

Die neueren chemischen Theorien.

Volumgewichtsformeln.

Volumgewichtsformeln.

Die Zeichensprache, deren wir uns bisher zur Darstellung chemischer Vorgänge bedienten, die Anwendung der Symbole mit ihrem, durch die Verbindungsgewichte oder Aequivalente gegebenen gewichtlichen Werthe, zur Construction von Formeln und Formelgleichungen, liess an Präcision und Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig, sofern es sich eben um die bei chemischen Processen in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen der Elemente und ihrer Verbindungen handelte.

Die Formeln HO , HCl , H_3N , für Wasser, Salzsäure und Ammoniak die Formelgleichung $\text{HO} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{O}$, drücken ohne Weiteres aus, dass im Wasser auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff, in der Salzsäure auf 1 Gewthl. Wasserstoff 35,5 Gewthle. Chlor, im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff enthalten sind und ebenso einfach drückt die oben beispielsweise gegebene Formelgleichung aus, dass bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor für je 9 Gewthle. Wasser 35,5 Gewthle. Chlor erforderlich sind und das Product der Zersetzung, 36,5 Gewthle. Salzsäure und 8 Gewthle. Sauerstoff darstellen.

Allein wie uns nun schon zur Genüge bekannt ist, finden bei Gasen und Dämpfen die Affinitätswirkungen nicht nur allein nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach ebenso unveränderlichen einfachen Raumverhältnissen statt.

Wasserstoffgas und Chlorgas vereinigen sich nicht nur in dem unveränderlichen Gewichtsverhältnisse von 1 Gewthl. Wasserstoff und 35,5 Gewthln. Chlor zu 36,5 Gewthln. Chlorwasserstoffgas, sondern es vereinigen sich dabei gleichzeitig je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Wenn ferner durch chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas Wasser gebildet wird, so verbinden sich unveränderlich je 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthle. Sauerstoff zu 9 Gewthln. Wasser, aber ebenso unveränderlich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf, so dass also in

diesem Falle das Productvolumen um $\frac{1}{3}$ kleiner ist, als das Volumen der Gase vor der Vereinigung. Hieraus folgt unwiderleglich, dass bei gasförmigen Körpern ein Zusammenhang zwischen Verbindungsgewicht und Volumen bestehen müsse. Gleiche Volumina verschiedener Gase müssen Gewichtsmengen einschliessen, welche den Verbindungsgewichten proportional sind, oder zu ihnen in einfachen Verhältnissen stehen. Denn es ist klar, dass wenn 1 Gewthl. Wasserstoff und 35,5 Gewthle. Chlor sich zu 36,5 Gewthln. Salzsäure, zugleich aber je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas vereinigen, die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas und eines doppelt so grossen Volumens Salzsäuregas in dem Verhältnisse von 1, 35,5 und 36,5 stehen müssen und ebenso unwiderleglich ist die Folgerung, dass wenn 1 Gewthl. und 2 Vol. Wasserstoffgas und 8 Gewthle. und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser zusammentreten, die Gewichte der 2 Volumina Wasserstoff und des 1 Volumens Sauerstoff sich wie 1:8 verhalten werden, sowie, dass das Gewicht gleicher Volumina Wasserstoff- und Sauerstoffgas durch die Zahlen $\frac{1}{2}$ und 8 ausgedrückt werden müsse.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase sind aber ihre specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase oder ihre Volumengewichte stehen daher zu den Verbindungsgewichten derselben in nächster Beziehung.

Diese räumlichen Verhältnisse aber finden bei den von uns bisher gebrauchten Formeln keinerlei Ausdruck. Die Formeln HCl , HO , H_3N lassen uns über die Volumensverhältnisse des Chlorwasserstoffgases, des Wassergases, des Ammoniakgases und ihrer gasförmigen Elemente völlig im Dunkeln, denn die Symbole H , Cl , O , N hatten für uns bisher nur eine gewichtliche, aber keine räumliche Bedeutung; sie sagen uns nicht, welche relativen Räume unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur 1 Gewthl. Wasserstoff, 35,5 Gewthle. Chlor, 8 Gewthle. Sauerstoff und 14 Gewthle. Stickstoff erfüllen; die Formeln sagen uns fernerhin darüber, in welchem Volumenverhältnisse die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, von Wasserstoff und Sauerstoff, von Wasserstoff und Stickstoff erfolgt, nicht das Geringste.

Die Aequivalentformeln geben über die räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen keinen Aufschluss.

Aber auch die bisher üblichen specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, welche sich bekanntlich auf die atmosphärische Luft als Einheit beziehen, waren wenig geeignet, die einfachen Beziehungen derselben zu den Verbindungsgewichten zu übersichtlichem Ausdruck zu bringen. Die Zahlen 0,0693 (specif. Gew. des Wasserstoffs) und 2,458 (specif. Gew. des Chlors) verhalten sich allerdings, wie man durch eine einfache Division finden kann, wie 1:35,5 und die Zahlen 0,1386 ($= 2 \cdot 0,0693$, d. h. das Gewicht zweier Volumina Wasserstoff) und 1,108 (specif. Gew. des Sauerstoffs) wie 1:8, allein die gewählten Zahlenausdrücke verschleiern diese einfachen Verhältnisse viel mehr, als dass sie selbe zur klaren Uebersicht brächten.

Anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, gewissermaassen als Normalelement, von welchem wir ja auch bei den Verbindungsgewichten ausgingen, den Wasserstoff wählen, was, von Allem abgesehen, an und für sich schon rationeller ist, als von einer Einheit auszugehen, die wie die atmosphärische Luft ein Gasgemenge ist. Dann erhalten wir, wie nachstehende Tabelle erläutert, für die specifischen Gewichte oder Volumgewichte Zahlenausdrücke, die die einfachen Beziehungen zwischen Verbindungs- und Volumgewicht zur klarsten übersichtlichsten Anschauung bringen.

Die Volumgewichte, oder die specifischen Gewichte der Gase, $H = 1$ gesetzt, drücken die einfachen Beziehungen zwischen Volum- und Verbindungsge- wichte sehr übersichtlich aus.

	Symbole und Formeln.	Specif. Gew. Atm. L. = 1.	Specif. Gew. $H = 1$. Volumgewicht.	Verbindungs- oder Aequivalent- gewicht.
Wasserstoff	H	0,0693	1	1
Sauerstoff	O	1,108	16	8
Schwefel	S	2,216	32	16
Selen	Se	5,400	79,5	39,75
Stickstoff	N	0,969	14	14
Phosphor	P	4,294	62	31
Arsen	As	10,388	150	75
Chlor	Cl	2,458	35,5	35,5
Brom	Br	5,540	80	80
Jod	J	8,795	127	127
Kohlenstoff	C	0,829	12	6
Silicium	Si	1,940	28	14
Wasserdampf	HO	0,623	9	9
Schwefelwasserstoff	HS	1,177	17	17
Chlorwasserstoff	HCl	1,264	18,25	36,5
Ammoniak	H_3N	0,589	8,5	17
Phosphorwasserstoff	H_3P	1,185	17	34
Arsenwasserstoff	H_3As	2,696	39	78
Grubengas	C_2H_4	0,554	8	16
Siliciumchlorid	$SiCl_2$	5,939	85	85

Die in der ersten Columne verzeichneten älteren specifischen Gewichte lassen die einfachen Beziehungen derselben zu den Verbindungsgewichten durchaus nicht erkennen, während ein Blick auf die beiden letzten Columnen und ihre Zahlen genügt, um dieselben klar hervortreten zu sehen. Verbindungsgewicht und Volumgewicht fallen, wie man sieht, zusammen

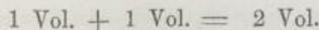
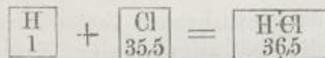
bei Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Wasserdampf, Schwefelwasserstoffgas und Siliciumchlorid; das Volumgewicht ist doppelt so gross wie das Verbindungsgewicht bei Sauerstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium; das Volumgewicht ist halb so gross wie das Verbindungsgewicht bei Chlorwasserstoffgas, Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff und bei Grubengas.

Zu dieser Tabelle ist aber zu bemerken, dass die specifischen Gewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes hypothetische, aus flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums erschlossene Werthe sind. Die vollkommene Feuerbeständigkeit der beiden Elemente schliesst jede directe Bestimmung aus.

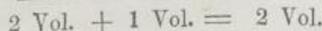
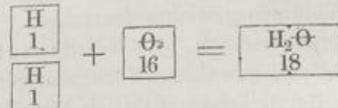
Es liegt nun auf der Hand, die Benutzung unserer gewöhnlichen oder passend modificirter Symbole im Sinne der Volumgewichte und mit der räumlichen und gewichtlichen Bedeutung der letzteren würde uns die Elemente einer chemischen Zeichensprache liefern, die vor der bisher üblichen den grossen Vorzug hätte, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei Affinitätswirkungen gleichzeitig und ebenso einfach auszudrücken, natürlich unter der Voraussetzung, dass räumliche Verhältnisse dabei überhaupt in Frage kämen und ebenso sicher ermittelt wären, wie die gewichtlichen. Je mehr Beziehungen wir aber durch eine Zeichensprache ausdrücken können, desto werthvoller wird sie für uns.

Die nachstehende Betrachtung soll dies erläutern.

1 Volum = 1 Gewthl. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Volum = 35,5 Gewthln. Chlor zu 2 Volumina = 36,5 Gewthln. Salzsäuredampf. Drücken wir, nach A. W. Hofmann's Vorgang, die gleichen Volumina Wasserstoff und Chlor durch gleich grosse Quadrate, in welche wir Symbol und Volumgewicht schreiben und die zwei Volumina der gebildeten Salzsäure durch ein doppelt so grosses Quadrat mit Formel und der dazu gehörigen Gewichtszahl aus, so erhalten wir folgendes Schema:



2 Vol. = 2 Gewthle. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Vol. = 16 Gewthln. Sauerstoff zu 2 Vol. = 18 Gewthln. Wasserdampf: graphisch:

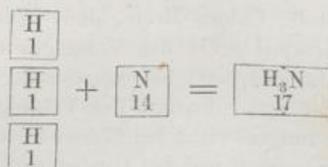


2 Vol. = 17 Gewthln. Ammoniakgas entstehen durch Condensation von 3 Vol. = 3 Gewthln. Wasserstoff und 1 Vol. = 14 Gewthln. Stickstoff, graphisch:

Die Benutzung der Symbole in der Bedeutung der Volumgewichte liefert die Elemente einer die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen gleichzeitig ausdrückenden chemischen Zeichensprache.

Volumetrische Structur der Salzsäure,

des Ammoniaks,

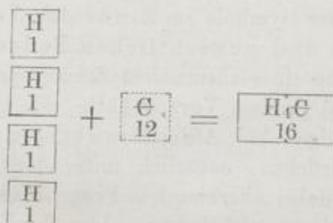


3 Vol. + 1 Vol. = 2 Volumina.

des Gruben-
gases.

Im Grubengase sind nach unseren Erfahrungen und zum Theil hypothetischen Voraussetzungen, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gewthln. mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf = 12 Gewthln. zu 2 Volumina verdichtet.

Graphisch:



4 Vol. + 1 Vol. = 2 Volumina.

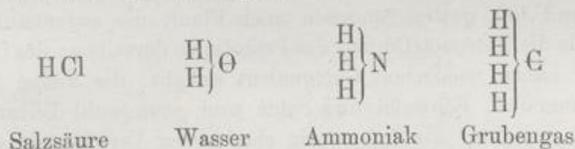
Diese graphischen Darstellungen mit ihren Quadraten lassen die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoffgas, von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf, von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniakgas, endlich von Wasserstoff und Kohlenstoffdampf zu Grubengas auf einen Blick ersehen und lehren gleichzeitig, wie verschiedene Gewichtsmengen der Elemente sowohl wie der erzeugten Verbindungen, natürlich unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur, gleiche Räume erfüllen; sie machen ferner anschaulich, wie bei sehr verschiedenen Volumensverhältnissen der auf einander einwirkenden Bestandtheile, das Volumen der gebildeten Verbindung: das Productvolumen, dieselbe räumliche Grösse darstellt, die das Doppelte jener ist, welche ein Gewichtstheil Wasserstoff beansprucht, demnach 2 Volumina repräsentirt. Die Gewichte dieser Productvolumina sind natürlich ebenfalls doppelt so gross wie die Volumengewichte der betreffenden Verbindungen, da ja diese Productvolumina die Gewichte zweier Volumengewichte darstellen.

Auch die Raumveränderungen, die Condensationen, welche bei der Bildung der als Beispiel gewählten Verbindungen stattfinden, treten bei obigen graphischen Darstellungen deutlich hervor.

Es vereinigen sich zu:

Salzsäure . . .	1 Vol. H	+ 1 Vol. Cl	= 2 Vol.,	keine Condensation
Wasser . . .	2 " H	+ 1 " O	= 2 "	Condensation um $\frac{1}{3}$
Ammoniak . . .	3 " H	+ 1 " N	= 2 "	" " $\frac{1}{2}$
Grubengas . . .	4 " H	+ 1 " C	= 2 "	" " $\frac{3}{5}$

Setzen wir nun an die Stelle der Quadrate die betreffenden Symbole, aber im räumlichen und gewichtlichen Sinne der ersteren, d. h. in jenem der Volumgewichte, wobei wir, um keine Verwirrung anzurichten, die Symbole des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, als auf die von den Verbindungsgewichten abweichenden Volumgewichte (16 und 12) dieser Elemente bezogen, durchstrichen, d. h. Θ und C schreiben, so erhalten wir nachstehende Formelausdrücke für Salzsäure, Wasser, Ammoniak und Grubengas:



wofür wir die noch kürzeren Ausdrücke HCl, $\text{H}_2\Theta$, NH_3 , CH_4 setzen können.

Nun gewinnen diese Formeln gegenüber den älteren eine erweiterte Bedeutung, denn während die letzteren nur über Art und Zahl der Elemente, sowie über ihre Gewichtsverhältnisse Aufschluss geben, lernen wir aus obigen Ausdrücken:

1) Namen und Zahl der Elemente, welche sich an der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases betheiligen;

2) die Verhältnisse, in denen die Elemente in diesen Verbindungen dem Volumen nach vereinigt sind;

3) die Verhältnisse, in denen die Elemente darin dem Gewichte nach verbunden sind;

4) das Verhältniss der Volumina der vier Verbindungen nach ihrer Bildung, zu den Volumina ihrer bezüglichen Bestandtheile vor der Vereinigung;

5) die Volumgewichte oder specifischen Gewichte der vier Verbindungen im Gas- oder Dampfzustande, auf Wasserstoff als Einheit bezogen.

Die Formel $\text{H}_2\Theta$ sagt, dass die Bestandtheile des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff sind, dass sich zu Wasser 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas vereinigen und dass durch die Zersetzung des Wassers auf je 2 Volumina Wasserstoffgas 1 Volumen Sauerstoffgas erhalten wird, dass dem Gewichte nach im Wasser 2 Gewthl. Wasserstoff mit 16 Gewthln. Sauerstoff oder, was dasselbe ist, 1 Gewthl. Wasserstoff mit 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden sind; dass bei der Vereinigung der zwei

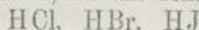
Erweiterte Bedeutung der Volumgewichtsformeln gegenüber den Aequivalentgewichtsformeln.

Volumina Wasserstoff und des 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasserdampf gebildet werden, sonach das Productvolum nicht gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, sondern um $\frac{1}{3}$ verkleinert ist; endlich dass das Volumgewicht des Wasserdampfes (die Hälfte des Gewichts des Productvolums) auf Wasserstoff als Einheit bezogen 9 ist.

Wir haben keineswegs zufällig die vier Verbindungen als Beispiele gewählt, sondern deshalb, weil sie in gewissem Sinne als Structurmodelle, als Typen anderer Verbindungen ähnlicher Structur und volumetrischer Zusammensetzung zu betrachten sind. Aus der ausführlichen Betrachtung der sogenannten nicht-metallischen Elemente ergibt sich für gewisse Gruppen derselben eine so ausgesprochene Familienähnlichkeit der einzelnen Glieder, dass in der That die Kenntniss der chemischen Verhältnisse des einen, die aller übrigen in sich schliesst. So haben wir Brom und Jod, gewissermaassen auch Fluor, die sogenannten Salzbildner, als die getreuen Copien des Prototypen derselben: des Chlors, erkannt, wir haben wiederholt Gelegenheit gehabt, die vielen Analogien zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen und auch wohl Tellur uns entgegenzutreten zu sehen, wir haben die chemischen Verhältnisse des Stickstoffs und seiner Verbindungen bei Phosphor, Arsen und Antimon vielfach wiedergefunden, wir haben endlich Kohlenstoff, Silicium und Bor in eine verwandte Gruppe zusammenzufassen Gründe gehabt.

Salzsäure kann als Typus des Brom- und Jod- und wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs.

Brom- und Jodwasserstoff sind nach dem Typus des Chlorwasserstoffs zusammengesetzt; die uns bekannten Formeln



haben die gleiche Bedeutung und drücken für alle drei Verbindungen alle die Beziehungen aus, die uns die Formel des Chlorwasserstoffs erschliesst. Setzen wir in das eine Quadrat unserer ersten graphischen Darstellung statt des Symbols Cl und der Zahl 35,5 das Symbol Br und die Zahl 80 und in jenes das Productvolum repräsentirende Doppelquadrat für die Formel HCl und die Zahl 36,5 die Formel HBr und die Zahl 81, so behält diese graphische Darstellung im Uebrigen die gleiche räumliche Bedeutung. Dasselbe gilt nun für den Jodwasserstoff und, wie wir wenigstens aus der Analogie schliessen dürfen, denn die Volumenverhältnisse sind für den Fluorwasserstoff nicht bestimmt, sehr wahrscheinlich auch für diesen.

Wasser als Typus des Schwefel- und Selenwasserstoffs angesehen werden.

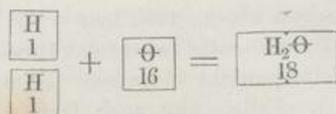
Vergleichen wir den Schwefel- und Selenwasserstoff mit dem Wasser, so gelangen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

So wie zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff unter Verdichtung auf 2 Vol. Wasserdampf zusammentreten, so treten auch 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas und 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Selendampf zu 2 Vol. Selenwasserstoffgas zusammen und unsere graphische Darstellung mit den durchstrichenen Symbolen S und Se für die Volumgewichte des Schwefels und Selens lässt uns die vollkommene räumliche Analogie der drei Verbindungen sofort erkennen:

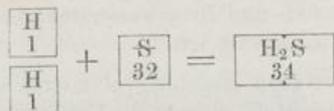
was
alle
Ana
Bet
bin
räu

und
gew
sto
die

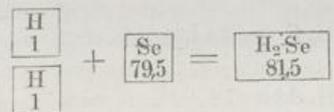
aus
Gew
3 C
auf
det
H₂
Sti
Syn



$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

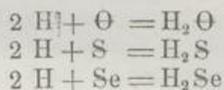


$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Den Analogien nach zu schliessen, würde sich dem Wasser, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auch der Tellurwasserstoff anreihen, allein es liegen keine Erfahrungen darüber vor und dass man sich von Analogien nicht zu weit fortreissen lassen darf, wird schon die nächste Betrachtung lehren. Wir beschränken uns daher auf die genannten Verbindungen und haben für diese, nachstehende, die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen umfassenden Formelausdrücke:



Drei Verbindungen von grösster Analogie des chemischen Charakters und der Proportionalität der Zusammensetzung im Sinne der Verbindungsgewichte sind Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, deren Zusammensetzung wir immer schon, auch ohne Rücksicht auf die räumlichen Verhältnisse, durch die Formeln



Räumliche Anomalie des Phosphor- und Arsenwasserstoffgases gegenüber dem sonst so ähnlichen Ammoniakgase.

ausdrückten, welche allerdings nur aussagen, dass im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff, im Phosphorwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 31 Gewthle. Phosphor und im Arsenwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 75 Gewthle. Arsen enthalten sind. Nun bedeutet uns aber, im Sinne der Volumgewichte gebraucht, die Formel H_3N für das Ammoniak auch seine räumlichen Beziehungen, denn beim Stickstoff fallen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, das Symbol N bedeutet uns 14 Gewthle. und 1 Volumen. Das Productvolumen

men ist, wie wir nun schon wissen, auch hier = 2 Volumina, deren Gewicht durch die Zahl 17 repräsentirt wird; das Gewicht eines Volumens Ammoniakgases, das Volumgewicht desselben, ist mithin, wie auch die obige Tabelle zeigt, 8,5. Fallen nun auch beim Phosphor und Arsen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, so ist Ammoniak ebenso vollständig das Strukturmodell für Phosphor- und Arsenwasserstoff, als es die Salzsäure für Jod- und Bromwasserstoff, das Wasser für Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff ist.

Unter der Voraussetzung gleicher volumetrischer Constitution des Phosphor- und Arsenwasserstoffs müssen die Volumgewichte des Phosphor- und Arsenwasserstoffs 17 und 39 sein, wie sich aus nachstehenden Betrachtungen ergibt:

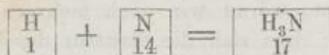
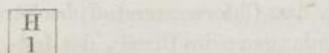
$$\text{H}_3 + \text{P} = \text{H}_3\text{P} = 34 \text{ Gewthle.} = 2 \text{ Vol. } \frac{34}{2} = 17$$

$$\text{H}_3 + \text{As} = \text{H}_3\text{As} = 78 \quad \text{„} \quad = 2 \quad \text{„} \quad \frac{78}{2} = 39$$

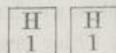
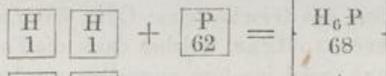
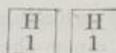
und wie es in der That durch den Versuch bestätigt ist. Allein das Verbindungsgewicht des Phosphors = 31 Gewthle. und jenes des Arsens = 75 Gewthle. fallen nicht mit den Volumgewichten dieser Elemente zusammen, letztere sind vielmehr doppelt so gross wie die Verbindungsgewichte und, wie die obige Tabelle zeigt, durch die Zahlen 62 und 150 repräsentirt. Wir können daher das Symbol P nicht im Sinne des Symbols N, d. h. gleichzeitig für Verbindungs- und Volumgewicht benutzen und die erwartete Unterordnung des Arsen- und Phosphorwasserstoffs unter den Ammoniaktypus ist eine nur unvollständige. Eine jede der drei Verbindungen enthält in 2 Volumina 3 Vol. Wasserstoff, bei einer jeden derselben hat der Versuch genau das Volumgewicht geliefert, welches sich aus der Gewichtsanalyse berechnet, allein die Gewichtsmengen Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche in den drei Verbindungen mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff zusammentreten, sind die Gewichte ungleicher Volumina der drei Elemente. Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs 14 entspricht einem Volumen, die Verbindungsgewichte des Phosphors 31 und des Arsens 75 entsprechen nur einem halben Volumen.

Wollen wir daher die Zusammensetzung des Phosphor- und Arsenwasserstoffs durch Formeln ausdrücken, welche die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen umfassen, so müssen wir entweder die dem Ammoniakstrukturmodell entsprechende Formel H_3P für den Phosphorwasserstoff aufgeben und das Symbol P im Sinne des Volumgewichts des Phosphors benutzend, die Formel des Phosphorwasserstoffgases H_6P schreiben, oder wir müssen, indem wir die Formeln H_3P und H_3As beibehalten, dessen eingedenk sein, dass die Symbole P und As mit ihrem gewichtlichen Werthe 31 und 75 nur einem halben Volumen entsprechen; im ersteren Falle geht die Analogie mit dem Ammoniak natürlich völlig verloren, im letzteren bleibt sie wenigstens gewichtlich und

räumlich in Bezug auf den Wasserstoff und das Productvolumen erhalten, wie nachstehende graphische Darstellungen anschaulich machen:



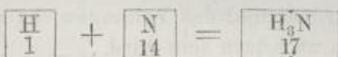
$$3 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$6 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 4 \text{ Vol.}$$

Diese Darstellung lässt sich sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen; wir haben dafür nichts weiter zu thun, als in das Quadrat des Phosphors statt Symbol und Gewicht dieses Elementes As = 150 und in das Quadrat des Productvolumens $\text{H}_6\text{As} = 156$ einzusetzen.

Bei obiger Darstellung geht die räumliche Analogie des Phosphor- und Arsenwasserstoffs mit dem Ammoniak völlig verloren, bei nachstehender aber bleibt sie so gut wie möglich erhalten:



$$3 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$3 \text{ Vol.} + \frac{1}{2} \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Auch hier lässt sich diese Betrachtung sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen, wie das näher zu erörtern nach dem Gesagten vollkommen überflüssig ist. Da beide Betrachtungen Anomalien in sich schliessen, deren man eingedenk bleiben muss, so dürfte die letztere als diejenige

welche das Ammoniak als Structurmodell für Phosphor und Arsenwasserstoff aufrecht erhält, den Vorzug verdienen.

Wir haben gezeigt, dass Chlorwasserstoff das Structurmodell für eine Anzahl ähnlicher Verbindungen: des Brom-, des Jod-, wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs ist, woran wir noch mehrere organische Verbindungen reihen könnten; dass sich die Structur des Wassers in jener des Schwefel- und Selenwasserstoffs wiederfindet und endlich, dass eine Analogie zwischen den Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff, Arsen und Phosphor besteht, welche, wie wir soeben gesehen haben, allerdings eine nur unvollständige ist.

Grubengas kann als Typus für Siliciumchlorid und wahrscheinlich auch für Siliciumwasserstoff angesehen werden.

Die vierte unserer typischen Wasserstoffverbindungen, an welchen wir die Anwendung der Volumgewichte zu einer chemischen Zeichensprache dargelegt haben, das Grubengas: C_2H_4 , kann als Structurmodell für das Siliciumwasserstoffgas, welches dann die Formel SiH_4 erhält und für das Siliciumchlorid insofern angesehen werden, als in letzterem der Wasserstoff des Siliciumwasserstoffs durch Chlor ersetzt gedacht werden kann, wo dann die Formel SiCl_4 alle gewichtlichen und räumlichen Beziehungen in sich schliesst, welche für die Formel des Grubengases Geltung haben.

Von den 16 Elementen, welche wir bisher kennen gelernt haben, sind es nur drei: Tellur, Antimon und Bor, welche wir bei diesen Betrachtungen ausser Spiel lassen mussten, da ihre Volumgewichte direct nicht bestimmbar sind und auch die flüchtigen Verbindungen dieser Elemente nicht hinreichend genau studirt sind, um das hypothetische Volumgewicht des entsprechenden Elementes daraus abzuleiten. Das Fluor kennen wir in freiem Zustande bekanntlich so gut wie gar nicht, allein der Charakter des Fluorwasserstoffs lässt es kaum zweifelhaft, dass er sich dem Chlorwasserstofftypus unterordnet und das Volumgewicht des Fluors dem Verbindungsgewicht gleich zu setzen sein wird.

Vom Standpunkte der neueren Theorie sind die Volumgewichte auch die Verbindungsgewichte.

Wir haben früher Verbindungsgewichte die älteren auf S. 58 aufgeführten Aequivalente genannt, vom Standpunkte unserer neuen Zeichensprache aber sind die Volumgewichte auch die Verbindungsgewichte, demnach $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{Se} = 79,5$, $\text{C} = 12$, $\text{Si} = 28$, ebenso die Verbindungsgewichte, wie $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 1$, $\text{N} = 14$ u. s. w. Alle diese Gewichte erfüllen gleiche Räume, so dass factisch im Sinne unserer neuen chemischen Zeichensprache nur bei Phosphor und Arsen Verbindungs- und Volumgewicht auseinanderfallen. Unsere neuen Verbindungsgewichte, die uns zur Construction von Formeln dienen, welche die räumlichen und gewichtlichen Verhältnisse gleichzeitig ausdrücken, sind daher die in nachstehender Tabelle verzeichneten, welche gleichzeitig auch zur Uebersicht die graphische Darstellung der den Gewichtszahlen entsprechenden Volumina enthält.

wäre
lens,
S, S
Seite
zutri
werd

Name.	Symbole.	Verbindungs- gewichte.	Dazu gehöriges Volumen.
Wasserstoff . . .	H	1	
Chlor	Cl	35,5	
Brom	Br	80	
Jod	J	127	
Fluor	F	19	
Sauerstoff	O	16	
Schwefel	S	32	
Selen	Se	79,5	
Stickstoff	N	14	
Phosphor	P	31	
Arsen	As	75	
Kohlenstoff	C	12	
Silicium	Si	28	

Wenn die älteren Aequivalentgewichte gänzlich ausser Gebrauch wären, so könnten wir bei den Symbolen des Sauerstoffs, Schwefels, Selen, Kohlenstoffs und Siliciums den Horizontalstrich weglassen und O, S, Se, C und Si für die Volungewichte benutzen, wie es in der That von Seite vieler Chemiker geschieht, allein da erstere Voraussetzung nicht zutrifft, vielmehr die älteren Aequivalentgewichte noch vielfach benutzt werden, so erscheint es, um bedenkliche Verwechslungen zu vermeiden,

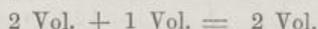
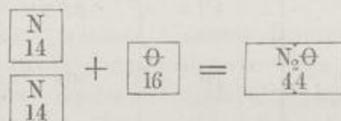
rathsam, die durchstrichenen Symbole für die oben bezeichneten Elemente vorläufig noch beizubehalten.

Volumengewichtsformeln für

Mittelst unserer neuen Zeichensprache lassen sich nun natürlich die gewichtliche und volumetrische Zusammensetzung ausdrückende Formeln für die verschiedensten Verbindungen construiren, wofür wir in Nachstehendem einige Beispiele geben.

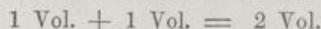
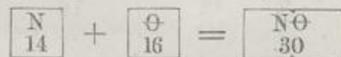
Stickstoffoxydul,

Ein näheres Studium des Stickstoffoxydulgases ergibt, dass es in 2 Volumina, 2 Volumina Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff enthält, was wir in unserer bekannten Weise graphisch wie folgt ausdrücken:



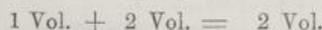
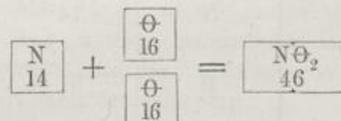
Stickstoffoxyd,

Zu Stickstoffoxyd vereinigen sich, wie wir wissen, 1 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff ohne Condensation, woraus sich nachstehende graphische Darstellung ergibt:

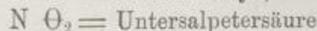
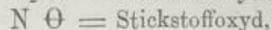
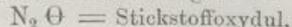


Untersalpetersäure,

In der Untersalpetersäure sind nach unseren Erfahrungen 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Untersalpetersäuredampf verdichtet, demnach:



Für welche graphische Darstellungen wir nun die entsprechenden Formeln:

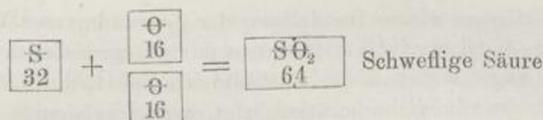


setzen.

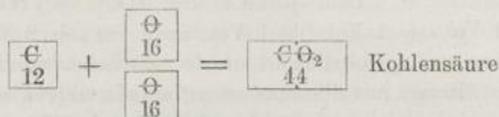
schweflige- und Kohlen-säure.

Aus dem Verhalten der schwefligen Säure ergibt sich, wie wir dieses bereits S. 163 erörtert haben, dass darin 1 Vol. Schwefeldampf mit 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. schwefligsaurem Gas verdichtet sind.

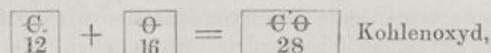
In der Kohlensäure nehmen wir, allerdings hypothetisch, da das Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes nicht direct bestimmbar ist, 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Kohlensäuregas condensirt an; im Kohlenoxyde dagegen 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Kohlenoxydgas ohne Condensation vereinigt, was wir in nachstehender Weise graphisch ausdrücken:



$$1 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$1 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$1 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

für welche graphische Darstellungen wir wieder in Formeln schreiben:

SO_2 = schweflige Säure,

CO_2 = Kohlensäure,

CO = Kohlenoxyd.

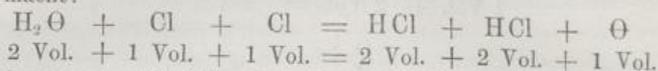
Die Anwendung der Symbole im Sinne der, mit Ausnahme des Phosphors und Arsens, mit den Volumgewichten zusammenfallenden neueren Verbindungsgewichte bringt es mit sich, dass wir, auch abgesehen von den Volumverhältnissen, die Formeln solcher Verbindungen verdoppeln müssen, bei welchen nach der früheren Ausdrucksweise der Sauerstoff mit dem gewichtlichen Werthe von 8, oder der Schwefel mit jenem von 16 in selben angenommen wurde. Wenn in der That 16 Gewichtstheile die geringste Gewichtsmenge des Sauerstoffs ist, die wir in Verbindungen annehmen, so muss die ältere Formel des Stickoxyduls NO in die Formel N_2O umgewandelt, respective gewichtlich verdoppelt werden und wenn wir das Verbindungsgewicht des Schwefels = 32 Gewichtstheile annehmen, so verwandelt sich die ältere Formel der Schwefelsäure HSO_4 in die Formel H_2SO_4 .

Dass bei dieser neueren Ausdrucksweise aber die gewichtlichen Verhältnisse der Bestandtheile von Verbindungen in keiner Weise alterirt werden, liegt Jedem auf der Hand, der dessen eingedenk bleibt, dass die Verbindungsgewichte ja eben nur Verhältnisszahlen sind und es gewichtlich keinen Unterschied macht, ob ich sage: im Wasser seien auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff enthalten, oder ob ich dieses Verhältniss durch die Zahlen 2 und 16 ausdrücke, ob ich das Gewichtsverhältniss des Stickstoffs und Sauerstoffs im Stickoxydul durch die Zahlen 14 und 8, oder durch die doppelt so grossen 28 und 16 bezeichne.

Der grosse Vorzug, welchen die neuere Schreibweise darbietet, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse gleichzeitig auszudrücken, macht sich natürlich auch bei der Darstellung chemischer Umsetzungen in Formelgleichungen geltend.

Volumengewichtsgleichungen.

Unsere ältere Darstellung der Zersetzung des Wassers durch Chlor: $\text{HO} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{O}$, fasste nur die gewichtliche Seite des Vorgangs ins Auge, während die Formelgleichung $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$ auch die räumliche berücksichtigt, wie nachstehende Darstellung anschaulicher macht:



Diese nun ausführlich erläuterte neue Zeichensprache erscheint gegenüber der älteren unvollkommeneren, als ein unleugbarer Fortschritt und verallgemeinert sich mehr und mehr; von der jüngeren chemischen Generation wird sie beinahe ausschliesslich benutzt und ist namentlich in der organischen Chemie aus Gründen, die wir später erörtern werden, längst die herrschende geworden. Sie möglichst auszubilden, haben wir daher um so mehr Veranlassung, als sie, wie wir sogleich sehen werden, aufs Engste verknüpft ist mit Bestrebungen, in die Natur der Materie und ihrer Metamorphosen einen tieferen Einblick zu gewinnen, als ihn die Erfahrung allein gewähren kann.

Aeltere atomistische Theorie. Neuere atomistische Theorie: Theorie der Molekular- und Atomgewichte.

Aeltere atomistische Theorie.

Bisher haben wir uns fast ausschliesslich auf dem Gebiete von Thatsachen bewegt und nur insofern die Hypothese zu Hülfe genommen, als es sich um die Festsetzung der direct nicht bestimmbarcn Volumgewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes handelte. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, im gewichtlichen und räumlichen Sinne, ist eine vollkommen erhärtete Thatsache, aber über das Warum dieser Erscheinung vermag uns die Erfahrung keinen Aufschluss zu geben, hier treten Hypothese und Speculation in ihre Rechte.

Jeder Versuch, die physikalischen Grundphänomene der Materie: Aggregatzustände, Cohäsion, Verhältniss der Wärme zu letzterer, Theilbarkeit, Spaltbarkeit, Krystallisation, ja selbst die Grundphänomene der Imponderabilien von einem allgemeinen und höheren Gesichtspunkt aufzufassen und tiefer zu begründen, macht für die Physik die Annahme discreter, d. h. räumlich geschiedener unmessbar kleiner Massentheilchen unabweislich, aber nicht minder sind es die in das Gebiet der Chemie fallenden Erscheinungen der Allotropie, der Isomerie (die wir erst in der organischen Chemie kennen lernen werden) und vor Allem die der chemischen Proportionslehre zu Grunde liegenden Thatsachen, welche zu derselben Hypothese drängen.

Die Naturforscher sind gegenwärtig darüber einig, dass der Raum, welchen die wägbare Materie einnimmt, keineswegs gleichmässig und continuirlich mit Materie erfüllt ist, sondern dass die Materie als ein Aggregat von ungezählten und unmessbar kleinen Massentheilchen zu betrachten sei, zwischen denen sich überall Zwischenräume befinden.

Dagegen, dass diese Zwischenräume als eigentlich leere Räume im Sinne des Vacuums zu betrachten seien, sprechen gewichtige Gründe, keineswegs aber sind sie von wägbarer Materie erfüllt. Mögen wir sie mit dem Lichtäther, dem elektrischen Fluidum oder sonst mit Aehnlichem vergleichen, nennen wir sie, wie es wohl geschieht, Kraftsphären, Wärmesphären, sicher ist es, dass wir über ihre Natur uns im Dunkeln befinden, aber ebenso sicher, dass für unsere nun folgende Betrachtung die Natur derselben von keinem unmittelbaren Belange ist.

Die Betrachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie führt uns weiterhin zu dem Schlusse, dass die Theilbarkeit derselben insofern eine begrenzte sei, als über eine gewisse Grenze hinaus, die Theilung nicht mehr fortgesetzt werden kann, ohne ungleichartige Theilungsstücke zu liefern. Diese Betrachtung, auf welche wir unten zurückkommen, liefert uns nicht mehr weiter theilbare unmessbar kleine Theilchen: Atome (von α privat. und $\tau\epsilon\mu\nu\omicron$, ich schneide) der Physiker.

Physikalische Atome.

Die Atome haben unter gewissen Umständen das Bestreben, sich einander zu nähern, sie gehorchen einer Attractionskraft, unter anderen Umständen dagegen stehen sie unter dem mehr oder weniger sich geltend machenden Einflusse einer Repulsivkraft, welche es bewirkt, dass sie sich von einander entfernen. Im ersten Falle sind ihre Zwischenräume natürlich am kleinsten, im letzteren ebenso natürlich am grössten. Im Sinne dieser Theorie besteht das Wesen der Ausdehnung der Körper durch Wärme und ihre Zusammenziehung auf einen kleineren Raum durch Abkühlung nicht darin, dass die Atome selbst ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, sondern in der Erweiterung oder Verengerung der Zwischenräume, oder was dasselbe ist, in einer wechselseitigen Näherung und Entfernung der Atome.

In den festen Körpern sind sich die einzelnen Atome am nächsten, die Attractionskraft überwiegt; in den Flüssigkeiten sind sie zwar weiter von einander entfernt, daher ihre grössere Beweglichkeit, ihr Uebereinandergleiten, aber immerhin ist noch Attraction vorhanden, wengleich bereits so geschwächt, dass die Atome dem Gravitationsgesetze folgend sich in horizontalen Schichten lagern; in Gasen und Dämpfen endlich haben die Atome das Bestreben, sich nach allen Richtungen von einander zu entfernen, sie stossen sich ab, sie folgen nur noch der Repulsivkraft. Die Zwischenräume sind daher hier natürlich am grössten und die materiellen Punkte, die physikalischen Atome, gegen sie verschwindend klein.

Nimmt man nun an, dass alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer, die Atome verschiedener Körper aber verschieden schwer sind, fernerhin, dass in chemischen Verbindungen die Bestandtheile noch als solche enthalten sind und in der Verbindung discrete Räume erfüllen, dass folgerichtig chemische Verbindungen durch Aneinanderlagerung und chemische Bindung der Atome der Bestandtheile entstehen, so erklärt die ältere atomistische Theorie im Allgemeinen die Unveränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung.

Wie schwer ein einzelnes Atom eines Körpers sei, ist natürlich direct nicht zu ermitteln und wird niemals zu ermitteln sein; man kann aber auf das Gewichtsverhältniss der Atome verschiedener Körper schliessen, wenn man das Gewichtsverhältniss kennt, in welchem sich Ansammlungen solcher Atome miteinander chemisch vereinigen; da alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer sind, so wird das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten ihrer Atome stehen.

Nehmen wir an, dass die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlagerung der Atome der Elemente entstehen, so sind in ersteren natürlich chemisch zusammengesetzte (physikalische) Atome enthalten und da alle Gründe, welche uns zur Annahme kleinster discreter, physikalisch nicht mehr weiter theilbarer Massentheilen drängten, für Elemente so gut wie für chemisch zusammengesetzte Körper gelten, so müssen wir schliessen, dass die zusammengesetzten Atome von einer Wärme- oder Kraftsphäre umhüllt und in dieser Beziehung den Atomen der Elemente gleich seien.

Versuch, die älteren Aequivalentgewichte mit den Atomgewichten zu identificiren.

Gehen wir nun von allen diesen Voraussetzungen aus und halten wir sie für hinreichend begründet, so ist es das Nächstliegende, daraus den weiteren Schluss zu ziehen, dass die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen unzerlegbaren und zerlegbaren Körper durch die Verbindungsgewichte derselben ausgedrückt werden. Die älteren Verbindungsgewichte (Aequivalente) wären dann die Atomgewichte und könnten in diesem Sinne gebraucht werden.

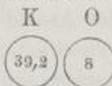
Dass die Körper sich nur nach Aequivalenten vereinigen, ist dann eine natürliche Folge der Untheilbarkeit der Atome. Es vermag sich wohl ein Atom mit einem anderen Atome zu vereinigen, aber nicht $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Atom, da die Atome nicht weiter theilbar sind.

Das Gesetz der multiplen Proportionen findet in dieser Voraussetzung ebenfalls seine ganz natürliche Erklärung. Es kann sich nämlich:

1	Atom A	an	1	Atom B		
1	"	A	"	2	"	B
1	"	A	"	3	"	B
2	"	A	"	3	"	B

lagern, nicht aber $2\frac{1}{2}$ Atom A an $4\frac{5}{10}$ Atome B u. s. f. Es müssen mit anderen Worten die Gewichtszahlen der sich vereinigenden Körper einfache Multipla vom Gewichte des Atoms sein.

Da ein zusammengesetztes Atom durch Aneinanderlagerung einfacher entsteht und ein zusammengesetztes Atom mechanisch nicht theilbar ist, so ist es klar, dass das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile sein muss. Ein Atom Kali besteht, wie nachstehende Zeichnung versinnlicht, aus einem Atom K und einem Atom O.



Es wägt daher 47,2, d. h. das Atomgewicht oder Aequivalentgewicht des Kalis ist 47,2 u. s. w.

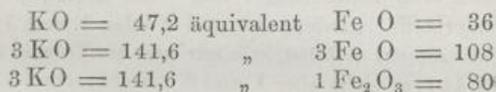
Die Atomgewichte und Aequivalentgewichte wären demnach gleichbedeutend, Atomgewicht und Aequivalent fielen zusammen. In der That wurden diese Ausdrücke früher meist in diesem Sinne gebraucht.

Es giebt jedoch Fälle, wo ein Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen thatsächlich zu Tage tritt, oder auf Grund gewisser, aus gewissen Thatsachen sich ergebender Folgerungen von den Chemikern angenommen werden muss.

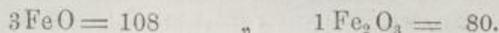
Ersteres ist z. B. der Fall bei dem Eisenoxydul und Eisenoxyd. Die Formel des Eisenoxyduls ist FeO , jene des Eisenoxyds Fe_2O_3 . Es können dies allerdings die Atomgewichte dieser beiden Basen sein, aber nicht ihre Aequivalentgewichte, denn unter Aequivalentgewicht versteht man bekanntlich das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper mit einander verbinden und in welchem sie sich in Verbindungen vertreten.

Aequivalentgewicht und Atomgewicht fallen nicht immer zusammen.

Das Eisenoxydul ist in seinen neutralen Salzen mit einem Aequivalent Säure verbunden, das Eisenoxyd aber mit drei. Um das Eisenoxydul im schwefelsauren Eisenoxydul durch Kali zu vertreten, ist 1 Aequivalent Kali nöthig, um das Eisenoxyd im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd zu ersetzen, sind 3 Aequivalent Kali erforderlich, um ferner im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd das Eisenoxyd durch Eisenoxydul zu ersetzen, wären für 1 Aequivalent Eisenoxyd 3 Aequivalente Eisenoxydul nöthig. Es sind demnach:



und sonach:



Um also ein Atomgewicht Eisenoxyd zu ersetzen, sind drei Atomgewichte Eisenoxydul nöthig, es können also 80 und 36 nicht äquivalent sein, sondern 80 und 108 sind äquivalent.

Wir haben als Aequivalent und Atomgewicht des Stickstoffs 14, als solches des Wasserstoffs 1 angenommen. 14 und 1 sind in der That die Atomgewichte dieser Elemente, aber es sind sich diese Gewichtsmengen nicht äquivalent, denn um im Chlorstickstoff $= \text{Cl}_3\text{N}$, den Stickstoff durch Wasserstoff zu ersetzen, habe ich 3 Atome H nöthig, es sind demnach 1 Gewichtsth. H und 4,67 Gewichtsth. N äquivalent.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie thatsächlich Aequivalent und Atomgewicht auseinanderfallen können.

Es sollte sich, nachdem die Aequivalente eine Zeit lang so ziemlich allgemein mit den Atomgewichten identificirt wurden, bald zeigen, dass diese Identificirung nicht consequent durchführbar sei und zwar gaben zu dieser Erkenntniss die Bestrebungen Veranlassung, die Gesetzmässigkeit der chemischen Wirkungen auch in räumlicher Beziehung aus der atomistischen Theorie abzuleiten.

Stehen die Volumgewichte in so naher Beziehung zu den Verbindungsgewichten, dass sie in der That zusammenfallen oder dazu in einfachem Zahlenverhältnisse stehen, so stehen sie in derselben nahen Beziehung zu den Atomgewichten und müssen entweder diese selbst oder Multipla derselben, keineswegs können sie aber Bruchtheile derselben sein, weil ja dies dem Begriffe des Atoms geradezu widerspräche. Diese factisch bestehende nahe Beziehung der Volumgewichte zu den Verbindungs- resp. Atomgewichten, so wie die dem Mariotte'schen Gesetz zu Grunde liegenden Erscheinungen: die gleichmässige räumliche Ausdehnung aller Gase im Verhältnisse ihrer Erwärmung, ihre gleichmässige Zusammendrückbarkeit führten zu der allerdings hypothetischen aber einfachsten Annahme, dem Hauptsatze der sogenannten Volumtheorie:

Hauptsatz
der Volum-
theorie,

dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich ein fester oder flüssiger Körper beim Uebergang in den Gaszustand auflöse, in gleichen Rauntheilen aller Gase, unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, gleich gross sei, ein Satz, den die atomistische Theorie in ihrem Sinne so aussprach:

in atomisti-
schem Sinne
gedeutet.

Gleiche Volumina der verschiedenen Gase enthalten unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen eine gleiche Anzahl von Atomen.

Acceptirt man den Satz in dieser Fassung, so ist es mit der Identität der älteren Verbindungs- und der Atomgewichte zu Ende und es erschienen nun als streng logische Folgerung, die Volumgewichte als die Atomgewichte. Dann sind nicht mehr 1 und 8 die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sondern 0,5 und 8 oder 1 und 16, denn diese letzteren Gewichtsmengen erfüllen, wie wir aus der Tabelle auf S. 372 ersehen, gleiche Räume, nicht aber 1 und 8. Nicht mehr 16 und 35,5 sind die Atomgewichte des Schwefels und Chlors, sondern 32 und 35,5 oder 16 und 17,75, denn diese relativen Gewichtsmengen Schwefeldampf und Chlorgas erfüllen gleiche Räume.

Auch die
Volumge-
wichte fal-
len nicht
immer mit
den Atom-
gewichten
zusammen,

Setzen wir nun die Volumgewichte den Atomgewichten gleich, so drückt das räumliche Verhältniss bei der chemischen Vereinigung von Gasen oder Dämpfen, auch das Verhältniss der sich vereinigenden Atome aus. Zu Wasser vereinigen sich + 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff, d. h. es treten zu Wasser 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammen, Wasserstoff und Chlor vereinigen sich zu gleichen Volumina, d. h. die Salzsäure besteht aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, die Formel H_3N lautet nun: im Ammoniak sind 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Stickstoff verbunden u. s. w.

Allein der Versuch, diese Betrachtung zu verallgemeinern, führte bald und zwar in Folge einer in der älteren atomistischen Theorie liegenden, nicht gerechtfertigten Identificirung der physikalischen und chemischen Atomen zu so unlösbar scheinenden inneren Widersprüchen, dass man die ganze Theorie fallen liess und wieder zu den alten Verbindungsgewichten zurückkehrte, die man ausschliesslich in ihrer gewichtlichen Bedeutung benutzte. Nicht die schon weiter oben erör-

terte volumetrische Anomalie des Phosphors und Arsens war die Hauptklippe, an der die ältere atomistische Theorie scheiterte, sondern die Volumgewichte zusammengesetzter Körper waren es. War die der älteren atomistischen Theorie zu Grunde liegende Anschauung richtig, so waren die Volumgewichte zusammengesetzter Körper die Gewichte der zusammengesetzten Atome; die zusammengesetzten Atome entstehen aber nach der atomistischen Theorie durch Aneinanderlagerung einfacher Atome und die Gewichte der zusammengesetzten Atome müssen daher = der Summe der Gewichte der in der Verbindung enthaltenen einfachen Atome sein.

woran die
ältere ato-
mistische
Theorie
scheiterte.

Nun ist aber, um an einem Beispiel die Unhaltbarkeit der Identifizirung von Volumgewicht und Atomgewicht bei zusammengesetzten Körpern zu zeigen, wie wir aus der Tabelle S. 363 ersehen, das Volumgewicht des Chlorwasserstoffgases 18,25 und diese Zahl repräsentirte gleichzeitig das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms Salzsäure; ein zusammengesetztes Atom Salzsäure besteht aber aus einem Wasserstoff- und aus einem Chloratom, aber ein Atom Chlor wägt allein schon 35,5, wozu noch 1 für das Gewicht eines Wasserstoffatoms kommt; ein zusammengesetztes Atom Chlorwasserstoffgas würde demnach nur halb so viel wägen, als das Gewicht der beiden einfachen Atome beträgt; ein innerer Widerspruch, den wir nur dadurch beseitigen können, dass wir annehmen, das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms sei gleich dem doppelten Volumgewicht desselben, wodurch aber natürlich der auf gas- oder dampfförmige Elemente und Verbindungen ausgedehnte Satz, wonach in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei, seine Geltung verliert.

Die neuere Chemie hat die Betrachtungen über das Verhältniss der Volumgewichte zu den Atomgewichten wieder aufgenommen und eine Theorie zur Geltung zu bringen gesucht, die obgleich ebenfalls auf hypothetischer Grundlage fussend, die Inconsequenzen der älteren atomistischen Theorie glücklich vermeidet und von viel allgemeinerer Durchführbarkeit ist. Sie fusst zunächst auf einer scharfen Unterscheidung der Begriffe des physikalischen Atoms, welches sie Molekül nennt und des chemischen Atoms, in der That zweier Begriffe, welche sich keineswegs decken und deren Verwechslung die ältere atomistische Theorie zu Falle gebracht hatte.

Neuere ato-
mistische
Theorie.

Sie fusst auf
der Unter-
scheidung
von physi-
kalischen
und che-
mischen
Atomen.

Ein physikalisches Atom (Molekül) ist ein aus rein physikalischen Prämissen abgeleiteter Begriff, es ist ein unmessbar kleines Theilchen, welches durch physikalische Kräfte (mechanische Kraft, Wärme) nicht mehr weiter getheilt werden kann, ohne in ungleichartige Theilungsstücke zu zerfallen. Ein Molekül Zinnober z. B. ist ein unmessbar kleines Zinnobertheilchen, welches bei weiter fortgesetzten Theilungsversuchen in ein Schwefel- und in ein Quecksilbertheilchen zerfällt, ein Molekül Wasserstoff ist ein unmessbar kleines Wasserstofftheilchen,

Molekül.

welches, wenn es überhaupt noch weiter theilbar ist, Theilungsstücke geben muss, die dem Wasserstoffmolekül ungleich sind.

Chemisches Atom.

Ein chemisches Atom dagegen ist ein aus chemischen Anschauungen hervorgegangener Begriff, wir haben uns darunter ein unmessbar kleines Theilchen eines Körpers zu denken, welches nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Sinne untheilbar ist, welches für uns wenigstens auch keine ungleichartigen Theilungsstücke mehr liefern kann.

An und für sich ist es allerdings möglich, dass ein physikalisches Atom zugleich ein chemisches ist und zwar bei den sogenannten unzerlegbaren Körpern, den Elementen; aber bei den zusammengesetzten Körpern, bei den chemischen Verbindungen, ist es selbstverständlich, dass physikalisches Atom (Molekül) und chemisches Atom nicht zusammenfallen können, denn ein physikalisches Atom (Molekül) Chlorwasserstoff z. B. kann immerhin noch weiter zerfallen, in ein Chlor- und ein Wasserstoffatom: in chemische Atome.

Der Hauptsatz der Volumtheorie bezieht sich nur auf physikalische Atome (Moleküle).

Es ist fernerhin hervorzuheben, dass, was von der älteren atomistischen Theorie ebenfalls nicht berücksichtigt wurde, der für dieselbe so wichtig gewordene Satz der Volumtheorie, wonach in gleichen Volumina aller Gase und Dämpfe unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur eine gleiche Anzahl unmessbarer materieller Theile (*molecules intégrantes*) enthalten sei, nur aus den physikalischen Eigenschaften der Gase, namentlich aus ihrer Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit abgeleitet ist und sich, da alle chemischen Anschauungen dabei ausgeschlossen sind, auf Atome im physikalischen Sinne: auf Moleküle, nicht aber auf chemische Atome bezieht. Wenn physikalische Gründe uns bestimmen, in gleichen Räumen aller Gase, demnach auch zusammengesetzter, eine gleiche Anzahl von physikalischen Atomen (Molekülen) anzunehmen, so folgt daraus durchaus nicht, dass darin auch eine gleiche Anzahl chemischer Atome enthalten sein müsse.

Moleküle zusammengesetzter Körper

sind nothwendiger Weise Aggregate von Atomen.

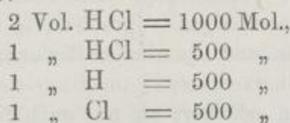
Setzen wir nun, nachdem wir den Unterschied von beiden Arten der Atome genügend erörtert haben, für physikalisches Atom die Bezeichnung Molekül und verstehen wir unter Atom immer nur chemische Atome; so folgt aus unseren Betrachtungen: dass die Moleküle zusammengesetzter Gase, d. h. gasförmiger chemischer Verbindungen, nothwendigerweise Aggregate von Atomen sein, unter allen Umständen mehr wie 1 Atom enthalten müssen, während diese Betrachtungen uns darüber, ob die Moleküle elementarer Gase mit ihren Atomen zusammenfallen, noch im Unsicheren lassen.

Halten wir an dem Satze fest, dass gleiche Volumina elementarer und zusammengesetzter Gase unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so gelangen wir an der Hand dieses Satzes bald zu der Schlussfolgerung, dass auch bei den elementaren Gasen die Begriffe von Molekül und

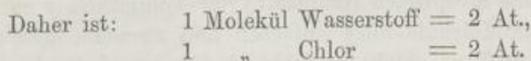
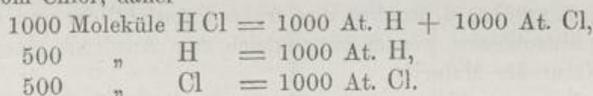
Atom nicht nothwendig zusammenfallen, ja in den meisten bekannten Fällen sogar factisch auseinanderfallen.

Auch bei elementaren Gasen fallen Molekül und Atom nicht nothwendig zusammen.

Das Productvolumen des Chlorwasserstoffgases ist, wie wir weiter oben S. 364 entwickelt haben, = 2 Volumina. Nehmen wir nun an, die Anzahl der Moleküle in diesen 2 Vol. wäre = 1000, so haben wir folgenden Kettenschluss:



Ein Molekül Chlorwasserstoff besteht aber aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, daher

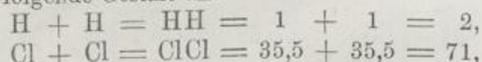


Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Körper zeigt uns, dass so wie beim Wasserstoff und beim Chlor, so auch bei den übrigen der von uns bisher in den Kreis dieser Betrachtung gezogenen Elementen, ein Molekül derselben immer mehr wie ein Atom enthält.

Gehen wir zur gewichtlichen Seite der Frage über, so ist es klar, dass die Gewichte der Moleküle und Atome verschiedene Grössen darstellen. Die Atomgewichte werden die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente sein, welche in ein Molekül einer Verbindung eingehen. Die kleinste Gewichtsmenge von Wasserstoff nun, welche in einem Molekül Salzsäure enthalten ist, ist 1; die kleinste Gewichtsmenge Chlor in einem Molekül Salzsäure ist 35,5; die kleinste Gewichtsmenge Sauerstoff in einem Molekül Wasser ist 16, u. s. w.; mit einem Worte: unsere Volumgewichte, die wir bei Begründung unserer neuen Formelschreibweise und zwar mit ihrem gewichtlichen und räumlichen Werthe benutzt haben, gewinnen nun eine tiefere Bedeutung, es sind die Atomgewichte im soeben entwickelten Sinne der chemischen Atome. Dass aber auch bei den elementaren Gasen die Gewichte der Moleküle und Atome verschieden sind, wenigstens bei denen, welche wir bisher kennen gelernt haben, ergibt sich aus der beim Wasserstoff und Chlor beispielsweise aufgezeigten mehratomigen Structur derselben.

Atomgewichte und Molekulargewichte.

Wenn ein Wasserstoffmolekül und ein Chlormolekül je 2 Atome Wasserstoff und Chlor enthalten, so nehmen die Formeln des Wasserstoff- und Chlormoleküls folgende Gestalt an:



oder es sind mit Worten die Molekulargewichte = der Summe der Gewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome.

Unsere bisherigen, im Sinne der Volumgewichte benutzten Symbole der Elemente drücken natürlich nicht ihre Moleküle, sondern ihre Atome aus; H ist 1 Atom Wasserstoff, HH ein Molekül Wasserstoff, dagegen aber bedürfen die Formeln der Verbindungen, welche ja die Gewichte der Productvolumina ausdrücken, keinerlei Aenderung; sie sind die Formeln je eines Moleküls der Verbindung. Die Formel HCl ist die Formel eines Moleküls Chlorwasserstoffgas. Ihre frühere Bedeutung beschränkte sich auf die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen der Elemente und auf den Raum des Productvolumens, im Sinne der atomistisch-molekularen Theorie dagegen erläutert sie uns auch die atomistische Structur der Salzsäure und die zweiatomige Natur des Chlorwasserstoffmoleküls. Unsere Volumgewichts-Formeln werden damit zu atomistischen Molekularformeln, d. h. ohne ihre frühere gewichtliche und räumliche Bedeutung einzubüssen, werden sie zugleich zum Ausdruck einer Theorie über die Natur der Materie.

Im Lichte der neueren atomistischen Theorie werden die Volumgewichtsformeln zu atomistischen Molekularformeln.

Nach dem von uns acceptirten Hauptsatze der Volumtheorie müssen nothwendigerweise die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase gleiche Räume erfüllen. Steht es demnach für uns fest, dass das Volumen eines Moleküls Chlorwasserstoffgas nach der von uns für volumetrische Verhältnisse benutzten Volumeinheit zwei Volumina beträgt, d. h. doppelt so gross ist, wie jenes eines Atoms Wasserstoff, so müssen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase auf denselben Raum bezogen werden.

Die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome einfacher und der Moleküle einfacher und zusammengesetzter Gase bringen nachstehende Tabellen zur Uebersicht:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente.

Elemente.	Atomgewichte.	Dazu gehörige Volumina.	Volumgewichte.	Dazu gehörige Volumina.	Molekulargewichte.	Dazu gehörige Volumina.
Wasserstoff	1	H	1	H	2	HH
Chlor . .	35,5	Cl	35,5	Cl	71	ClCl
Sauerstoff .	16	O	16	O	32	OO
Stickstoff .	14	N	14	N	28	NN
Phosphor .	31	P	62	PP	124	PPPP
Arsen . .	75	As	150	AsAs	300	AsAsAsAs

Mo

neue
so w
S. 36
lung
hall
Wir
Jod
Selen
gewi
wäh
der
Bron
mol
Phos

Molekulargewichte und dazu gehörige Räume einfacher und zusammengesetzter Gase:

Molekulargewichte einfacher und zusammengesetzter Gase.

Elemente und Verbindungen.	Molekulargewichte.	Dazu gehörige Volumina.
Wasserstoff	2	HH
Chlor	71	ClCl
Sauerstoff	32	O O
Stickstoff	28	NN
Phosphor	124	PPPP
Chlorwasserstoff	36,5	HCl
Wasser	18	H ₂ O
Ammoniak	17	H ₃ N
Phosphorwasserstoff	34	H ₃ P

Zur ersteren Tabelle ist zu bemerken, dass die Atomgewichte mit den neueren Verbindungsgewichten der Tabelle auf S. 372 zusammenfallen, so wie dass diese Atomgewichte, wie übrigens auch schon aus der Tabelle S. 363 sich ergibt, mit Ausnahme des Phosphors gleichzeitig die Volumgewichte sind, das Atomgewicht des Phosphors dagegen ist das eines halben Volumens, ein Volum Phosphor enthält daher zwei Atome. Wir wissen übrigens bereits aus früheren Betrachtungen, dass sich Brom und Jod ebenso genau ihrem Prototyp Chlor anschliessen, wie Schwefel und Selen dem Sauerstoff, dass endlich auch, hypothetisch wenigstens, Volumgewicht und Atomgewicht bei Kohlenstoff und Silicium zusammenfallen, während dagegen das Arsen dasselbe anomale Volumverhältniss zeigt, wie der Phosphor. Hieraus folgt, dass die Structur des Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Kohlenstoff- und Siliciummoleküls eine zweiatomige ist, dass dagegen in einem Molekül Phosphor und Arsen vier Atome enthalten sind.

Aus der zweiten Tabelle ergibt sich, dass die Moleküle von Elementargasen ebenso, wie jene zusammengesetzter Gase gleiche Räume erfüllen und zwar durch zwei Volumina repräsentirt sind, zugleich aber, dass die Moleküle zusammengesetzter Gase dadurch entstehen, dass sich bei der Vereinigung die Moleküle der Elementargase in ihre Atome spalten. Das Molekül Wasserstoff enthält 2 Atome, von diesen beiden Atomen ist aber im Salzsäuremolekül nur eines enthalten, und genau dasselbe gilt vom Chlor u. s. w.

Nach diesen Betrachtungen können wir Atom und Molekül in folgender Weise definiren:

Definition
von Atom
und Mo-
lekül.

Atom ist das Minimalgewicht eines Elementes, welches in eine chemische Verbindung einzutreten vermag. **Molekül** das Minimalgewicht eines Elementes, oder einer Verbindung, welches in freiem Zustande existiren kann.

Die Moleküle erscheinen gewissermaassen als Verbindungen gleichartiger oder ungleichartiger Atome; ungleichartiger bei zusammengesetzten Gasen, gleichartiger bei den Elementargasen. Es ist nun allerdings begreiflich, dass auf den ersten Blick die Annahme, es könne zwischen zwei gleichartigen Atomen eine chemische Anziehung stattfinden, etwas Widerstrebendes hat, denn die Affinität war uns bisher ausschliesslich eine Kraft der Anziehung zwischen ungleichartigen Körpern. Aber dennoch kann die Kraft, welche die zwei Atome im Wasserstoffmolekül zusammenhält, keine physikalische Kraft sein, denn ein Molekül Wasserstoff ist ja eben ein physikalisches Atom, d. h. ein auf physikalischem Wege nicht weiter theilbares Theilchen, es muss eine chemische Anziehung angenommen werden, die die Atome in den Molekülen elementarer Gase zusammenhält, die wir uns aber allerdings nicht so mächtig zu denken nöthig haben, wie die zwischen ungleichartigen Atomen sich geltend machende. Lange bevor die atomistische-molekulare Theorie geboren war, hatte man von verschiedenen Seiten und von verschiedenen Gesichtspunkten aus ähnliche Ansichten, allerdings ziemlich unvermittelt ausgesprochen und die Allotropie überhaupt, namentlich aber die verschiedenen Modificationen des Sauerstoffs (Ozon, Antozon, gewöhnlicher Sauerstoff) gaben dazu mehrfachen Anstoss.

Die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen der Atome derselben, giebt die befriedigendste Erklärung für die Erscheinungen des *status nascendi*.

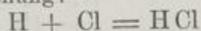
Wir heben hier besonders hervor, dass die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen von Atomen derselben, die einfachste und befriedigendste Erklärung für die auffallenden Erscheinungen des *status nascendi* in sich schliesst. Die Thatfache, dass Sauerstoff, Wasserstoff und andere Elemente im sogenannten freien Zustande im Allgemeinen nur schwache Affinitäten zeigen, während sie im *status nascendi* so sehr viel leichter Verbindungen eingehen, findet ihre vollkommene Erklärung, wenn wir annehmen, die Elemente im freien Zustande enthielten ihre Atome zu Molekülen verbunden, im *status nascendi* dagegen seien diese Atome isolirt. In ersterem Falle ist, bevor ein Atom

eine neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Moleküle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hinderniss zu besiegen, die Atome bringen ihre ganzen freien Affinitäten mit.

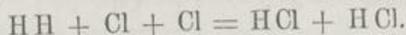
In der organischen Chemie werden wir mancherlei Thatsachen kennen lernen, welche ebenfalls in der atomistischen Structur der Moleküle des Wasserstoffs, Chlors u. s. w. ihre ungezwungenste Erklärung finden.

Die Annahme eines Unterschieds zwischen Molekül und Atom, Molekular-
formelgleichungen. zwischen Molekulargewicht und Atomgewicht bedingt consequenter Weise eine andere Art von Formelgleichungen.

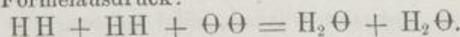
Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure, welche wir früher durch die atomistische Formelgleichung:



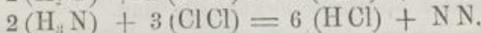
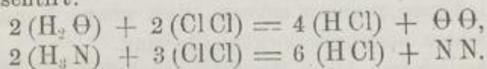
ausgedrückt haben, verwandelt sich nach molekularer Ausdrucksweise in die Gleichung:



Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser gewinnt nun folgenden Formelausdruck:



Die Zersetzungen des Wassers und des Ammoniaks durch Chlor werden durch nachstehende zusammengezogene molekulare Formelgleichungen repräsentirt:



Die Molekulargewichte unserer bisher ausschliesslich betrachteten Elemente sind die doppelten Volumgewichte derselben; die Molekulargewichte ihrer wechselseitigen chemischen Verbindungen sind die Gewichte ihrer Productvolumina, oder was dasselbe ist, die Summe der Gewichte der in einem Molekül derselben vereinigten Atome. Dies ist in der That die Regel, allein diese Regel ist nicht ohne Ausnahme; ein näheres Studium zweier Metalle: des Quecksilbers und des Cadmiums, führt uns nämlich zu dem Schlusse, dass bei diesen Elementen, was durch unsere oben gegebene Definition auch gar nicht ausgeschlossen ist, die Begriffe von Atom und Molekül zusammenfallen. So wie Phosphor und Arsen, so verhalten sich auch Quecksilber und Cadmium räumlich anomal, aber nach der entgegengesetzten Seite. Während nämlich bei Phosphor und Arsen ihre Atomgewichte nur ihre halben Volumgewichte darstellen, sind die Atomgewichte des Quecksilbers und Cadmiums ihre doppelten Volumgewichte, ihre Atome sind räumlich und gewichtlich zugleich ihre Moleküle, der dem Quecksilber- und Cadmiumatom zugehörige Raum ist der den Molekülen zukommende, nach unserer für räumliche Verhältnisse gewählten Volumeneinheit = 2 Volumina, wie nachstehendes Schema veranschaulicht:

Element.	Atom.	Molekül.
Wasserstoff	$\boxed{\text{H}}$	$\boxed{\text{HH}}$
Phosphor	$\boxed{\text{P}}$	$\boxed{\text{PPPP}}$
Arsen	$\boxed{\text{As}}$	$\boxed{\text{AsAsAsAs}}$
Quecksilber	$\boxed{\text{Hg}}$	$\boxed{\text{Hg}}$
Cadmium	$\boxed{\text{Cd}}$	$\boxed{\text{Cd}}$

Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse des Molekulargewichts.

Unter 14 Elementen, deren Molekulargewichte auf directem oder indirectem Wege bestimmt wurden, sind es zwar nur 4, bei welchen sich die normale zweiatomige Structur des Moleküls nicht wiederfindet, aber wenn man in Rechnung zieht, dass auch bei den noch übrigen 10 Elementen das Molekulargewicht keineswegs mit gleicher Sicherheit bestimmt ist, wird man zugeben müssen, dass unsere Kenntnisse von den Molekulargewichten noch sehr lückenhafte sind.

Schwierigkeit der Bestimmung des Atomgewichts derjenigen Elemente, deren Dampfdichte nicht direct bestimmt werden kann.

Es ist nämlich vor Allem die Schwierigkeit, das Atomgewicht derjenigen Elemente zu ermitteln, deren Dampfdichte, d. h. deren Volumgewicht, ihrer Feuerbeständigkeit oder Schwerflüchtigkeit halber, nicht direct bestimmt werden kann, welche auch die Bestimmung der Molekulargewichte geradezu unmöglich oder doch jedenfalls unsicher macht.

In solchen Fällen müssen wir zur Ermittlung des Atomgewichts indirecte Methoden einschlagen; die am gewöhnlichsten zur Anwendung kommenden sind folgende:

Indirecte Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte.

1) Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen der fraglichen Elemente mit Wasserstoff und mit Chlor, und Gewichtsbestimmung der in dem normalen Productvolumen (= 2 Vol.) enthaltenen Menge des nicht- oder schwerflüchtigen Elementes, wobei in der Regel vorausgesetzt wird, dass diese Gewichtsmenge einem Atom entspricht, was allerdings immer die einfachste, aber durchaus nicht die einzig mögliche Annahme ist. Auf diesem Wege sind z. B. die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Siliciums bestimmt.

2) Analogien der Zusammensetzung und Zersetzungen, wobei zunächst wieder die Regel gilt, bei der Construction der Moleküle die Elemente in der kleinsten Anzahl von Atomen zusammentreten zu lassen, welche mit der durch die Gewichtsanalyse ermittelten Zusammensetzung der Verbindungen vereinbar ist.

3) Anwendung physikalischer Hilfsmittel, wie die specifische Wärme der fraglichen Elemente, Krystallform, Isomorphie u. a. m.

Ist aber auch das Atomgewicht eines Elementes direct mit Sicherheit, oder indirect mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit bestimmt, so bleiben wir doch über sein Molekulargewicht insofern im Zweifel, als wir von vornherein nicht wissen können, ob die Construction seines Moleküls eine normale, d. h. zweiatomige wie beim Wasserstoff, ob sie eine vieratomige, wie beim Phosphor oder Arsen, ob sie eine einatomige, wie beim Quecksilber und Cadmium sei und ob endlich noch weitere bisher noch nicht nachgewiesene anomale Verhältnisse dabei zur Geltung kommen.

Bei dieser Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse der Molekulargewichte ist es natürlich nicht möglich, die molekulare Ausdrucksweise consequent durchzuführen; man beschränkt sich daher in der Regel darauf, die Formeln von Verbindungen als atomistische Molekularformeln zu schreiben, was mit unserer früher entwickelten volumgewichtlichen chemischen Zeichensprache völlig übereinstimmt, während man für Formelgleichungen, bei welchen Elemente als Glieder fungiren, die atomistische Schreibweise beibehält; dass dadurch die Zweckmässigkeit, sich in bestimmten Einzelfällen der molekularen Schreibweise zu bedienen, nicht geleugnet wird, versteht sich von selbst.

Von besonderem Interesse sind die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten. Dieselben geben uns ein sehr schätzbares Hilfsmittel zur Feststellung der letzteren, welches, wenn das dabei zu Tage tretende Gesetz nicht wieder zu viele Ausnahmen ergäbe, an Werth alle übrigen übertreffen würde, aber auch so bei nur beschränkter Geltung uns wichtige Dienste leistet.

Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. 1 Kilogramm Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, brauche ich eine viel grössere Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen nun, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper (1 Kilogr., 1 Grm. etc.) um 1 Temperaturgrad, oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität. Gewöhnlich

setzt man die specifische Wärme eines Kilogramm Wassers = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 Kilogramm Wasser nöthig hat, um von 0 auf 1° erwärmt zu werden. Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heisst das, wenn 1 Kilogr. Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge beim Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,033, des Schwefels 0,234 u. s. w.

Vergleicht man nun die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die durch die älteren S. 58 verzeichneten Verbindungs- oder Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente (und des Quecksilbers, starr und flüssig) um einen Grad, oder um eine gegebene Anzahl von Graden zu erwärmen, so ergibt sich, dass im Allgemeinen ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität um so kleiner ist, je grösser ihr Aequivalentgewicht und umgekehrt. Verhält sich dies so, so muss das Product aus dem Aequivalentgewichte und der specifischen Wärme gleich oder wenigstens annähernd gleich sein.

Setzt man die Menge Wärme, welche ein Gewichtstheil Wasser braucht, um um 1° C. erwärmt zu werden, = 1, so ist die zu gleicher Erwärmung für 1 Gewichtstheil Blei nöthige Wärmemenge 0,0314
für Schwefel 0,2026
„ Selen 0,0762.

Wenn nun ein Gewichtstheil dieser Elemente die angegebenen Mengen Wärme nöthig hat, so ermittelt man die Wärmemengen, welche das Aequivalent dieser Körper erfordert, um gleich erwärmt zu werden, durch folgende Ansätze:

1	:	0,0314	=	103,5	:	x	=	3,25
Blei		specif. Wärme		Aeq.				
1	:	0,2026	=	16	:	x	=	3,24
Schwefel		specif. Wärme		Aeq.				
1	:	0,0762	=	39,7	:	x	=	3,03
Selen		specif. Wärme		Aeq.				

Man erhält sonach die Wärmemengen, welche nöthig sind, um sogenannte äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen um gleich viele Grade zu erwärmen, durch Multiplication der Aequivalente mit der specifischen Wärme.

Die specifische Wärme vieler Elemente verhält sich ihren Aequivalentgewichten umgekehrt proportional.

Hierbei zeigt es sich nun, dass die Wärmemengen, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener fester Elemente zur Erwärmung um 1° C. nöthig haben, bei vielen solchen Elementen annähernd gleich sind, oder was dasselbe ist, dass sich ihre specifischen Wärmen ihren Aequivalenten umgekehrt proportional verhalten.

Das Product aus ihrer specifischen Wärme und ihrem Aequivalente ist sonach annähernd gleich. Dieses trifft unter anderen zu bei obigen Elementen und den nachstehenden.

Elemente.	Specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Product aus beiden.
Aluminium	0,2143	13,7	2,94
Blei	0,0314	103,5	3,25
Cadmium	0,0567	56	3,18
Eisen	0,1138	28	3,19
Iridium	0,0326	99	3,23
Kobalt	0,1070	29,5	3,15
Kupfer	0,0952	31,7	3,02
Magnesium	0,2499	12	3,00
Mangan	0,1217	27,5	3,35
Molybdän	0,0722	48	3,47
Nickel	0,1086	29,5	3,20
Osmium	0,0311	99,6	3,10
Palladium	0,0593	53	3,14
Platin	0,0324	99	3,20
Quecksilber	0,032	100	3,20
Rhodium	0,0580	52,2	3,03
Schwefel	0,2026	16	3,24
Selen	0,0762	39,7	3,03
Tellur	0,0474	64,5	3,05
Wolfram	0,0334	92	3,07
Zink	0,0956	32,5	3,12
Zinn	0,0562	59	3,31

Aber diese Regelmässigkeit findet sich nicht bei allen Elementen wieder, wenn wir als Verbindungs- oder Aequivalentgewichte die in der Tabelle S. 58 zusammengestellten annehmen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Elemente.	Specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Product aus beiden.
Antimon	0,0508	122	6,19
Arsen	0,0814	75	6,10
Brom (starr)	0,0843	80	6,74
Gold	0,0324	197	6,38
Jod	0,0541	127	6,87
Kalium	0,1655	39,2	6,48
Lithium	0,9408	7	6,59
Natrium	0,2934	23	6,74
Phosphor	0,1887	31	5,85
Silber	0,0570	108	6,16
Thallium	0,0336	204	6,86
Wismuth	0,0308	210	6,46

Man sieht, das Product ist hier ein anderes, wie in den obigen Beispielen. Betrachtet man es aber näher, so findet man, dass es fast genau doppelt so gross ist, oder mit anderen Worten, dass die Wärme, welche äquivalente Gewichtsmengen der letzteren Elemente brauchen, um um eine gleiche Anzahl Grade erwärmt zu werden, doppelt so gross ist. Also auch hier zeigt sich trotz der Abweichung eine gewisse Regelmässigkeit und ein einfaches Verhältniss, welches sich folgendermaassen ausdrücken lässt: den älteren Aequivalentgewichten entsprechende Gewichtsmengen verschiedener Elemente bedürfen zu gleicher Erwärmung entweder gleich grosser Wärmemengen, oder doch solcher, welche zu einander in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Thermische
Aequi-
valente.

Auf diese Regelmässigkeit gestützt, hat man thermische Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen fester Elemente genannt, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen. In der weiter oben angeführten Tabelle fallen die chemischen Aequivalente mit den thermischen genau zusammen, das Product aus specifischem Gewicht und specifischer Wärme ist bei ihnen gleich. In der letzten Tabelle aber fallen sie nicht zusammen, sie stehen aber dazu in einem einfachen Verhältniss; da nämlich die chemischen Aequivalente der hier genannten Körper doppelt so viel Wärme aufnehmen, so wird die halbe Gewichtsmenge ihres Aequivalents: ein halbes Aequivalent derselben, so viel Wärme aufnehmen, als wie bei den übrigen Elementen ein ganzes Aequivalent, oder ihre thermischen Aequivalente werden halb so gross sein, wie ihre chemischen.

Da auch bei chemischen Verbindungen sich mehrfach Regelmässigkeiten zeigen, so hat man für manche Elemente die thermischen Aequivalente aus den specifischen Wärmen gewisser Verbindungen derselben erschlossen und so z. B. ermittelt, dass Titan zu den Elementen der ersten Tabelle gehört.

Betrachten wir uns nun aber die beiden oben gegebenen Tabellen etwas näher, so finden wir, dass von den in der zweiten verzeichneten Elementen, bei welchen das Product aus specifischer Wärme und Aequivalentgewicht etwa = 6,0 bis 6,6 ist, die älteren Aequivalentgewichte etweder durch directe Volumgewichtsbestimmung wie bei Brom, Jod, Phosphor, Arsen, oder durch die von uns angedeuteten indirecten Methoden als ihre wahren Atomgewichte erkannt wurden, während unter den Elementen der ersten Tabelle, wo das Product aus älterem Aequivalent und specifischer Wärme nur halb so gross ist, sich Schwefel, Selen, Tellur, Quecksilber und Cadmium befinden, deren Atomgewichte wir aus sehr gewichtigen zum Theil zwingenden, weil aus Dampfdichtebestimmungen abgeleiteten Gründen nun doppelt so gross annehmen, wie ihre älteren Aequivalente. Da nun auch für die übrigen Elemente der Tabelle theils aus physikalischen, theils aus chemischen Gründen dasselbe gilt und ihre Atomgewichte doppelt so gross wie ihre älteren Verbindungsgewichte angenommen werden, so erhalten wir durch Multiplication der specifischen Wärme mit der so verdoppelten Gewichtszahl der zweiten Columnne ein mit dem der zweiten Tabelle identisches Product und können nun die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten in folgendem Satze zusammenfassen:

Die durch die Atomgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente bedürfen, um von einer gegebenen Temperatur auf eine andere gebracht zu werden, gleicher Wärmemengen. Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Die Regelmässigkeit, welche sich in Beziehung auf Atomgewicht und specifische Wärme der Elemente zeigt, ist eine nur annähernde, wie sich dies aus den nur annähernd gleichen Producten ergibt; der Grund liegt darin, dass die specifische Wärme unter verschiedenen Umständen bestimmt, nicht genau gleiche Werthe giebt und namentlich von der Temperatur wesentlich influit ist. Auch scheinen gewisse Elemente, wie z. B. der Kohlenstoff, dem Gesetze nicht zu folgen, so dass es nur in einer gewissen Beschränkung Geltung beanspruchen kann. Aber auch in seiner Beschränkung ist und bleibt es ein werthvolles Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. Wenn wir auf anderen indirecten Wegen für gewisse Elemente zur Annahme eines Atomgewichts gekommen sind und es steht mit dieser Annahme die specifische Wärme derselben in Uebereinstimmung, so gewinnt sie dadurch eine sehr gewichtige Stütze, während im entgegengesetzten Falle der Werth der sonstigen Gründe sehr beeinträchtigt würde. Die grosse Analogie der Tellurverbindungen mit

Auch dieses Gesetz erleidet seine Beschränkungen.

jenen des Schwefels und Selens spricht jedenfalls für die Annahme des Atomgewichtes 128 für das Tellur, da nun aber auch die specifische Wärme desselben damit in Uebereinstimmung ist, so müssen wir in letzterer eine willkommene Bestätigung unserer aus den Analogien abgeleiteten Voraussetzungen sehen. Ebenso sind die Atomgewichte des Kaliums und Natriums, aus chemischen Prämissen erschlossen, auf physikalischem Wege, durch die Bestimmung der specifischen Wärme dieser Elemente, ausser Zweifel gestellt.

Werthigkeit der Elementaratome.

Die neuere Chemie, in dem sie charakterisirenden Streben, die ihrem Gebiete angehörigen Vorgänge tiefer zu begründen und aus elementaren Bedingungen mit Nothwendigkeit abzuleiten, hat ihre Aufmerksamkeit auch der thatsächlich sehr verschiedenen „Bindekraft“ der Atome der Elemente zugewendet und hieraus den Begriff der „Werthigkeit oder Quantivalenz“ (auch wohl kakophonischer „Atomigkeit, Aequivalentigkeit“) der Elementaratome entwickelt.

Zur Erläuterung dieses Begriffs sind nachstehende Diagramme, welche uns, nach A. W. Hofmann's Vorgang, die molekulare und atomistische Construction unserer vielfach benutzten typischen Wasserstoffverbindungen versinnlichen, vortrefflich geeignet.

Product-Volumen. (Moleküle.)	=	Volumeneinheiten. (Atome.)					
$\overbrace{\text{HCl}}=36,5$	=	$\overbrace{\text{Cl}}=35,5$	+	$\overbrace{\text{H}}$			
$\overbrace{\text{H}_2\text{O}}=18$	=	$\overbrace{\text{O}}=16$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$		
$\overbrace{\text{H}_3\text{N}}=17$	=	$\overbrace{\text{N}}=14$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	
$\overbrace{\text{H}_4\text{C}}=16$	=	$\overbrace{\text{C}}=12$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$

Wir ersehen aus diesen Darstellungen zunächst die sehr verschiedene Anzahl von Wasserstoffatomen, welche mit einem Atome Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sich zu dem Moleküle der Salzsäure, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases vereinigen; wir ersehen daraus weiterhin, dass gerade das schwerste Atom (Cl = 35,5) sich mit der geringsten Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich mit 1 Atom vereinigt, während die anderen drei, in dem Maasse wie sie leichter werden, mit einer grössern Anzahl, nämlich mit 2, 3 und 4 Atomen in Verbindung treten. Nun aber kennen wir ausser

der Salzsäure keine andere Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, 1 Chloratom vermag daher, wie es scheint, nicht mehr wie 1 Atom Wasserstoff zu binden. Wir kennen ferner keine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, welche auf 1 Atom Sauerstoff mehr als 2 Atome Wasserstoff enthielte, keine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, wenigstens in freiem Zustande, welche auf 1 Atom Stickstoff mehr als 3, keine Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, welche auf 1 Atom Kohlenstoff mehr als 4 Atome Wasserstoff enthielte. Wir sagen daher, die Bindekraft des Chloratoms = 35,5 sei durch die Bindung eines Wasserstoffatoms erschöpft, während die Bindekraft von 1 Sauerstoffatom = 16 hinreicht, um 2 Wasserstoffatome anzuziehen und jene des Stickstoffatoms = 14 und des Kohlenstoffatoms = 12 im Stande ist, je 3 und 4 Wasserstoffatome an sich zu fesseln.

Messen wir daher die Bindekraft der verschiedenen Elementaratome an ihren als „gesättigt“ anzusehenden Wasserstoffverbindungen, so kommen wir zur Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten, welche wir als molekülbildende und atombindende Minimalgewichte der Elemente bezeichnen.

Die molekülbildenden Gewichte fallen mit den Atomgewichten zusammen, es sind die Gewichte Cl, O, N, C u. s. w., welche zur Bildung eines Moleküls ihrer Verbindungen erforderlich sind, die atombindenden Gewichte dagegen sind die Gewichtsmengen, welche zur Bindung je eines Atoms Wasserstoff von den verschiedenen Elementen erforderlich sind. Benutzen wir, um über den Unterschied beider Arten von Minimalgewichten ins Klare zu kommen, nachstehende A. W. Hofmann entlehnte Tabelle:

Elemente.		Minimalgewicht.		Verhältniss der in Spalte 3 und Spalte 4 verzeichneten Werthe
Name.	Symbol.	Molekülbildendes.	Atombindendes.	
1.	2.	3.	4.	5.
Wasserstoff	H	1	1	$\frac{1}{1} = 1$
Chlor	Cl	35,5	35,5	$\frac{35,5}{35,5} = 1$
Sauerstoff	O	16	8	$\frac{16}{8} = 2$
Stickstoff	N	14	4,66	$\frac{14}{4,66} = 3$
Kohlenstoff	C	12	3	$\frac{12}{3} = 4$

Molekülbildende und Atombindende Minimalgewichte.

Die geringste Gewichtsmenge Wasserstoff, welche nöthig ist, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, ist 1 Gewichtstheil Wasserstoff und die geringste Gewichtsmenge Chlor, die in einem Molekül einer Chlorverbindung enthalten sein kann, ist 35,5; aber 35,5 Gewichtstheile sind zugleich die 1 Atom Wasserstoff bindende Menge von Chlor, Atombindendes und Molekülbildendes, d. h. Atomgewicht fallen demnach hier zusammen. Anders aber beim Sauerstoff. Das molekülbildende Minimalgewicht desselben finden wir in der dritten Spalte unserer Tabelle mit 16 bezeichnet, das atombindende dagegen in der vierten Spalte mit 8. In der That sind, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, mindestens 16 Gewichtstheile Sauerstoff nöthig, da aber diese 16 Gewichtstheile Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff zu binden vermögen, so sind zur Bindung von je einem Wasserstoffatom 8 Gewichtstheile Sauerstoff hinreichend, oder mit anderen Worten: von den zwei im Wasser enthaltenen Wasserstoffatomen ist jedes durch 8 Gewichtstheile Sauerstoff in seiner Stellung fixirt, 8 ist die geringste Gewichtsmenge Sauerstoff, welche zur Bindung eines Normalatoms erforderlich ist. Aus der Tabelle und zwar aus Spalte 3 und 4 ersehen wir ferner, dass molekülbildendes und atombindendes Minimalgewicht des Stickstoffs durch die Zahlen 14 und 4,66 repräsentirt werden, in der That ist 14 die geringste Gewichtsmenge Stickstoff, welche sich an der Bildung eines Moleküls beteiligt und deren Bindekraft durch die Bindung von 3 Normalatomen (Wasserstoff, Chlor) erschöpft ist, und es ist daher bei der Bindung je eines Normalatoms $\frac{1}{3}$ des Gesamtwertes von 14 d. h. 4,66 beteiligt.

Fassen wir nun das letzte Element in unserer Tabelle: den Kohlenstoff, ins Auge, so finden wir, dass sein Atomgewicht, oder das kleinste Gewicht, welches sich an der Bildung eines Moleküls beteiligt, 12 ist; während die kleinste Gewichtsmenge, welche zur Bindung eines Normalatoms ausreicht, 3 beträgt. 12 Gewichtstheile Kohlenstoff fixiren aber im Grubengas nicht weniger als 4 Gewichtstheile, demnach 4 Atome Wasserstoff, zur Fixirung von 1 Atom Wasserstoff sind mithin $\frac{12}{4} = 3$ Gewichtstheile Kohlenstoff erforderlich.

Ein- und
mehr-
werthige
Elemente.

Wir haben also Elemente, von denen ein Atom ein Atom Wasserstoff, solche, von denen ein Atom zwei Atome Wasserstoff, solche, von denen ein Atom drei Atome Wasserstoff und solche endlich, von denen ein Atom vier Atome Wasserstoff oder eines anderen Normalatoms zu binden vermag und definiren nun die Werthigkeit oder Quantivalenz der Elementaratome als ihre atombindende Kraft mit ihrem soeben entwickelten gewichtlichen Werthe. Einwerthig oder auch einatomig (monaffin) nennen wir solche Elementaratome, welche 1 Normalatom zu fixiren vermögen, zweiwerthige, zweiatomige (di affine), dreiwerthige, dreiatomige (triaffine) und vierwer-

thig
atom

mehr-
waren
typen
keit
auch
als e
wert
Arsen
das e

der I
bisher
alle A
gewic
tende
sehen
belle
viele
eines
diese
Seite
strich

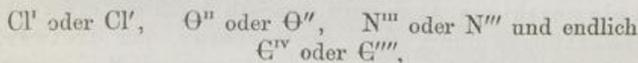
jeder
dende
scha
stoff
Stick
heite
d. h.
Jⁱ, da
Feⁱⁱ
Nⁱⁱⁱ,
drei l
thige
malat

weite
Einl
älter

thige, vieratomige (tetraffine), solche, die je 2, 3 und 4 Normalatome zu binden im Stande sind.

So wie uns Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff schon in mehrfacher Beziehung die Prototypen einzelner Gruppen von Elementen waren, deren Glieder in ihren chemischen Beziehungen sich diesen Prototypen aufs Engste anschlossen, so finden wir auch die Einwerthigkeit des Chlors bei seinen Brüdern: dem Brom und Jod (wahrscheinlich auch dem Fluor), wieder, dem zweiwerthigen Sauerstoff gesellen sich als ebenfalls zweiwerthig Schwefel, Selen und Tellur bei, dem dreiwerthigen Stickstoff ordnen sich die dreiwerthigen Elemente Phosphor, Arsen und Antimon unter, dem vierwerthigen Kohlenstoff stellt sich das ebenfalls vierwerthige Silicium zur Seite.

Es ist wahrscheinlich, dass sich aus der verschiedenen Werthigkeit der Elemente eine Classification derselben entwickeln wird, welche die bisherige wenig wissenschaftliche und sehr äusserliche zu verdrängen alle Aussicht hat und es erscheint deshalb zweckmässig, die die Atomgewichte und molekülbildenden Minimalgewichte der Elemente bedeutenden Symbole mit einem ihre Werthigkeit anzeigenden Zeichen zu versehen. Hierzu eignen sich nun die in der fünften Spalte unserer Tabelle gegebenen Quotienten. In diesen Werthen besitzen wir eben so viele Coëfficienten, welche andeuten, wie viel Normalatome das Atom eines Elementes zu fixiren im Stande ist. Man ist übereingekommen, diese Werthe gleichsam als Exponenten den Symbolen an der rechten Seite derselben und oben entweder in römischen Ziffern, oder in Verticalstrichen beizufügen und daher zu schreiben:



Bezeichnung
der Werthigkeit der
Elemente.

jeder Strich oder jede I bedeutet in dieser Zeichensprache ein atombindendes Minimalgewicht, oder wie man auch wohl sagt: eine Verwandtschaftseinheit, also I bei Chlor 35,5 Gewichtstheile, I + I beim Sauerstoff 8 + 8, d. h. zwei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I beim Stickstoff 4,66 + 4,66 + 4,66, d. h. drei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I + I = IV beim Kohlenstoff 3 + 3 + 3 + 3, d. h. vier Verwandtschaftseinheiten, zugleich aber besagt Cl^I, Br^I, J^I, dass diese Elemente 1 Normalatom zu binden vermögen, O^{II}, S^{II}, Se^{II}, Fe^{II} bezeichnet die Fähigkeit dieser Atome, 2 Normalatome zu binden, N^{III}, P^{III}, As^{III}, Sb^{III} lässt diese Elemente als solche erkennen, deren Atome drei Normalatome fixiren, und C^{IV}, Si^{IV}, Ti^{IV} endlich lassen sie als vierwerthige, tetraffine, mit vier Verwandtschaftseinheiten begabte, d. h. 4 Normalatome bindende erkennen.

Dabei dürfen wir aber niemals vergessen, dass wir auch bei dieser weiteren Ausbildung unserer Zeichensprache von einer conventionellen Einheit ausgingen. So wie der Wasserstoff uns als Einheit unserer älteren Aequivalente, unserer Volumgewichte und Atomgewichte dienen

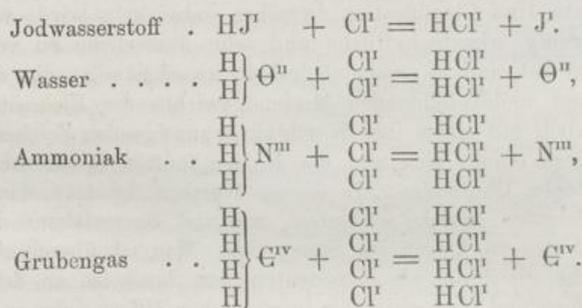
Bei der
Bestimmung
der Werthigkeit
wird der
Wasserstoff
als Einheit
oder Normalatom
angenommen.

musste, so ist er auch bezüglich der Werthigkeit der Elemente das Maass, womit wir dieselbe messen, er ist auch hier das Normalelement und Atom, aus dessen Verbindungen die Lehre von der Werthigkeit überhaupt erst entwickelt wurde.

Die ungleiche Werthigkeit der Elemente giebt sich auch bei chemischen Umsetzungen zu erkennen.

Aber nicht nur allein bei der chemischen Synthese giebt sich die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome zu erkennen, sondern eben so deutlich bei chemischen Umsetzungen, bei der Ersetzung eines Atoms einer Verbindung durch ein drittes. Die ungleiche Werthigkeit wird dann durch die ungleiche Anzahl von Atomen des zersetzenden Elementes gemessen.

Dies wird sofort durch die untenstehenden, die Zersetzung des Jodwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases durch Chlor atomistisch ausdrückenden Formelgleichungen klar:



Ein einwerthiges Atom wird demnach durch ein einwerthiges, ein zweiwerthiges durch zwei einwerthige, ein dreiwertiges durch drei einwerthige, ein vierwerthiges durch vier einwerthige in Verbindungen ausgetrieben, oder wie man auch wohl sagt, ersetzt.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

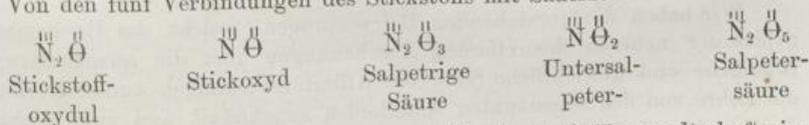
Die Werthigkeit der Elementaratome wird gemessen durch das Maximum von Normalatomen, welche ein Atom derselben zu binden vermag. Der Ausdruck: der Stickstoff sei dreiwertig, sagt nur, dass mit der Bindung von 3 Wasserstoffatomen die Bindekraft desselben erschöpft sei. Allein es ist eine völlig berechtigte Frage, ob neben Verbindungen, in welchen die Bindekräfte der Elementaratome sich wirklich gegenseitig ausgeglichen haben, auch solche existiren können, in welchen dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung giebt uns sofort die Antwort auf diese Frage. Wenn sich die Elemente nur in denjenigen Verhältnissen mit einander verbinden könnten, welche ihrer Werthigkeit entsprechen, so liesse sich zwischen je zwei Elementen immer nur eine einzige Verbindung denken. Das Gesetz der multiplen Proportion belehrt uns aber eines Besseren.

In diesem Sinne unterscheidet man gesättigte und ungesättigte Verbindungen und versteht unter gesättigten Verbindungen solche,

bei welchen sich die Bindekräfte der zusammensetzenden Atome gegenseitig ausgeglichen haben, unter ungesättigten Verbindungen solche, bei welchen mehrwerthige Atome eine geringere Anzahl von Atomen fixirt haben, als ihrer Werthigkeit entspricht.

Von diesem Standpunkte aus wären $H\Theta''$, H_2N''' , HN''' ungesättigte Verbindungen, die aber allerdings nicht dargestellt sind, dagegen aber sind zahlreiche derartige Verbindungen bekannt, so das Kohlenoxyd, $C'''\Theta''$, in welchem von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs durch das zweiwerthige Sauerstoffatom nur zwei befriedigt sind; daraus erklärt sich die Neigung des Kohlenoxydes durch Bindung eines weiteren Sauerstoffatoms oder zweier Chloratome in die gesättigten Verbindungen: $C'''\Theta_2''$ (Kohlensäure) und $C'''\Theta''Cl_2'$ (Chlorkohlenoxyd) überzugehen. In gleicher Weise sind $C_2'''H_4$ (ölbildendes Gas), $C_2'''H_2$ (Acetylgas), $C'''N'''$ (Cyan) ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. In letzterer Verbindung sind von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur drei durch das dreierwerthige Stickstoffatom gebunden, während in den Verbindungen $C'''N'''H'$ (Cyanwasserstoff) und $C'''N'''Cl'$ (Chlorcyan) auch die vierte Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffatoms durch ein Wasserstoff- und beziehungsweise ein Chloratom befriedigt erscheint. Während ferner das Wasserstoffsperoxyd: $H_2\Theta_2''$, eine ungesättigte Verbindung des Sauerstoffs darstellt, indem von den vier Verwandtschaftseinheiten der zwei zweiwerthigen Sauerstoffatome nur zwei durch die zwei einwerthigen Wasserstoffatome ausgeglichen sind, erscheint das Stickstoffoxydul: $N_2'''\Theta$, als eine ungesättigte Verbindung des Stickstoffs, denn die sechs Verwandtschaftseinheiten der zwei dreierwerthigen Stickstoffatome sind durch die zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffatoms nur zu $\frac{1}{3}$ gesättigt.

Die beiden letzten Beispiele lehren aber zugleich, wie relativ der Begriff der ungesättigten Verbindungen ist; denn ungesättigte Verbindungen nach der einen Seite sind übersättigte nach der anderen. Wasserstoffsperoxyd ist eine ungesättigte Sauerstoff-, aber zugleich eine übersättigte Wasserstoffverbindung, Stickstoffoxydul eine ungesättigte Stickstoff-, zugleich aber auch eine übersättigte Sauerstoffverbindung. Von den fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff:



ist die salpetrige Säure, in welcher sich die (VI) Verwandtschaftseinheiten der zwei Stickstoffatome mit den (VI) Verwandtschaftseinheiten der drei Sauerstoffatome geradeauf ausgleichen, die einzige gesättigte, der drei Sauerstoffatome geradeauf befinden sich: links übersättigte Sauerstoff- und ungesättigte Stickstoffverbindungen (Stickoxydul und Stickoxyd), rechts ungesättigte Sauerstoff- und übersättigte Stickstoffverbindungen (Untersalpeter- und Salpetersäure). Es liegt gewissermaassen schon im

Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Verbindungen ist ein relativer.

Begriffe der gesättigten und ungesättigten Verbindungen, vorauszusetzen, dass sich die gesättigten Verbindungen mit Vorliebe bilden und dass ungesättigte die Neigung zeigen werden, in gesättigte überzugehen, dass ferner gesättigten Verbindungen eine grössere Stabilität zukommen wird, wie ungesättigten oder übersättigten. In der That entsprechen die That- sachen nicht selten diesen Voraussetzungen. So ist das Wasser eine stabilere Verbindung wie das Wasserstoffsperoxyd, so bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs die gesättigte Verbindung Kohlensäure, so ist die ungesättigte Verbindung: Stickstoffoxyd durch die Begierde ausgezeichnet, mit der es Sauerstoff bindet, um in die gesättigte Verbindung salpetrige Säure überzugehen, so vereinigen sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkenstroms Stickstoff und Sauerstoff in der That zu salpetriger Säure, so zeigt die Salpetersäure grosse Neigung, unter Austritt von zwei Sauerstoffatomen in salpetrige Säure überzugehen, aber es fehlt auch an mit diesen Voraussetzungen nicht harmonirenden That- sachen keineswegs. So kann man die salpetrige Säure keineswegs als eine besonders stabile Verbindung betrachten, während das Stickstoffoxydul von allen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entschieden die stabilste ist, so ist diejenige Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche sich mit Vor- liebe bildet, keineswegs die unterschweflige Säure: $S_2''\Theta_2''$, welche eine gesättigte Verbindung ist, sondern die schweflige Säure $S''\Theta_2''$, welche eine ungesättigte Sauerstoff- und eine übersättigte Schwefelverbindung darstellt und grosse Neigung besitzt, in Schwefelsäure, eine ebenfalls un- gesättigte Verbindung, überzugehen; auch ist die unterschweflige Säure so wenig stabil, dass sie, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Schwefel und schweflige Säure zerfällt.

Bei diesen zahlreichen Anomalien und bei der noch sehr geringen Ausbildung des Begriffs gesättigter und ungesättigter Verbindungen er- scheint es nicht rathsam, diese Verhältnisse zu sehr zu verallgemeinern.

Wir haben die vorstehenden Betrachtungen, welche das Gesamt- gebiet der neueren theoretischen Anschauungen über die quantitative: räumliche und gewichtliche Seite der Affinitätswirkungen umfassen, an die Lehre von den sogenannten Metalloiden angeknüpft und zwar nicht deswegen, weil sie nur für diese Elemente Geltung beanspruchen könnten, sondern weil der Natur dieser Elemente halber diese Theorien zunächst an ihnen entwickelt wurden. Die neueren Begriffe von Atom und Mo- lekül fussen auf dem Zusammenhange zwischen Gewicht und Volum, sie fussen auf den Volumgewichten, sie sind mit einem Worte aus den Be- ziehungen gas- oder dampfförmiger Elemente und Verbindungen abge- leitet. Solche finden wir aber unter den Metalloiden reichlich vertreten,

während Dampfdichtebestimmungen nur bei wenigen Metallen möglich sind, da diese letzteren Elemente meist gar nicht oder nur sehr schwer flüchtig sind und hier auch die Wasserstoffverbindungen, die uns bei Atomgewichtsbestimmungen schwerflüchtiger Elemente so wichtige Dienste leisten, wegen der geringen Affinität dieses Elementes zu den Metallen wegfallen. Allein diese Theorien erstrecken sich auf alle Elemente ohne Ausnahme, und ganz abgesehen davon, dass der Unterschied zwischen Metall und Metalloid ein sehr äusserlicher und vielfach willkürlicher ist, haben wir auch bei den ersteren, wenn auch nicht immer directe, so doch indirecte Hilfsmittel, um über ihre Atomgewichte, ihre Werthigkeit u. s. w. uns eine Meinung zu bilden. Wir werden daher im folgenden Abschnitte nicht minder wie in dem vorhergegangenen, den Zuwachs theoretischer Erkenntniss dem Prüfsteine der Thatsachen zu unterwerfen Veranlassung finden.

Dem angehenden Chemiker sowie jedem, der der Chemie als Hilfswissenschaft bedarf, können wir das gründliche Studium der in Vorstehendem entwickelten Theorien nicht angelegentlich genug empfehlen; durch dieses allein wird es ihm möglich, eine klare Uebersicht über die sonst in verwirrender Weise sich häufenden Thatsachen zu gewinnen und jeder Versuch, ohne mit diesen Theorien vertraut zu sein, das Gebiet der organischen Chemie zu betreten, würde sich dem eines Reisenden vergleichen lassen, der, ohne die Sprache des Landes zu sprechen oder zu verstehen, welches er betritt, die Sitten und Culturzustände desselben gründlich kennen lernen wollte. Das ganze Gebäude der neueren organischen Chemie ruht auf dem Fundamente der so eben entwickelten Theorien.

In nachstehenden Tabellen geben wir die Atom- und so weit sie direct ermittelt sind, in der zweiten Tabelle die Atom- und Molekulargewichte der Elemente. Den Symbolen sind die Werthigkeitszeichen beigefügt. Die zweite Tabelle enthält nur die im gasförmigen Zustand untersuchten Elemente, bei denen sich unsere Kenntniss auch auf die Molekulargewichte erstreckt. In dieser Tabelle sind die betreffenden Volume auch graphisch verzeichnet.

Atomgewichte der Elemente.

Name.	Symbol des Atoms und Werthigkeits- coefficient.	Atomgewicht.
Wasserstoff (Normalelement)	H	1
Aluminium	Al ^{III}	27,5
Antimon	Sb ^{III}	122
Arsen	As ^{III}	75
Barium	Ba ^{II}	137
Beryllium	Be ^{III}	14
Blei	Pb ^{II}	207
Bor	Bo ^{III}	11
Brom	Br ^I	80
Cadmium	Cd ^{II}	112
Caesium	Cs ^I	133
Calcium	Ca ^{II}	40
Cer	Ce ^{II}	92
Chlor	Cl ^I	35,5
Chrom	Cr ^{III}	52,5
Didym	Di ^{II}	96
Eisen	Fe ^{II}	56
Erbium	Er ^{II}	112,6
Fluor	F ^I	19
Gold	Au ^{III}	196,7
Indium	In ^{II}	71,8
Jod	I ^I	127
Iridium	Ir ^{IV}	198
Kalium	K ^I	39
Kobalt	Co ^{II}	58,8
Kohlenstoff	C ^{IV}	12
Kupfer	Cu ^{II}	63,5
Lanthan	La ^{II}	92,8
Lithium	Li ^I	7
Magnesium	Mg ^{II}	24
Mangan	Mn ^{II}	55
Molybdän	Mo ^{VI}	92

Natr
Nick
Niob
Osm
Palla
Phos
Plati
Quec
Rho
Rub
Ruth
Sauc
Schw
Sele
Silbe
Silic
Stich
Stro
Tant
Tell
Tha
Tho
Tita
Uran
Van
Was
Wis
Wol
Yttr
Zink
Zinn
Zirc

Atomgewichte der Elemente.

Name.	Symbol des Atoms und Werthigkeits- coefficient.	Atomgewicht.
Natrium	Na ^I	23
Nickel	Ni ^{II}	58,8
Niob	Nb ^{IV}	
Osmium	Os ^{IV}	199
Palladium	Pd ^{II}	106,5
Phosphor	P ^{III}	31
Platin	Pt ^{IV}	197,4
Quecksilber	Hg ^{II}	200
Rhodium	Rh ^{II}	104
Rubidium	Rb ^I	85,5
Ruthenium	Ru ^{IV}	104
Sauerstoff	O ^{II}	16
Schwefel	S ^{II}	32
Selen	Se ^{II}	79,4
Silber	Ag ^I	108
Silicium	Si ^{IV}	28
Stickstoff	N ^{III}	14
Strontium	Sr ^{II}	87,5
Tantal	Ta ^V	182
Tellur	Te ^{II}	128
Thallium	Tl ^I	204
Thor	Th ^{IV}	231,5
Titan	Ti ^{IV}	50
Uran	U ^{II}	120
Vanadin	V ^{VI}	137
Wasserstoff	H ^I	1
Wismuth	Bi ^{III}	208
Wolfram	W ^{VI}	184
Yttrium	Y ^{III}	61,7
Zink	Zn ^{II}	65
Zinn	Sn ^{IV}	118
Zircon	Zr ^{IV}	90

Atom- und Molekulargewichte
der im gasförmigen Zustande erforschten Elemente.

Name.	Atomgewicht.	Symbol des Atoms.	Graphische Darstellung des Atomvolums.	Symbol des Moleküls.	Molekulargewicht.	Graphische Darstellung des Molekularvolums
Wasserstoff . . . (Normalelement.)	1	H		HH	2	
Arsen	75	As		As As As As	300	
Brom	80	Br		BrBr	160	
Cadmium	112	Cd		Cd	112	
Chlor.	35,5	Cl		ClCl	71	
Jod	127	I		II	254	
Phosphor	31	P		PPPP	124	
Quecksilber . . .	200	Hg		Hg	200	
Sauerstoff	16	O		O O	32	
Schwefel	32	S		SS	64	
Selen	79	Se		SeSe	158	
Stickstoff	14	N		NN	28	

Gruppierung der nichtmetallischen Elemente nach ihrer Werthigkeit und sonstigen Analogien.

Vom Standpunkte der oben entwickelten Theorien erscheint als Normalelement der Wasserstoff. Einwerthige nichtmetallische Elemente,

Ihm reihen sich als ebenfalls einwerthige an:

Chlor, Brom, Jod und Fluor,

welche auch nach allen ihren übrigen Aehnlichkeiten eine natürliche Gruppe bilden.

Eine zweite Gruppe umfasst die zweiwerthigen Elemente:

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,

Zweiwerthige,

bei welchen auch die sonstigen Analogien sie unschwer als Glieder einer Familie erkennen lassen.

In eine dritte Gruppe kann man die dreierwerthigen Elemente zusammenfassen: Dreierwerthige,

Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bor,

Eine vierte Gruppe endlich bilden die vierwerthigen Elemente:

Kohlenstoff und Silicium. Vierwerthige.

Atomgewichtsregelmässigkeiten. Bei den nichtmetallischen Triaden. Elementen ebensowohl, wie bei den sogenannten metallischen beobachtet man bei einander nahe stehenden, einer Gruppe angehörigen, merkwürdige Regelmässigkeit in den Atomgewichtsabständen. Dies tritt ganz besonders bei den sogenannten Triaden hervor, wo, wenn wir drei in eine Triade gehörige Elemente so ordnen, dass das mit dem niedrigsten Atomgewicht das erste und das mit dem höchsten Atomgewicht das letzte Glied bildet, das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes annähernd das Atomgewicht des mittleren darstellt. Z. B.:

Chlor	35,5	}	$\frac{35,5 + 127}{2} = 81,2 \text{ statt } 80$
Brom	80		
Jod	127		

Schwefel	32	}	$\frac{32 + 129}{2} = 80,5 \text{ für } 79$
Selen	79		
Tellur	129		

Phosphor	31	}	$\frac{31 + 122}{2} = 76,5 \text{ für } 75.$
Arsen	75		
Antimon	122		

e.

Graphische Darstellung des Molekularvolums

HH

AsAsAsAs

BrBr

Cd

ClCl

II

PPPP

Hg

OO

SS

SeSe

NN

Man sieht, diese Zahlen sind alle nur annähernd, demungeachtet sind diese Verhältnisse durchaus nicht zufällige, gewiss liegt ihnen ein noch unbekanntes allgemeines Gesetz zu Grunde.

Bemerkenswerthe Regelmässigkeiten der Abstände ergeben sich ferner bei folgenden in eine Gruppe gehörigen Elementen:

Sauerstoff	16
Schwefel	$16 + 16 = 32$
Selen	$16 + 4 \cdot 16 = 80$ für 79
Tellur	$16 + 7 \cdot 16 = 128$ für 129.

Eine bestimmte Regelmässigkeit ist ferner nicht zu verkennen in folgender Reihe:

Stickstoff	14
Phosphor	$14 + 17 = 31$
Arsen	$14 + 17 + 44 = 75$
Antimon	$14 + 17 + 88 = 119$ für 122,

bei welchen zwei Grunddifferenzzahlen concurriren.

Aehnlichen Regelmässigkeiten begegnen wir auch bei den Metallen:

Lithium 7	} $\frac{K + Li}{2} = Na \text{ } 23,1 \text{ statt } 23$
Natrium 23	
Kalium 39,2	
Calcium 40	} $\frac{Ca + Ba}{2} = S_2 \text{ } 88,5 \text{ statt } 87,5$
Strontium 87,5	
Barium 137	
Kalium 39,2	} $\frac{K + Cs}{2} = Rb \text{ } 86,1 \text{ statt } 85,5.$
Rubidium 85,5	
Cäsium 133	

Also auch hier finden sich Triaden. Regelmässigkeiten der Atomgewichtsabstände ergeben sich ferner in folgender Weise:

7	Lithium
$7 + 16 = 23$. . .	Natrium
$7 + 2 \times 16 = 39$	Kalium.

u. a. m.