dem Gesetz der Chemicaländerungen I), als nach dem Gesetz der Reactions-geschwindigkeiten in einfacher Beziehung.

Die Capacitätsverhältnisse $\left(\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2}\right)'$ und $\left(\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2}\right)''$, nach welchen die Elemente Ch_1 und Ch_2 bei Bildung der Elemente Ch' und Ch'' aufgebraucht werden, bestimmen sich nämlich nach Satz I) zu:

$$\left(\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2}\right)'' = -\frac{Ch_2 - Ch''}{Ch_1 - Ch''} \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2}\right)' = -\frac{Ch' - Ch_2}{Ch' - Ch_1}$$

Sie sind also nach Gleichung 7) reciprok

$$\left(\frac{d\Gamma_1}{d\Gamma_2}\right)' = \left(\frac{d\Gamma_2}{d\Gamma_1}\right)''$$

Da nun ferner der symmetrischen Vertheilung entsprechend

$$(d\Gamma_1 + d\Gamma_2)' = (d\Gamma_1 + d\Gamma_2)''$$

so folgt

$$d\Gamma_1' + d\Gamma_1'' = d\Gamma_2' + d\Gamma_2''$$

d. h. zur Bildung dieser zwei Elemente allein werden gleiche Capacitäten der Grundstoffe aufgebraucht.

Da man nun zu jedem Element des Complexes ein symmetrisches zuordnen kann, so werden bei Bildung des ganzen Complexes von den Grundstoffen gleiche Capacitäten

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 \quad .IV)$$

aufgebraucht.

Verbinden sich weiter zwei Complexe miteinander, so werden je zwei Elemente derselben in gleichen Capacitäten, also auch die Complexe in gleichen Capacitäten aufgebraucht.

In Abschnitt 12 wurde nachgewiesen, dass die chemischen Capacitäten durch die Volumina der Stoffe gemessen werden. Es folgt sonach der Satz: Je zwei einfache oder zusammengesetzte Stoffe verbinden sich nach gleichen Volumtheilen miteinander. Diese Volumina müssen gemessen werden bei jenen physikalischen Bedingungen, unter welchen beide Stoffe während der Reaction stehen.

Dieses Gesetz stimmt mit den Beobachtungsergebnissen von Gay-Lussac und mit seiner und Berzelius' Auslegung derselben innerhalb weiter Grenzen überein, weil die Gase innerhalb weiter Grenzen für Druck und Temperatur gleichen Ausdehnungscoefficienten haben. Im Übrigen vergl. die Andeutungen Abschnitt 12.

20. Qualitative Merkmale eines Verbindungscomplexes. Ein Verbindungsproduct besteht aus einer Mischung unendlich vieler Stoffe. Die Continuität der Eigenschaften dieser Stoffe gibt jedoch dem Complex eine grössere Einheitlichkeit, als sie Mischungen discreter Stoffe besitzen. Ein Verbindungscomplex ist ein Stoff, in dessen verschiedenen Partien continuirliche Chemicalgefälle vorhanden sind.

Verbindungen sind ja thatsächlich durch Diffusion und andere physikalische Agentien, namentlich aber durch Electrolyse zersetzbar, es liegt also kein unabweisbares Bedenken vor, den Complex als eine Mischung zu betrachten, wo dies nöthig ist.

Die Vortheilhaftigkeit dieser Auffassung zeigt sich darin, dass durch dieselbe zwei Sonderbarkeiten der alten Theorie überwunden werden. Die prädisponirenden Wirkungen, bei welchen die gebundenen Elemente frei werden, weil sie, wenn sie erst frei sind, gewisse Wirkungen äussern können, und die Annahme der theilweisen Zersetztheit aller Verbindungen, welche die Grundlage der heutigen physikalisch-chemischen Theorien ist, obgleich sie die Verbindung zu einem perpetuum mobile macht und Bedenken wegen der Constanz des Zusammensetzungsverhältnisses erwecken muss.

21. Hier lässt sich selbstverständlich nichts weiter deduciren vor Aufstellung der Zeitgesetze der chemischen Vorgänge. Sind dieselben oscillatorisch, wie fast alle physikalischen Vor-

gänge? Ist ihre Wärmewirkung direct oder secundär wie die Wärmewirkung der oscillirenden Entladung einer Leydnerflasche?

Die Entwicklungsfähigkeit der Theorie umfasst hier alle Gebiete der physikalischen Chemie, es gibt aber auch rein chemische Zeitfragen, welche noch zu lösen sind. Sind die chemischen Vorgänge rein umkehrbar? Dies würde die Zersetzung erklären, denn danach wäre jedes Element zersetzbar. Aber auch, wenn dies nicht der Fall wäre, könnte sich die Zersetzung erklären lassen.¹ Eine Verbindung ist nicht ein elementarer Stoff, sondern eine Mischung vieler Elemente, deren Vertheilungsgesetz die Erinnerung an die Bestandtheile der Verbindung bewahrt.

Ich bin über die stöchiometrischen Betrachtungen nicht hinausgegangen.

IV

22. Moleculargewicht als Function der Atomgewichte. Bei einem chemischen Vorgang muss nicht nur die Summe der chemischen Capacitäten $\kappa_1 M_1 + \kappa_2 M_2$ (vergl. Abschnitt 14), sondern auch die Summe der Massen $M_1 + M_2$ erhalten bleiben,² es müsste denn der chemische Vorgang ganz sonderbare mechanische Nebenwirkungen haben.

Geht nun dieses binäre Verbindungsproduct mit einem anderen Stoffe eine höhere Verbindung ein, so werden hiebei von beiden gleiche Capacitäten aufgebraucht werden. Die Capacität der Masse $(M_1 + M_2)$ des Complexes $\overline{12}$ stellt sich durch $\kappa_{12}(M_1 + M_2)$ dar, worin κ_{12} die chemische Capacität der Masseneinheit des binären Productes ist, also $\frac{1}{\kappa_{12}}$ das Verbindungsgewicht (Moleculargewicht) desselben ist.³ Nach dem Gesetz

¹ Die Emissionstheorie des Lichtes erklärt Absorption und Emission, die Undulationstheorien aber nur die Absorption, nicht deren Umkehrung.

Gerade deshalb muss zwischen den Dichten und den Chemicalen eine Beziehung bestehen. Vergl. Abschnitt 12.

³ Das Massenverhältniss, nach welchem sich $\overline{12}$ mit einem Stoff 3 verbindet, wird nämlich $\frac{1}{\kappa_{12}} \frac{1}{\kappa_3}$ sein, da gleiche chemische Capacitäten $\kappa_{12}(M_1 + M_2)$ und $\kappa_3 M_3$ aufgebraucht werden.

der Erhaltung der Capacitäten muss seit Entstehung der Verbindung $\overline{12}$ aus den Elementen gelten:

$$\kappa_{12}(M_1 + M_2) = \kappa_1 M_1 + \kappa_2 M_2.$$

Auch dabei haben sich die Elemente in gleichen Capacitäten

$$\kappa_1 M_1 = \kappa_2 M_2$$

betheiligt. Es folgt also

$$\frac{1}{\kappa_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2} \right), \quad 8)$$

d. h.: Das Verbindungsgewicht einer Verbindung ist gleich dem arithmetischen Mittel der Verbindungsgewichte ihrer Bestandtheile.

Ebenso unausweichlich, wie dieser Satz aus der neuen Theorie, folgt aus der Dalton'schen Theorie: Das Verbindungsgewicht (bei Dalton Atomgewicht, jetzt Moleculargewicht genannt) einer Verbindung ist gleich der Summe der Verbindungs-(Atom-)gewichte der Bestandtheile.

Der Richter'sche Satz der Gewichtsäquivalenz verdankt seine Anerkennung erst der Dalton'schen Theorie. So kam es, dass das Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen den Verbindungsgewichten der Elemente und jener ihrer Verbindungen angibt, niemals in anderem Lichte gesehen wurde, als jenem der Dalton'schen Theorie. Der Dalton'sche Summirungssatz wurde als selbstverständlich hingenommen, und der ganze Aufbau der heutigen Chemie ruht auf diesem Summirungssatz. Meine Theorie aber befindet sich in Widerspruch zu demselben. Das Gewicht der ihr hier entgegenstehenden Angaben ist sehr gross, ein eingehenderes Studium des stöchiometrischen Systems der Chemie zeigt jedoch nicht nur die Zulässigkeit, sondern eine so überraschende Vortheilhaftigkeit der neuen Theorie, dass mir damit die Inferiorität der Dalton'schen Theorie ausser Zweifel gestellt scheint.

23. Erhaltung des Volums bei chemischen Vorgängen. Noch klarer zeigt sich der Widerspruch beider Theorien in den Gay-Lussac'schen Volumbeziehungen.

Nach Ampère und Avogadro sollen in gleichen Raumentheilen aller Gase (Druck und Temperatur immer selbstredend als constant gedacht) gleichviel Moleküle enthalten sein, ein Ergebniss, welches auch aus der dynamischen Gastheorie folgt. Es ist also eine Forderung der Moleculartheorie, dass das Gasvolum einer binären Verbindung halb so gross als die Summe der Gasvolumina der Bestandtheile ist. Aus diesem Satz ergab sich die mechanistische Vorstellung, dass die Bestandtheile in einander geschoben, gleichzeitig im selben Raume vorhanden seien.

Da es nun aber zu den elementarsten Folgerungen der neuen Theorie gehört, dass die chemische Capacität durch das Volum gemessen wird und die Summe der chemischen Capacitäten erhalten bleibt, so folgt, dass das Gasvolum der Verbindung gleich der Summe der Gasvolumina der Bestandtheile ist.

Dieser Satz scheint sogar dem directen Augenschein zu widersprechen. Dass alle chemischen Vorgänge ohne Volumsänderung verlaufen, kann man freilich nicht sagen. Ein ansehnlicher Theil derselben verläuft jedoch ohne dieselben.

Ferner aber hat man auch Volumsänderungen um rationale Bruchtheile ohne chemischen Process, in den Polymerisationsvorgängen, beobachtet.

Es ist also im Gegentheile geradezu ungerechtfertigt, wenn die alte Theorie die Volumsverminderung als spezifische Eigenschaft der chemischen Vorgänge ansieht.

24. Dimerie. Joddampf über 1500° hat den normalen Ausdehnungscoefficienten der Gase. Bei Abkühlung unter diese Temperatur vergrössert er seine Dichte rascher, so dass dieselbe (immer bezogen auf Luft von gleicher Temperatur) bei 700° doppelt so gross ist als bei 1700° . Gerade von da ab hat dann der Dampf wieder den normalen Ausdehnungscoefficienten bis 350° , unterhalb welcher Temperatur die Dichte wieder rascher steigt und endlich die Verflüssigung eintritt.

Derselbe Vorgang wurde bei der Mehrzahl der Stoffe beobachtet, deren Temperatúrausdehnung man innerhalb genügend weiter Grenzen kennt, sowohl bei Elementen, als bei Verbindungen. Man kann also annehmen, dass die Vorconden-

sation auf das halbe Volum (Dimerie) eine allgemeine Eigenthümlichkeit des Condensationsvorganges ist.

Diese Dimerie jedoch einen chemischen Vorgang zu nennen, ist ganz unzulässig. Wenn man nicht Atomistiker ist, hat es sogar keinen Sinn von der Verbindung von Jod mit Jod zu sprechen, mit andern Worten, ein chemischer Vorgang ist der Ausgleich der Eigenschaften zweier Körper, nicht aber die Änderung der Eigenschaften eines Körpers im Sinne einer Condensation.

Bleiben also die Volumverminderungen. Gerade diese bilden meiner Ansicht nach einen wesentlichen Unterschied zwischen Dimerie- und chemischen Vorgängen.¹

Die chemischen Vorgänge werden häufig Dimerie veranlassen, sowie sie häufig Condensationen nach sich ziehen. Ebenso wenig, als man die Volumsverminderung bei Entstehung flüssigen Wassers aus seinen gasförmigen Bestandtheilen, als

¹ Was die Volumsverminderung gerade auf die Hälfte betrifft, so ist man zunächst versucht anzunehmen, dass hier die Moleculartheorie etwas zur Erklärung beigetragen habe. Dies ist jedoch nicht so. Dass sich ein Volum gerade um die Hälfte vermindert, ist um nichts auffallender, als dass sich gleichartige Atome gerade zu zwei und zweien und nicht auch gleich in höhere Complexe sich verbinden.

Man kann sich von dieser Volumhäftung die Vorstellung machen, dass sie wie die gewöhnliche Condensation unterhalb einer gewissen Temperatur eintreten muss und auch wie diese nicht auf die Hälfte, sondern in unbestimmtem Verhältniss. Zwischen 350° und 700° soll z. B. bei Jod die Wahrscheinlichkeit oder Geschwindigkeit, mit welcher sich alle Condensationsstufen bilden, gleich, oberhalb 700° aber sollen sich die höheren Condensationsstufen merklich schwerer, unterhalb 350° merklich leichter bilden als die niedrigeren Condensationsstufen.

Möge dV ein Theilvolum des Stoffes in monomerem Zustande sein und dv die Volumsverminderung, so dass $\frac{dv}{dV}$ das Condensationsverhältniss ist. Bei der Temperatur der Dimerie sollen alle möglichen Condensationsverhältnisse, also alle zwischen 0 und 1 gleich häufig vorkommen, hieraus folgt, dass der Stoff (auf Druck und Temperatur corrigirt) bei dieser Temperatur gerade das halbe Volum hat als in monomerem Zustand.

Auch die Moleculartheorie sollte in gleicher Weise annehmen, dass alle möglichen Atomcomplexe im dimeren Product enthalten seien, da sie sonst die Dimerie, durch nichts anderes als eine neue Eigenschaft der Atome, sich gerade zu paaren, erklärt.

Merkmal des chemischen Vorganges auffasst, darf man auch die Volumsverminderung um rationale Bruchtheile, welche die eintretenden Dimerien bewirken, als wesentliche Eigenthümlichkeit der chemischen Vorgänge ansehen.

Thatsächlich ist das Eintreten des monomeren Zustandes bei einigen Verbindungsproducten, z. B. Untersalpetersäure, zu beobachten, wenn man dieselben über ihre Entstehungstemperatur erwärmt. Freilich kann solche Monomerisirung ebenso wohl mit der später eintretenden Zersetzung, als die Dimerisirung mit der Verflüssigung confundiren.

25. Vorkommen der Dimerie nach beiden Theorien. Die Dimerie ist eine direct beobachtbare Erscheinung und spielt deshalb selbstverständlich in beiden Theorien eine Rolle. Da man aber bei der geringen Kenntniss des Ablaufes der meisten complicirteren chemischen Vorgänge in vielen Fällen genöthigt ist, sich mit Vermuthungen über das Eintreten von Dimerien zu behelfen, so erklärt es sich, dass beide Theorien zu verschiedenen, ja geradezu entgegengesetzten Annahmen über das Vorkommen dieser Vorgänge führen.

Da sich im Allgemeinen das Gasvolum des Verbindungsproductes grösser, seltener gleich gross herausstellte, als die Dalton-Berzelius'sche Theorie voraussagt, musste man die Verbindungsvorgänge als von Monomerisirungsvorgängen eingeleitet denken. Hingegen ist das Gasvolum des Verbindungsproductes im Allgemeinen kleiner, nicht selten so gross als es nach meiner Theorie der Fall sein soll. Zufolge dessen sind manche Verbindungsvorgänge als von Dimerisationsvorgängen gefolgt anzusehen.

Formale Übereinstimmung ist auf beiden Wegen zu erzielen. Sachlich zulässig sind in den meisten Fällen jedoch nur die Annahmen der neuen Theorie, jedenfalls sind sie natürlicher und einfacher.

Seit den Dumas'schen Dampfdichtebestimmungen für Elemente betrachtet man nach Avogadro dieselben fast alle für dimer, zwei sogar tetramer, im Ganzen 11, wogegen nur zwei Elemente in monomeren Zustand bekannt sein sollen. Die Verbindungsproducte sollen aber in fast allen Fällen monomer sein.

Bei mir ist es umgekehrt. Die Elemente sind fast alle nur monomer, die Verbindungsproducte in etwa der Hälfte der Fälle nur dimer bekannt. Thatsächlich sieht man, dass ausnahmslos die Verbindungen desto leichter zur Condensation neigen, je höher sie zusammengesetzt sind.

Die neue Theorie kann sich zufolge dessen darauf beschränken, die Dimerie nur dort annehmen, wo dieselbe nachweislich bei der betreffenden Temperatur unabhängig von dem chemischen Vorgang eintritt, oder wo dieselbe doch wahrscheinlich ist.

Im Gegensatze hiezu ist die Moleculartheorie genöthigt, das Eintreten der Dimerie anzunehmen, wo es nachweislich nicht stattfindet. Wenn sich Wasserstoff und Chlor verbinden, so sollen beide Gase vorher sich monomerisiren. Einzeln weisen dieselben aber für ein weites Intervall oberhalb und unterhalb dieser Verbindungstemperatur gar keine Abweichung von der regelmässigen Gasausdehnung auf. Die Monomerisirung (der Zerfall von H_2 in $2H$) soll also durch den chemischen Vorgang bestimmt werden. Dies ginge nicht ohne ganz räthselhafte Wirkungen zu. Das Natürliche ist allein, dass sich H_2 und Cl_2 zu H_2Cl_2 verbinden. Wer hätte angenommen, dass sich wieder gerade paaratomige Moleküle HCl bilden aus anderen Gründen, als um die gewünschte Erklärung zu Stande zu bringen. Es ist hier wie in allen Fällen: die Resultate der Atomtheorie liegen schon in ihren Annahmen versteckt.

26. Einfachheit der elementaren Reactionen nach der neuen Theorie. Es ist ein grosser Vortheil, dass man nun Alles, was von Avogadro herrührt, bei Seite lassen kann. Die Elemente haben nicht die Neigung sich mit sich selbst zu verbinden, weder sie, noch ihre einfachsten Verbindungen haben die Merkwürdigkeit aus Atompärchen zu bestehen.

Diese formalistischen Verdopplungen, welche überall in der heutigen Stöchiometrie ihr Wesen treiben, erklären sich nun durch den Factor $\frac{1}{2}$ in Gleichung 8), welcher der Atomtheorie widerspricht, aber mit den That-sachen in Übereinstimmung steht.

27 Dampfdichte der Verbindungen zweiter Stufe. Die Elemente hält man also für dimer, das Verbindungsproduct soll monomer sein. Wenn es nun aber vorkommt, dass zwei solche Verbindungsproducte sich direct vereinigen? Hier wird eine Entscheidung möglich sein. Die Atomistiker betrachten die Verbindungen erster Stufe als monomer, nach der neuen Theorie macht es keinen Unterschied in Bezug auf das Volumgesetz der Reaction, ob die Reagentien monomer oder dimer sind. Nach derselben findet der Vorgang ohne Volumsänderung statt, nach der alten Theorie unter Reduction des Volums auf die Hälfte.

Nun sind thatsächlich viele Verbindungen zweiter Stufe im Gaszustand bekannt: die Verbindungen der Haloidsäuren mit Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, das Schwefelsäurehydrat, Chloralhydrat u. s. w.

Das Gasvolum der so entstehenden Producte ist in allen Fällen der Summe der Gasvolumina der Bestandtheile gleich, jeder beglaubigte dieser Fälle reicht also hin, die Moleculartheorie zu stürzen.

Es wäre denn, dass man nun annimmt, die Elemente seien tetramer (H_4 , Cl_4 , O_4 etc.), alle Verbindungen erster Stufe dimer (H_2Cl_2 , H_4O_2 , N_2H_6 etc.), nur die wenigen Verbindungen zweiter Stufe monomer (NH_4Cl etc.). Die Anhänger der alten Theorie können sich über diese Annahme leicht ihre Meinung bilden, und es wird sich empfehlen, diese Meinung auf die ganz gleichwerthigen Avogadro'schen Annahmen zu übertragen.

Der Moleculartheorie blieb hier nur ein Ausweg: man leugnete die Existenz der Verbindungen zweiter Stufe im Dampfzustand.

28. Besprechung der Versuche über die Existenz unzersetzten Salmiakdampfes.¹ Nach Pebal lassen sich aus Salmiakdampf durch Diffusion geringe Mengen von Ammoniak und Salzsäure abspalten. Dies beweist jedoch auch nach der alten Theorie höchstens eine theilweise Dissociation und nach der neuen Theorie gar nichts (vergl. Abschnitt 20).

¹ Eine Zusammenstellung dieser Versuche findet sich bei W Ostwald, Stöchiometrie, 1885, S. 174 r.

Theilweise dissociirt ist aber nach den neueren Meinungen der Atomistiker jede Verbindung bei jeder Temperatur.

St. Claire-Deville, in Bezug auf Temperaturdissociation gewiss competent, erklärt die Dissociationsanzeichen beim Pebal'schen Versuch dadurch, dass eben die Diffusionsmöglichkeit Ursache des Zerfalles sei. Kopp's Einwand, dass nach Deville die physikalischen Eigenschaften der noch gar nicht vorhandenen Zersetzungsproducte den Zerfall bewirken, entfällt, wenn man entweder spurweise freiwillige Dissociation annimmt, oder berücksichtigt, dass thatsächlich ein Verbindungscomplex durch physikalische Mittel in zwei verschiedene Gruppen von Stoffen zerlegbar sein soll.

Bevor die Abnormität der Dampfdichte von Salmiak bekannt wurde, hat Niemand diesen Dampf für dissociirt gehalten. Dies ist also eine nicht natürliche Annahme, der Pebal'sche Versuch reicht aber weitaus nicht hin, sie zu rechtfertigen.

Schlagend ist hingegen folgender Gegenbeweis Deville's: Bei Temperaturen, bei welchen Ammoniak völlig zerfällt in N und H, welche sich beim Abkühlen nicht wieder verbinden, bleibt Salmiakdampf unzersetzt. Würde sein Ammoniakgehalt frei sein, so müsste er sich zersetzen, das Volum des Dampfes müsste dann aber anderthalbmal grösser sein als beobachtet wurde. Bei der Abkühlung könnte auch keine Wiederverbindung eintreten, sondern müssten N, H und Salzsäure bestehen bleiben.

Hier soll die blossе Gegenwart von HCl das Ammoniak am Zerfall hindern. Wenn dies etwas Anderes bedeuten soll, als dass Salzsäure und Ammoniak verbunden sind, dann bedeutet es eine neue ad hoc erdachte Wirkung zweier Stoffe auf einander. Thān hat aber gezeigt, dass thatsächlich gegen Ammoniak ganz indifferente Stoffe letzteres Gas vor dem Zerfall schützen, und zwar hat Wasserdampf und Quecksilberdampf diese Contacteigenschaft. Das sind aber keine indifferenten Stoffe, sondern gerade die einzigen Stoffe ausser den Haloidsäuren, welche sich direct mit Ammoniak verbinden.

Gegen Ammoniak indifferente Stoffe wären z. B. Stickstoff oder Wasserstoff. Würde aber die Beimischung dieser Stoffe Ammoniak am Zerfall hindern, dann könnte dieser Zerfall

überhaupt nicht so vollkommen eintreten, wie dies beobachtet wurde. Da nach der neuen Theorie Salmiakdampf normale Dichte hat, wird man nun wohl nicht mehr so sehr an seiner Zersetztheit festhalten. Wenn doch, so lässt sich noch ein letztes entscheidendes Experiment machen. Man könnte nachweisen, dass Salzsäure gerade so viel Ammoniak vor dem Zerfall bewahrt, als mit ihr äquivalent ist. Zu diesem Zwecke muss man einen Strom Ammoniak durch eine glühende Röhre von solcher Länge leiten, dass er gänzlich zerfällt. Leitet man dann gleichzeitig einen schwächeren Salzsäurestrahl durch, so ist vorauszusehen, dass die austretenden Dämpfe wieder nahezu neutral sein, also nur N, H und Salmiak enthalten werden. Die Salzsäure wird nämlich $\left\{ \begin{array}{l} \text{nicht mehr} \\ \text{nicht weniger} \end{array} \right.$ Ammoniak vor dem Zerfall bewahren, als mit ihr äquivalent ist, und deshalb werden ausser den neutralen Gasen keine Antheile von $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ammoniak} \\ \text{Salzsäure} \end{array} \right.$ austreten.

Ein anderes Beispiel einer unzersetzt dampfförmigen Verbindung zweiter Stufe ist Chloralhydrat, welches die Eigenschaften eines trockenen Gases zeigt, obwohl es zur Hälfte Wasserdampf enthalten sollte u. A.

Jeder solche Dampf liefert einen giltigen Beweis gegen die Atomtheorie und für meine Theorie.

29. Zusammenfassung. Die Dampfdichten der Verbindungen erster Stufe waren zuerst bekannt. Als man jene der Elemente bestimmte, ergaben sich fast sämmtliche doppelt zu gross. Als man dann jene der Verbindungen zweiter Stufe bestimmte, ergaben sie sich alle zweimal zu klein.

Nichts kann schlagender zeigen, dass die Dampfdichte einer Verbindung gleich dem arithmetischen Mittel der Dampfdichten der Bestandtheile ist, wie es die neue Theorie fordert, und nicht gleich der Summe dieser Dampfdichten, wie die Moleculartheorie genöthigt ist, anzunehmen.

V

30. Weitere Vereinfachungen des stöchiometrischen Systems. Das Ziel der Stöchiometrie muss sein, durch

ihre Formeln keine anderen Vorgänge auszudrücken, als man thatsächlich beobachtet hat. Davon kann bei dem heutigen Stande der Formeln keine Rede sein; wer könnte hoffen, die sieben Verbindungsvorgänge, welche bei der Bildung von Eisenchlorid Fe_2Cl_6 einander folgen sollen, der Beobachtung zugänglich zu machen?

Nach der neuen Theorie hat man keine Ursache, complicirtere Verbindungen zweier Elemente miteinander anzunehmen als solche, welche der Formel AB_2 entsprechen, also durch zwei aufeinander folgende Verbindungsvorgänge zu Stande kommen. In den meisten Fällen ist auch die Verbindung erster Ordnung AB derselben Elemente bekannt. Es erscheint somit eine völlige Ausbildung der experimentellen Stöchiometrie in Bezug auf die Volumverhältnisse und die Kenntniss der Einzelvorgänge bei complicirteren Verbindungen möglich. Das wenig ausgedehnte Beobachtungsmaterial, welches gegenwärtig vorliegt, lässt immerhin schon die Consequenzen der neuen Theorie in sehr günstigem Lichte erscheinen.

31. Gasförmige Elemente. In gasförmigem monomerem Zustande sind bekannt Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefeldampf und Tellurdampf bei hohen Temperaturen. Das Verhältniss der Dichten derselben für die weitesten Temperaturintervalle ist constant (V Meyer 1878), nichtsdestoweniger sollen sie nach der Moleculartheorie dimer sein und bei sehr hohen Temperaturen monomerisiren. Nach der neuen Theorie sind diese Gase monomer, ebenso wie Quecksilber- und Cadmiumdampf, welche auch die Moleculartheorie als monomer ansieht.

32. Dampfförmige Elemente. Hieher gehört Phosphor und Arsen, welche noch bei $500\text{--}1000^\circ$ polymerisirt sind, und zwar nach der neuen Theorie dimer, nach der alten Theorie tetramer. Bei noch höherer Temperatur nimmt nach V Meyer thatsächlich ihre Dampfdichte rascher ab als die der Gase.

Die Halogene dimerisiren deutlich zwischen 1000° und 700° , so dass sie bei niedrigeren Temperaturen von beiden Theorien als dimer angesehen werden. Doch nimmt die alte Theorie im Gegensatze zu diesen directen Beobachtungen an,

dass sich die Halogene beim Eintritt in eine Verbindung auch bei diesen niedrigeren Temperaturen monomerisiren, für die neue Theorie ist es Grundsatz, dass alle Stoffe in jenem Condensationszustande die Verbindung eingehen, in welchem sie sich bei der Verbindungstemperatur befinden.

In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung sind den alten Formeln der Elemente die neuen gegenübergestellt, wobei die Elemente, welche sich in dimerem Zustande befinden, durch kleine Anfangsbuchstaben kenntlich gemacht sind. Die Zahlenindices der Formeln sollen nämlich für die Angabe der Anzahl der angenommenen elementaren chemischen Verbindungsvorgänge aufbehalten werden.

Temperatur	Alte Formel	Neue Formel
0—1500°	N ₂	N
0—1500	O ₂	O
0—1500	H ₂	H
über 800	S ₂	S
über 1500	Se ₂	Se
über 1500	Te ₂	Te
500—1500	Hg	Hg
1000	Cd	Cd

Temperatur	Alte Formel	Neue Formel
300—1000°	P ₄	p
bei höherer Temp.	P ₂	P
500—800°	As ₄	as
bei höherer Temp.	As ₂	As
0—600°	Cl ₂	cl
bei höherer Temp.	Cl	Cl
0—600°	Br ₂	br
bei höherer Temp.	Br	Br
0—700°	J ₂	j
über 1500°	J	J

33. Verbindungen erster Ordnung. In der nächsten Tabelle sind alle Verbindungen erster Ordnung von bekannter Dampfdichte, welche aus Elementen von bekannter Dampfdichte bestehen, zusammengestellt. Nach der neuen Theorie sind hier zwei Möglichkeiten vorhanden: das Verbindungsproduct gelangt monomer zur Dampfdichtemessung, oder es ist bei der Entstehungstemperatur dimer, so dass es unmittelbar nach der Bildung dimerisirt. Letzterer Fall soll durch Einschliessung der Formel in eine eckige Klammer [] angedeutet werden.

Name	Siedepunkt	Neue Theorie	Alte Theorie
der Verbindung			
Stickoxyd . . .	circa -200°	$N+O = NO$	$N_2+O_2 = 2 NO$
Ozon . . .	circa -200	$o+O = Oo$	$3 O_2 = 2 O_3$
Chlorwasserstoff . . .	$- 90$	$H+cl = Hcl$	$H_2+Cl_2 = 2 HCl$
Bromwasserstoff . . .	$- 73$	$H+br = Hbr$	$H_2+Br_2 = 2 HBr$
Jodwasserstoff . . .	$- 30$	$H+j = Hj$	$H_2+J_2 = 2 HJ$
Stickoxydul	$- 88$	$n+O = nO$	$2N_2+O_2 = 2 N_2O$
Schwefeldampf . . .	$+450$	$s+S = [sS]$	$3 S_2 = S_6$
Schwefelchlorür . . .	$+ 64$	$S+cl = [S cl]$	$S_2+Cl_2 = S_2Cl_2$
Quecksilberchlorid . . .	$+293$	$Hg+cl = [Hg cl]$	$Hg+Cl_2 = Hg Cl_2$
Quecksilberjodid	$+349$	$Hg+j = [Hg j]$	$Hg+J_2 = Hg J_2$
Cadmiumchlorid	$+900$	$Cd+cl = [Cd cl]$	$Cd+Cl_2 = CdCl_2$

Die Elemente sind in dieser Tabelle immer als in jenem Zustand in Verbindung tretend angenommen worden, in welchem sie sich nach der vorigen Tabelle bei der Verbindungstemperatur befinden. Zu rechtfertigen ist jedoch noch die Annahme dimeren Sauerstoffes bei der Ozonbildung. Ozon bildet sich auf chemischem Wege nur bei niedriger Temperatur und aus flüssigen Substanzen. Die Annahme dimeren Stickstoffes in dem unter denselben Umständen auftretenden Stickoxydul rechtfertigt sich vielleicht durch die Beziehung zu den höheren Stickstoffoxyden und deren Analogie zu den Phosphoroxyden, welche nachweislich aus dimerem Phosphor entstehen. Die Formel nO für Stickoxydul mag also zweifelhaft sein. Etwa für Wasser die Formel hO zu setzen, wäre aber vollständig unzulässig.

Die 11 Verbindungen dieser Tabelle sind alle, welche man auch nach der neuen Theorie als erster Ordnung im Dampfzustande kennt. Die ersten sechs sind nach dieser Theorie monomer, die letzten dimer.

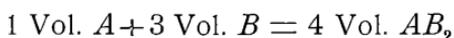
Unter Berücksichtigung der in der zweiten Colonne angeführten Siedepunkte dieser Verbindungen kann man ersehen:

Das Gasvolum aller untersuchten Verbindungen erster Ordnung ist gleich der Summe der Volumina

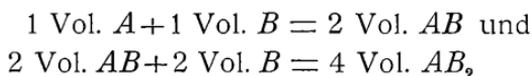
der Bestandtheile, wenn das Verbindungsproduct bei sehr niedriger Temperatur condensirt, hingegen gleich dem arithmetischen Mittel der Volumina der Bestandtheile, wenn das Verbindungsproduct bei hoher Temperatur condensirt. Es kann bei dem gegenwärtigen Stand der experimentellen Untersuchungen kein schönerer Beweis verlangt werden, dass die Volumsreductionen bei Verbindungsvorgängen nichts mit dem chemischen Vorgang, sondern mit der Condensationsfähigkeit des Verbindungsproductes zu thun haben.

34. Verbindungen zweiter Ordnung. Die Verbindungsvorgänge erster Ordnung können nach der neuen Theorie vier Volumverhältnisse: $1 + 1 = 2$, AB ; $1 + 1 = 1$, $[AB]$; $1 + 2 = 2$, Ab und $1 + 2 = 1$, $[Ab]$ darstellen, die Verbindungen zweiter Ordnung jedoch schon zwanzig verschiedene Volumverhältnisse.

Ohne das Eingreifen der Dimerisirungen soll der Verbindungsvorgang zweiter Ordnung nach dem Volumverhältniss



vor sich gehen. Er setzt sich nämlich aus den zwei Processen:



zusammen. Ein Beispiel hiefür ist z. B. Ammoniak (alte Theorie NH_3 , neue Theorie $[NH_2]$), ebenso Phosphorwasserstoff $[PH_2]$ (alte Formel PH_3), ferner die Oxyde $[nO_2]$ und $pO_2]$ (alte Formeln N_2O_3 und P_2O_3).

In monomerem Zustande ist keine derartige Verbindung bekannt, entweder weil die Untersuchungen nicht ausgedehnt genug sind oder weil man derartige Monomerisirungen für Zersetzungen hielt. Es ist nöthig nun zu versuchen, ob beispielsweise Ammoniak bei vorsichtiger Erwärmung sich nicht monomerisire (alte Formel $N\frac{1}{2}H\frac{3}{2}$), ohne sich zu zersetzen, was man schon daran erkennen kann, dass die abnormale Ausdehnung nach der Abkühlung rückgängig wird.

Durch weiteres Mitspielen von Dimerisirungsvorgängen können dann die mannigfaltigsten Volumverhältnisse bei der

Bildung der Verbindungen zweiter Ordnung eintreten. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht dieser Möglichkeiten:

Volum		Alte empirische Formel	Neue rationelle Formel	Volum		Alte empirische Formel	Neue rationelle Formel
der Elemente	der Verbindung			der Elemente	der Verbindung		
1+1 =	1	$A_2 B_2$	$[Ab]A$	1+5 =	4	$A_1 B_{3/2}$	$AB \cdot b$
1+2 =	2	$A B_2$	$[AB]B$ u. a.	1+5 =	2	$A B_5$	$[AB \cdot b]$
1+2 =	1	$A_2 B_4$	$[[AB]B]$ u. a.	1+6 =	4	$A_1 B_3$	Ab_2
1+3 =	4	$A_1 B_3$	AB_2	1+6 =	2	$A_2 B_6$	$[Ab_2]$
1+3 =	2	$A B_3$	$[AB_2]$ u.	2+3 =	4	$A B_{3/2}$	aB_2
1+3 =	1	$A_2 B_6$	$[[AB]b]$ u. a.	2+3 =	2	$A_2 B_3$	$[aB_2]$ u. a.
1+4 =	4	$A_1 B_2$	$Ab \cdot B$	2+3 =	1	$A_4 B_6$	$[[aB]b]$ u. a.
1+4 =	2	$A B_4$	$[Ab \cdot B]$ u. a.	2+4 =	1	$A_4 B_8$	$[[ab]b]$
1+4 =	1	$A_2 B_8$	$[[Ab]b]$	2+5 =	4	$A B_{5/2}$	$aB \cdot b$
2+2 =	1	$A_1 B_4$	$[[aB]B]$	2+5 =	2	$A_2 B_5$	$[aB \cdot b]$

Diese Zusammenstellung reicht hin, um alle weiteren Speculationen in dieser Richtung für weniger empfehlenswerth erscheinen zu lassen, als vielmehr die Auswahl unter diesen Formeln für jede einzelne Verbindung auf experimentellem Wege anzugehen. Bis diese mühsame Arbeit abgeschlossen ist, dürfte es angezeigt sein, die Unsicherheit dieser elementaren Formeln anzuerkennen, nicht aber den Versuch zu machen, durch Einführung von Gesetzmässigkeiten minderer Qualität (wie z. B. des Dulong-Petit'schen Gesetzes)¹ den Formeln um den Preis ihrer Einfachheit und Richtigkeit eine bestimmte Gestalt zu geben.

35. Dampfdichten für sehr hohe Temperaturen. Auf denselben Wegen, auf welchen sich die künstliche Bestimmtheit der jetzt gebräuchlichen atomistischen Formeln ergab, erhielt

¹ Eine Beziehung zwischen spezifischen Wärmen und Dichten der Elemente ist ja unzweifelhaft vorhanden, aber doch nicht zwischen den spezifischen Wärmen im starren und den Dichten im gasförmigen Zustand.

man auch theoretische Werthe für die Atomgewichte, d. h. für die Dampfdichten im monomeren Zustande. Diese Werthe sind dementsprechend etwas problematisch. Es haben zwar alle angewandten Methoden eine gewisse Berechtigung, und deshalb sind von den Werthen, welche die Mendelejev-Loth. Meyer'sche Tabelle zusammenstellt, viele richtig erschlossen, viele jedoch auch unzweifelhaft falsch. So sind nach Abschnitt 30 für die Halogene und für Quecksilber und Cadmium die halben Werthe dieser Dampfdichten (Atomgewichte) einzusetzen. Es ist dabei zu bemerken, dass damit diese Elemente zwar ihre Stellung in der Loth. Meyer'schen Tabelle ändern, aber in derselben Colonne dieser Tabelle bleiben.

Es ist zu vermuthen, dass die Prout'sche Beziehung, nach welcher die monomeren Dampfdichten der meisten Elemente sich ganzzahligen Multipeln der Wasserstoffdichte nähern, darauf zurückzuführen ist, dass viele dieser Werthe doppelt zu gross angegeben werden, so dass alle jene, welche in Wirklichkeit gerade in der Mitte zwischen zwei ganzen Zahlen liegen, ganzzahlig werden.

36. Die Werthigkeitstheorie. Mit der Aufstellung neuer einfacherer Formeln der elementaren Verbindungen sinkt selbstverständlich auch das Valenzphänomen in Nichts zusammen. Dasselbe ist übrigens auch vom Standpunkte der Atomtheorie eine unnöthige Fiction. Die Valenzgesetze gelten nur innerhalb jener Kreise von Verbindungen, welche durch Wechselersetzungen miteinander zusammenhängen. Der Vorgang der Wechselersetzung, also auch die Zusammensetzung des aus ihr hervorgehenden neuen Productes ist aber ohne die Valenztheorie verständlich. Die Metallsalze z. B. haben alle jene analoge Zusammensetzung zu den Säuren und Oxyden, welche sie selbstverständlich haben müssen, weil die Lösung eines Oxydes in einer Säure immer unter Bildung von Wasser vor sich geht.

Richter schon, besonders aber Kekulé, nimmt nun aber an, dass Verbindungen, welche durch directen Zusammentritt der Elemente entstehen, nach denselben (Äquivalenz- oder) Valenzsätzen sich aufbauen. Dies ist aber durchaus nicht wahr. Bei directer Vereinigung verbinden sich die Elemente

je nach den Versuchsumständen zu den mannigfaltigsten Verbindungen. Man denke z. B. an die Alkalisulfide, wie sie durch directe Vereinigung der Metalle und des Schwefels entstehen. Diese haben keineswegs die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Zusammensetzung, wohl aber jene Sulfide, die aus den Oxyden und Schwefelwasserstoff unter Wasserabspaltung entstehen.

Es ist auch nicht wahr, dass jene Valenzen, welche man den Elementen gewöhnlich zuschreibt, Maximalvalenzen sind, denn man nennt z. B. Sauerstoff zweiwerthig, Kalium einwerthig, Phosphor fünfwerthig, obwohl die sehr beständigen Verbindungen Na_4O , KJ_3 , PSn_9 bekannt sind.

VI.

37. Bildungswärme der Volumeinheit. In der Energiegleichung kommen dieselben Constanten $C_1 C_2$, die Capacitäten, vor, welche das Gesetz der gleichartigen Änderungen [Gleichung 1), Abschnitt 6] bestimmen.¹ Die chemischen Capa-

Dieses Zusammentreffen ist für den ersten Blick überraschend. Eine Erklärung desselben ist aber möglich, und dieselbe ist sehr einfach. Die Energiegleichung lässt sich auf Gleichung 1)

$$\Sigma C dZ = 0 \quad \dots 1)$$

und auf den Satz zurückführen: Die betrachteten Vorgänge werden durch die Differenzen der Zustände $Z_1 Z_2$ bestimmt, nicht aber durch deren absolute Werthe.

Die Energiegleichung, welche das Verhältniss zusammengehöriger Änderungen der ungleichartigen Eigenschaften angibt, muss jedenfalls die Form haben:

$$F_1 \cdot dZ_1 + F_2 \cdot dZ_2 = dQ,$$

worin dQ der Wärmewerth der Zustandsänderungen dZ_1 und dZ_2 ist und die Functionen F_1 und F_2 bestimmt werden sollen. Nach Gleichung 1) erhält die Energiegleichung die Form

$$\frac{dZ_1}{C_2} [C_2 F_1 - C_1 F_2] = dQ.$$

Die F müssen die Z_1, Z_2 enthalten, sonst würde die Höhe der Zustandsdifferenz ($Z_1 - Z_2$) den Vorgang gar nicht beeinflussen. Doch soll der absolute Werth der Zustände Z_1, Z_2 ohne Einfluss sein, d. h. in den Ausdruck

$$[C_2 \cdot F_1(Z_1 + z, Z_2 + z) - C_1 \cdot F_2(Z_1 + z, Z_2 + z)]$$

citäten werden nun aber nach Abschnitt 12 durch die Volumina gemessen. Hieraus folgt: Die Bildungswärme pro Volumeneinheit (Molecularwärme) einer dampfförmigen Verbindung steht in einfacher Beziehung zu der Chemical-differenz der Bestandtheile.

38. Ganzzahlige thermochemische Beziehungen. Diese Bildungswärmen scheinen mir ganz überraschend einfachen Gesetzen zu folgen, wie ich bemerkt habe an den von J. Thomsen gemessenen Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe. Um diese Zahlen theoretisch verwerthen zu können, muss man mit einer Hypothese über die Verdampfungswärme des Kohlenstoffes beginnen. Diese Zahl bestimmte ich ganz anders als Thomsen, wodurch sich erklärt, dass soviel einfachere Beziehungen zwischen seinen thermochemischen Zahlen sich herausstellen, als er selbst annahm.

Thomsen bestimmt die Verdampfungswärme des Kohlenstoffes durch eine thermochemische Überlegung, nämlich durch den Vergleich der Verbrennungswärmen von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu 38400 g Cal. für 12 g Kohlenstoff. Diese Zahl ist jedenfalls viel zu hoch. Die Verdampfungswärmen für gleiche Dampfvolume haben nämlich nach Berthelot für alle Stoffe Werthe, welche meist zwischen 7000 und 9000 g Cal. liegen, höchstens aber um 4000 g Cal. von diesen Werthen abweichen. Dementsprechend habe ich die Verdampfungswärme der Kohlen-

die Grösse z identisch herausfallen. Dies kann der beliebigen Grösse von C_1 und C_2 wegen nur dann der Fall sein, wenn F_1 den Factor C_1 und F_2 den Factor C_2 enthält. Ausserdem müssen die F entweder beide ersten Grades in den Z oder beliebig, aber gleich in den Z_1Z_2 sein.

Dies gibt folgende drei Möglichkeiten:

$$F_1 = C_1Z_1 \quad \text{und} \quad F_2 = C_2Z_2 \quad F_1 = C_1f(Z_1Z_2) \quad \text{und} \quad F_2 = C_2f(Z_1Z_2).$$

$$F_1 = C_1Z_2 \quad \text{und} \quad F_2 = C_2Z_1$$

Hievon fällt die dritte weg, denn sie bringt die Energiegleichung auf die Form $0 = 0$. Die ersten zwei Formen fallen aber nach Gleichung 1) zusammen, da sie bis auf das Vorzeichen, welches Definitionssache ist, dem Energieelement $F_1dZ_1 + F_2dZ_2$ denselben Werth geben. Man erhält so als Energiegleichung:

$$C_1Z_1dZ_1 + C_2Z_2dZ_2 = dQ.$$

stoffmenge, welche in 22 l, d. i. 16 g Sumpfgas enthalten ist, zu 9000 g Cal. angenommen.

Die folgende Tabelle gibt nun in der zweiten Colonne die von J. Thomsen gemessenen Bildungswärmen von je 22 l der Kohlenwasserstoffe, bezogen auf 18° und Normaldruck. In der dritten Colonne ist das Multiplum von 9000 g Cal. angeführt, welches zu der beobachteten Bildungswärme hinzugefügt werden muss, um auf die Verdampfungswärme des Kohlenstoffes zu corrigiren, diese Multipla sind den Kohlenstoffmengen proportional, also den Indices des Kohlenstoffes in den atomistischen Formeln gleichgesetzt. In der vierten Colonne ist die so corrigirte Bildungswärme angegeben.

Atomistische Formel	Thomsen'sche Bildungswärme	Verdampfungswärme der Kohle	Corrigirte Bildungswärme	Corrigirte Bildungswärme
Methan CH_4 ..	21200	+ 9000 =	30200 =	4·7550
Äthan C_2H_6 ...	27400	+2·9000 =	45400 =	6·7567
Propan C_3H_8 ..	33400	+3·9000 =	60400 =	8·7550
Butan C_4H_{10} ..	40100	+4·9000 =	76100 =	10·7610
Pentan C_5H_{12} .	45000	+5·9000 =	90000 =	12·7500
Hexan C_6H_{14} ..	57600	+6·9000 =	111600 =	14·7857
Benzol C_6H_6 ..	-13700	+6·9000 =	40300 =	6·6717
Toluol C_7H_8 ..	- 5300	+7·9000 +	57700 =	8·7213

Aus der letzten Colonne dieser Tabelle ersieht man, dass die so berechneten Bildungswärmen ganzzahlige Multipla der Zahl 7450 g Cal. sind. Ein gleiches ergibt sich, wenn man die Bildungswärmen der übrigen Kohlenwasserstoffe in derselben Weise umrechnet. Dies will übrigens weniger sagen. Sehr bemerkenswerth ist es jedoch, dass die ganzzahligen Factoren dieser Multipla bei den angeführten Kohlenwasserstoffen identisch sind mit den Indices des Wasserstoffes in den atomistischen Formeln, d. h. dass die Bildungswärme proportional der Volumverkleinerung

des Wasserstoffes beim Eintritt in die Verbindung, also durch dieselben ganzen Zahlen wie diese Volumverkleinerung bestimmt wird.

Hiedurch scheint mir jeder Irrthum ausgeschlossen zu sein. Es müssen thermochemische Beziehungen von dieser Einfachheit existiren. Nach Abschnitt 34 muss übrigens die Zahl 7450 g Cal. pro 22 l in einfacher Beziehung zu der Chemicaldifferenz Wasserstoff—Kohlenstoff stehen.

39. Wärmewirkung der Dimerisation. Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe ist gewiss von nicht wenigen Dimerisationen begleitet. Die Wärmewirkung dieser Vorgänge muss also ebenfalls sehr einfachen Gesetzen folgen. Hier kann man sich sehr leicht eine Vorstellung von der Form dieser einfachen Beziehung machen. Vermuthlich wird gerade soviel Wärme producirt, dass der Stoff bei Hintanhaltung jeder Wärmeableitung und bei constantem Druck ungeachtet der eintretenden Dimerie sein Volum nicht ändert.

Um hierüber zu entscheiden, stehen bloss zwei genügend untersuchte Dimerisationsvorgänge zur Verfügung, jener von Stickstoffhyperoxyd (Berthelot, Boltzmann) und von Amylen (Berthelot).

Die spezifische Wärme von Stickstoffhyperoxyd ist ungefähr 0·6. Zur Erwärmung um 273° sind also für 22 l (pro Grammmolekül) 15200 g Cal. erforderlich. Die Dimerisationswärme ist gleich 13500 g Cal.

Die spezifische Wärme des Amylens ist ungefähr gleich 0·5. Die Erwärmung von 22 l auf das doppelte Volum erfordert hier 12700 g Cal. Die Dimerisationswärme beträgt 13600 g Cal.

40. Zusammenhang zwischen Wärme und Chemismus. Eine so grosse Einfachheit der thermochemischen Gesetze lässt sich desshalb vermuthen, weil der Zusammenhang zwischen Wärme und Chemismus ein viel näherer zu sein scheint als zwischen Wärme und allen andern physikalischen Zuständen. Es folgt dies aus nachstehenden Beziehungen:

1. Die Wärmecapacität gleicher Gasvolumina der elementaren Stoffe ist gleich gross. Die Wärmecapacität der elementaren Gase ist also identisch mit ihrer chemischen Capacität.

2. Die chemischen Wärmewirkungen sind von der Reactionstemperatur abhängig, die Chemiale sind also Functionen der Temperatur.

3. Die stofflichen Eigenschaften sind nicht bloss Functionen des Chemicals, sondern auch der Temperatur in der Art, dass das Chemical, welches ein Stoff bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, die Temperaturen bestimmt, bei welchen seine stofflichen Eigenschaften bestimmte Werthe annehmen.

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: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jaumann Gustav

Artikel/Article: [Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage. 487-530](#)