

ABHANDLUNGEN UND MITTHEILUNGEN.

Einige Sätze der theoretischen Chemie.

Von Dr. G. Tschermak.

Die folgenden Zeilen enthalten einen Versuch, von der Theorie der gleichen Constitution der Gase ausgehend, die wichtigsten jener Sätze zu entwickeln, zu denen die theoretische Chemie bisher gelangt ist. Da über den Ausdruck und die Bedeutung der letzteren bisher noch kein allgemeines Einverständnis herrscht, so erscheint es nothwendig eine gleichförmige Behandlung des Bekannten und des Neuen zu befolgen.

Jene Richtung der heutigen Chemie, welche auf den Charakter einer erklärenden Naturwissenschaft Anspruch macht, betrachtet als ihr Endziel nicht die blosse Kenntniss der Zusammensetzung der Körper, sondern sie erkennt ihre Aufgabe darin, nach den Ursachen und der Entwicklungsweise der chemischen Erscheinungen zu forschen. Sie fasst die letzteren als Bewegungsphänomene auf und sieht sonach die Lösung eines mechanischen Problems als Ziel ihrer Bestrebungen vor sich. Eine andere Richtung der Chemie will vorerst blos die Erkenntniss der Analogien und Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der verschiedenen Körper als Resultat der Forschung gewinnen: sie bewegt sich auf dem Boden der Naturbeschreibung. Sobald sie nun von hier aus an eine Erklärung der Thatsachen zu gehen versucht, verlässt sie sogleich das Gebiet des Positiven, da sie erstens einer Grundvorstellung, eines Principes entbehrt, und da sie zweitens ohne die Kenntniss der einfachsten Vorgänge complicirte

Erscheinungen zu erklären sucht. Bestrebungen in der letztangeführten Richtung haben besonders dazu beigetragen, viele Missverständnisse und jene Verwirrung hervorzurufen, deren baldiges Ende jeder wünschen muss.

Wer die chemischen Erscheinungen als Bewegungserscheinungen auffasst, wird den ersten Schritt der Forschung darin erkennen, dass man sich über die räumliche Constitution der Materie, des Trägers der Bewegung eine allgemeine, den Thatsachen vollkommen entsprechende Vorstellung bilde, ferner darin, dass man die einfachsten Fälle des Gleichgewichtes und der Bewegung im chemischen Sinne möglichst genau und vollständig studire.

Den physikalischen und chemischen Erscheinungen entspricht nun in vorzüglicher Weise folgende Grundvorstellung: Wir denken uns die Körper zunächst aus kleinen Theilehen, Massentheilehen, Molecülen bestehend, so dass die Molecüle eines chemisch homogenen Körpers alle einander gleich, die Molecüle zweier verschiedener Körper von einander verschieden sind. Ob den verschiedenen Aggregatzuständen desselben Körpers ¹⁾ eine verschiedene Grösse des Molecüls entspreche, kann vorderhand dahingestellt bleiben: so viel ist indess klar, dass den Molecularmassen in den verschiedenen Zuständen dieselbe Einheit zu Grunde liegen müsse.

Da die Massen der Molecüle desselben Körpers einander gleich sind, so bedarf es blos einer Annahme bezüglich deren Distanz, um die relativen Massen der verschiedenen Molecüle bestimmen zu können.

Relative Massen der Molecüle.

Das Studium der Erscheinungen an gasförmigen Körpern hat zuerst einen Anhaltspunkt geliefert, die ebenerwähnte Frage zu erledigen. Die schon von Ampère aufgestellte Annahme der gleichen Molecularconstitution gasförmiger Körper, welche die Grundlage der Gerhardt'schen Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen bildet, hat sich bisher vollkommen bewährt; sie wird durch alle Forschungen der Chemiker fort und fort bestätigt ²⁾. In einfacher Form lautet dieselbe:

¹⁾ Unter „Körper“ sind hier nur chemisch homogene Körper, also chemische Individuen zu verstehen.

²⁾ Cannizzaro im Nuovo Cimento, Bd. VII. 1858. Maiheft.

„Gleiche Volumina gasförmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl Molecüle.“

Natürlicher Weise werden in diesem Falle gleiche Umstände: gleiche Temperatur und derselbe Druck vorausgesetzt.

Der angeführte Satz ist zur Zeit der erste Hauptsatz der theoretischen Chemie. Man kann nur allein von diesem ausgehen, da bis jetzt kein anderes Gesetz bekannt ist, das irgend wie zur Kenntniss der Molecularmasse leitet.

In dem Folgenden ist nunmehr unter Molecül immer das Molecül im gasförmigen Zustande gemeint.

Es ist demnach ein Mittel gewonnen, die relativen Molecularmassen jener Körper, die sich im gasförmigen Zustande befinden oder in Gase verwandeln lassen, zu bestimmen. Da indess die Dämpfe auch annähernd denselben Gesetzen gehorchen, so können die Beobachtungen an dampfförmigen Körpern, wofern sie nur nicht bei relativ zu niedriger Temperatur angestellt werden, ganz brauchbare Werthe liefern, denn zur genaueren Feststellung der Zahlen besitzt man noch andere Mittel.

Es ist nun dem Gesagten zufolge klar, dass die Gewichte gleicher Volumina der Gase in demselben Verhältnisse stehen, wie deren Moleculargewichte, so dass also die Dichte der Gase und deren relatives Moleculargewicht identisch sind, wofern dieselbe Einheit zu Grunde gelegt wird.

Es wiegt z. B.

					Verhältniss
1	Kubikmeter	Wasserstoffgas	89.578	Gramme	. . . 1.00
1	„	Sauerstoffgas	1429.802	„	. . . 15.96
1	„	Kohlensäuregas	1977.414	„	. . . 22.07
1	„	Salzsäuregas	1613.120	„	. . . 18.01

Diese Zahlen sagen daher, dass ein Molecül Sauerstoff ungefähr 16 mal, ein Mol. Kohlensäure 22 mal, ein Mol. Salzsäure 18 mal schwerer sei als ein Molecül Wasserstoff. Da das Wasserstoffgas die geringste Dichte und somit das kleinste Moleculargewicht unter allen bekannten Körpern besitzt, so ist es zweckmässig, alle übrigen Körper damit zu vergleichen.

Nachdem nun durch den obigen Satz die Möglichkeit gegeben wurde, die relativen Gewichte, also die relativen Massen der Molecüle

zu ermitteln, so kann man an die Lösung der Frage über die Constitution des Molecüls schreiten.

Chemisches Atom.

Aus dem bisher Angeführten ist klar, dass wenn ein Körper eine bloß vorübergehende Veränderung erfährt, nach welcher er wieder in den früheren Zustand zurückkehrt, auch dessen Molecül unverändert geblieben ist. Wenn hingegen ein Körper eine substantielle Veränderung erfahren hat, so dass er trotz der Wiederherstellung der früheren äusseren Umstände eine von der ursprünglichen verschiedene Substanz darstellt, so müssen wir schliessen; dass auch das Molecül eine Veränderung erfahren habe. Für die Art der Veränderung kann man nun a priori viele mögliche Fälle aufstellen, um jedoch schnell zur Beantwortung der Frage über die Constitution der Molecüle zu gelangen, ist es zweckmässig sogleich einige Thatsachen zu betrachten. Wenn eine Verbindung eine substantielle Änderung erfährt, ohne dass von aussen etwas hinzutritt, so findet man in den meisten Fällen nach jener Veränderung, dass sich aus derselben mehrere Körper gebildet haben, deren jeder ein grösseres oder kleineres Moleculargewicht besitzen kann, als die ursprüngliche Substanz. Daraus ist ersichtlich, dass das ursprüngliche Molecül in mehrere Theile zerfallen sei, deren jedes für sich oder mit mehreren gleichartigen ein neues Molecül gebildet hat. Das ursprüngliche Molecül hat sich demnach als ein aus kleineren Massentheilen zusammengesetzter Körper erwiesen. Hieraus ergibt sich nun sogleich wieder die nächste Aufgabe, nämlich: Die letzten Einheiten bezüglich der zusammensetzenden Massentheilen zu bestimmen. Man muss die durch Theilung des ursprünglichen Molecüls entstandenen Körper sämtlich wieder in der vorigen Weise verändern, eine fernere Theilung der Molecüle derselben herbeiführen und so fort bis man an eine Grenze gelangt und zuletzt Körper erhält, deren Moleculargewicht nicht mehr verringert werden kann. Die Analyse ist nun zu jener Grenze gelangt und hat eine Reihe solcher Körper erhalten, welche von einander verschieden sind. Wenn man demnach in der Betrachtung bis zu eben dieser Grenze geht, so muss das genannte Molecül als ein System von Körpern, die unter einander verschieden sind, angesehen werden. Bezeichnet man also die Masse eines solchen Körpers mit *A*, die eines andern mit *B* u. s. w. und bedenkt,

dass obiges Molecül aus h -Körpern der ersten Art, aus k -Körpern der zweiten Art u. s. w. bestehen könne, so ist offenbar, wenn M die Masse des zusammengesetzten Molecüls bedeutet,

$$M = h A + k B + l C + \dots,$$

wo h, k, l , ganze Zahlen darstellen. Wenn nun durch fortgesetzte Zerlegung hieraus sämtlich chemisch einfache Körper entstanden sind, so kann das Molecül des einen einfachen Körpers wieder ein System von r gleichen Theilen sein, so dass wenn m_1 die Masse eines solchen Molecüls bezeichnet, $m_1 = r A$ und in derselben Weise $m_2 = s B$, $m_3 = t C$ u. s. w. ist, wo wiederum r, s, t, \dots ganze Zahlen sind.

Es ist von selbst klar, dass man genau zu demselben Resultat bezüglich der Natur des Molecüls gelangt, wenn man den Weg der Synthese in's Auge fasst.

Aus dem Gesagten folgt nun, dass die bei chemischen Reactionen aus dem Molecüle austretende, einem chemisch einfachen Körper entsprechende Menge, so wie die Masse des Molecüls desselben einfachen Körpers, ganzzahlige Multipla derselben Einheit sein müssen, was die Erfahrung durchwegs bestätigt.

Diese Einheit nennt man Masse des chemischen Atoms, die entsprechenden Körper selbst chemische Atome.

Das Angeführte wird nun kurz durch den Satz ausgedrückt:

„Das Molecül ist ein System von Körpern, die bei den chemischen Veränderungen der Masse nach unverändert bleiben. Diese Körper selbst heißen chemische Atome.“

Natürlicher Weise kann auch der Fall eintreten, dass das Molecül bloß aus einem chemischen Atom gebildet wird, so dass das Molecül und das chemische Atom gleiche Masse besitzen.

Der angeführte Satz ist als der zweite Hauptsatz der theoretischen Chemie zu betrachten: er umfasst das Gesetz der einfachen Verhältnisse, das der multiplen Proportionen, und schliesst den Begriff des Äquivalentes aus.

Relative Massen der chemischen Atome.

Es ist nun möglich, von den bekannten Moleculargewichten ausgehend, die relativen Massen der chemischen Atome aus den Daten der chemischen Analyse zu berechnen, und sie auf dieselbe Einheit wie die Molecularmassen zu beziehen. Die Beobachtung lehrt nämlich, in welche Mengen chemisch einfacher Körper eine bestimmte

Menge einer Verbindung zerlegt werden könne. Aus dem Verhältnisse der ersteren zu einander und aus deren Summe, welche uns das Moleculargewicht anzeigt, erhält man die Masse der im ursprünglichen Molecül enthaltenen gleichartigen Mengen. Vergleicht man hierauf die auf diese Art bei mehreren Verbindungen erhaltenen Zahlen, so gelangt man zur Kenntniss jener Grundzahl, deren Multipla die verschiedenen in den Molecülen enthaltenen gleichartigen Massen sind. Man erhält den Werth der Masse des chemischen Atoms, ausgedrückt in denselben Einheiten wie die Molecularmasse, z. B.

aus Wasser dessen	$m=9$,	erhält man	8	Gewichtstheile Sauerstoffgas
			gegen 1	Gewichtstheil Wasserstoffgas
„ Salzsäure deren	$m=18.25$,	erhält man	17.75	Gewichtstheile Chlorgas
			gegen 0.5	„ Wasserstoffgas
„ Stickoxydul dessen	$m=22$,	erhält man	14	„ Stickstoffgas
			gegen 8	„ Sauerstoffgas
„ Stickoxyd dessen	$m=15$,	erhält man	7	„ Stickstoffgas
			gegen 8	„ Sauerstoffgas

Hieraus folgt, dass, wofern die Masse des Wasserstoff-Molecüls = 1 gesetzt wird, die Masse des Wasserstoffatoms 0.5, die des Sauerstoffatoms = 8, die des Chloratoms = 17.75, die des Stickstoffatoms = 7 sei. Man merkt übrigens, dass man in den meisten Fällen das Atomgewicht in der Art wird bestimmen können, dass man die geringste Menge der einfachen Körper aufsucht, welche aus irgend einer Verbindung erhalten werden kann. Dieselbe Einheit wie früher vorausgesetzt, würde man dann z. B. finden, dass die geringste Menge Brom, die irgend in eine Verbindung eintritt, oder aus derselben austritt, = 40, die geringste Menge Phosphor in demselben Sinne = 15.5 sei, u. s. w. und würde so die Massen der chemischen Atome ermitteln.

Um nun nicht bei jeder solchen Grundzahl angeben zu müssen, welchem ehemisch einfachen Körper sie entspreche, bedient man sich einfacher Zeichen, welche nicht nur die Masse der Atome ausdrücken, sondern auch den einfachen Körper andeuten, dessen Molecül bloß aus den betreffenden chemischen Atomen zusammengesetzt ist. So versteht man z. B. unter dem Zeichen *Cl* die Masse desjenigen chemischen Atomes, welches das Molecül des Chlorgases ausschliessend zusammensetzt etc.

Hier erscheint es nun wichtig, nochmals zu bemerken, dass wir uns die Körper nicht als blosse Aggregate von Molecülen, die

Molecüle nicht als Aggregate von chemischen Atomen vorstellen, sondern dass wir beide als mechanische Systeme von Körpern betrachten, welche durch ihnen eigenthümliche von der gegenseitigen Distanz abhängige Kräfte in jenem Gleichgewichte erhalten werden, welches die substantielle Natur des betreffenden Körpers bedingt. Es können daher zwei oder mehrere verschiedene Körper gleiche Molecularmasse und gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, wie dies bei den im strengsten Sinne isomeren Körpern der Fall ist; dann ist es blos die verschiedene Gleichgewichtslage im Innern des Molecüls, welche als die Ursache der verschiedenen Natur dieser Körper erscheint.

Wenn man demnach von der Zusammensetzung einer Verbindung aus einfachen Körpern spricht, ist dies durchaus nicht so zu verstehen, als ob die chemischen Atome im Molecül dieselben „Eigenschaften“ besässen, wie der ihnen entsprechende einfache Körper, denn die Eigenschaften der Körper sind nicht blos von der Masse der Molecüle und der Masse der chemischen Atome, sondern auch von der Art des Gleichgewichtszustandes, den relativen Distanzen der letztern abhängig, und es ist leicht einzusehen, dass dieselben Massen, einmal als Glieder eines grössern Systems, ein anderes Mal für sich allein, eine verschiedene gegenseitige Lage einnehmen müssen. Wenn man daher z. B. sagt, dass der Schwefelkohlenstoff aus Kohlenstoff und Schwefel bestehe, so ist dies eigentlich unrichtig; man kann blos so viel behaupten, dass man durch Zerlegung der genannten Verbindung die Körper Schwefel und Kohle erhalte, und umgekehrt verhält es sich mit der Synthese der Verbindung. Wenn man ferner sagt, aus einer Verbindung trete Chlor aus, so will man damit blos andeuten, es werde eine Menge ausgeschieden, die nach dem genannten Prozesse Chlormolecüle, also Chlorgas bildet. Im Allgemeinen ist ferner klar, dass von einer Eigenschaft der chemischen Atome in dem Sinne wie von Eigenschaften der Körper gar nie die Rede sein kann, da die von uns wahrgenommenen Eigenschaften der Körper stets nur die Resultirende der Eigenschaften einer Unzahl von Molecülen sind, das Molecül aber ebenso wie das chemische Atom unserer Wahrnehmung stets entzogen bleiben. Dagegen werden wir in indirecter Weise über die relativen Massen und die Gleichgewichtszustände dieser Körper Bestimmungen machen können.

Bevor jedoch hierüber etwas Genaueres besprochen werden kann, wird es nöthig sein, eine passende Gewichtseinheit festzustellen, mit der die übrigen zu betrachtenden Gewichte zu vergleichen sind.

Wahl der Einheit für das Molecular- und Atomgewicht.

Es wurde früher erwähnt, dass das Molecül des Wasserstoffgases als das an Masse kleinste als Einheit für das Moleculargewicht angenommen werden könne. Dagegen zeigte sich später, dass dann das chemische Atom des Wasserstoffs das Gewicht $\frac{1}{2}$ besitze. Da nun wieder das Atomgewicht des Wasserstoffs das geringste unter allen erscheint, so ist es am vortheilhaftesten, dieses letztere als Gewichtseinheit für alle Atome und Moleculargewichte anzunehmen. Wenn demnach $H=1$ gesetzt wird, so ist das Molecül Wasserstoff $H_2 = 2$ und man sagt das Wasserstoffmolecül bestehe aus zwei Wasserstoffatomen u. s. w. Bisher sind nur die folgenden Moleculargewichte chemischer einfacher Körper, für die auch das Atomgewicht bekannt ist, experimentell bestimmt worden:

Molecül des	Wasserstoffgases	H_2
„	„ Sauerstoffgases	O_2
„	„ Schwefelgases ¹⁾	S_2
„	„ Chlorgases	Cl_2
„	„ Bromgases	Br_2
„	„ Jodgases	J_2
„	„ Stickstoffgases	N_2
„	„ Phosphorgases	P_4
„	„ Arsengases	As_4
„	„ Quecksilbergases	Hg

Um nun aus den experimentellen Daten über das spezifische Gewicht der Gase auf dem kürzesten Wege die relativen Moleculargewichte, bezogen auf die eben gewählte Einheit, berechnen zu können, bedarf es eines Coëfficienten, mit dem das spezifische Gewicht multiplicirt, sogleich die relative Molecularmasse ergibt. Aus dem Früheren und aus den Daten der chemischen Analyse ist bekannt, dass das Moleculargewicht des Wasserstoffes = 2, des Sauerstoffes = 32, des Stickstoffes = 28 anzunehmen sei. Nun wiegt 1 Litre Wasserstoffgas 0.089378 Gramme; heisst nun jener Coëfficient h ;

¹⁾ Als Gas bei 1040° C.

so muss $0.089578 h = 2$ sein, daraus erhält man $h = 22.33$. Man hat ferner das Gewicht von

1 Litre Sauerstoffgas = 1.4298 Grammen, folglich
 $1.4298 h = 32$ daraus $h = 22.38$

1 „ Stickstoffgas = 1.2562 Grammen
 $1.2562 h = 28$ daraus $h = 22.29$.

Unter diesen für h gefundenen Werthen verdient der für Sauerstoff berechnete das meiste Zutrauen, da man die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Sauerstoffgases für die genaueste halten muss. Daher soll in der Folge stets

$$h = 22.38$$

angenommen werden. Dieser Coëfficient in das specifische Gewicht multiplicirt liefert sonach das Moleculargewicht in denselben Gewichtseinheiten, hier z. B. in Grammen. Da es sich indess blos um relative Zahlen handelt, so ist hier vom absoluten Gewichte abzusehen. Bezeichnet also ζ das specifische Gewicht bei 0° C. und 1 Atmosphäre Druck in der obigen Weise und m wie früher das relative Moleculargewicht, so hat man allgemein:

$$m = h\zeta.$$

Es wiegt nun z. B.:

1 Litre Stickoxydgas 1.3436 Gramm, daher $m = 1.3436 \times 22.38 = 30$
 1 „ Äthylengas 1.2508 „ „ $m = 1.2508 \times 22.38 = 28$
 u. s. w.

Wenn nun die Dichte des Wasserstoffgases = 2 gesetzt und die Dichte der übrigen Gase hierauf bezogen würde, so hätte man für die Dichte im Gaszustande und für die Moleculargewichte dieselben Zahlen. Doch pflegt man gewöhnlich für die Dichte der Gase die der atmosphärischen Luft als Einheit anzunehmen. Die so erhaltenen Zahlen werden daher ebenfalls mit einem Coëfficienten multiplicirt werden müssen, wenn daraus die relativen Moleculargewichte erhalten werden sollen. Nun ist bekanntlich die Dichte des Wasserstoffgases $d = 0.06927$, wenn die Dichte der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt wird. Das Moleculargewicht des Wasserstoffgases ist = 2. Heisst nun k jener Coëfficient, so ist offenbar

$$2 = 0.0692 k, \text{ hieraus } k = 28.87$$

Für Sauerstoffgas hat man

$$d = 1.1036, \text{ daher } 32 = 1.1036 k, \text{ hieraus } k = 28.94,$$

für Stickstoffgas

$$d = 0.97137, \text{ somit } 28 = 0.97137k, \text{ hieraus } k = 28.82$$

Von diesen Werthen von k ist wiederum der für Sauerstoffgas aus dem schon angeführten Grunde vorzuziehen, daher

$$k = 28.94$$

anzunehmen ist. Bezeichnet nun wieder d die Dichte eines Gases bei 0° C. und 1 Atm. Druck, so ist allgemein

$$m = kd \text{ und } d = \frac{m}{k}$$

d. i. um aus der gegebenen Dichte eines Gases dessen Moleculargewicht zu erhalten, bedarf es blos der Multiplication der ersteren Zahl mit 28.94, und um anderseits aus dem gegebenen Moleculargewichte die Dichte im Gaszustande zu erhalten, ist die Division der ersteren Zahl durch 28.94 nöthig, z. B.

die Dichte des Sumpfgases ist 0.5527 folglich $m = 0.5527 \times 28.94 = 16$
 „ „ „ Ammoniakgas ist 0.5894 „ $m = 0.5894 \times 28.94 = 17$

Um aus dem Moleculargewicht die Dichte zu berechnen, hat man z. B. für Kohlenoxyd $m = 28$, daher ist die theoretische Dichte

$$d = \frac{28}{28.94} = 0.9675, \text{ beobachtet: } 0.9678 \text{ Cruikshanks}$$

„ 0.9681 Marchand

„ 0.9674 Regnault

für Äther . . . $m = 74$, folglich die theoretische Dichte:

$$d = \frac{74}{28.94} = 2.557, \text{ beobachtet: } 2.556 \text{ Regnault}$$

u. s. w.

Aus dem früher Gesagten ist es klar, dass zur Ermittlung des Moleculargewichtes keine sehr genauen Beobachtungen nöthig sind, da man durch die Analyse genaue Verhältnisszahlen gewinnt, folglich zur Feststellung des Moleculargewichtes — der Summe der Atomgewichte — eine beiläufige Beobachtung über die letztere Summe genügt.

Ebenso ist es leicht einzusehen, dass jene Beobachtungen über Dampfdichten, die es im Zweifel lassen, ob sich die Verbindung

während der Bestimmung zersetzt habe, keinen Einwurf gegen die bisherige Deduction begründen ¹⁾).

Die bisher bekannten relativen Massen der chemischen Atome.

Im Früheren wurde gezeigt, wie sich auf Grund der zwei entwickelten Hauptsätze die Masse der Molecüle und die der chemischen Atome, bezogen auf dieselbe Einheit, ermitteln lasse. Es stützt sich sonach die Kenntniss des chemischen Atomgewichtes auf die Kenntniss des Moleculargewichtes der Verbindungen des betreffenden Atoms, daher konnte auch das chemische Atomgewicht vieler einfachen Körper bisher noch nicht festgestellt werden, da keine Verbindungen derselben dargestellt oder untersucht wurden, welche in Gase verwandelt werden könnten. Auf die vorerwähnte Weise wurden bis jetzt folgende Atomgrössen bestimmt:

H = 1	O = 16	P = 31	Sn = 118	B = 11
Fl = 19	S = 32	As = 75	Ti = 50	V = 68·5
Cl = 35·5	Se = 80	Sb = 120	Zr = 89	Al = 55
Br = 80	Te = 128	C = 12	Hg = 200	Fe = 112
J = 127	N = 14	Si = 28·5	Zn = 65	Cr = 53·5

Von den übrigen noch zu bestimmenden Atomgewichten weiss man nur so viel, dass sie ganzzahlige Multipla jener Verhältnisszahlen seien, welche man durch die Analyse aufgefunden hat. Bei einigen kann man bereits mit Wahrscheinlichkeit auf den Werth schliessen; mit Gewissheit kann die Frage erst durch die Ermittlung der Moleculargewichte einiger Verbindungen derselben beantwortet werden, wozu wir zur Zeit blos das eine Mittel, die Bestimmung der Dichte im gasförmigen Zustande, in den Händen haben.

Unter den eben angeführten Atomgewichten sind mehrere, die auch von Chemikern, welche die Richtigkeit der bisherigen Deduction anerkennen, noch nicht adoptirt oder für unsicher gehalten werden. Es erscheint daher nöthig, die Beweise für die Richtigkeit jener Zahlen im Folgenden in der Weise aufzuführen, dass die aus den obigen Zahlen folgenden Dampfdichten mit den Beobachtungen verglichen werden und deren Übereinstimmung nachgewiesen wird:

¹⁾ S. Gerhardt's *Traité* etc. T. I, p. 381, Cannizzaro im *Nuovo Cimento* tom. VI, p. 428, Kopp in *d. Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CV, S. 390 etc.

Aluminium Al = 55Al J₆ $m = 817$, $d = 28.23$ beobachtet $d = 27.0$ Deville u. TroostAl Br₆ $m = 535$, $d = 18.49$ „ $d = 18.62$ „ „Al Cl₆ $m = 268$, $d = 9.260$ „ $d = 9.33$ „ „
9.34**Eisen** Fe = 112Fe Cl₆ $m = 325$, $d = 11.23$ beobachtet $d = 11.39$ Deville u. Troost**Chrom** Cr = 53.5Cr Cl₂ O₂ $m = 156.5$, $d = 5.408$ beobachtet $d = 5.5$ Dumas

= 5.9 Walter

Titan Ti = 50Ti Cl₄ $m = 192$, $d = 6.634$ beobachtet $d = 6.836$ Dumas**Zirkonium** Zr = 89Zr Cl₄ $m = 231$, $d = 7.982$ beobachtet $d = 8.15$ Deville u. Troost**Zink** Zn = 65Zn (C₂H₅)₂ $m = 123$, $d = 4.250$ beobachtet $d = 4.259$ Frankland**Quecksilber** Hg = 200Hg $m = 200$, $d = 6.911$ beobachtet $d = 6.976$ Dumas

= 7.03 Mitscherlich

= 6.7 Bineau

Hg J₂ $m = 454$, $d = 15.69$ „ $d = 15.9$ MitscherlichHg Br₂ $m = 360$, $d = 12.44$ „ $d = 12.16$ „Hg Cl₂ $m = 271$, $d = 9.364$ „ $d = 9.8$ „Hg (CH₃)₂ $m = 230$, $d = 7.948$ „ $d = 8.29$ BucktonHg (C₂H₅)₂ $m = 258$, $d = 8.915$ „ $d = 9.97$ „Hg Br $m = 280$, $d = 9.675$ „ $d = 10.14$ MitscherlichHg Cl $m = 235.5$, $d = 8.138$ „ $d = 8.35$ „

= 8.21 Deville u. Troost

Für die Richtigkeit mehrerer von den angeführten Atomgewichtszahlen konnte bloß je eine Beobachtung als Beweis angeführt werden, doch weil die beobachteten Verbindungen eben Chloride sind, so ist es hinreichend sicher, dass die erhaltenen Werthe wirklich Minima seien, also die Atomgewichte repräsentiren.

Die für Aluminium und Eisen gefundenen Zahlen werden namentlich viele für unwahrscheinlich halten, doch wird jeder, der die Verbindungen dieser Körper aufmerksam betrachtet, nicht nur keinen Gegengrund auffinden, sondern vielmehr in der nach Einführung der genannten Werthe auftretenden Einfachheit und Übersichtlichkeit

eine Bestätigung der Richtigkeit jener Zahlen sehen. Das Atomgewicht des Zinkes ist durch die Beobachtung am Zinkäthyl hinreichend sichergestellt. Minder sicher erscheint die Zahl für Chrom, eben wegen der Natur der beobachteten Verbindung. Die für Silicium, Zinn, Titan, Zirkonium gewonnenen Werthe finden eine weitere Bestätigung in der schon längst gewonnenen Überzeugung, dass die Chloride dieser Metalle gleiche Zusammensetzung haben müssen.

Übrigens dürfte es noch eine geraume Zeit währen, bis die sicher bestimmten Atomgewichte auch nur von jenen, welche der obigen Volumtheorie Raum geben, anerkannt und angewendet werden, obwohl dies blos eine Consequenz ist, deren sich niemand entschlagen kann¹⁾). Dagegen wird offenbar niemand, der der bisherigen Deduction im Principe entgegen ist, einen Grund haben, jene Atomgewichte anzuerkennen, eben so wenig als er Grund hat, die Existenz mehrbasischer Säuren etc. etc. zuzugeben, ausser wenn es eben zur Andeutung von Analogien „zweckmässig“ erscheint.

Verschiedenheit der chemischen Atome.

Von den chemischen Atomen ist nunmehr so viel bekannt, dass dieselben der Masse nach meist von einander verschieden sind, dass sie bei den chemischen Veränderungen der Masse nach unverändert bleiben, endlich dass sie, oder eigentlich die von ihnen gebildeten Molecüle, Körper zusammensetzen, welche alle von einander verschieden sind. Sobald man ferner die chemischen Processe mit Aufmerksamkeit betrachtet, so bemerkt man, dass häufig Atome, die gleiches oder nahezu gleiches Gewicht besitzen, unter gleichen Umständen ein gänzlich verschiedenes Verhalten zeigen, während Atome, deren Gewichte sehr verschieden sind, sich sehr ähnlich verhalten. Beispiele für den ersten Fall sind die Atome Br und Se, S und P, für den zweiten Fall Br und J, S und Se. Daraus ersieht man, dass die Unterschiede in dem chemischen Verhalten durch die Unterschiede der Massen der Atome allein nicht erklärt werden können. Um nun an eine Erklärung zu gehen, wird es offenbar niemandem einfallen,

¹⁾ Bei der Gelegenheit mag auf einige unrichtige Molecularformeln hingewiesen werden, die namentlich in Lehrbüchern sehr häufig anzutreffen sind, als: für Zinkäthyl C_2H_5Zn (wo $zn = 32$) statt $C_4H_{10}Zn$, für Stiekoxyd N_2O_2 statt NO , für Untersalpetersäure N_2O_4 statt NO_2 , dies alles trotz der bekannten Gasdichte!

den Atomen principiell verschiedene Kräfte, verschiedene Wirkungsweise zuzuschreiben, vielmehr bleibt blos der Ausweg: eine verschiedene Constitution der Atome anzunehmen. Die Verschiedenheit kann entweder darin bestehen, dass die einzelnen das Atom bildenden Massenelemente gleiche gegenseitige Distanzen zeigen, dass aber die absolute Distanz bei verschiedenen Atomen verschieden ist, oder dass die einzelnen Massenelemente im Atome nach verschiedenen Richtungen verschieden geordnet sind, dass sie also verschiedene gegenseitige Distanzen zeigen. So ergibt sich, ohne dass hierüber im Voraus etwas bestimmt wird, der Satz:

„Die chemischen Atome sind an Masse meist ungleiche Körper, die bei chemischen Veränderungen der Masse nach unverändert bleiben und die im Innern nicht alle dieselbe Anordnung der sie bildenden Massenelemente zeigen.“

Unter „Anordnung“ sind vorläufig die beiden oben genannten Fälle gemeint; und es ist so zu verstehen, dass mehrere der Masse nach verschiedene Atome die gleiche innere Constitution besitzen können.

Dieser Satz ist für jetzt als der dritte Hauptsatz der theoretischen Chemie zu betrachten. Derselbe verweist sogleich auf den Weg, auf dem man zur Erkenntniss der Natur der chemischen Atome gelangen könne.

Man hat dem Angeführten zufolge das chemische Atom nicht als die letzte Einheit zu betrachten, zu der wir bei unseren Forschungen gelangen können und es muss daher auch die Frage offen bleiben, ob die chemischen Atome einer Theilung, einer Zerlegung in kleinere Mengen durch uns vorläufig unbekannte Mittel fähig seien oder nicht. Aus dieser Ursache dürfte es ebenfalls von Vortheil sein, um auch keiner theoretischen Untersuchung in diesem Sinne vorzugreifen, die für die chemische Analyse untheilbaren Grössen *chemische Atome* zu nennen, wie ich es bisher gethan habe; der Kürze wegen kann indess weiterhin die Bezeichnung „Atom“ gebraucht werden. Die eben berührte Frage hat übrigens keinen Einfluss auf die weitere Forschung. Es ist vielmehr die fernere Aufgabe der Untersuchung, alles durch Zahlen Ausdrückbare, alle für die Atome geltenden Constanten aufzusuchen, um durch deren Vergleichung zu einem Resultate bezüglich der Constitution der Atome zu gelangen.

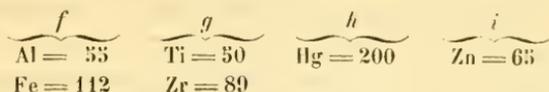
Den ersten Angriffspunkt wird offenbar die Betrachtung der einfachsten Atomsysteme bilden; in die zweite Reihe wird die Behandlung dessen, was über die mittleren Distanzen der Atome bisher ermittelt worden, gesetzt werden müssen. Dagegen wird die Betrachtung jener Bewegungserscheinungen, die wir Wärmeerscheinungen nennen, in dieser Richtung jetzt noch keine Daten liefern, aus dem Grunde, weil die Theorie derselben noch nicht hinreichend ausgebildet ist, ferner, weil eben dieser Theorie — nach dem bisher Bekannten zu urtheilen — die durch die oben genannten Betrachtungen gewonnenen Data werden zu Grunde gelegt werden müssen. Ich habe gleich im Voraus zu bemerken, dass in der vorliegenden Arbeit nicht die Lösung der Frage über die Constitution des Atoms versucht, sondern nur das dafür gewonnene Material aufgeführt worden ist. Übrigens versteht es sich von selbst, dass eine deutliche Darstellung jenes Problems so wie eine Behandlung desselben nur durch mathematische Hilfsmittel möglich wird. Ich habe indess hier jede mathematische Betrachtung ausgeschlossen, um durch diese Zeilen — wenn möglich — auch in weiteren Kreisen die Aufmerksamkeit auf jenen Weg zu lenken, der uns zu einer sicheren Grundlage für die Moleculartheorie zu leiten verspricht.

Natürliche Reihen der Atome.

Bevor zu einer Betrachtung der einfachsten Atomsysteme geschritten wird, ist es zweckmässig, die bisher der Masse nach bekannten Atome in einzelne Gruppen zusammenzufassen, deren Glieder fast genau dasselbe Verhalten zeigen. Die Aufgabe vereinfacht sich hiedurch, indem man den Gliedern einer solchen Gruppe dieselbe innere Constitution zuschreiben kann, so dass also die auftretenden Unterschiede bei ihrem Verhalten von der Verschiedenheit ihrer Massen herrührend gedacht werden. Der grössere Theil der bekannten Atome lässt sich nach Massgabe ihres Verhaltens und ihrer Masse anreihen wie folgt:

	$\overbrace{\hspace{2cm}}^a$	$\overbrace{\hspace{2cm}}^b$	$\overbrace{\hspace{2cm}}^c$	$\overbrace{\hspace{2cm}}^d$	$\overbrace{\hspace{2cm}}^e$
H = 1	Fl = 19	O = 16	N = 14	C = 12	B = 11
	Cl = 35·5	S = 32	P = 31	Si = 28·5	. . .
	Br = 80	Se = 80	As = 75	. . .	V = 68·5
	J = 127	Te = 128	Sb = 120	Sn = 118	. . .

Die übrigen sind von einander im Verhalten fast sämtlich verschieden und lassen sich daher nicht in Gruppen abtheilen; nur bei wenigen ist hier ein solcher Versuch angeführt:



Bei dem Gruppensysteme von *a* bis *e* sieht man sogleich, dass die in solcher Weise aufgeführten Atomgewichte nach beiden Richtungen nahezu arithmetische Reihen bilden. Die anzunehmenden Fehler der Atomgewichte sind indess nicht so gross, als dass man das Bestehen solcher arithmetischer Progressionen für wahrscheinlich halten könnte. Die Annäherung ist zwar sehr bemerkenswerth, doch ist es bei der Unkenntniss der Genauigkeit dieser Zahlen nicht räthlich, hierauf näher einzugehen.

In der Kohlenstoffreihe fehlt ein Glied, in der Borreihe fehlen zwei Glieder. Dass das Vanad in die letztere Reihe gehöre, ist ziemlich wahrscheinlich. Ob Aluminium und Eisen, ob Titan und Zirkonium Fragmente von natürlichen Gruppen darstellen, ist noch nicht vollständig sicher. Bis eine grössere Anzahl von Atomgewichten bestimmt sein wird, dürften sich mehrere solche Gruppensysteme wie das oben angeführte feststellen lassen.

Die einfachsten Atomsysteme.

Nach so getroffener Vorbereitung kann nun die Betrachtung der einfachsten Systeme, die von den genannten Atomen gebildet werden, ein wichtiges Material an solchen Constanten liefern, die für die Erforschung der Constitution der Atome nöthig sind. Wenn man die einfachen Atomsysteme und die Umstände, unter denen dieselben bestehen können, betrachtet, so merkt man bald, dass immer nur zwischen einer bestimmten Zahl von Atomen der einen und der andern Art ein Gleichgewicht bestehen kann und dieses wieder nur innerhalb bestimmter Grenzen der Bewegungsintensität des betreffenden Atomsystems oder Molecüls, anders gesagt: dass nur immer von einer bestimmten Zahl von Atomen dieser oder jener Art eine Verbindung gebildet werde und dass die letztere nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze existiren könne. So z. B. ist bei uns bekannten Temperaturen zwischen einem Atom

Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff kein Gleichgewicht möglich, es bildet sich daher kein System, dessen Molecularformel HO wäre, dagegen existirt ein Gleichgewicht zwischen O und 2H , welches auch bei sehr hohen Temperaturen fortheftet. Ebenso gibt es kein Gleichgewicht zwischen P und Cl , zwischen P und Cl_2 wohl aber existirt ein System PCl_3 , ferner eines PCl_5 . Das Gleichgewicht in letzterem Systeme wird durch eine grössere Bewegungsintensität des Systems d. i. durch eine hohe Temperatur vernichtet.

Ebenso wie die Wärme verdient auch der äussere Druck, der elektrische Zustand, Berücksichtigung. Davon muss indess zur Zeit abgesehen werden, um die Betrachtung nicht von vornherein zu compliciren.

Man kann sich das früher Gesagte so vorstellen, dass in Folge der dem einen und dem anderen Atom zukommenden inneren Constitution, also vielleicht zufolge der in verschiedenen Richtungen verschiedenen Dichte des einen und des andern, ein Gleichgewicht nur in einzelnen Fällen möglich sei, wo die Anzahl der einen und der anderen Atome, und die Bewegungsintensität des Molecüls gewisse Werthe haben. Die Betrachtung dieser Fälle, so wie der Maxima und Minima jener Werthe kann demnach einen Aufschluss über die Natur der Atome geben. Unsere bisherige Kenntniss jener Werthe ist indess im Vergleich mit der gestellten Aufgabe eine sehr mangelhafte. Die einfachsten Verbindungen sind noch wenig studirt: eine Bestimmung der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher dieselben existiren können, ist bisher noch nicht unternommen worden. Mit der Zeit dürften wohl einige Werthe der Temperaturmaxima ermittelt werden, die untere Temperaturgrenze zu bestimmen liegt indess ganz ausser unserer Macht, und es kann daher diese letztere Grenze nicht weiter in Betracht kommen.

Bei der Betrachtung der einfachsten Atomsysteme muss ich stets auf die zuvor angeführten natürlichen Reihen der Atome verweisen. Alle Glieder einer jeden solchen Reihe zeigen fast dieselben Verhältnisse, so dass man annehmen darf, die stattfindenden Unterschiede hätten ihren Grund blos in der Verschiedenheit ihrer Massen. Somit kann bei einer allgemeinen Betrachtung stets das über ein Glied der Reihe Gesagte für die ganze Reihe gelten. Wenn demnach ein System CO_2 existirt, so muss auf die Existenz von CS_2 , CSe_2 . . . anderseits von SiO_2 , SiS_2 . . . von SnO_2 , SnS_2 . . . geschlossen werden. Die

an besten studirten Reihen, nämlich *a*, *b*, *c*, *d* können immer zugleich behandelt werden, und es wird bei denselben die Betrachtung am weitesten ausgedehnt werden können. Es muss hier wieder im Voraus bemerkt werden, dass die erste Horizontalreihe nämlich *Fl*, *O*, *N*, *C*, welche die kleinsten Atomgewichte umfasst, in Bezug auf die obere Temperaturgrenze sich von den übrigen Gliedern bedeutend unterscheidet. So z. B. hat das System NCl_3 und NCl_5 eine viel geringere Stabilität als die Systeme PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 etc. Daher existiren gewisse Verbindungen der ersten Reihe bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, wie z. B. CH_2O_3 , NCl_5 etc. Der Wasserstoff zeigt ganz dieselben Verhältnisse wie die Reihe *a*, daher derselbe immer zugleich mit der letztern betrachtet werden kann. Er verhält sich zu dieser gleichsam supplementär. Die Wasserstoffverbindung besitzt eine bedeutende Stabilität, wo die entsprechende Verbindung der Reihe *a* bei derselben Temperatur entweder nicht existirt oder sehr leicht zerfällt und so umgekehrt, wie z. B. CH und ClJ , NH_3 und NCl_5 , SnH_4 und SnCl_4 etc.

Da man häufig in die Lage kömmt, das Verbindungsverhältniss kurz andeuten zu wollen, so hat man dies bezüglich des Wasserstoffes bekanntlich so ausgeführt, dass man die Anzahl der Wasserstoffatome mit Strichen andeutet, daher z. B. $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ ausdrückt, dass ein Atom *O*, *S* mit 2H Verbindungen bilden. Da indess diese Bezeichnung nicht für andere Fälle ausreicht und da hiedurch noch Verschiedenes, was nicht hierher gehört, angedeutet zu werden pflegt, so kann man sich einer andern Symbolik bedienen, welche hinlänglich einfach erscheint. Um z. B. die Existenz der Systeme HH , HCl , ClJ , etc. allgemein anzudeuten, kann man die obige Bezeichnung der Reihen gebrauchen und schreiben (*a*, *a*) und in den einzelnen Fällen Br_a , J_a etc. ebenso O_{2a} , S_{2a} und (*b*, *2a*) u. s. w.

Die einfachsten Verbindungen der ersten Reihe *a* mit den drei folgenden sind nun:

(<i>b</i> , <i>2a</i>) OH_2 , SH_2 , SCl_2 . .	(<i>c</i> , <i>3a</i>) NH_3 , PCl_3 , AsCl_3 . .	(<i>d</i> , <i>4a</i>) CH_4 , CCl_4 , SiFl_4 .
	(<i>c</i> , <i>5a</i>) PCl_5 , AsCl_5 . .	

Die übrigen Atome bilden folgende einfache Systeme:

(<i>c</i> , 3 <i>a</i>) BCl ₃ , VCl ₃ .. ¹⁾	(<i>f</i> , 4 <i>a</i>) FeCl ₃ .. ²⁾	(<i>g</i> , 4 <i>a</i>) TiCl ₄ , ZrCl ₄	(<i>h</i> , <i>a</i>) HgCl	(<i>i</i> , 2 <i>a</i>) ZnCl ₂
	(<i>f</i> , 6 <i>a</i>) FeCl ₆ ..		(<i>h</i> , 2 <i>a</i>) HgCl ₂	

Die einfachsten Verbindungen der Reihe *b* mit den folgenden sind:

(<i>c</i> , <i>b</i>) NO..	(<i>d</i> , <i>b</i>) CO..	(<i>f</i> , 2 <i>b</i>) FeO ₂	(<i>g</i> , 2 <i>b</i>) TiO ₂	(<i>h</i> , <i>b</i>) HgO	(<i>i</i> , <i>b</i>) ZnO
(<i>c</i> , 2 <i>b</i>) NO ₂	(<i>d</i> , 2 <i>b</i>) CO ₂	(<i>f</i> , 3 <i>b</i>) FeO ₃			

Die Verbindungen der Glieder derselben Reihe mit einander sind:

(<i>a</i> , <i>a</i>) ClCl, ClH, ClJ	(<i>b</i> , <i>b</i>) OO, SO	(<i>c</i> , <i>c</i>) NN,	(<i>h</i>) Hg
(a, 3 <i>a</i>) ClJ ₃ .. ³⁾	(<i>b</i> , 2 <i>b</i>) SO ₂	(<i>c</i> , 3 <i>c</i>) P, P ₃	
	(<i>b</i> , 3 <i>b</i>) SO ₃		

1) Die einfachen Verbindungen des Bor und Vanad sind zu wenig bekannt als dass sich etwas mehr angeben liesse.

2) Ob auch ein Chlorür des Aluminium, AlCl₃ existire, ob also Al und Fe wirklich in eine Reihe gehören, wäre noch zu ermitteln.

3) Diese Moleculargrösse ist zwar noch nicht durch eine Dampfdichte bestätigt, übrigens aber sehr wahrscheinlich, dasselbe gilt von ClJ, ferner von den nicht flüchtigen Oxyden.

Die bisher angeführten einfachen Verbindungen betreffen alle den Fall, in welchem ein Atom einer Reihe mit einem oder mehreren Atomen aus anderen oder aus derselben Reihe ein System bilden. Es ist nun schon von vorn herein leicht einzusehen, dass die Betrachtung der Systeme, welche Minima darbieten, am meisten lehren muss. In der That sind diese Fälle die Grundlage jedes weitem Studiums der Atomsysteme. Sie mögen daher zusammengefasst und mit Beispielen belegt werden.

(<i>a, a</i>) FIH		(<i>h, a</i>) Hg Cl	(<i>h, b</i>) HgO
(<i>b, 2a</i>) OH ₂	(<i>b, b</i>) OO	(<i>i, 2a</i>) Zn Cl ₂	(<i>i, b</i>) ZnO
(<i>c, 3a</i>) NH ₃	(<i>c, b</i>) NO	(<i>c, 3a</i>) B Cl ₃
(<i>d, 4a</i>) CH ₄	(<i>d, b</i>) CO	(<i>f, 4a</i>) Fe Cl ₄	(<i>f, 2b</i>) FeO ₂
		(<i>g, 4a</i>) Ti Cl ₄	(<i>g, 2b</i>) TiO ₂

Später bei der Behandlung des Begriffes der Substitution wird gezeigt werden, dass die Existenz einer grossen Menge von complicirteren Verbindungen, also das Gleichgewicht in Systemen, die von einer grösseren Anzahl von Atomen gebildet werden, öfter seine Deutung in dem Vorhandensein der eben angeführten einfachen Gleichgewichtslagen findet. Daher ist bereits von mehreren Chemikern und in erster Reihe von Gerhardt der Versuch gemacht worden, einige der eben angeführten Fälle zum Ausgangspunkte zu nehmen und höher zusammengesetzte Verbindungen hierauf zu beziehen; jedenfalls nur zu dem Zwecke, um eine grössere Einfachheit und Übersichtlichkeit in die allgemeine Betrachtung zu bringen, nicht aber um etwas zu erklären, indem ja ehemals wie jetzt keine Theorie auch nur der einfachsten Fälle des Gleichgewichtes der chemischen Verbindungen gegeben war. Dass dieser Versuch nicht allgemein aufgefasst worden, dass er — leider — eine Unzahl von Missverständnissen hervorgerufen hat, ist zu bekannt, als dass nöthig wäre, darüber mehr zu sprechen.

Auf einen Irrthum indess, der seine Wurzel eigentlich in der Äquivalentenlehre hat, mag hier aufmerksam gemacht werden:

Man hat bekanntlich ehemals den Begriff Äquivalent ganz allgemein gefasst und daher auch eine chemische Äquivalenz zwischen Körpern angenommen, die chemisch ganz heterogen erscheinen. Unter anderen folgte hieraus auch, dass die Mengen O und H₂ äquivalent seien, also einander ganz allgemein ersetzen können. Diese Hypothese

scheiterte nun — was nicht zu erwarten war — gerade an den einfachsten Verbindungen. Als Beispiele der Art wären anzuführen: NH_3 und NO , NO_2 , ferner CH_4 und CO und die sämtlichen Quecksilberverbindungen. Ist nämlich NH_3 eine einfachste Verbindung, so ist es dann nach jener Anschauung ganz unerklärlich, wie die Verbindung NO existiren könne. Ebenso verhält es sich mit dem Kohlenoxyd CO , dessen Existenz ganz unbegreiflich ist, wofern CH_4 die einfachste Verbindung von C und H ist; folgert man umgekehrt, so gelangt man zu dem Resultate dass die Verbindungen NH_2 und CH_2 existiren müssten, was die Erfahrung nicht bestätigt.

Der Begriff „Äquivalent“, welcher der atomistischen Theorie gar nicht angehört, namentlich aber die Annahme einer Äquivalenz chemisch heterogener Körper, müssen bei der Betrachtung der chemischen Verbindungen, wie sie in dem Vorigen angebahnt worden, ganz wegbleiben, dagegen ist derselbe für die systematische Chemie von Wichtigkeit, wofern er bloß als Ausdruck der Thatsache gilt. Man hat sich bisher gewöhnt, bei den obigen Reihen bloß die Wasserstoffverbindungen zu berücksichtigen und nimmt daher die Glieder der Reihe *a* einatomig, die der Reihe *b* zweiatomig etc. Um nun den Übergang von der frühern Bezeichnung der einfachen Verbindungsverhältnisse zu der oben angeführten zu erleichtern, kann das vorhin Gesagte so ausgedrückt werden, dass jedes Glied einer natürlichen Reihe bezüglich der verschiedenen Reihen verschiedenatomig sei, so dass man z. B. sagen kann, der Stickstoff sei bezüglich des Wasserstoffs oder allgemein bezüglich der Reihe *a* dreiatomig, bezüglich des Sauerstoffs oder allgemein der Reihe *b* einatomig. Dieses drücken die Symbole N_{3a} , N_b gut aus. Ebenso hat man O_{2a} , O_b , O^c , O^d d. h. der Sauerstoff ist einatomig bezüglich der Reihen *b*, *c*, *d*, zweiatomig bezüglich *a*.

Bei der eben durchgeführten Betrachtung wurde eine Reihe von Constanten erhalten, die für die Ergründung der Natur der Atome ebenso wichtig als für eine allgemeine Anordnung der höher zusammengesetzten Verbindungen massgebend sind. Wenn indess schon hier manche Lücken durch die Beobachtung noch auszufüllen sind, so gilt dies noch mehr von der Bestimmung der obern Temperaturgrenzen, bis zu denen hin jede der Verbindungen bestehen kann. Jedenfalls muss zur Zeit namentlich den Reihen von *a* bis *d* die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden, da für diese bisher das

grösste Beobachtungsmaterial vorliegt. Die für diese Reihen gewonnenen Constanten mögen daher zusammengestellt werden:

(a, a)	(b, 2a)	(c, 3a)	(d, 4a)	(b, b)	(c, b)	(d, b)	(c, c)
(a, 3a)		(c, 3a)		(b, 2b)	(c, 2b)	(d, 2b)	(c, 3c)
				(b, 3b)			

An diese Werthe soll noch eine kurze Betrachtung einiger Atomsysteme geknüpft werden, die einen nächst höheren Grad der Zusammensetzung zeigen. Geht man von den Werthen (a, a), (b, b), (c, c), (d, d) also beispielweise von Cl₂, S₂, N₂, C₂ aus, und betrachtet einige Verbindungen dieser Systeme mit der Reihe b, so erhält man die Übersicht:

Cl ₂ O	S ₂ O	N ₂ O *	C ₂ O
Cl ₂ O ₃	S ₂ O ₃	N ₂ O ₃ *	C ₂ O ₃
Cl ₂ O ₃ *	S ₂ O ₅	N ₂ O ₅ *	C ₂ O ₅

wo die mit * bezeichneten Verbindungen beiläufig bekannt sind. Von Verbindungen der Reihe c mit den obigen Systemen kennen wir blos N₂C₂ (Cyan). Die Systeme (a, a) (b, 2a) (c, 3a) (d, 4a) bilden mit Gliedern aus der Reihe b Molecüle, die eine höchst wichtige Gruppe ausmachen.

In Beispielen aufgeführt ist dieselbe:

ClHO	SCl ₂ O	PBr ₃ O *	CH ₄ O *
ClHO ₂	SCl ₂ O ₂ *	PH ₃ O ₂	SiH ₄ O ₂
ClHO ₃ *	SH ₂ O ₃ *	PH ₃ O ₃ †	SiH ₄ O ₃
ClHO ₄ *	SH ₂ O ₄ *	PH ₃ O ₄ *	SiH ₄ O ₄ *

Die in den beiden letzten Horizontalreihen aufgeführten Verbindungen gehören zu den wichtigsten und bestbekanntesten (Chlorsäure, schwefelige Säure, phosphorige Säure, Überchlorsäure, Schwefel-, Phosphor-, Kieselsäure). Von dieser Gruppe wird übrigens noch später die Rede sein. Die durch die vorstehende Übersicht angedeuteten Lücken dürften seinerzeit durch die Beobachtung sämmtlich ausgefüllt werden. Es verdienen hier endlich noch die beiden Reihen (c, a, nb) und (d, 2a, nb) Erwähnung, wovon NHO₃ (Salpetersäure) und SiH₂O₃ (zweibasische Kieselsäure) Beispiele sind.

Die eben behandelten vier Reihen der Atome haben nicht nur in Bezug auf die einfachsten Atomsysteme eine Anzahl von Constanten geliefert, sondern es wurden auch für dieselben Reihen von anderer

Seite mehrere Werthe ermittelt die für die Erforschung der Natur der chemischen Atome von Wichtigkeit sein werden. Es sind dies jene Constanten, die sich aus dem Gesetze der Volumina flüssiger Körper ergeben, und die in dem Folgenden besprochen werden sollen.

Fernere Constanten.

Die Volumtheorie der Gase sagt uns, dass gleiche Volume gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl Molecüle enthalten. Aus diesem Satze geht hervor, dass der auf je ein Molecül entfallende Raum, der im Allgemeinen der mittlere Molecularraum genannt werden kann, für alle Gase bei derselben Temperatur gleich gross sei. Dabei ist kaum nöthig zu bemerken, dass das Volum des Molecüls, also der Raum den ein Atomsystem direct einnimmt, hievon ganz verschieden sei und hier gar nicht in Betracht komme. Wir können nämlich mit Grund annehmen, dass die mittlere Distanz der Gas-molecüle so bedeutend sei, dass der Durchmesser des Molecüls dagegen als eine verschwindende Grösse erscheint. Bezüglich des Molecularraumes ist noch hinzuzufügen, dass durch diese Bezeichnung durchaus nichts Weiteres über die Bewegung des Molecüls ausgesprochen sei, daher es gleichgiltig ist, ob man annimmt, das Molecül schwinde je nach der Temperatur in verschiedenen Amplituden um eine Gleichgewichtslage, oder es bewege sich geradlinig fort etc.

Während nun der Molecularraum im Gaszustande eine constante Grösse ist, gilt dieses nicht für den flüssigen Zustand. Zwar müssen die Molecularräume einer Flüssigkeit unter einander gleich sein, so lange Gleichgewicht existirt, doch ist die Grösse des Molecularraumes verschiedener Flüssigkeiten auch bei derselben Temperatur verschieden. Aber auch hier zeigt sich ein einfaches Gesetz ¹⁾, das im Folgenden erwähnt werden soll.

Wir haben allen Grund anzunehmen, dass die Masse des Molecüls für den flüssigen Zustand dieselbe sei wie im Gaszustande. Denkt man sich nun für den Molecularraum eines chemisch einfachen flüssigen Körpers, z. B. des flüssigen Brom Br_2 eine bestimmte Grösse, so kann man im vorliegenden Falle sagen, dem einzelnen Atom Br entspreche die Hälfte dieser Grösse, beim flüssigen Phos-

¹⁾ Vergl. die Arbeiten Kopp's und die meinigen über das Volumengesetz flüssiger Verbindungen.

phor P_4 sagt man dann, jedem einzelnen Atom, also der Menge P entspreche ein Viertel des Molecularraumes etc.

Dieser auf ein Atom entfallende Bruchtheil des Molecularraumes, wie er sich durch Betrachtung der einfachen Körper ergibt, kann der mittlere Atomraum im flüssigen Zustande genannt werden. Ist nun z. B. der Molecularraum des Brom (Br_2) nach irgend einer Einheit gemessen = 10, so ist der Atomraum = 5. Ist der Molecularraum des flüssigen Phosphors (P_4) = 16, so ist der Atomraum = 4 u. s. w. Der Atomraum kann allgemein mit α bezeichnet werden, dem die Atomzeichen beigefügt werden, so dass zum Beispiel $\alpha_{Br} = 5$ und $\alpha_P = 4$ wäre, wenn die obigen Werthe gelten. Der Molecularraum im flüssigen Zustande kann mit n bezeichnet werden, so dass also für Brom $n = 10$ für Phosphor $n = 16$ wäre etc.

Um die relativen Werthe der Molecularräume zu erhalten, darf man offenbar nur von den flüssigen Körpern Mengen betrachten, die eine gleiche Anzahl Molecüle enthalten, also Gewichte hernehmen, die in demselben Verhältnisse stehen wie die Moleculargewichte. Das Verhältniss der Volumina dieser Mengen stellt offenbar das Verhältniss der Molecularräume dar. Nimmt man daher 18 Grm. Wasser (H_2O), dann 160 Grm. flüssiges Brom (Br_2) und 88 Grm. Buttersäure ($C_4H_8O_2$) und berücksichtigt, dass das specifische Gewicht des Wassers = 1, das des flüssigen Brom = 3.2, das der Buttersäure = 0.98 sei, so folgt daraus dass

18	Gramme Wasser	einen Raum von . . .	$\frac{18}{1}$	Kub.-Cm. oder	18	Kub.-Cm.
160	„ Brom	„ „ „ . . .	$\frac{160}{3.2}$	„ „ „	50	„ „
88	„ Buttersäure	einen Raum von .	$\frac{88}{0.98}$	„ „ „	90	„ „

einnehmen. Es verhalten sich daher die Molecularräume dieser drei flüssigen Verbindungen wie 18 : 50 : 90. Es werden demnach im Allgemeinen Verhältnisszahlen für die Molecularräume erhalten, wenn man das Moleculargewicht durch das specifische Gewicht dividirt. Irgend eine der so berechneten Zahlen kann sodann als Einheit angenommen werden.

Durch Vergleichung dieser Werthe gelangt man bald zu einem einfachen Gesetze bezüglich des Verhältnisses des Molecularraumes (n) zum Atomraume (α). Geht man z. B. von dem Molecularraum

des flüssigen Schwefel S_2 aus und setzt diesen $= 8$, so hat man für den Atomraum $\alpha_S = 4$. Vergleicht man nun die Verbindungen Schwefel S_2 und Chlorschwefel S_2Cl_2 , wo für

$$\begin{array}{l} S_2 \text{ der Molecularraum } n = 8 \\ \text{für } S_2Cl_2 \text{ „ „ „ } n = 17 \end{array}$$

und der Unterschied beider Zahlen $= 9$ ist, ferner die Verbindungen:
Zweifach gechlortes Äthylenchlorür, wo für

$$C_2H_2Cl_4 \dots n = 24$$

und zweifach gechlortes Äthylen, wo für

$$C_2H_2Cl_2 \dots n = 15$$

somit der Unterschied ebenfalls $= 9$ ist, und so mehrere Beispiele, so wird man schliessen, dass bei der Vergrößerung des Molecüls um Cl_2 eine Vergrößerung des Molecularraumes um 9 erfolge. Vergleicht man ferner

$$\begin{array}{l} \text{Methyldisulfoacetonat } C_3H_6OS_2 \text{ wofür man } n = 22 \\ \text{und Aceton } \dots C_3H_6O \text{ „ „ } n = 14 \end{array}$$

und den Unterschied beider Zahlen $= 8$ findet, so merkt man sogleich, dass dieser Unterschied, welcher einem Mehrbetrag von S_2 im Molecül entspricht, eben so gross sei als der Molecularraum von S_2 . Aus diesen wenigen Beispielen sieht man bereits, dass sich die Atomräume in allen Verbindungen gleich bleiben, und speciell hier dass immer $\alpha_{Cl} = 4.5$ und $\alpha_S = 4$ sei, woraus man für S_2 , $n = 8$ und für S_2Cl_2 , $n = 17$ erhält, gerade so wie es die Beobachtung ergibt. Zu gleichen Schlüssen gelangt man durch Betrachtung anderer Fälle, wofür das folgende als Beispiel dienen kann:

$$\begin{array}{l} \text{für Aceton } \dots C_3H_6O \text{ ist } n = 14 \\ \text{„ Propionsäure } \dots C_3H_6O_2 \text{ „ } n = 16 \\ \text{„ Propylglycolsäure } \dots C_3H_6O_3 \text{ „ } n = 18 \\ \text{„ Glycerinsäure } \dots C_3H_6O_4 \text{ „ } n = 20 \text{ etc.} \end{array}$$

Es entspricht sonach jedem Zuwachs von O im Molecül ein Zuwachs von zwei Einheiten im Molecularraum, woraus man schliessen kann, dass $\alpha_O = 2$ sei. Es ist ferner:

$$\begin{array}{l} \text{für Acrylsäure } \dots C_3H_4O_2 \dots n = 14 \\ \text{„ Propionsäure } \dots C_3H_6O_2 \dots n = 16 \\ \text{„ Propylglycol } \dots C_3H_8O_2 \dots n = 18 \text{ etc.} \end{array}$$

Daraus geht hervor, dass eine Zunahme von H_2 im Molecül eine Zunahme von 2 Einheiten im Molecularraum hervorruft, woraus man schliesst, das $\alpha_H = 1$ sei. Endlich mag noch angeführt werden, dass

für Propylglycol	$C_3H_8O_2$	$n = 18$
„ Buttersäure	$C_4H_8O_2$	$n = 20$
„ Angelicasäure	$C_5H_8O_2$	$n = 22$
„ Sorbinsäure	$C_6H_8O_2$	$n = 24$

sich berechnet; wornach also bei einer Vermehrung der Molecularmasse um C in dem Molecularraum eine Zunahme von 2 Einheiten entsteht, so dass man den Atomraum von C, also $\alpha_C = 2$ setzen kann.

Man sieht aus dem Ganzen, dass der Atomraum eines bestimmten Atoms eine unveränderliche Grösse sei, dass man also aus den durch obige Vergleiche erhaltenen Werthen der Atomräume durch einfache Addition die Molecularräume finden könne, so dass: da den Molecularraum des Schwefels S_2 zu 8 angenommen, sich $\alpha_S = 4$, dann $\alpha_O = 2$, $\alpha_H = 1$, $\alpha_C = 2$ bestimmte; man sogleich hieraus die Molecularräume der entsprechenden Verbindungen berechnen könne, wie denn z. B. für Buttersäure $C_4H_8O_2$, $n = 4\alpha_C + 8\alpha_H + 2\alpha_O = 8 + 8 + 4 = 20$ und für Aceton C_3H_6O , $n = 3\alpha_C + 6\alpha_H + \alpha_O = 6 + 6 + 2 = 14$ ist, so wie es auch die Beobachtung ergibt etc. Bei all' dem zuvor Gesagten ist indessen sehr wohl zu beachten, dass die genannten Verhältnisse bei derselben Temperatur nicht genau eintreten, sondern dass eine genaue Übereinstimmung der angeführten Werthe mit den beobachteten stets bei Temperaturen stattfinde, die für verschiedene Substanzen verschieden sind, so z. B. hat die Buttersäure den Molecularraum 20 bei $8^\circ C.$, der Schwefel den Molecularraum 8 bei $120^\circ C.$, also bei seinem Schmelzpunkte etc. Doch diese Temperaturen sind eben so natürliche wie die Schmelz- und Siedetemperatur ¹⁾, und die Wärmetheorie wird uns, sobald sie in dieser Richtung vorgedrungen sein wird, Mittel an die Hand geben, dieselben voraus zu bestimmen.

Das zuvor Angeführte lässt sich kurz durch den Satz ausdrücken: „Der Molecularraum eines flüssigen Körpers wird durch die Summe der Atomräume — welche letztere con-

¹⁾ Vgl. Sitzungsber. d. k. Akademie in Wien. Bd. XXXVII, S. 526, ferner Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CXII, S. 139 ff.

stante Grössen sind — dargestellt. Dieses tritt genau bei Temperaturen ein, die für verschiedene Körper verschieden sind.“

Es ist leicht einzusehen, dass sich nach diesem Satze die Atomräume nicht genau berechnen lassen, da wir jene Temperaturen noch nicht theoretisch voraus bestimmen können. Indessen ist es möglich, durch aufmerksame Vergleichung annähernde Werthe zu erhalten, die nicht viel ungenauer sind als die Mehrzahl der bisherigen Bestimmungen des specifischen Gewichtes.

Um wiederum eine bequeme Einheit für die Atom- und Molecularräume zu haben, ist es am besten, den Atomraum des Wasserstoffes, also $\alpha_{H} = 1$ zu setzen. In diesem Falle ist, wie aus dem vorigen erhellet, der Atomraum des Sauerstoffes also $\alpha_{O} = 2$. Demnach ist der Molecularraum des Wassers (H_2O) = 4 zu setzen. Hingegen ergibt sich, wie erwähnt, durch Division des specifischen Gewichtes in das Moleculargewicht für den Molecularraum die Zahl 18. Es ist daher dieser Werth so wie alle auf diese Weise berechneten durch $4 \cdot 5$ zu dividiren. Es ist nämlich $\frac{18}{4 \cdot 5} = 4$. Wenn also der Atomraum des Wasserstoffes zu 1 angenommen wird, so hat man allgemein:

$$n = \frac{m}{4 \cdot 5 s}$$

d. h. der Werth für den Molecularraum wird erhalten, wenn man das Moleculargewicht durch das Product aus der Zahl $4 \cdot 5$ in das specifische Gewicht dividirt. Aus den so berechneten Zahlen können, wie früher gezeigt worden, die Grössen der Atomräume gewonnen werden. Bisher sind nun die folgenden mit einiger Sicherheit ermittelt worden:

$$\alpha_{H} = 1$$

$\alpha_{Fl} = 2$	$\alpha_{O} = 2$	$\alpha_{N} = 2$	$\alpha_{C} = 2$
$\alpha_{Cl} = 4 \cdot 5$	$\alpha_{S} = 4$	$\alpha_{P} = 4$	$\alpha_{Si} = 4$
$\alpha_{Br} = 5 \cdot 5$	$\alpha_{Sv} = 5^*$	$\alpha_{As} = 5$. . .
$\alpha_{J} = 7$	$\alpha_{Te} = 6^*$	$\alpha_{Sb} = 6$	$\alpha_{Sn} = 6$

Die mit * bezeichneten Werthe sind angenommene und erwarten ihre Bestätigung durch die Beobachtung.

Ein Blick auf die vorgeführten Zahlen lehrt, dass die Werthe jeder Horizontalreihe nahezu gleich seien, daher die Differenzen,

falls solche existiren, nicht bedeutend sein mögen. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Verticalreihe beträgt 2, während die folgenden Differenzen 1 betragen. Der umgekehrte Fall tritt bekanntlich bei den Atomgewichten ein. Es ist nämlich z. B.

	Dif.		Dif.
N = 14		$\alpha_N = 2$	
. . . 17		. . . 2	
P = 31		$\alpha_P = 4$	
. . . 34		. . . 1	
As = 75		$\alpha_{AS} = 5$	
. . . 80		. . . 1	
Sb = 120		$\alpha_{Sb} = 6$	

Es herrscht somit zwischen dem Atomgewicht und dem Atomraum kein ganz einfacher Zusammenhang. Wenn man sich anderseits an die vorhin für die einfachsten Atomsysteme erhaltenen Constanten erinnert, so merkt man zwischen diesen und den Werthen der Atomräume gar keinen Zusammenhang: Die ersteren Zahlen sind für jede Verticalreihe gleich, die letzteren für jede Horizontalreihe. Doch aber sind die hier auftretenden Verhältnisse derart, dass man leicht einsieht, welche wichtige positive Grundlage diese beiden Gruppen von Constanten für die Theorie der Constitution der Atome abgeben werden.

Hier wäre noch zu bemerken, dass aus den aufgeführten Werthen der Atomräume nicht nur, wie bereits erwähnt worden, die Molecularräume der entsprechenden Verbindungen berechnet, sondern dass auch die specifischen Gewichte dieser Verbindungen daraus bestimmt werden können. Man hat den obigen Ausdruck zu dem Zwecke umzuwandeln in:

$$s = \frac{m}{4 \cdot 5 \cdot n}$$

und ersieht, dass man das Moleculargewicht durch das Product aus der Zahl $4 \cdot 5$ in den Molecularraum dividiren müsse, um das specifische Gewicht zu erhalten. Die so gewonnenen Werthe entsprechen natürlich bei jeder Verbindung einer andern Temperatur; so z. B. hat man für Buttersäure $C_4H_8O_2$, $n = 4\alpha_C + 8\alpha_H + 2\alpha_O = 8 + 8 + 4 = 20$, das Moleculargewicht $m = 88$, somit ist $s = \frac{88}{4 \cdot 5 \cdot 20} = 0.98$, dieses specifische Gewicht hat die Buttersäure bei $8^\circ C$.

nach den Beobachtungen. Für dreifach gechlortes Äthylchlorür C_2HCl_3 hat man $n = 2z_c + z_H + 3z_{Cl} = 4 + 1 + 22 \cdot 5 = 27 \cdot 5$, ferner $m = 202 \cdot 5$, hiernach $s = \frac{202 \cdot 5}{4 \cdot 5 \times 27 \cdot 5} = 1 \cdot 636$, dieses spezifische Gewicht hat die Substanz bei $18^\circ C$ etc.

Die Temperaturen, für welche die so berechneten spezifischen Gewichte gelten, lassen sich, wie gesagt, nicht voraus bestimmen. Kennt man hingegen bei einer Reihe von ähnlichen Verbindungen diese Temperaturen für zwei oder mehrere Glieder, so kann man die übrigen durch Interpolation finden.

Es dürfte nicht unnöthig sein, hier auf jene Missverständnisse aufmerksam zu machen, welche aus der irrigen Auffassung des Volumengesetzes flüssiger Verbindungen entstanden sind.

Es kömmt nämlich manehmal vor, dass Chemiker aus den für den Molecularraum (das spezifische Volumen) im flüssigen Zustande berechneten Werthen auf Dinge schliessen, die entweder bei der Rechnung schon als bekannt vorausgesetzt worden, oder die mit jenen Werthen keinen oder wenigstens keinen bekannten Zusammenhang haben. Wenn z. B. jemand aus dem Molecularraum (spezifischen Volum) auf das Moleculargewicht, auf die Molecularformel, schliesst so vergisst er, dass er diese bei der Rechnung als bekannt vorausgesetzt habe. Wenn ein anderer die Werthe des Molecularraumes (spezifischen Volumen) von mehreren Verbindungen vergleicht und aus deren Übereinstimmung oder ihren Differenzen auf die „atomistische Constitution“ derselben schliesst, so muss dieses die Verwunderung eines jeden erregen, der weiss dass wir zur Zeit weder über die Constitution auch der einfachsten Molecüle, d. i. über die relative Stellung der Atome in denselben etc., noch über den Zusammenhang dieser Constitution mit anderen Grössen irgend eine Vorstellung besitzen. Derlei Dinge kommen indessen so häufig vor, dass man schliessen muss, die angenehme Täuschung über die „Constitution“ der Verbindungen habe viele derart betäubt, dass an ein Erwachen gar nicht zu denken sei.

Ein Rückblick auf das bisher Gesagte lehrt, dass die Moleculartheorie in ihrer jetzigen Entwicklung nicht im Stande sei, uns viel weiter als eben bis hierher mit Sicherheit zu führen. So lange die oben berührten Fragen über die Natur der chemischen Atome nicht irgend eine Erledigung gefunden haben, lässt sich an eine Behand-

lung des Gleichgewichtes und der Bewegungserscheinungen nicht denken. Noch weniger lässt sich über die Erscheinungen an Moleculen von mehr complicirter Zusammensetzung irgend etwas bestimmen. Wenn daher in dem Folgenden höher zusammengesetzte Verbindungen besprochen werden, so geschieht dies, um entweder die Betrachtung der dort beobachteten Erscheinungen in ihren allgemeinsten Umrissen mit der Moleculartheorie in Übereinstimmung zu bringen, oder auf jene Grenzen aufmerksamer zu machen, bis zu welchen wir uns bei unseren jetzigen mangelhaften Kenntnissen in der Erklärung der Phänomene wagen dürfen.

Chemische Reaction.

Aus dem früher gewonnenen Begriff des Molecüls, dem gemäss das letztere ein System von chemischen Atomen darstellt, lässt sich sogleich voraus bestimmen, dass das Molecül bei chemischen Reactionen entweder bezüglich der inneren Constitution allein oder zugleich der Masse nach eine Änderung erfahren könne. Der letztere Fall umfasst wieder zwei speciellere; die rasche Aufeinanderfolge dieser beiden kann endlich wieder gesondert betrachtet werden, so dass im Ganzen vier verschiedene Arten der chemischen Reaction möglich sind, nämlich:

1. Fall. Das Molecül erleidet der Masse nach keine Veränderung; es ändert sich bloß die Stellung der Atome.
2. Fall. Es vereinigen sich zwei oder mehrere Molecüle zu einem neuen System.
3. Fall. Das Molecül zerfällt in mehrere Theile. Es bilden sich aus diesen neue Molecüle.
4. Fall. Nach der Vereinigung von zwei oder mehreren Molecülen erfolgt augenblicklich wieder ein Zerfallen und zwar in einem anderen Sinne, als die Vereinigung stattfand. (Doppelte Zersetzung.)

Für den ersten Fall kann als Beispiel die Umwandlung des cyansauren Ammon $\text{CN}_2\text{H}_3\text{O}$ in Harnstoff $\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$, angeführt werden, für den zweiten die Bildung des Äthylenchlorürs aus Äthylen C_2H_4 und Chlor Cl_2 , für den dritten Fall das Zerfallen der Äpfelsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ in Maleinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ und Wasser H_2O , für den

letzten Fall die Entstehung von Athylchlorür C_2H_5Cl und Wasser H_2O aus Alkohol C_2H_6O und Salzsäure HCl .

Dass das Angeführte alle möglichen Fälle der chemischen Reaction umfasse, und dass die sogenannte doppelte Zersetzung nicht anders aufzufassen sei, als es oben angedeutet worden, ist hinlänglich klar und bedarf keiner weiteren Besprechung ¹⁾.

Dagegen mag hier etwas über die Classification der chemischen Verbindungen nach den Reactionen erwähnt werden.

Es ist klar, dass man durch vergleichendes Studium der Reactionen der Körper zu einer naturgemässen systematischen Anordnung derselben gelangen könne. Aber eben so leicht ist es einzusehen, dass zu diesem Zwecke bei allen Körpern immer nur dieselbe Art der Reaction zu betrachten sei. Gesetzt nun, man würde dazu die doppelte Zersetzung gewählt haben, so muss natürlicher Weise, um wieder alles gleich zu behandeln, um ein Mass für die Vergleichung zu gewinnen, zuerst allgemein das Verhalten gegen ein und denselben Körper, z. B. gegen Kalihydrat, als Ausgangspunkt benützt werden. Auf diese Art entstehen dann Hauptabtheilungen des Systems, deren jede durch consequente Durchführung des angedeuteten Planes in Unterabtheilungen gebracht werden kann, und man gelangt auf diese Art zu einem System, das alle gut studirten Verbindungen in natürlicher Weise umfasst. Dies wird selbstverständlich nicht eintreten, sobald man eine Vermischung von Principien eintreten lässt, sobald man jede Reaction bei jedem Körper nach einem andern Masse messen will. Es muss dann eine so gründliche Verwirrung eintreten, dass von irgend einer Classification gar nicht die Rede sein kann. Nimmt man dagegen an, es sei der obige Plan consequent durchgeführt, so wird es offenbar ungemein praktisch sein, in der Molecularformel einer jeden gut studirten und in das System aufgenommenen Verbindung jene Reaction anzudeuten, in Folge deren der Körper jene Stelle im System einnimmt. Die so gestaltete Formel kann immerhin, wie es bisher geschehen, eine rationale genannt werden, nur darf man sich bei diesem Ausdrücke nichts anderes denken als so eben erwähnt worden. Ist nun das Gesagte ausgeführt,

¹⁾ S. Gerhardt, *Traité de Chimie etc.* t. IV, p. 750. Kekulé, *Lehrbuch der org. Chemie* S. 142.

so hat man ein naturgemässes System und eine entsprechende Bezeichnungsweise der Verbindungen gewonnen.

Das alles ist nun freilich blos Naturgeschichte. Es ist daher nicht zu wundern, wenn gar mancher, eine höhere Aufgabe der Chemie ahnend, sich dadurch nicht befriedigt fühlt, vielmehr vom Wissensdrange getrieben ungestüm vorwärts dringt gegen das Unerreichte: er will die Molecularconstitution ergründen. Umsonst ist jeder Mahnruf, vergeblich das bescheidene Hinweisen auf unsere mangelhafte Kenntniss. — Schon ist die Formel in Stücklein getheilt und wieder künstlich durch Klammern zusammengefügt: die Constitution ist gefunden und bildlich dargestellt; wer es wagt daran zu zweifeln, wird mit Muth zurückgewiesen; wer gar eine zweite Formel aufzustellen wagt, wird einfach bemitleidet.

Diese kurze Hindeutung auf ein stellenweise auftretendes übereiltes Streben wird hoffentlich nicht missverstanden werden, namentlich wenn das im Eingange Gesagte berücksichtigt wird.

Es dürfte nun zweckmässig sein, auf die wichtigste Art der Reactionen einzugehen.

Die doppelte Zersetzung.

Die doppelte Zersetzung ist die gewöhnlichste chemische Reaction. Sie umfasst ferner im Principe den zweiten und dritten der angeführten Fälle. Da nun der erste Fall eine Änderung der Masse des Molecüls ausschliesst, so ist es klar, dass dasjenige, was sich bezüglich der Massenänderung des Molecüls bei der doppelten Zersetzung ergibt, ein ganz allgemeines Resultat sein müsse. In dem Folgenden wird, so wie vorhin, nur von Verbindungen jener Atome die der Masse nach bekannt sind gesprochen werden.

Es ist leicht einzusehen, dass alle irgend vorkommenden Verbindungen sich in die einfachsten Verbindungen, von denen oben die bisher bekannten angeführt wurden, zerlegen lassen, dass also aus jedem mehr zusammengesetzten Molecül sich einige jener einfachsten Atomsysteme bilden lassen: man kann sich daher auch umgekehrt jedes zusammengesetzte Molecül aus jenen einfachsten Systemen entstanden denken, nach dem Gesetze dass die während der Zwischenprocesse ein- und austretenden Mengen immer wieder solchen einfachen Systemen entsprechen müssen. Nimmt man daher die obigen Symbole her, nämlich:

(a, a) , $(b, 2a)$, $(c, 3a)$, $(d, 4a)$, $(e, 3a)$, $(f, 4a)$ (h, a)
 $(a, 3a)$ $(c, 5a)$ $(f, 6a)$ $(h, 2a)$
 (b, b) , (c, b) , (d, b) etc.
 etc.

und denkt sich von diesen Atomsystemen von jeder Art eine beliebige Anzahl hinzugenommen und ausgeschieden, anders gesagt: versieht man jedes dieser Symbole mit einem beliebigen positiven oder negativen ganzzahligen Factor, so erhält man zuletzt einen allgemeinen Ausdruck, in welchem alle möglichen Molecularformeln begriffen sind, nämlich:

$$M = 2l(a) + m(c, 3a) + r(b) + s(c) + p(d) \dots + q(h, a) + t(h) \text{ etc.}$$

wo l, m, r, s etc. ganze positive Zahlen bedeuten. Die angeführten Glieder dieser Formel genügen bereits, um ein sehr wichtiges Gesetz herauszulesen, dem alle Molecularformeln entsprechen müssen. Man sieht nämlich daraus, dass die Anzahl der Wasserstoff-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Atome eine paare sein müsse, wofern kein Stickstoff-Phosphor- etc. Atom vorhanden ist, wenn dagegen ein Stickstoff-, Phosphor- etc. Atom vorhanden ist; eine unpaare; ferner dass beim Vorhandensein von Quecksilberatomen jene Zahl eine paare oder unpaare sein könne ¹⁾. Mit der Reihe e verhält es sich natürlicher Weise wie mit der Reihe c .

Das erstere ist namentlich für die sogenannten organischen Verbindungen von grosser Wichtigkeit, und es ist daher dort stets der Satz zu berücksichtigen: „Bei Abwesenheit von Atomen der Reihe c ist die Anzahl der im Molecül vorkommenden Atome aus der Reihe a stets eine paare“, und diese Wahrnehmung ist für die Beurtheilung der chemischen Reactionen von grosser Bedeutung ²⁾. Da die Atome $\text{Ag} = 108$, $\text{K} = 39.5$, $\text{Na} = 23$, $\text{Li} = 7$, welche höchst wahrscheinlich die ebengenannten Gewichte haben, dieselben Verbindungsverhältnisse zeigen wie die Reihe a , so ist das eben Gesagte auch auf diese Reihe zu beziehen.

Bereits früher, bei der Betrachtung der einfachsten Atomsysteme wurde ersichtlich, dass die Glieder derselben Reihe einander

¹⁾ Freilich muss hier noch bemerkt werden, dass der Fall $m = -s$, $q = -t$ etc. bei Reactionen nicht vorkommt.

²⁾ Das sogenannte Gesetz der paaren Atomzahlen, wie es Kekulé entwickelt (Lehrb. S. 160) ist nicht richtig. Vgl. das oben über die Verbindungen NO , NO_2 , HgCl , HgCl_2 Gesagte.

in solchen Systemen vertreten können, so dass aus der Existenz eines Atomsystems auf die Möglichkeit mehrerer anderen geschlossen werden kann. Als hierher gehörige Beispiele mögen die nachstehenden gelten :

CH_4	PH_3	CH_4
CCl_4	PCl_3	SiFl_4
CHCl_3	PBr_3	SnCl_4
CH_2Cl_2	PJ_3	SiBr_4
CH_3Cl	AsCl_3	CJ_4
etc.	etc.	etc.

Dieselbe Erscheinung finden wir bei complicirter zusammengesetzten Molecülen; es können Atome derselben Reihe einander vertreten, und zwar ohne dass die qualitative Natur der Verbindung bedeutend geändert erscheint, wie z. B. bei der Essigsäure und den Chloressigsäuren; die allgemeine Molecularformel ist für diese (2*d*, 4*a*, 2*b*), ferner beim Alkohol und Mercaptan, deren Formel (2*d*, 6*a*, *b*). Nun kömmt es aber auch bei Reactionen häufig vor, dass durch dieselben die Natur einer Verbindung fast gar nicht geändert wird, obwohl die Zusammensetzung eine ganz verschiedene geworden, einer ganz andern Molecularformel entspricht, z. B. bei der Entstehung von Äthylamin $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ aus Ammoniak H_3N (und Äthyljodür $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$). Die beiden ersteren Verbindungen haben ganz dieselbe Natur und doch so verschiedene Zusammensetzung. In solchen Fällen hat man Grund, zu schliessen, dass der Gleichgewichtszustand in beiden Atomsystemen im Allgemeinen derselbe sei, und um diesen Gedanken auszudrücken, sagt man im vorliegenden Falle, in dem System H_3N sei ein Atom H durch das ideelle System C_2H_5 ersetzt oder substituirt worden. Letzteres kann zwar dem zuvor entwickelten Gesetz der paa-ren Atomzahlen von *a* zufolge gar nicht existiren, und wofern dessen Existenz möglich wäre, so ist doch dessen innere Gleichgewichtslage für sich, und im andern Falle als Glied eines andern Systems eine total verschiedene; doch man betrachtet die Grösse C_2H_5 in solchen Fällen eben nur in Bezug auf die Masse und deutet das oben Gesagte durch Zeichen an, etwa $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegenüber NH_3 , immer bedenkend, dass die Menge C_2H_5 ebenso nur ein einzeln gedachter Theil des Molecüls sei, wie es bei dem Atom Cl gegenüber dem Molecül Cl_2 der Fall ist. Man sagt demnach, dass sich die Menge C_2H_5 wie ein Glied der Atomreihe *a* verhalte, also etwa wie Cl. Der

eben besprochene Fall ist sehr häufig; man kommt bei Betrachtung chemischer Reactionen sehr häufig zu dem Schlusse, dass eine Summe von mehreren Atomen sich so verhalte wie ein einzelnes Atom aus den Reihen a, b, c etc. Eine solche Summe von Atomen, ein Radical wie man sich ausdrückt, muss offenbar nach dem obigen Gesetze das Verhalten der Reihe a oder c zeigen, wenn die Anzahl der darin vorkommenden a -Atome unpaar, dagegen das Verhalten der Reihe b oder d , wenn jene Anzahl eine paare ist; dies natürlich unter den oben genannten Beschränkungen etc. Man geht in der Systematik bekanntlich weiter. Man vergleicht ohne Unterschied die Molecularformeln vor und nach der Reaction, und nennt die Atomsummen, die gleichsam gegenseitig ausgetauscht werden, Radicale.

Man vergleicht ferner direct oder indirect die in das Molecül aufgenommene Menge mit der Anzahl der ausgeschiedenen Atome der Reihe a und nennt jene Mengen die gleich viele dieser Atome gleichsam verdrängen, äquivalente Mengen. Jene Menge die auf eines der letztern Atome entfällt, heisst ein Äquivalent. So sind z. B. die Mengen $C_2H_4O_2, \frac{SH_2O_4}{2}, \frac{PH_3O_4}{3}$, äquivalent, so ist das Äquivalent des Sauerstoffes $\frac{O}{2} = 8$, des Zinks $\frac{Zn}{2} = 32.5$, so hat das Quecksilber die beiden Äquivalente $Hg = 200$ und $\frac{Hg}{2} = 100$, das Eisen der beiden Äquivalente $\frac{Fe}{4} = 28$ und $\frac{Fe}{6} = 18.6$ etc. Es ist klar dass man auf synthetischem Wege ebenfalls zu dem Begriffe des Äquivalentes gelangt, wie es auch gewöhnlich geschieht. In jedem Falle nennt man „ein Äquivalent“ jene Menge, die ein Atom der Reihe a gleichsam vertritt. Über das Weitere und über die hier herrschenden Inconsequenzen s. Kekulé, Lehrbuch S. 39 ff., S. 107 ff.

Hier soll noch ein Wort über die sogenannte Basicität beigefügt werden. Wenn man allgemein die Molecularformeln vor und nach der Reaction vergleicht, so findet man, dass die Zahl, welche ausdrückt wie viele Atome der Reihe a im höchsten Falle äquivalentweise ausgetauscht werden, für eine bestimmte Atomgruppe eine constante sei. Um hier wieder ein bestimmtes Mass zu gewinnen, geht man immer von dem einfachsten Molecül, also von der Wasserstoffverbindung aus z. B. von SH_2O_4 oder $C_3H_6O_2$ und betrachtet immer das Verhalten gegen ein und denselben Körper, resp. gegen Glieder derselben Atomreihe, z. B. gegen Kalihydrat KHO , Natronhydrat $NaHO$.

Auf diese Art findet man dann, wie viele Atome H in Maximo durch Atome K ersetzt werden können. Die Zahl, welche dieses Maximum ausdrückt, hat man die Basicität der entsprechenden Verbindung genannt. So ergibt sich zum Beispiel für SH_2O_3 die Basicität 2, für $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ die Basicität 1, für C_2H_4 die Basicität 0.

Wenn man nun die Basicität solcher einfachen Wasserstoffverbindungen betrachtet, so ergibt sich wieder eine einfache Regel.

Basicitätsmaxima der einfachsten Verbindungen.

Werden wieder, wie es oben geschehen, die einfachsten Wasserstoffverbindungen zum Ausgangspunkte gewählt, also z. B. ClH , SH_2 ; PH_3 , CH_4 etc., und werden die nächst höhern Systeme, die durch Verbindung mit Gliedern aus der Reihe *b* oder speciell mit Sauerstoff entstehen, betrachtet, so hat man in Beispielen die Reihen

ClHO	SH_2O	PH_3O	CH_4O
ClHO_2	SH_2O_2	PH_3O_2	CH_4O_2
ClHO_3	SH_2O_3	PH_3O_3	SiH_4O_3
ClHO_4	SH_2O_4	PH_3O_4	SiH_4O_4

Die Glieder dieser Reihen besitzen bekanntlich die Eigenschaft die Wasserstoffatome gegen andere auszutauschen, in einem um so höheren Grade je bedeutender die Zahl der Sauerstoffatome ist, deshalb werden die unteren Glieder Säuren genannt. Es ist hier wieder voranzusehen, dass das Basicitätsmaximum so gross sein müsse, als die Anzahl der Wasserstoffatome, weil kein Grund zu finden ist, wesshalb die Wasserstoffatome in diesen Systemen im höchsten Falle nicht sämtlich ausgetauscht werden sollten.

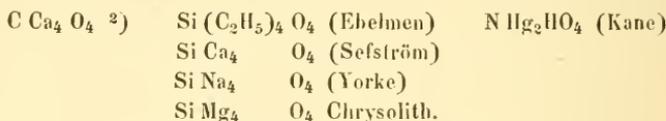
Denkt man wieder an die früher aufgeführten Symbole zurück, nämlich (a, a) , $(b, 2a)$, $(c, 3a)$, $(d, 4a)$ etc. und gibt man dem allgemeinen Ausdruck für alle diese Symbole die Form (r, na) , wo *r* irgend ein Glied einer Reihe *n* die Anzahl der in den einfachsten Systemen enthaltenen Atome aus der Reihe *a* bezeichnet, so kann man sagen:

„Das Basicitätsmaximum der obigen Verbindungen wird durch die Zahl *n* ausgedrückt.“

Dies bestätigt die Erfahrung vollkommen. Man weiss, dass die Verbindungen der ersten Reihe einbasisch, die der zweiten zwei-basisch seien u. s. w.

Das Maximum der Basicität wird natürlich nicht immer erreicht, d. h. es werden nicht immer sogleich alle Wasserstoffatome ausgetauscht, und dies offenbar um so weniger, je grösser die Zahl n ist, daher sind auch z. B. von den Salzen, welche der vierten Reihe entsprechen, vierbasische nicht so häufig als ein- und zweibasische. Eben bei dieser Reihe ist daher auch das Basicitätsmaximum bis in die letzte Zeit nicht richtig aufgefasst worden, es wurde das Maximum stets zu 2 angenommen. Dagegen hat Odling darauf hingewiesen ¹⁾, dass man die Kohlensäure und Kieselsäure als vierbasische zu betrachten habe, gerade so wie man der Salpetersäure das Basicitätsmaximum 3 zuschreiben müsse.

Als Verbindungen, welche die genannten Basicitätsmaxima zeigen, können aufgeführt werden:



Die früher bereits aufgeführten Systeme:



müssen natürlicher Weise die Basicität 1 und 2 zeigen.

Da in dem Vorigen von den einfachsten Wasserstoffverbindungen aus die Betrachtung der Basicitätsmaxima jener vier Reihen eröffnet wurde, so muss noch zuletzt auf die beiden Systeme (a , $3a$) und (c , $5a$) aufmerksam gemacht werden. Es entsteht nämlich die Frage, ob vielleicht, wie es bei den zuerst angeführten einfachen Systemen der Fall ist, Sauerstoffverbindungen dieser letzteren Systeme möglich sind. Es würde dann für gewisse Verbindungen der Reihe a und der Reihe c ein höherer Werth des Basicitätsmaximums sich ergeben. Die Erfahrung gibt uns zur Zeit noch keine Antwort in Bezug auf das erstere System, dagegen sind schon eine bedeutende Zahl von Verbindungen bekannt, die auf das System NH_5O , PH_5O bezogen werden können.

Das Basicitätsmaximum der weiteren Sauerstoffverbindungen dieser angenommenen Systeme wäre demnach 5, doch ist über die

¹⁾ Phil. Mag. [4] November 1839, S. 368 ff.

²⁾ Wenn $Ca = 20$, $Mg = 12$.

Existenz von Sauerstoffverbindungen wie NH_5O_3 , NH_5O_4 etc. nichts bekannt. Mit den obigen angenommenen Verbindungen NH_5O , PH_5O verhält es sich so wie mit den ersten Gliedern der zuvor angeführten Reihen, nämlich mit ClHO , SH_2O , PH_3O , CH_3O . Sie sind meist nicht bekannt, und die Basicität (bezüglich KHO etc.) ist 0 oder 1 (unter gewöhnlichen Umständen).

Nach dem bisher Gesagten ist ein specielles Eingehen auf die Basicitätsmaxima der Verbindungen der übrigen Atome, deren Massen bekannt sind, nicht mehr nothwendig. Man kennt übrigens bisher bloß die Moleculargewichte einiger Borsäure- und einiger Quecksilberäther, die Atomgewichte des Aluminium und Eisen sind noch durch fernere Bestimmungen von Dampfdichten festzustellen etc. Man sieht daher sogleich, dass bei den Verbindungen der Atome, welche ferner zu betrachten wären, in der bezeichneten Richtung noch keine sicheren Daten enthalten sind. Man hat es bekanntlich auch versucht, die Basicität höher zusammengesetzter Verbindungen aus der Basicität der einfachen nach empirischen Regeln zu berechnen. Dies kann wohl ein Umhergehen im Kreise genannt werden, denn die Basicität einer Verbindung muss gegeben sein, wenn man über den Charakter derselben etwas sagen kann, andererseits muss der Charakter der Verbindung bekannt sein, wenn auf die Basicität geschlossen werden soll. Der Versuch beruht wieder auf der Täuschung, als ob über die Art der chemischen Reaction und über die Molecularconstitution etwas Genaueres bekannt wäre.

In dem zuvor Gesagten wurde der Begriff der Basicität in der ursprünglichen Weise gefasst, indem der Körper Kalihydrat als Mass für alle Fälle angenommen wurde. Wenn dagegen die doppelte Zersetzung in jenen Fällen, wo gleichsam eine ganze Atomgruppe, ein sogenanntes zusammengesetztes Radical, für ein Atom Wasserstoff in die Verbindung tritt, betrachtet wird, d. i. wenn als Mass das Verhalten gegen einen anderen Körper, wie z. B. Äthyljodür $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ aufgestellt wird, so muss natürlicher Weise das Zahlenresultat ebenso wie das allgemeine Resultat der Betrachtung ein verschiedenes werden. Einiges davon soll in dem Folgenden besprochen werden.

Der Begriff des Radicales.

Früher wurde bereits gezeigt, wie man bei der Betrachtung der doppelten Zersetzung zu einem Begriffe des Radicales gelangen

könne, wornach das letztere als eine Summe von Atomen sich darstellt, die in eine Verbindung eintritt, während ein oder mehrere Wasserstoffatome ausgeschieden werden. Man kommt indess, wie bekannt, auch durch eine hievon verschiedene Betrachtung auf dieselben Grössen, auf dieselben Atomsummen. Wenn nämlich die Moleculargrösse vor und nach der Reaction betrachtet wird, so ergibt sich in allen Fällen, wo eine Massenänderung eintrat, dass ein Theil des Molecüls der Masse nach unverändert geblieben sei. Diesen Theil des Molecüls, der also, wie man sich ausdrückt, unangegriffen blieb, nennt man Rest der Reaction oder Radical. Der so gewonnene Begriff bezieht sich indess auf dieselben Atomsummen wie der vorige, da hier blos der Standpunkt der Betrachtung verändert wurde. Wenn z. B. aus Essigsäure $C_2H_4O_3$ und Alkohol C_2H_6O Essigäther gebildet wird, so kann diese wenigstens in zweifacher Weise aufgefasst werden, wie es durch die Formel $C_2H_3(C_2H_5O)O$ und $C_2H_5(C_2H_3O)O$ kurz angedeutet wird. Einmal sind die Grössen C_2H_3O , und C_2H_5O Radicale im ersten Sinne, ein anderes Mal können sie als Reste der Reaction aufgefasst werden, wie man eben die Betrachtung anstellt.

Wenn man endlich von jeder Reaction absieht, so kann man offenbar auch durch blosse Vergleichung der Molecularformeln jene Grössen erhalten, die Radicale genannt werden; nur dürfen dann blos jene Verbindungen verglichen werden, die in einander verwandelt, in einander übergeführt werden können, die also, um dies kurz auszudrücken, verwandt sind. Darnach ergibt sich ein allgemeiner Begriff des Radicals, der von jeder Vorstellung über Substitution ganz unabhängig ist, nämlich: Radical nennt man die Constante der Molecularformeln verwandter Verbindungen.

Dieser Begriff umfasst offenbar alles was sonst mit Recht unter Radical verstanden wurde, und schliesst alles unrichtige aus, was je nach dem Wechsel der Ansichten in denselben hineingelegt zu werden pflegte. Wenn demnach verwandte Verbindungen, respective deren Molecularformeln verglichen werden, so ergibt sich leicht die allen Formeln gemeinsame Grösse, das Radical, z. B. bei den Verbindungen:

Alkohol	C_2H_6O	oder	C_2H_5HO	Äthyleyanür	$C_3H_5 N$	od.	C_2H_5CN
Mercaptan	C_2H_6S	„	C_2H_5HS	Äthylamin	$C_2H_7 N$	„	$C_2H_5H_2N$
Äthyljodür	C_2H_5J	„	C_2H_5J	Äther	$C_4H_{10}O$	„	$(C_2H_5)_2O$
Salpeters. Äthyl	$C_2H_5NO_3$	„	$C_2H_5NO_3$	Kohlens. Äthyl	$C_2H_5O_3$	„	$(C_2H_5)_2CO_3$

Die Constante aller dieser Molecularformeln, das Radical, welches allen angeführten Verbindungen zukömmt, ist demnach $C_2 H_3$.

Das Radical bezieht sich also immer nur auf eine bestimmte Reihe von Molecularformeln, und es ist klar, dass beim Vergleiche einer grösseren Anzahl sich eine kleinere Constante ergeben wird, endlich dass beim Vergleiche aller bekannten Molecularformeln jene Constanten durch die Atomgewichte dargestellt werden. Daher kann man auch die chemischen Atome „unzerlegte Radicale“ nennen.

Es erscheint nicht nothwendig, auf andere Auffassungen bezüglich der Radicale einzugehen, da dieselben bereits sämmtlich in den Hintergrund gedrängt worden sind. Über die Anwendung jenes Begriffes in der Systematik hingegen mag noch Einiges bemerkt werden.

Der Begriff des Radicals ist für die chemische Systematik von grosser Wichtigkeit. Wenn nämlich die Verbindungen nach consequentem Studium ihrer Reactionen in Gruppen gebracht sind, geht der Systematiker daran, für jede Reihe von verwandten Verbindungen die Constante der Molecularformeln aufzusuchen. Die Gruppen der Verbindungen werden hierauf nach den Radicalen geordnet. Bei den Unterabtheilungen jeder solcher Gruppe wird endlich auf die Veränderlichen, auf die Variablen der Molecularformeln Rücksicht genommen. So entsteht eine systematische Anreihung der Verbindungen, die auf solche Weise hervortretenden Lücken deuten auf die Möglichkeit noch unbekannter Verbindungen, und es ist auf solche Art die Entdeckung einer Unzahl von neuen Verbindungen hervorgerufen worden.

Es ist offenbar von bedeutendem Vortheil, die Constanten, also die Radicale bei den Formeln herauszuheben, wodurch in einfacher Weise die nächsten Beziehungen der Verbindungen unter einander so wie deren Stellung im Systeme in Erinnerung gebracht werden. Das Herausheben der Constanten hat indessen nur einen Sinn, so lange es zum Zwecke der Systematik geschieht. Wird hingegen eine Zerstücklung der Molecularformel dazu unternommen, um zugleich an viele Reactionen zu erinnern und den Scharfsinn an den sogenannten „zusammengesetzten Typen“ zu üben, so verliert diese alle Bedeutung. Es führt dieses Verfahren in letzter Consequenz dazu, wiederum alle Atomzeichen einzeln zu schreiben, im letzten Falle freilich mit Hinzugabe einer Unzahl von Klammern, Häkchen und Strichlein. Bezüglich des Bemühens Einzelner, durch das Zer-

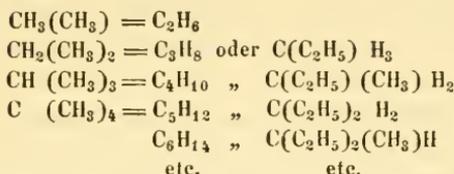
bröckeln der Molecularformeln die atomistische Constitution anzudeuten, wurde bereits oben das Nöthige bemerkt.

Dem früher Gesagten zufolge lassen sich viele höher zusammengesetzte Verbindungen auf die einfachsten Atomsysteme beziehen, indem man sich statt der einzelnen Radicale Wasserstoff- etc. Atome äquivalentweise restituirt denkt. So lässt sich z. B. die Verbindung $N(C_2H_5)_3$ auf das einfache System NH_3 beziehen, die Verbindung $Sn(C_2H_5)_4$ auf das System $SnCl_4$ oder SnH_4 etc.

Dieses hat bekanntlich auf die Idee der Typen geführt und es ist von Gerhardts der Versuch gemacht worden, alle Verbindungen auf die drei Typen HH , OH_2 NH_3 und deren Multipla zurück zu führen. Wenn man nun an die oben aufgezählten einfachsten Atomsysteme zurück denkt, so merkt man sogleich, dass die dort auftretenden Verhältnisse nicht sämmtlich durch die letzteren drei Typen repräsentirt werden. Daher geschah es häufig, dass gar manche Verbindungen nur zwangsweise auf einen jener drei Typen gebracht werden konnte. Es ist sogleich klar, dass bei der naturgemässen Ausführung der Idee der Typen alle jene Verbindungsverhältnisse berücksichtigt werden müssen, die bei den einfachsten Atomsystemen auftreten, ferner, dass die Annahme der Multipla von Typen bei Seite gesetzt werden müsse. Ich enthalte mich indessen vor der Hand einer näheren Ausführung dieses Gedankens, nur auf zwei Typen will ich hier aufmerksam machen, da dieselben besonders wichtig erscheinen. Es gilt dies von der Kohlenstoff- und der Aluminium-Reihe.

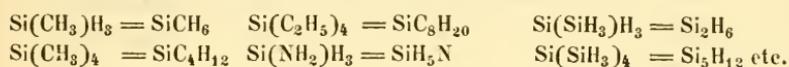
Bezüglich der Kohlenstoffverbindungen ist zuerst zu erwähnen, dass man bisher noch nicht versucht hat das einfachste System CH_4 in der Weise zum Ausgangspunkte der Betrachtung und der Classification zu benutzen, wie es z. B. bei dem System NH_3 geschehen ist, und zwar aus der Ursache, weil die Synthese noch keinen Anhaltspunkt gewährt: weil in dem Molecül CH_4 ein Austausch der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Radicale schwieriger auszuführen ist, als bei dem Molecül NH_3 . wie denn, überhaupt mit der Zunahme der Anzahl der Wasserstoffatome in diesen einfachen Molecülen die Schwierigkeit eines solchen Austausches wächst. Doch dieses dürfte ebenfalls bald überwunden werden und man wird sodann die höher zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen ebenso übersichtlich zu betrachten im Stande sein, wie dieses jetzt bei vielen Stickstoffverbindungen der Fall ist. Einige Andeutungen in dieser Beziehung mag das Folgende geben.

Von dem Typus CH_4 können abgeleitet werden :

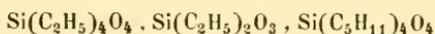


Auf diese und ähnliche Weise können die sämtlichen Verbindungen der Äthylgruppe abgeleitet werden. Bei der Benzoësäure-Gruppe wäre der Typ C_5H_4 in derselben Weise wie zuvor CH_4 als Ausgangspunkt zu nehmen.

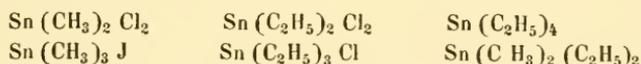
Dasselbe was von den Kohlenstoffverbindungen gesagt worden, gilt im Allgemeinen auch für die Silicium- und Zinnverbindungen. Für viele Siliciumverbindungen ist wieder der Grundtypus Si H_4 der Siliciumwasserstoff¹⁾. Bisher sind noch sehr wenige der Siliciumverbindungen studirt, noch weniger sind deren Moleculargewichte bekannt. Von der Unzahl von Verbindungen, die wir zu erwarten haben, sollen blos einige bezeichnet werden.



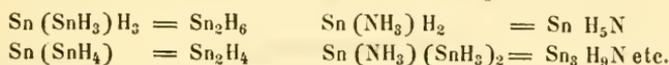
Bisher sind von Silicium-Äthern blos die Verbindungen



untersucht. Dagegen kennt man bereits die Moleculargewichte einer grösseren Anzahl von Zinnverbindungen, z. B.



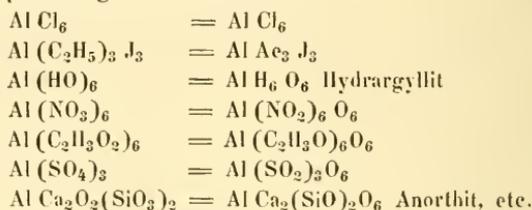
Es dürfte übrigens gelingen, auch Zinnverbindungen darzustellen, die den Kohlenstoffverbindungen geradezu entsprechen, z. B.



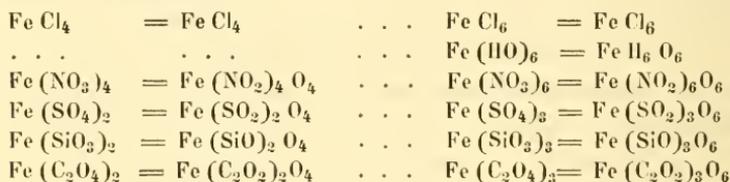
Die Glieder der Aluminiumreihe bedürfen noch eines eingehenden Studiums, bevor über die Verbindungsverhältnisse etwas völlig Sicheres aufgestellt werden kann. Vorerst wären mehrere Bestimmungen von Dampfdichten einfacher Verbindungen derselben notwendig,

¹⁾ Die von Buff und Wöhler dargestellten Verbindungen, die nicht rein erhalten werden konnten, haben wahrscheinlich die Zusammensetzung SiHCl_3 , SiHBr_3 , SiH_3J und SiH_2O_2 entsprechend dem Chloroform CHCl_3 etc. und der Ameisensäure CH_2O_2 .

um die früher genannten Atomgewichte $\text{Al} = 55$ und $\text{Fe} = 112$ zu bestätigen. Demnächst wäre zu untersuchen, ob auch ein Chlorür des Aluminium AlCl_4 oder eine dem entsprechende andere Verbindung darstellbar sei, um so festzustellen, ob Aluminium und Eisen gleiche Verbindungsverhältnisse zeigen, also in eine Reihe gehören. Die oben angeführten Atomgewichte werden sich höchst wahrscheinlich bestätigen. Man kennt bisher von einfachsten Verbindungen des Eisens das Chlorür FeCl_4 und das Chlorid FeCl_6 , andererseits nur das Chlorid des Aluminium AlCl_6 . Wie sich von diesen Typen viele der höher zusammengesetzten Verbindungen ableiten lassen, möge durch einige Beispiele angedeutet werden.



Andere Verbindungen des Aluminium entsprechen bekanntlich dem Typus AlH_2O_4 (Diaspor). Von Eisenverbindungen mögen folgende angeführt werden.



Dass namentlich die Systematik der Aluminiumverbindungen durch obiges Verfahren eine sehr einfache wird, soll bei einer anderen Gelegenheit gezeigt werden.

Schlussbemerkung.

In den letzten Abschnitten, wo das Verfahren der systematischen Chemie kurz besprochen wurde, konnte zugleich auf manche unrichtige Ansichten, die dem Gesagten entgegenstehen, hingewiesen werden. Dieses wurde indessen dort vermieden, wo es sich darum handelte, die wichtigsten Sätze der Theorie im Zusammenhange zu entwickeln. Es erübrigt daher noch, einiges wenige nachzutragen, was der Erörterung werth erscheint. Dies betrifft namentlich die Bestimmung des Moleculargewichtes, der Moleculargröße.

Es ist oben gesagt worden, dass für jetzt der angeführte erste Hauptsatz allein uns ein Mittel an die Hand gebe, die Moleculargrösse zu bestimmen. In der That ist jener Satz der einzige mögliche Ausgangspunkt der Theorie; wenn auch die Wärmetheorie durch das erst zu entwickelnde Gesetz der specifischen Wärme ein ferneres Mittel zur Bestimmung der Molecularmasse zu liefern verspricht¹⁾, so ist dieses doch jetzt noch nicht der Fall, wo das sogenannte Dulong-Petit'sche Gesetz blos für den vollkommenen Gaszustand sich bestätigt, im Übrigen aber nur Regelmässigkeiten angibt.

Im Gegensatz zu dem hat man es jetzt unterlassen, jenen Hauptsatz als den ersten anzuerkennen, und ist derart in viele Inconsequenzen gerathen. Früher, wo von der Moleculartheorie abgesehen wurde, und man daher blos der Übersichtlichkeit wegen die Formeln einer Reihe von Verbindungen auf gleiche Gasvolumina zu beziehen für gut fand, war dies ganz zu entschuldigen, wenn aber heut zu Tage von mehreren Chemikern die Moleculartheorie adoptirt, jener Hauptsatz aber vernachlässigt wird, so kann von einer Bestimmung der Molecularmasse keine Rede sein, und wenn eine solche versucht wird, so müssen offenbar die gewonnenen Resultate völlig unsicher sein. Um hierauf specieller einzugehen, mag ein hierher gehöriger Satz aus Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie²⁾ angeführt werden.

„Da wir unter Molecül die geringste Menge von Substanz verstehen, die bei chemischen Reactionen in Wirkung tritt, so ist es einleuchtend, dass die Betrachtung einer grösseren Anzahl von Reactionen, bei welchen ein Körper auf andere von bekannter (oder als bekannt angenommener) Moleculargrösse einwirkt, zur Bestimmung der Moleculargrösse dieses Körpers den nächsten Anhaltspunkt geben wird“.

Nach diesem Satze gelten also als Mass zur Bestimmung der Moleculargrösse Körper von bekannter, oder als bekannt angenommener Moleculargrösse, doch wird nicht angegeben, woher das Urmass bekannt sei, oder nach welchem Gesetze dessen Grösse ermittelt worden. Ferner ist die Art der Messung, nämlich die Betrachtung der Reactionen, eine etwas vage, was unter anderen durch die Unrichtigkeit der früher für das Zinkäthyl, die Stannäthyl-

¹⁾ S. Stefan's Abh. in d. Sitzungsab. d. k. Akademie in Wien. Bd. XXXVI, S. 85 ff.

²⁾ S. 10.

verbindungen etc. angenommenen Moleculargrössen bestätigt wird. Weil demnach die Grundlage der ganzen Messung schwankt, so ist der Verfasser genöthigt, später zuzugeben, dass „eine exacte Bestimmung auch nur der relativen Grösse der Molecüle nicht ausführbar“ sei, sonach die Resultate solcher Bestimmungen wieder in das Gebiet des Wahrscheinlichen und Zweckmässigen gehören; das Gleiche muss hierauf auch von der Bestimmung der Atomgrösse, des Atomgewichtes gelten.

Es ist kaum nöthig hier zu wiederholen, dass insolange als ein solches Verfahren befolgt wird, von einer Theorie der chemischen Erscheinungen nie die Rede sein kann. Der Fortschritt jeder erklärenden Naturwissenschaft ruht ja eben darauf, dass stets eine Hypothese, welche den bekannten Thatsachen entspricht, zur Grundlage gewählt wird. So lange sich jene bestätigt, ruht alles Übrige als einheitlicher Bau auf derselben, und muss sie endlich aufgegeben werden, so hat sie unterdess genügendes Material zu einer neuen Grundlage der Wissenschaft geliefert. Es ist daher jenes empirische Verfahren durchaus nicht zu billigen. Es zeigt sich dies am besten an dem bisherigen Erfolge. Es ist bisher nichts anderes als ein Haufwerk von „zweckmässigen“ Betrachtungen gewonnen, und da bei dem Mangel einer Grundidee jeder etwas anderes für zweckmässig hält, eine Verwirrung hervorgerufen worden, die den jetzigen Zustand eigenthümlich charakterisirt. Dabei wurde in experimenteller Richtung namentlich jenes vernachlässigt, was für den weiteren Fortschritt so dringend nothwendig erscheint: Man kennt die einfachsten Verbindungen am wenigsten, die Masse der Atomgewichte ist noch nicht festgestellt, auch die physikalischen Verhältnisse der chemischen Individuen und dies namentlich im Gas- und Dampfzustande verlangen eine sorgfältige Behandlung etc.

Am Schlusse will ich noch bemerken, dass jeder zuvor ausgesprochene Satz, so wie jede Widerlegung nur als eine Consequenz der im Eingange entwickelten Grundidee zu betrachten sei, und dass dieser Versuch blos den Wunsch eines Fortschrittes der theoretischen Chemie ausdrücken solle. Daher möge es nicht als Anmassung gedeutet werden, wenn ich in der vorliegenden Arbeit, soweit es die diesmal gewählte Fassung derselben erlaubte, meine Überzeugung ausgesprochen habe.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [41](#)

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

Artikel/Article: [Abhandlungen und Mittheilungen. Einige Sätze der theoretischen Chemie. 67-112](#)