

„Dem angehenden Chemiker kann das Studium der chemischen Formelsprache nicht früh und ernstlich genug empfohlen werden.“ (*) Die Formeln sind beim Unterricht der Chemie nicht sowohl das Endergebnis, als vielmehr ein wesentliches Hilfsmittel zur Befestigung der Grundbegriffe und zum Verständnis des wissenschaftlichen Zusammenhangs der Erscheinungen. Die einfachsten qualitativen und quantitativen Verhältnisse der Elemente, welche die Körper zusammensetzen, ebenso wie die complicirtesten Beziehungen zwischen den Factoren chemischer Prozesse lassen sich durch Formeln ohne Worte zur klaren Erkenntnis bringen. Aus der theoretischen Formel ergeben sich Schlüsse auf die generelle Beschaffenheit eines Körpers, auf die Classe, der er angehört, auf ganze Reihen von Reactionen und Analogien, denen er unterliegt, und die chemischen Prozesse finden in den symbolischen Gleichungen ihren kürzesten und durchsichtigsten Ausdruck, der in seiner mathematischen Schärfe sogar zum Prüfstein wird, ob die Beobachtung der Vorgänge vollständig war, und ihre Erklärung erschöpfend ist. Vange daher, bevor der Schüler befähigt ist, die Untersuchungen kennen zu lernen oder selbst anzustellen, auf denen die Formeln beruhen, müssen ihm dieselben geläufig werden, muß er im Stande sein, aus ihnen Schlüsse auf die Reactionen zu ziehen, und dieselben zur Lösung stöchiometrischer Aufgaben zu benutzen. Der chemische Unterricht ist daher genöthigt, von vornherein die zur Anschauung gebrachten Erscheinungen mit einer wissenschaftlichen Erklärung zu versehen, die auf bestimmte theoretische Anschauungen basiert, und im Geiste derselben die Formelsprache zu bilden. Wenn nun hierdurch die ersten Schritte des Anhängers vielfach gehemmt und verzögert werden, so kann man nicht läugnen, daß die electrochemische Theorie, welche bisher die ganze Chemie beherrschte, durch ihre Einfachheit und Consequenz sehr geeignet war, über diese Schwierigkeiten hinwegzuhelfen, wobei sich namentlich ihre leicht faßlichen, streng dualistischen Formeln, und die übereinstimmende consequente Nomenklatur sehr förderlich erwiesen. In der Entwicklung der chemischen Wissenschaft hat sich aber im Laufe des letzten Decenniums eine Wandlung der theoretischen Grundanschauungen vollzogen, und zwar in so durchgreifender Weise, daß fast das ganze Lehrgebäude von Fundament aus einen Umbau erfahren hat. Die electrochemische Theorie ist aufgegeben, und an ihre Stelle sind neue Normen für die Verbindung und Zusammensetzung der Körper getreten. Demgemäß sind auch die dualistischen Formeln, von denen der „neuern Chemie“ verdrängt worden, welche nach Inhalt, Form und Bedeutung sich wesentlich von ihnen unterscheiden. Der Übergang aus dem alten, geläufig gewordenen, in diesen neuen Ideenkreis hat auf der Schule natürlich manche Schwierigkeit zu überwinden, und es müßte sogar in Hinblick auf den pädagogischen Werth der älteren Theorie bedenklich erscheinen, das alte bewährte Geleis des Unterrichts zu verlassen, wenn es sich nicht darum handelte, einem wirklichen, in der Wissenschaft anerkannten und bereits vollzogenen Fortschritt zu folgen, und wenn in der begrifflich vertiefteren, dem Wesen der Stoffe näher kommenden Auffassung der neuern Chemie nicht gerade das geboten wäre, was ebenso den speciell wissenschaftlichen, als den allgemeinen Bildungszweck der Schule fördern muß. Die Anbahnung des Übergangs ist aber namentlich dadurch erschwert, daß die ganze herkömmliche und noch jetzt gebräuchliche Nomenklatur auf der electrochemischen Annahme begründet ist, und daher die neuen Formeln nicht mehr vollkommen deckt; daß ferner den Schülern Hilfsmittel zur Selbstbelehrung noch fehlen, vielmehr sich in ihren Händen meist Lehrbücher befinden, in denen die ältere Auffassung vertreten ist. Soll sich also trotzdem die neuere Formelsprache

*) A. G. Hoffmann. Einleitung in die moderne Chemie. 5te Aufl. p. 120.

rasch und sicher einbürgern, so erfordert es einer sorgfältigen Einführung in dieselbe mit Darlegung namentlich der Unterschiede von der frühern. Dies hat mich veranlaßt, die hier gebotene Gelegenheit zu dem Versuche zu benutzen, die Principien der neuern Chemie in möglichst faßlicher Weise und in größerer Ausführlichkeit darzulegen, als es im Schulunterricht geschehen kann, um dadurch das Verständniß ihrer Formeln zu erschließen.

Um aber in Hinblick auf diesen Zweck, das Verhältniß der modernen Ansichten zur ältern Theorie, namentlich als eines Fortschrittes, recht erkennbar zu machen, schien es erforderlich, überall an die bisherigen Anschauungen anzuknüpfen, und daher die Fundamente der ältern Formelsprache in übersichtlicher Darstellung voranzuschicken.

Die ältern Äquivalente.

In jeder chemischen Verbindung stehen die Bestandtheile in unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu einander. Dieser Satz, der, so lange man sich mit der quantitativen Zusammensetzung der Körper beschäftigt hat, also seit Lavoisier, als Axiom angenommen, nur vorübergehend von Berthollet angezweifelt wurde, kann jetzt, durch unzählige Thatfachen bewahrheitet, als das erste Gesetz der Verbindungslehre betrachtet werden. Unveränderliche Zusammensetzung ist daher das wesentliche Merkmal einer chemischen Verbindung. Die Resultate der quantitativen Analyse, die Angaben der Bestandtheile in Procenten der ganzen Verbindung, so unentbehrlich sie zur Kenntniß der Körper sind, würden indessen dem Gedächtniß unüberwindliche Schwierigkeiten darbieten. Erst, wenn diese Zahlen auf andere Einheiten bezogen und vergleichbar gemacht sind, treten aus ihnen neue Gesetze hervor, welche in der scheinbaren Regellosigkeit Ordnung schaffen. Vergleicht man nämlich zunächst die verschiedenen Verbindungen, welche zwei Elemente mit einander bilden, den einen Bestandtheil als Einheit nehmend, so ergibt sich, daß die Quantitäten des andern in einem sehr einfachen, durch rationale Zahlen ausdrückbaren Verhältniß stehen. Man nennt dies Gesetz, das von Dalton zuerst ausgesprochen wurde, das der multiplen Proportionen: Wenn zwei Elemente sich in mehrfachen Verhältnissen verbinden, so geschieht es stets in rationalen Vielfachen eines Grundverhältnisses. In den meisten Fällen, z. B. in allen Verbindungsreihen, welche Sauerstoff, Schwefel, Chlor bilden, sind diese Vielfache sogar durch sehr kleine, meist ganze Zahlen ausdrückbar.

Nimmt man ferner in den Verbindungen eines Elements z. B. des Sauerstoffs mit allen übrigen die Quantität des erstern als Einheit an, so erhält man für die andern eine Reihe von Zahlen, durch welche oder durch deren Multipla die verhältnismäßigen Quantitäten angegeben werden, in denen sie sich mit jenem Vergleichskörper verbinden. Die so gefundenen Zahlen haben aber die weitere und wichtigere Bedeutung, daß sie auch das Verhältniß ausdrücken, in welchem sich diese Elemente untereinander verbinden. Dies spricht sich in dem dritten Hauptgesetze der chemischen Proportionen aus: Alle Elemente verbinden sich untereinander nach festen gegenseitigen Verhältnissen. Die betreffenden Zahlen nennt man die Äquivalentzahlen oder Äquivalente, womit man andeuten will, daß dies die Gewichtsmengen seien, in denen sich die Grundstoffe in analogen Verbindungen gegenseitig ersetzen können. Da aber ein solcher Ersatz nicht für alle Elemente zu beobachten ist, so sind die Äquivalente im Grunde nur die Verbindungsgewichte der Elemente, und da viele sich in multiplen Verhältnissen vereinigen, so können die Äquivalente nur das Verbindungsgewicht einer dieser Verbindungen darstellen, in denen man Grund hat eben die Einheit des Äquivalents anzunehmen. Für manche Fälle, wo eine wirkliche Vertretung eines Elements durch das andere nicht beobachtet werden konnte, bleibt daher bei der Annahme des Äquivalents eine gewisse Willkür. So ist dasselbe z. B. beim Silicium bald = 21, bald = 14 gesetzt worden, je nach dem man in der Kieselsäure 3 oder 2 Äquivalente Sauerstoff auf 1 Äq. Silicium annahm. Welches Element man als Vergleichungseinheit aller übrigen wählt, ist im Grunde gleichgültig. Man hat dazu früher den Sauerstoff, später den Wasserstoff benützt, weil im letztern Falle die Äquivalente vielfach als ganze Zahlen erscheinen.

Schon Dalton, der Entdecker der multiplen Proportionen, suchte sich für diese Thatsache eine theoretische Begründung zu schaffen durch die Vorstellung, daß alle Körper aus kleinen, nicht weiter zerlegbaren Theilen, aus Atomen beständen, und daß die Verbindungen durch Aneinanderlagerung solcher Atome entstünden, welche von der chemischen Verwandtschaftskraft, der Affinität, zusammengehalten würden. Das Resultat der Vereinigung sei ein einziges Atom eines neuen Körpers, ein zusammengesetztes Atom. Im einfachsten Falle verbinde sich 1 Atom des einen mit 1 Atom des andern, häufig aber auch mit 2, 3 oder mehr. Nun ist es zwar unmöglich, die absoluten Gewichte dieser Atome zu bestimmen, wohl aber lassen sich aus den beobachteten Verbindungsverhältnissen Schlüsse ziehen auf die relativen Gewichte der Atome. In diesem Sinne wurden die Äquivalente daher auch Atomgewichte genannt. Da es aber vielfach zweifelhaft blieb, wie viel elementare Atome in den zusammengesetzten enthalten seien, so gab man später diesen Namen auf, und betrachtete die Äquivalente, absehend von jeder theoretischen Vorstellung, nur als Ausdruck des Thatsächlichen. Erst in der modernen Chemie hat man diese theoretischen Vorstellungen weiter ausgebildet und zur Grundlage der neuen Atomgewichte gemacht.

Die stöchiometrische Gesetzmäßigkeit, welche soeben für die Elemente dargelegt ist, gilt ebenso für die Verbindungen derselben. Das Äquivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Äquivalente seiner Bestandtheile, und alle Verbindungen desselben mit andern gehen wiederum nach den Äquivalenten oder ihren einfachen Multiplen vor sich.

Aus diesen Grundgesetzen erwächst nun auch die chemische Zeichensprache. Indem man nämlich mit dem Symbole der Elemente einen quantitativen Begriff verknüpft, nämlich den des Äquivalents, stellt die Formel eines Körpers sowohl seine qualitative wie auch quantitative Zusammensetzung dar. Die Formel der Kohlensäure CO_2 z. B. läßt erkennen, daß 22 Gew.-Th. derselben aus 6 Th. C und 16 Th. O bestehen. Die chemische Formel eines Körpers, geschrieben in dem einmal festgestellten Alphabete der Äquivalente, ist daher der bequemste und klarste Ausdruck seiner Zusammensetzung, und es bedarf nur einfacher Proportionsrechnungen, um aus ihr alle stöchiometrischen Fragen zu beantworten. Sind in einer Formel nur die Äquivalente der Grundstoffe mit den betreffenden Coefficienten nebeneinandergestellt, welche aus der Analyse hervorgehen, so nennt man sie empirisch. Die empirischen Formeln geben über alle quantitativen Verhältnisse der elementaren Bestandtheile genügenden Aufschluß, sagen aber nichts über die nähere Zusammengehörigkeit derselben unter sich, über die Constitution des Körpers. Formeln, welche auch dieser höhern Anforderung entsprechen, nennt man rationale. Die Aufstellung solcher setzt aber weitere theoretische Begriffe über die chemische Verbindung voraus, zu deren Darlegung wir nun übergehen.

Das electrochemische System.

Bald, nachdem die zerlegende Wirkung des electrischen Stromes auf chemische Verbindungen entdeckt und durch viele Untersuchungen erforscht war, wurde von H. Davy zur Erklärung der Affinitätserscheinungen überhaupt eine electrochemische Theorie aufgestellt, und später von Berzelius (1819) zu einem vollkommenen Systeme entwickelt, das eine allgemeine Anerkennung bei allen Chemikern fand, und lange Zeit die ganze Wissenschaft beherrscht hat, bis in neuerer Zeit die schon früher (seit 1839) von Dumas angebahnte Typentheorie ihm diese Herrschaft streitig macht. Wegen der Einfachheit ihres Prinzips und der Consequenz seiner Durchführung hat sie für die Entwicklung und Verbreitung der Chemie eine Bedeutung gehabt, wie keine andere vor ihr.

Die Grundvorstellung dieser Hypothese ist die, daß die Atome der Körper bei gegenseitiger Berührung sich polar electrisch verhalten, aber so, daß die Electricität des einen Pols, entweder des positiven oder negativen vorwaltet. Die chemische Verwandtschaft zweier Körper beruht daher auf der Anziehung ihrer vorwaltenden Electricitäten und die Verbindung auf dem Ausgleich derselben. Hieraus erklärt sich zunächst die Thatsache der Electrolyse: Der electrische Strom hebt durch eine stärkere Anziehung

diejenige der chemisch-verbundenen Elemente auf. Dann folgt daraus als Grundgesetz der Constitution, daß alle Verbindungen binäre, d. h. aus je zwei Bestandtheilen zusammengesetzt sein müssen. Da ferner die Größe der Verwandtschaft von der Intensität der vorwaltenden Electricität abhängt, so können alle Elemente in eine Reihe zusammengestellt werden, in der immer das folgende im electrischen Gegensatz zum vorhergehenden steht, also chemische Verwandtschaft zu ihm hat, und jedes um so größere, je weiter es von ihm getrennt ist. Dies ist die sogen. electrochemische Spannungsreihe, an deren positiven Ende das Kalium und die andern Metalle, auch der Wasserstoff, an deren negativen dagegen der Sauerstoff, Schwefel, das Chlor und die meisten der sogen. Metalloide stehen. Es muß sogleich bemerkt werden, daß es niemals gelungen ist, für alle Elemente ihre Stelle in dieser Reihe mit Sicherheit zu bestimmen; unleugbar aber ist, daß viele Thatsachen der Affinität darin ihren Ausdruck finden, namentlich die große Verwandtschaft aller Glieder des einen Endes mit denen des entgegengesetzten.

In den Verbindungen je zweier Elemente, den Verbindungen 1ster Ordnung, ist die electrische Spannung nicht immer ausgeglichen, sondern öfters bleibt eine Electricität noch vorwiegend. Dies ist bei den Verbindungen des Sauerstoffs die Regel. Die Verbindung hat daher selbst wieder einen positiven oder negativen Charakter und ist daher befähigt, sich mit einer gegensätzlich-electrischen Verbindung zu vereinigen. Die daraus hervorgegangenen Körper unterliegen daher, wie es die experimentelle Erfahrung bestätigt, ebenfalls der Electrolyse. Hierauf nun beruht die Eintheilung der Verbindungen 1ster Ordnung in basische, saure und indifferenten. Die löslichen Basen, ebenso wie die löslichen Säuren zeigen im Geschmack und in der Wirkung auf einige Pflanzenpigmente gewisse gemeinsame Eigenschaften, die man als basische und saure Reaction bezeichnet, durch welche sie ihren chemischen Gegensatz sehr kenntlich machen. Die aus der Affinität der Basen und Säuren hervorgehenden Verbindungen werden Salze genannt, und der volle Ausgleich der basischen und sauren Reaction die Neutralisirung. Man unterschied daher ursprünglich neutrale, basische und saure Salze; indeß mußte der Unterschied derselben bald schärfer und und unabhängig von der Reaction, auf ein bestimmtes Verhältniß zwischen den Äquivalenten der Basis und Säure gegründet werden, da bei vielen Salzen eine neutrale Reaction überhaupt nicht eintritt. Die Säuren werden daher als 1, 2, 3 mehr basisch bezeichnet, die Basen als 1 oder mehr säurig, je nach der Zahl der Äquivalente, die sie in den als neutral betrachteten Salzen binden.

Im electrochemischen System unterscheidet man aber bei der Bildung der Salze zwei heterogene Fälle. Entweder treten Säure und Basis zu einem Körper 2ter Ordnung zusammen: dies sind die Amphibisalze, im Besondern: Sauerstoff- und Sulpho-Salze, deren Name und Formel beide Componenten nebeneinanderstellt, z. B. schwefelsaures Kali: KO, SO^3 ; oder Säure und Basis zerlegen sich gegenseitig, und bilden zwei Körper, das Salz und sich abscheidendes Wasser: dies sind die Haloid-salze, Verbindungen 1ster Ordnung eines Metalles mit den Elementen der Chlorgruppe. Diese gehen aus der Doppelzerlegung der Wasserstoffsäuren mit den Metalloxyden hervor, und ihr Name und ihre Formel nennt daher als Bestandtheile nicht mehr die Säure und Basis, sondern nur die Reste derselben. Aus Chlorwasserstoffsäure z. B. und Kaliumoxyd entsteht Chlorkalium KCl und Wasser. Als salzartige Verbindungen müssen auch die Hydrate der Basen und Säuren betrachtet werden, in denen das sonst indifferente Wasser die Rolle der Säure oder Basis spielt, ohne ihnen die entschiedene Reaction nach der einen oder andern Seite hin zu nehmen, eine solche vielmehr erst ertheilend; wie auch zur Salzbildung die wasserfreien Basen und Säuren viel weniger als ihre Hydrate geschickt sind. Bei der Bildung der Salze aus letztern scheidet sich das Hydratwasser ab, bei ihrer Trennung gefellt es sich den Bestandtheilen gemeinlich wieder zu.

Doppelsalze sind in dieser dualistischen Theorie chemische Verbindungen zweier Salze, meist mit übereinstimmender Säure, als solche durch das nach Äquivalenten bemessene Quantitätsverhältniß charakterisirt, und dadurch von den Salzgemengen wohl unterschieden, die durch das vicariirende Auftreten isomorpher Basen und Säuren innerhalb derselben Krystallgestalt entstehen. Die Doppelsalze sind daher

Verbindungen 3ter Ordnung. Auch viele saure und basische Salze wurden als Doppeltalze des neutralen und des Hydrats der Säure oder Basis aufgefaßt, z. B. saures schwefelsaures Kali: $K\ddot{S} + H\ddot{S}$, basisch kohlenfaures Bleioxyd: $Pb\ddot{O} + PbH$.

Die Elemente, welche in den Säuren und Basen mit dem Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff verbunden sind, wurden Radicale dieser Verbindungen genannt. So war Schwefel das Radical der Schwefelsäure, Stickstoff das der Salpetersäure. An diese einfachen Radicale reihten sich die zusammengesetzten an, auf welche in den Verbindungen von drei und mehr Elementen analogen Charakters das Prinzip der binären Zusammensetzung führen mußte. Und nachdem es gelungen war, mehrere dieser hypothetischen Radicale zu isoliren, wurden dieselben allgemein anerkannt und den einfachen Radicalen coordinirt. Solche waren das Cyan, Ammonium und viele andere, welche die organische Chemie lieferte. Denn die theoretische Unterordnung der organischen Verbindungen unter die Gesetze der electrochemischen Hypothese gelingt eben nur durch Annahme zusammengesetzter Radicale, so daß man die organische Chemie sogar als die der zusammengesetzten Radicale zu bezeichnen pflegte.

Aus der nach allen Seiten ausgebildeten electrochemischen Theorie entspringt nun eine ebenso consequente Formelsprache. An Stelle der empirischen Formel konnte für die hinlänglich erforschten Körper eine rationelle gegeben werden, deren oberstes Prinzip der Dualismus der Zusammensetzung ist. Deutlich lassen sich in ihnen der positive und negative Bestandtheil schon an der Stellung unterscheiden. Denn in den Säuren und Basen wird das Radical, in den Salzen die Basis, überhaupt überall der positive Theil voran geschrieben. Zusammengesetzte Radicale, oft mit eignen einfachen Symbolen versehen, ordnen sich ebenso diesem Prinzip unter. Die Namen der Verbindungen schließen sich den rationalen Formeln auf das Engste an, und werden ein treues Abbild dieser dualistischen Anschauungen, besonders in der deutschen Sprache, deren Biegsamkeit auch den verschiedenen Verbindungsstufen durch Augmente und Flexionen gerecht wird.

Das Gesetz der einfachen Gasvolumina.

Die im Obigen in ihren Grundzügen dargestellte Theorie der ältern Chemie gründet ihre Formeln nur auf die Verbindungsgewichte, die sogen. Äquivalente, während die Volumverhältnisse darin keine Berücksichtigung finden, obgleich diese nicht minder einfachen und allgemeinen Gesetzen unterworfen sind. In einer vollkommenen Formelsprache dürfen dieselben besonders deshalb nicht unbeachtet bleiben, weil aus ihnen eigentlich erst die atomistische Constitution der Verbindung erkennbar wird. Indem nun die neuere Chemie die Volumverhältnisse geradezu in den Vordergrund stellte, hat sie sowohl den Begriff, der mit den Symbolen verknüpft wird, als auch die ganze Bedeutung der Formeln geändert. Den Ausgangspunkt dieser so wesentlichen Umgestaltung der chemischen Sprache bildet das Gesetz des Gay Lussac von den einfachen Gasvolumen: Die gasförmigen Elemente verbinden sich stets nach rationalen, durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen ihrer Volumina, und auch die Räume der entstandenen Verbindungen stehen in so einfachem Verhältniß zu den Bestandtheilen. Beispielsweise verbinden sich:

1 vol Wasserstoff	mit 1 vol Chlor	zu 2 vol Chlorwasserstoff.
2 " Wasserstoff	" 1 " Sauerstoff	" 2 " Wasser.
3 " Wasserstoff	" 1 " Stickstoff	" 2 " Ammoniak.
1 " Stickstoff	" 1 " Sauerstoff	" 2 " Stickoxyd.
2 " Stickstoff	" 1 " Sauerstoff	" 2 " Stickoxydul.

Obgleich nicht alle Elemente gasförmig bekannt sind, und experimentel dies Gesetz sich nur in den Fällen beweisen läßt, wo beide Bestandtheile gasförmig sind, so hat man jedoch allen Grund, es als ein allgemein gültiges anzunehmen, wonach alle Körper, sofern sie durch erhöhte Temperatur in Gas oder Dampfzustand versetzt wären, sich nach einfachen Gasvolumen verbinden würden. Da nun aber dieselben Körper sich auch nach bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden, so muß für beide Thatsachen

der gemeinsame Grund in der innersten Natur der Stoffe selbst, in der Beschaffenheit der Atome gesucht werden. Da z. B. das Wasser aus der Verbindung von 2 vol Wasserstoff und 1 vol Sauerstoff hervorgeht, deren Gewichte sich wie 1:8 verhalten, so ist der Schluß gerechtfertigt, daß auch in dem kleinsten Theilchen Wasser dieselben Raum- und Gewichtsverhältnisse stattfinden, daß also in ihm 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sei (oder möglicherweise gleiche Vielfache beider), und daß das Gewicht eines Atoms Wasserstoff sich zu dem eines Atoms Sauerstoff wie 1:16 verhalte. Bezeichnet man daher diese verhältnismäßigen Gewichte der Wasserstoff- und Sauerstoffatome mit H und O, so ist H^2O die atomistische Formel des Wassers. Die Vergleichung mit den Äquivalenten zeigt, daß das Äquivalent des Sauerstoffs = 1 Atom, das des Wasserstoffs = 2 Atome ist.

Durch derartige Schlüsse hatte man schon in einer frühern Periode der Chemie die atomistische Zusammensetzung der Körper und die Atomgewichte der Elemente ermittelt, und namentlich Berzelius hat sich nur atomistischer Formeln und der Atomgewichte statt der Äquivalente bedient, die erst zur allgemeinen Anwendung gelangten, als man jede Speculation über den innern Grund der Zusammensetzung aufgebend, nur die Thatsachen der Waage gelten ließ. Diese ältern Atomgewichte hatten das Gewicht eines Doppelatoms Wasserstoff zur Einheit, kamen daher mit den gebräuchlichen Äquivalentzahlen überein, wenn man das Atomgewicht gewisser Elemente verdoppelte. Solche Elemente waren: H, Cl, Br, I, N, P, As u. a. m., deren Doppelatome mit durchstrichenen Symbolen geschrieben wurden. Später ließ man diese Andeutung atomistischer Zusammensetzung weg, und verdrängte die Atomgewichte gänzlich durch die Äquivalentzahlen.

Die neuern Atomgewichte und Molekularformeln.

Die neuere Chemie ist zu den atomistischen Symbolen zurückgekehrt, hat aber zuvor die Begriffe über die lezten Theilchen der Körper genauer festgestellt.

Die kleinsten Massentheilchen, d. h. Theile, welche für mechanische Kräfte als untheilbar gedacht werden müssen, nennt man Moleküle. Jeder Körper ist ein Aggregat von Molekülen, die unter sich räumlich getrennt und namentlich in gasförmigen Materien so weit von einander entfernt sind, daß ihre eigene Größe gegen die Zwischenräume als verschwindend klein angenommen werden muß. Daraus, daß bei allen Gasen gleicher Druck und gleiche Wärmezunahme eine gleiche räumliche Veränderung hervorbringt, folgert man, daß in gleichem Volumen, unter übereinstimmenden Bedingungen des Drucks und der Wärme, bei allen Gasen eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten ist. Die Gewichte der Moleküle verschiedener Gase verhalten sich daher wie die Gewichte gleicher Volumina derselben, also wie ihre specifischen Gewichte. Da sich z. B. die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoff und Stickstoff wie 1:14 verhalten, so muß 1 Mol. Stickstoff 14 mal schwerer sein als 1 Mol. Wasserstoff. Für die Vergleichung der Molekulargewichte ist es daher bequemer, die spec. Gewichte der Gase statt auf atmosphärische Luft lieber auf ein Element, nämlich den Wasserstoff, als Einheit zu beziehen. Die dadurch erhaltenen Zahlen nennt man Volumgewichte. So ist z. B. das Volumgewicht

$$\begin{array}{ll} \text{des Wasserstoffs} = 1. & \text{des Stickstoffs} = 14. \\ \text{des Sauerstoffs} = 16. & \text{des Chlors} = 35,5. \end{array}$$

und die Molekulargewichte dieser vier Körper verhalten sich wie 1:16:14:35,5.

Die Moleküle zusammengesetzter Körper sind selbst zusammengesetzt, und lassen sich, zwar nicht mechanisch, aber durch chemische Kräfte in neue Theile zerlegen. Diese kleinsten Mengen einfacher Körper, die in chemischer Verbindung auftreten, nennt man Atome. Das Molekül eines zusammengesetzten Körpers enthält wenigstens 2 Atome, kann aber auch 3 und mehr enthalten. So besteht das Molekül des Chlorwasserstoffs aus 2, das des Wassers aus 3, des Ammoniaks aus 4 Atomen.

Die absolute Größe des Moleküls ist nicht bestimmbar, ebensowenig diejenige der Atome. So wie man aber die Molekulargewichte gasförmiger Körper relativ, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit angeben konnte, so ist dies auch bei den Atomen möglich. Kennt man nämlich die Zahl der Atome

eines zusammengesetzten Moleküls, so läßt sich aus den bekannten Verbindungsgewichten auf das Verhältnis der Atomgewichte schließen. Da z. B. das Molekül Chlorwasserstoff aus 1 Atom H und 1 Atom Cl besteht, und darin 1 Gew.-Th. H mit 35,5 Gew.-Th. Cl verbunden sind, so verhalten sich die Atomgewichte dieser Elemente wie 1 : 35,5. Setzt man daher das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit, so ist das Atomgewicht des Chlors = 35,5. Und da Wasser aus 2 Atom H und 1 Atom O besteht, und beide Bestandtheile sich im Verhältnis 1 : 8 verbunden haben, so muß das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 sein. Die Atomgewichte der Elemente sind daher gleich den Verbindungsgewichten bezogen auf das Atom- und Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit. Bei den gasförmigen Elementen, welche sich nach dem Gesetz des Gay Lussac in einfachen Volumverhältnissen verbinden, sind die Verbindungsgewichte auch gleich den Volumgewichten, die ebenfalls auf den Wasserstoff als Einheit bezogen werden; die Atomgewichte dieser Körper daher auch gleich den Volumgewichten. Dies letztere ist namentlich für die Controle der Atomgewichte, welche man durch Gewichtsanalyse bestimmt hat, von Bedeutung.

So viel man das Volumen gasförmiger Verbindungen, die aus gasförmigen Elementen hervorgehen, hat beobachten können, ist es stets gleich der doppelten Volumeneinheit gefunden worden. So bilden 2 vol H + 1 vol O = 2 vol Wasserdampf. Nimmt man also das Volumen eines Atoms Wasserstoff als Einheit, so erfüllt das entstandene Molekül Wasser den Raum von 2 Volumen. Ebenso in den andern oben angeführten Beispielen. Indem man das nun als allgemeines Gesetz gelten läßt, kann man in dem so eben erläuterten Sinne sagen: Das Molekül jeder chemischen Verbindung nimmt den Raum von 2 Volumen ein. Das Molekulargewicht zusammengesetzter Körper ist daher stets doppelt so groß als ihr Volumgewicht. Man hat aber allen Grund, dies auch für die einfachen Körper gelten zu lassen: Jedes Molekül eines Elements besteht aus 2 gleichartigen Atomen, und das Molekulargewicht derselben ist ebenfalls doppelt so groß als ihr Atomgewicht. Denn da im obigen Beispiele 2 vol H + 1 vol O = 2 vol Wasserdampf, so entstehen also, weil in gleichen Volumen gleichviel Moleküle enthalten sind, aus 2 mol. H + 1 mol. O stets 2 mol. Wasser. Diese 2 mol. Wasser enthalten aber 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff. Folglich mußte jedes mol. H. und jedes mol. O je 2 Atome enthalten haben.

- Die bisher gewonnenen Resultate fassen wir der bessern Übersicht wegen in folgende Punkte zusammen:
- 1) Die Einheit des Volumgewichts, des Atomgewichts und des Verbindungsgewichts ist der Wasserstoff.
 - 2) Das Verbindungsgewicht der Elemente ist gleich ihrem Atomgewicht.
 - 3) Das Molekül aller Körper, einfacher wie zusammengesetzter, erfüllt den Raum von 2 Volumeneinheiten, das Molekulargewicht ist daher doppelt so groß, als das Volumgewicht.
 - 4) Das Molekulargewicht zusammengesetzter Körper ist gleich der Summe der Gewichte ihrer Atome.

Wenn zwei Körper chemisch auf einander wirken, so sind es ihre einzelnen Moleküle, welche in Action treten. Jeder chemische Proceß wird daher an den Molekülen, und auf diese Weise am klarsten darstellbar sein. Die neuere Chemie bedient sich ausschließlich der Molekularformeln. Indem man nämlich mit den bekannten Symbolen die Atome der Elemente bezeichnet, soll jede aus diesen Atomzeichen geschriebene Formel ein Molekül bedeuten. Jeder chemische Proceß aber wird durch eine Gleichung, deren Glieder Molekularformeln sind, ausgedrückt.

In der folgenden Tabelle sind die neuern Atomgewichte und die ältern Äquivalentzahlen der wichtigsten Elemente zusammengestellt:

Element.	Atomgewicht.	Älteres Äquivalent.	Element.	Atomgewicht.	Älteres Äquivalent.
Wasserstoff	H = 1	1	Fluor	Fl = 19	19
Chlor	Cl = 35,5	35,5	Kalium	K = 39	39
Brom	Br = 80	80	Natrium	Na = 23	23
Zob	Z = 127	127	Silber	Ag = 108	108

Element.	Atomgewicht.	Altes Äquivalent.	Element.	Atomgewicht.	Altes Äquivalent.
Sauerstoff	O = 16	8	Wismuth	Bi = 210	210
Schwefel	S = 32	16	Gold	Au = 197	197
Barium	Ba = 137	68,5	Bor	B = 11	11
Strontium	Sr = 88	44	Aluminium	Al = 27,5	13,7
Calcium	Ca = 40	20	Eisen	Fe = 56	28
Magnesium	Mg = 24	12	Kobalt	Co = 59	29,5
Zink	Zn = 65	32,5	Nickel	Ni = 58	29
Cadmium	Cd = 112	56	Chrom	Cr = 52	26,1
Kupfer	Cu = 63,5	31,7	Mangan	Mn = 55	27,5
Blei	Pb = 207	103,5	Kohlenstoff	C = 12	6
Quecksilber	Hg = 200	100	Silicium	Si = 28	14
Stickstoff	N = 14	14	Zinn	= 118	59
Phosphor	P = 31	31	Platin	= 198	98,7
Arsen	As = 75	75			
Antimon	Sb = 122	122			

Alle folgenden Formeln sind in diesen neuern Atomgewichten geschrieben, welche, wie die Tabelle zeigt, theils mit den ältern Äquivalentzahlen übereinstimmen, theils das Doppelte derselben sind. Kennt man dieses Verhältniß bei den einzelnen Elementen, so ist es leicht die ältern Äquivalentformeln in atomistische umzuschreiben. So wird z. B. aus der ältern Formel des Salpetersäurehydrats: NHO^6 (da N und H unverändert, O aber verdoppelt ist) die neuere Formel der Salpetersäure: NHO^3 ; aus der ältern Formel des schwefeligen Kali: KSO^3 (nachdem sie verdoppelt ist) die atomistische Formel K^2SO^3 . Indessen bleibt dann immer noch zu entscheiden, ob die erhaltene Formel auch wirklich ein Molekül der Verbindung ausdrückt. Dies trifft zwar in den meisten Fällen zu; es giebt aber auch Ausnahmen. So würden z. B. die ältern gebräuchlichen Formeln des Oxalsäurehydrats: C^2HO^4 , und des Oxamids: $\text{C}^2\text{NH}^2\text{O}^2$ in Atomsymbolen geschrieben lauten: CHO^2 und CNH^2O . Dies sind aber nicht die Molekularformeln dieser Körper, welche vielmehr erst durch Verdoppelung daraus entstehen: $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ und $\text{C}^2\text{N}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

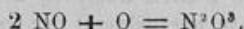
Dies führt auf die Frage, wie die Atom- und Molekulargewichte ermittelt werden können. Die Atomgewichte sind, wie oben erläutert, gleich den Verbindungsgewichten. Indem man nun die kleinste Menge, in der ein Element in Verbindungen eintritt, als ein Atom desselben betrachtet, ergeben sich die Atomgewichte der Elemente aus der Vergleichung ihrer Verbindungen, wobei man von der Annahme ausgeht, daß das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs nur ein Atom repräsentire. Möglicherweise könnten zwar darin auch mehr Atome stecken; jene Annahme ist aber die einfachste und daher allgemein geltende. So ist z. B. die kleinste beobachtete Menge, in der sich der Kohlenstoff überhaupt verbindet, diejenige, in der er im Grubengase auftritt. Dasselbe enthält auf 4 Gew.-Th. Wasserstoff 12 Gew.-Th. Kohlenstoff, und da man aus andern Gründen schließt, daß es 4 Atome Wasserstoff enthält, so muß das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12 sein. Die Atomgewichte sind aber auch gleich den Volumgewichten. Bei denjenigen Elementen, welche gasförmig bekannt und untersucht sind, gewährt daher das Volumgewicht die beste Controle der obigen Bestimmung durch das Verbindungsgewicht. Die Untersuchung des Molekulargewichts kann ebenfalls auf doppelte Weise geschehen. Denn einerseits ist es gleich der Summe der das Molekül bildenden Atome, andererseits bei gasförmigem Zustande gleich dem doppelten Volumgewicht. Bei den ohne Zersetzung vergasbaren Elementen und Verbindungen läßt sich durch das letztere Mittel die Größe des Moleküls mit voller Gewißheit angeben. Ist man jedoch, wie bei allen nicht gasförmig zu untersuchenden Körpern, auf erstere Bestimmung beschränkt, so bleibt es

zuweilen noch zweifelhaft, ob die gefundene Zahl selbst oder ein Mehrfaches derselben das Molekulargewicht sei, wenn nämlich nur die relative Zahl der Atome der untersuchten Verbindung bekannt ist. Meistens indessen lassen sich dann aus der Entstehung oder den Zersetzungsgewichten des Körpers Schlüsse machen, durch welche auch die absolute Zahl seiner Atome folgt.

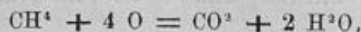
Eine weitere Bestätigung für die aus den Verbindungsgewichten abgeleiteten Atomgewichte bildet auch die spezifische Wärme. Berechnet man nämlich diejenigen Gewichtsmengen verschiedener Elemente, welche einer gleichen Wärmequantität bedürfen, um sich um 1°C zu erwärmen, so findet man, daß diese Gewichtsmengen ihren Atomgewichten proportional sind: die Atomgewichte der Elemente haben eine gleiche Wärmecapacität. Dies von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz zeigt zwar noch verschiedene, hier nicht zu erörternde, Abweichungen, hat aber zur Controle der Atomgewichte nicht unwesentliche Dienste geleistet, zumal für diejenigen festen Elemente, welche zur Bestimmung des Volumengewichts ungeeignet sind.

Was aber bei der Darlegung der allgemeinen Gesetze übergangen wurde, möge noch nachträglich erwähnt werden, daß die allgemeine Regel der Gleichheit des Verbindungs- und Volumengewichts nicht ohne gewisse Ausnahmen bleibt. In diesen Fällen hat man aber das Atomgewicht dem Verbindungsgewichte gleichgesetzt, und statuirt ein abweichendes Volumengewicht. Elemente, welche eine solche Ausnahmestellung einnehmen, sind Istens Phosphor und Arsen, bei denen das Atomgewicht $= \frac{1}{2}$ des Volumengewichts, und Zweis Quecksilber, Cadmium und wahrscheinlich auch Zink, deren Atomgewicht $=$ dem doppelten Volumengewicht ist. Daraus folgt, daß das Molekül des Phosphors und Arsens 4 Atome, das Molekül des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks aber nur 1 Atom enthält. Eine scheinbare Ausnahme machte auch der Schwefel, so lange man seinen Dampf nur bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte untersuchte, wo sein Volumengewicht $= 96$, also dreimal so groß als sein Verbindungs- und Atomgewicht war. Erst als man ihn bei Temperaturen über 800°C untersuchte, zeigte er das normale Volumengewicht $= 32$, das gleich seinem Atomgewicht ist.

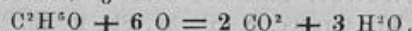
Die Molekularformeln geben nicht allein, wie die ältern Äquivalentformeln, über alle Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile eines Körpers und seiner Zersetzungsproducte Aufschluß, sondern eben so vollständig über die Volumverhältnisse bei gas- oder dampfförmigen Körpern oder der Wechselwirkung mit solchen. Zunächst läßt sich nämlich aus der Molekularformel das Volumgewicht berechnen, indem man das Molekulargewicht durch 2 dividirt. Dann ergibt sich auch die Voluminarzusammensetzung, wenn alle oder einige Bestandtheile gasförmig sind; endlich erkennt man sogleich das Volumen der Zersetzungsproducte. Beispielsweise ergibt sich aus der Molekularformel des Stickoxyds NO, daß in ihm 1 vol N + 1 vol O zu 2 vol NO zusammengetreten sind, daß das Volumgewicht dieses Gases $= \frac{1}{2}(14 + 16) = 15$ ist, und daß, wenn es durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure übergeht nach der Gleichung:



auf 4 vol Stickoxyd 1 vol Sauerstoff dazu erforderlich ist, um damit 2 vol salpetrige Säure zu geben. Das Ammoniak NH^3 hat das Volumgewicht $= \frac{1}{2}(14 + 3) = 8,5$, und 2 vol desselben zerfallen, durch den electrischen Funken zerlegt, in 1 vol N und 3 vol H. Das Grubengas CH^4 bedarf zu seiner Verbrennung nach der Gleichung:



das doppelte Volum Sauerstoff, und bildet damit 1 vol Kohlensäure und 2 vol Wasserdampf. Wenn Kohlenoxyd zu Kohlensäure CO^2 verbrennt, so nimmt es $\frac{1}{2}$ vol Sauerstoff auf und giebt wieder 1 vol Kohlensäure. Der Alkoholdampf $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ hat das Volumgewicht $= \frac{1}{2}(24 + 6 + 16) = 23$. Seine Verbrennung geschieht nach der Gleichung:



1 vol Alkoholdampf bedarf daher 3 vol Sauerstoff und giebt 2 vol Kohlensäure und 3 vol Wasserdampf. Diese Beispiele werden genügen, um die Fruchtbarkeit der Molekularformeln und Gleichungen zu zeigen.

Ihre Vorzüge vor den ältern Formeln sind aber noch tiefer begründet. Denn da sie die wirklichen Einheiten der Körper ausdrücken, in denen dieselben in Wechselwirkung treten, so lassen sie auch in die eigentliche Äquivalenz der Grundstoffe einen Einblick thun, d. h. in die Verhältnisse, in denen diese sich gegenseitig vertreten und austauschen können. Dies führt uns auf den folgenden Abschnitt:

Von der Werthigkeit oder Valenz.

Betrachtet man die Molekularformeln ganzer Reihen von Verbindungen, welche ein Element mit den übrigen bildet, so zeigt sich eine überraschende Gesetzmäßigkeit in der Zahl der gebundenen Atome. Eine solche Reihe bildet der Wasserstoff, eine noch ausgedehntere das Chlor und seine Verwandten: Brom und Jod; eine dritte der Sauerstoff und Schwefel. Die Reihe einiger bekanntern Wasserstoffverbindungen:

ClH	OH ²	NH ³	CH ⁴
BrH	SH ²	PH ³	SiH ⁴
IH		AsH ³	
FlH		SbH ³	

läßt in dieser Gruppierung sogleich erkennen, daß die Zahl der gebundenen Wasserstoffatome auf je ein Atom der verschiedenen Elemente von 1 bis 4 steigt. Die Reihe einiger Chlorverbindungen:

HCl	OCl ²	MnCl ²	NCl ³	CCl ⁴
KCl	BaCl ²	FeCl ²	PCl ³	SiCl ⁴
NaCl	CaCl ²	CuCl ²	AsCl ³	SnCl ⁴
AgCl	MgCl ²	PbCl ²	SbCl ³	PtCl ⁴
	ZnCl ²	HgCl ²	BiCl ³	

zeigt zunächst dasselbe in Bezug auf die Chloratome, was aber wichtiger, daß dieselben Elemente, welche resp. 1, 2, 3, 4 Atome Wasserstoff gebunden hielten, auch ebenso je 1, 2, 3, 4 Chloratome binden, nur daß hier noch andere hinzutreten, deren Wasserstoffverbindungen unbekannt sind. Zwei andre unter sich analoge Reihen bildet der Sauerstoff und Schwefel, von denen die erstere sich so gruppirt:

H ² O	BaO	FeO	N ² O ³	CO ²
Cl ² O	CuO	CuO	P ² O ³	SiO ²
K ² O	MgO	PbO	As ² O ³	SnO ²
Na ² O	ZnO	HgO	Sb ² O ³	PtO ²
Ag ² O	MnO		Bi ² O ³	

Auch hier erscheinen in den einzelnen Gruppen dieselben Elemente, wie in den obigen, aber in einem andern Atomverhältniß, so nämlich, daß 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff oder Chlor entspricht.

Hieraus hat man nun gefolgert, daß jedes Element eine bestimmte Bindefkraft für eine gewisse Zahl von Atomen anderer Elemente besitze, eine Eigenschaft die man Atomigkeit, Werthigkeit oder Valenz genannt hat. Man unterscheidet demnach:

1stens einwerthige, monovalente Elemente, welche sich unter einander nur zu je einem Atom verbinden können. Dies sind die Elemente, welche in der 1sten Gruppe obiger Reihen stehen, nämlich: H, Cl, Br, I, Fl, K, Na, Ag.

2stens zweierthige, divalente Elemente, welche 2 Atome der vorigen binden. Hierher zählen die Elemente der 2ten Gruppe: O, S, Se, Te, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Cr, Cu, Pb, Cd, Hg.

3stens dreierthige, trivalente Elemente, welche 3 Atome einwerthiger Grundstoffe binden. Hierzu gehören die Körper der 3ten Gruppe: N, P, As, Sb, B, Bi.

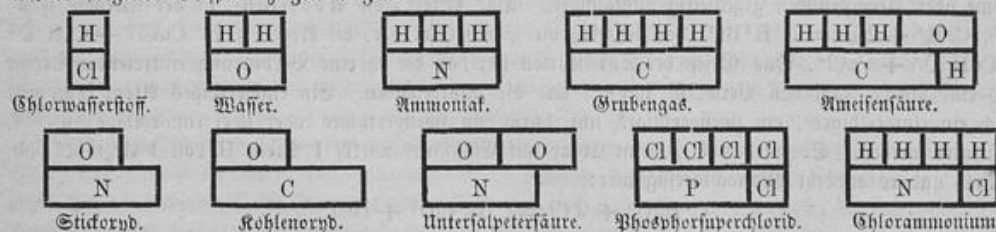
4stens vierwerthige, tetravalente Elemente, welche 4 Atome einwerthiger binden. Hierzu gehören: C, Si, Sn, Ti, Pt.

Einige der seltneren Elemente sind auch fünf- und sechswertig. Man pflegt die Valenz an den Symbolen der Grundstoffe durch darübergesetzte römische Zahlen zu bezeichnen; z. B. $\overset{I}{Cl}$, $\overset{II}{O}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{IV}{C}$, $\overset{VI}{W}$.

Die Einheit, mit der man die Wertigkeit mißt, hat man wiederum dem Wasserstoff entnommen, und betrachtet die von 1 Atom Wasserstoff ausgeübte Wirkung als eine Verwandtschaftseinheit. Demnach kommt den übrigen Elementen je nach ihrer Wertigkeit eine Wirkung von 1, 2, 3, 4 Verw.-E. zu. Während die einwertigen nur ein Atom eines andern einwertigen binden können, binden die zweiwertigen entweder 2 monovalente, oder 1 divalentes Atom, z. B. H^2O , BaO ; die dreiwertigen entweder 3 monovalente, oder 1 monovalentes und 1 divalentes, z. B. NH^3 , $Sb \begin{cases} O \\ Cl \end{cases}$, oder wie in der dritten Gruppe der Sauerstoffreihe, 2 dreiwertige binden 3 bivalente Atome, z. B. N^2O^3 . Die vierwertigen können entweder 4 monovalente: CH^4 , oder 2 bivalente: SiO^2 , oder 1 monovalentes und 1 trivalentes binden: $C \begin{cases} N \\ H \end{cases}$ Cyanwasserstoff.

Verbindungen, in welchen alle Verw.-E. ausgeglichen sind, nennt man gesättigte oder geschlossene. Hierzu gehören alle obigen Beispiele. Sind aber im Molekül einer Verbindung nicht alle Verw.-E. gegenseitig ausgeglichen, so heißt die Verbindung eine offene. So sind z. B. Kohlenoxyd CO , Stickstoffoxyd NO , Untersalpetersäure NO^2 offene Verbindungen. In Bezug auf das darin vorkommende mehrwertige Element unterscheidet man diese auch als ungesättigte, z. B. CO , NO , oder übersättigte, z. B. NO^2 , PCl^3 . Die offenen Verbindungen zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus, durch die Neigung bald durch Aufnahme anderweitiger Atome, bald durch Abgabe der überzähligen sich in gesättigte Verbindungen zu verwandeln. Die gesättigten sind dagegen die relativ beständigen Verbindungen ihrer Grundstoffe, und resultiren in der Regel auch bei allen chemischen Processen; sie sind die normalen Verbindungen, die ungeschlossenen sind die Ausnahmen.

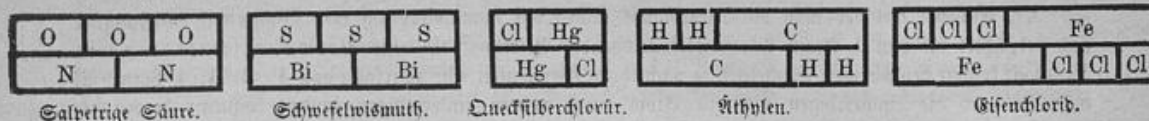
Ob eine Verbindung eine normale oder offene sei, und wie viele Verwandtschaftseinheiten im letztern Falle unbefriedigt geblieben sind, läßt sich bei den einfacheren Molekularformeln sogleich erkennen. Um dies auch bei zusammengesetzteren anschaulich zu machen, bedient man sich wohl handgreiflicher Modelle der verschiedenen Atome. Die einwertigen stellt man als Würfel, die zwei- und mehrwertigen als quadratische Prismen von der Grundfläche jenes Würfels und der doppelten oder mehrfachen Länge dar. Aus diesen Modellen kann man die Formeln der Moleküle aus ihren Atomen zusammenstellen, wie es folgende Beispiele zeigen mögen:



Diese Figuren lassen anschaulich erkennen, daß die Verbindungen der obern Zeile geschlossene, die der untern aber ungeschlossene sind, denn bei letztern bleiben theils Lücken, theils fehlt es, wie bei dem Phosphorsuperchlorid und Chlorammonium, für einige Atome an einer Bindung mit dem übrigen Theil des Moleküls.

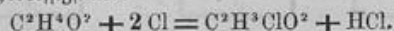
Sind in einem Molekül zwei mehrwertige Atome desselben Elements enthalten, so kann eine gesättigte Verbindung durch verschiedene Atommengen des andern Elements hergestellt sein. Entweder tritt nämlich das letztere mit so viel Atomen ein, als zur Sättigung beider Atome des erstern nöthig sind, z. B. N^2O^3 , Bi^2S^3 ; oder mit weniger, z. B. Hg^2Cl^2 , C^2H^4 , Fe^2Cl^6 , was dann zur Annahme

zwingt, daß die Verw.-E. der beiden mehrwerthigen Atome theilweis durch gegenseitige Bindung befriedigt seien. Dies wird durch folgende Figuren anschaulich:

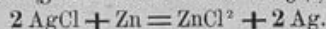


Diese theilweise Bindung zweier gleichartiger Atome kommt besonders beim Kohlenstoff sehr häufig vor, und kann bei ihm als Regel betrachtet werden, sobald er mit zwei oder mehr Atomen im Molekül auftritt. Ohne diese Annahme würden die betreffenden Verbindungen als ungesättigte erscheinen, was durch ihre sonstigen Eigenschaften keineswegs gerechtfertigt wäre. Die Möglichkeit einer derartigen Bindungsweise der Atome ist jedenfalls durch die einfachen Moleküle der Grundstoffe erwiesen, die nur aus zwei gleichartigen Atomen bestehen. Wahrscheinlich ist aber die Affinität zwischen Atomen derselben Art eine weit geringere als die verschiedener, weshalb jene Verbindungen eine relativ geringere Beständigkeit zeigen. So zerfällt Quecksilberchlorür beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Quecksilber, das Äthylen durch Hitze in Grubengas und Kohlenstoff, so wird das Eisenchlorid leicht in Eisenchlorür reducirt, und die geringere Beständigkeit vieler organischen Körper hat denselben Grund. Durch die Annahme der gegenseitigen Bindung erklären sich noch manche, sonst widersprechend scheinende Thatfachen. So zeigt das Stickoxydul N^2O , obgleich es die niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs, keine Neigung, sich zu oxydiren, die dem Stickoxyde NO in so hohem Grade zukommt, entläßt vielmehr seinen Sauerstoff an brennbare Körper weit leichter als die übrigen sauerstoffreichern Verbindungen des Stickstoffs. Dies begründet sich nun ungezwungen aus den Bindungsverhältnissen. Das Stickoxyd ist eine offene, das Stickoxydul dagegen eine geschlossene Verbindung, in welcher zwei Verw.-E. der beiden Stickstoffatome sich gegenseitig binden; daher die Sättigungsbegier des erstern, und die geringe Beständigkeit des letztern.

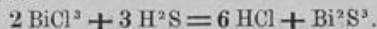
Eine ganz besondere Bedeutung gewinnt die Werthigkeit bei allen chemischen Proceffen, wo durch den Austausch der Bestandtheile neue Körper entstehen. Wenn nämlich auf eine gesättigte Verbindung einfache Körper oder andere gesättigte Verbindungen einwirken, so setzen sich die vorhandenen Verwandtschaftskräfte häufig in ein neues Gleichgewicht, es entstehen neue, und meistens wieder gesättigte Verbindungen, indem entweder wieder alle Atome zu einem Molekül zusammentreten, oder sich einzelne Atome oder Atomgruppen gegenseitig austauschen. Das erstere, die Addition, ist der seltenere Fall, z. B. $C^2H^4 + 2Br = C^2H^4Br^2$, das letztere, die Substitution, die Regel, z. B. $CuCl^2 + CaH^2O^2 = CuH^2O^2 + CaCl^2$. Das Gesetz der Substitution ist: daß die in eine Verbindung eintretenden Atome stets eine gleiche Zahl von Verw.-E. haben, wie die austretenden. Ein einwerthiges Atom kann nur durch ein einwerthiges, ein zweiwerthiges nur durch ein zweiwerthiges oder zwei einwerthige, u. s. f. substituirt werden. So wird z. B., wenn Chlor auf Essigsäure wirkt, 1 Atom H von 1 Atom Cl substituirt, und es entsteht Monochloressigsäure:



Aus Chlor Silber werden von 1 Atom Zink 2 Atom Silber ausgeschieden:



Bei der Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorwismuthlösung wird 1 At. Bi durch 3 At. H und 1 At. S durch 2 At. Cl substituirt:



Die bei der Substitution sich gegenseitig vertretenden Mengen verschiedener Elemente, die man als die eigentlichen Äquivalente derselben anzusehen hat, werden daher durch die Gleichheit der Valenz bedingt. So sind in den obigen Beispielen:

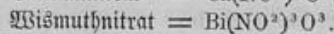
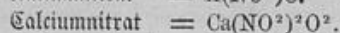
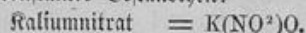
35,5	Gew.-Th.	Cl	äquivalent	1	Gew.-Th.	H.
216	"	Ag	"	65	"	Zn.
210	"	Bi	"	3	"	H.
32	"	S	"	71	"	Cl.

Diese Zahlen erscheinen als die Producte zweier Factoren, der Atomgewichte und der Coefficienten, durch welche die Äquivalenz der verglichenen Elemente bewirkt wird.

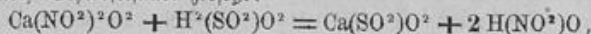
Zusammengesetzte Radikale.

Es sind nicht immer einzelne Atome, welche sich bei chemischen Reactionen austauschen, sondern eben so häufig Atomgruppen, welche in ganzen Reihen von Substitutionsproducten wiederkehren und neben andern variablen Bestandtheilen wie ein einfaches Radikal auftreten. Solche Atomgruppen nennt man daher zusammengesetzte Radikale. Schon bei der electrochemischen Theorie ist ihrer Erwähnung geschehen. Während man aber früher dieselben als präexistirende, enger abgeschlossene Theile einer Verbindung auffaßte, und daher ein besonderes Gewicht auf die Möglichkeit ihrer Isolirung legte, die auch bei einigen gelungen ist, und im andern Falle sie als hypothetische bezeichnete, sieht die neuere Chemie von dieser Möglichkeit als einem wesentlichen Merkmale ab, und versteht darunter nur gewisse Atomgruppen, welche einfache Radikale substituiren können. Natürlich ist dies nur statthaft, wenn in diesen Atomgruppen nicht schon alle Verw.-E. befriedigt sind, sondern noch eine oder einige frei bleiben, mit denen sie in eine andere Verbindung eingreifen können. Den zusammengesetzten Radikalen kommt daher eine ganz bestimmte Valenz zu, und sie sind den einfachen Radikalen, an deren Stelle sie treten, äquivalent. Aber eben deshalb würden sie im freien Zustande ungesättigte Verbindungen sein, also unbeständig oder nicht beständig genug, um isolirt bestehen zu können. Diejenigen, die man bisher isolirt hat, sind in der That meist etwas Anderes als im gebundenen Zustande; was namentlich beim Cyan und Äthyl, den bekanntesten unter den älteren Radikalen, zutrifft. Denn wird das Cyan, das seiner Formel CN gemäß einwerthig ist, isolirt, so bildet sich ein Molekül Dicyan $\left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CN} \end{array} \right.$, analog dem einwerthigen Chlor, das im freien Zustande ein Molekül $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ bildet. Daß dem so ist, beweist die Übereinstimmung des beobachteten Molekulargewichts des freien Cyans = 26 mit dem berechneten des Dicyans $\text{C}^2\text{N}^2 = 26$. Ebenso ist das monovalente Äthyl im isolirten Zustande als Diäthyl $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ zu betrachten. Auch das freie Äthyl C^2H^5 ist ein anderer Körper als das Radikal Äthyl, obgleich beide von derselben Formel. Das freie ist eine gesättigte Verbindung, das Radikal aber zweiwerthig. Dies ist dadurch erklärlich, daß im erstern die beiden Kohlenstoffatome sich mit 2 Verw.-E., im letztern nur mit einem binden.

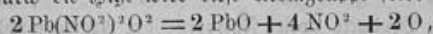
Früher meinte man, die zusammengesetzten Radikale seien vorzugsweise nur den organischen Körpern eigen, und bezeichnete sogar die organische als die Chemie der zusammengesetzten Radikale (Liebig). Dem Studium organischer Körper verdankt auch diese für die moderne Chemie so wichtige Theorie besonders ihre Entwicklung. Nachdem man aber in der eben angegebenen Weise den Begriff erweitert hatte, wurden zusammengesetzte Radikale auch in die unorganische Chemie eingebürgert, in der bisher das Ammonium NH^4 der einzige Vertreter derselben gewesen war. So ist z. B. in allen salpetersauren Salzen die Atomgruppe NO^2 ein constanter Bestandtheil:



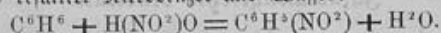
Werden diese Salze durch Schwefelsäure zerlegt:



so tauscht sich NO^2 gegen eine andere Atomgruppe SO^2 der Schwefelsäure aus, ist daher auch in der Salpetersäure $\text{H}(\text{NO}^2)\text{H}$ enthalten. Man hat daher Grund, NO^2 unter dem Namen Nitroxyll als das Radikal der Salpetersäure zu betrachten. Aber noch andere Thatsachen sprechen dafür. Bei der Zersetzung mehrerer Nitrate durch die Hitze wird diese Atomgruppe frei:

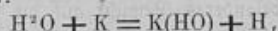


und führt dann den Namen Untersalpetersäure. Andererseits kann sie in vielen Kohlenstoffverbindungen dem Wasserstoff substituirt werden, wodurch die Nitroderivate entstehen. Wirkt z. B. concentr. Salpetersäure auf Benzol, so resultirt Nitrobenzol und Wasser:

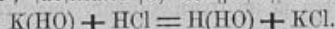


Auf ähnliche Weise wird die Annahme des Sulfurylls SO^2 als Radikal der Schwefelsäure, des Carboxylls CO in der Kohlenensäure, des Phosphorylls PO in der Phosphorsäure gerechtfertigt.

Da die Radicale zurückbleiben, wenn bei den Wechszersetzungen ihrer Verbindungen die variablen Bestandtheile weggenommen werden, so nennt man sie auch Reste (Laurent). So wird z. B. bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium:



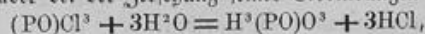
im Wasser ein Atom Wasserstoff durch K substituirt, und in der entstandenen Kaliumverbindung ist vom Wasser nur die Atomgruppe HO erhalten, die man selbst als ein Radikal betrachtet, und den Wasserrest oder Hydroxyll nennt. Die Verbindungen desselben mit andern einfachen oder zusammengesetzten Radikalen gehören zu den bekanntesten und wichtigsten Körpern und heißen Hydroxyde, z. B. Kaliumhydroxyd $\text{K}(\text{HO})$ früher Kalihydrat, Äthylhydroxyd $\text{C}^2\text{H}^5(\text{HO})$ Alkohol. Wenn Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoff behandelt wird, substituirt sich Wasserstoff an die Stelle des Kaliums und es entsteht Wasser:



Wasser ist daher als Wasserstoffhydroxyd zu betrachten. Ähnlich ist der Rest des Ammoniak's, dem ein Atom H entzogen ist, NH^2 unter dem Namen Amid ein in vielen Verbindungen, den sog. Amiden und Aminen wiederkehrendes Radikal, z. B. im Äthylamin $= \text{C}^2\text{H}^5(\text{NH}^2)$.

Die meisten zusammengesetzten Radikale liefert der Kohlenstoff in Verbindung mit einigen andern Elementen, also das Gebiet der sog. organischen Chemie; und wenn man dieselben auch nicht als Atomgruppen von selbstständiger Existenz, sondern nur als Reste betrachten kann, die in ganzen Reihen von Zersetzungen wiederkehren, die sogar je nach der Zersetzung verschiedene sein können, so beruht auf ihnen doch vorzugsweise die wissenschaftliche Erforschung und systematische Ordnung der organischen Körper.

Den zusammengesetzten Radikalen kommt, wie schon oben bemerkt, eine von Null verschiedene Valenz zu, die man auch ihre Basicität genannt hat, nach welcher sich ihre Wirkung bei der Substitution gegen einfache Atome bemisst, deren Kenntniß daher besonders wichtig wird. So sind z. B. Nitroxyll NO^2 , Äthyl C^2H^5 einwerthig, Sulfuryll SO^2 , Carboxyl CO , Äthyl C^2H^5 zweiwerthig, Phosphoryll PO , Glyceryl C^3H^5 dreiwerthig. Die Basicität der Radicale läßt sich aus ihrer Formel erkennen. Vergewärtigt man sich nämlich, daß alle gesättigten Verbindungen stets eine gerade Anzahl von Verw.-E. aufweisen müssen, so ergibt sich als allgemeines Basicitätsgesetz, daß ein Radikal, das eine ungerade Anzahl von Verw.-E. enthält, entweder 1- oder Zweiwerthig, das eine gerade Anzahl derselben enthält, entweder 2- oder Awerthig sein müsse. Zur weitem Entscheidung der noch bleibenden Alternative kann nur die Beobachtung seiner Substitutionen führen. So könnte das Phosphoryll nach seiner Formel für monovalent gehalten werden. Da es aber bei der Zersetzung seiner Verbindungen 3 Atome H substituirt, z. B.:

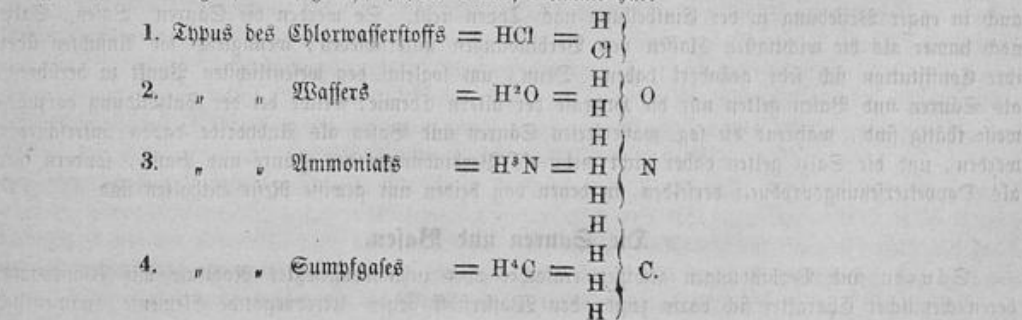


so muß es trivalent sein. Ebenso ist das Glyceryl C^3H^5 als Dreiwerthig erkannt, während das ihm isomere Äthyl C^2H^5 einwerthig ist. Der Grund davon kann nur in den verschiedenen Graden der Bindung der Atome liegen. Im Phosphoryll z. B. kann der O nur mit einer Verw.-E. an den P geknüpft sein, so daß im Ganzen 3 Verw.-E. unbefriedigt bleiben. — In den folgenden Abschnitten werden wir Gelegenheit haben, die Bedeutung der Basicität der Radikale noch weiter zu verfolgen.

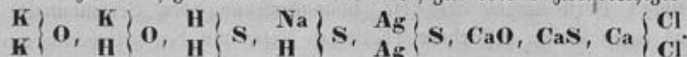
Die typischen Formeln.

Auf Grund des im ganzen Bereich chemischer Wirkungen erkannten Gesetzes der Substitution haben sich die theoretischen Vorstellungen über die Zusammensetzung der Verbindungen wesentlich geändert. Verschiedene aus diesem Gesetze erklärare Thatsachen treten mit der electrochemischen Theorie in Widerspruch, sowohl mit ihrer Hypothese über die Natur der Affinität, als auch den Folgerungen auf die Zusammensetzung der Körper. Daß unter andern ein electropositives Element, wie Wasserstoff, von Chlor, Brom und andern gerade am negativen Ende der Spannungsreihe stehenden Elementen ersetzt werden kann, ohne daß der chemische Charakter der Verbindung wesentlich verändert wird, wie dies bei vielen Kohlenstoffverbindungen beobachtet ist, widerspricht der Annahme einer constanten electricen Polarität der Grundstoffe. Eben so unhaltbar muß die ältere Salztheorie erscheinen, nach der in den Amphotersalzen ein Dualismus von Basis- und Säureanhydriten angenommen wird. Denn beides sind gesättigte Verbindungen, ohne freie Verw.-E., und Complexe aus solchen Atomgruppen sind höchst unwahrscheinlich, weil sie eine Ausnahme von der regelmäßigen Verbindungsweise bilden würden. Aber auch der electriche Strom, auf dessen Wirkung jene Theorie sich wesentlich stützen will, zerlegt die Salze unter geeigneten, störende Einflüsse ausschließenden Bedingungen, nicht wirklich in Basis und Säure, sondern scheidet das vorhandene Metall für sich, aber nicht mit Sauerstoff verbunden ab. Indem man daher aus der Electrolyse wohl noch die Unterscheidung der Elemente in electropositive und negative als geläufige und bequeme Bezeichnung von zwei Gruppen ähnlicher Verwandtschaftsgröße beibehält, hat man jedoch den electricen Dualismus als Grundlage der chemischen Constitution aufgegeben, und sucht mit Umgehung einer andern Hypothese in den Formeln nur den thatsächlichen Erscheinungen der Substitution einen möglichst deutlichen Ausdruck zu geben. Für diesen Zweck sind aber die empirischen Molekularformeln, welche wir bisher kennen gelernt haben, nicht ausreichend; ihm entsprechen erst rationale Formeln, deren Theorie im Folgenden dargelegt werden soll.

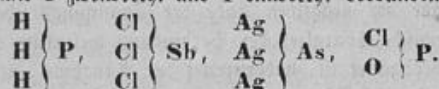
Gleichwie man in der Arithmetik aus den einfachen Ausdrücken, wie Summe, Differenz, Produkt etc. zusammengesetzte hervorgehen läßt, wenn man in den erstern für die Zahlen wieder solche Ausdrücke setzt, der zusammengesetzte aber im Ganzen noch die Form und den Namen des ursprünglichen behält, aus dem er hervorgegangen ist; so legt man auch in der neuern Chemie gewisse Verbindungen als Schemata zu Grunde, auf welche man alle andern zurückführen kann. Diese schematischen Verbindungen nennt man Typen. Werden für einzelne ihrer Atome andere gleichwerthige Atome oder Radikale substituirt, so behält die neue Verbindung, auch wenn sie ein weit größerer Atomcomplex geworden, doch die Form und Bezeichnung vom ursprünglichen Typus bei, und heißt eine Verbindung dieses Typus. Als Schemata hat man solche Verbindungen zu betrachten, in denen die möglichst einfachen Valenzverhältnisse ihrer Atome sich darstellen, nämlich: $(\overset{I}{A} + \overset{I}{B})$, $(\overset{II}{A} + \overset{II}{2B})$, $(\overset{III}{A} + \overset{III}{3B})$, $(\overset{IV}{A} + \overset{IV}{4B})$, $(\overset{V}{A} + \overset{V}{5B})$ etc. Für die Mehrzahl der Körper reichen die vier ersten aus, die man nach den bekanntesten zugehörigen Wasserstoffverbindungen, den sog. typischen Verb., benannt hat:



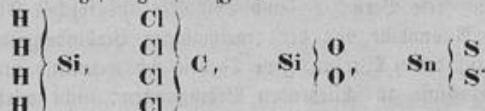
Zu dem Typus Chlornwasserstoff gehören z. B. KCl , AgCl , HBr , HCy , $(\text{NH}^+)\text{Cl}$, $(\text{NH}^+)\text{Cy}$; auch die Moleküle der einwerthigen Elemente. Auf den Typus Wasser müssen alle Verbindungen bezogen werden, deren Moleküle 1 zweierthiges Atom mit 2 einwerthigen oder 1 zweierthiges enthalten, wie z. B.



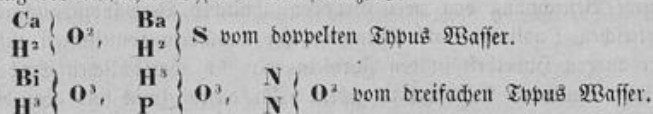
Auf den Typus Ammoniak führen alle Verbindungen, deren Molekül 1 dreierthiges Atom mit 3 einwerthigen, oder statt dessen mit 1 zweierth. und 1 einwerth. verbunden enthalten. Z. B.



Dem Typus Sumpfgas gehören alle Verbindungen an, in deren Molekül 1 vierwerthiges Atom durch 4 mono- oder 2 bivalente Atome gesättigt ist. Z. B.



Manche Verbindungen erfordern, um sie auf einen dieser Typen beziehen zu können, eine Verdoppelung oder Vielfältigung des einfachen Typus. So sind z. B.



Die wahrhaft ungesättigten Verbindungen, deren Zahl verhältnismäßig nicht groß ist, lassen sich keinem der Typen unterordnen. Viele jedoch, die scheinbar zwar ungesättigt sind, reißen sich ebenfalls den typischen Verbindungen an, sobald man in ihnen, wie oben schon auseinandergesetzt, eine verdichtete Lagerung der Atome und ein Radikal annimmt. So gehört z. B. das Stioxydul N^2O , wenn man das Doppelatom Stickstoff zu einem zweierthigen Radikal verdichtet denkt, zum Typus Wasser, und das Eisenchlorid Fe^2Cl^6 , wenn man Fe^2 als sechswerthiges Radikal betrachtet, zum sechsfachen Typus Chlornwasserstoff.

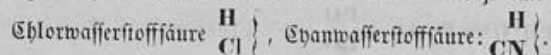
Die Eintheilung der Verbindungen nach diesen Typen läßt zwar die besondern chemischen Eigenschaften, welche von der Eigenart der Elemente und Radikale abhängt, unberücksichtigt, sie stellt aber das Wesen der Zusammensetzung, das sich bei Zersetzung und Reactionen offenbart, in den Vordergrund, und durch die typische Schreibweise werden gerade diejenigen Bestandtheile der Formeln gefondert und hervorgehoben, welche bei den Zersetzungen sich abscheiden und austauschen. Zugleich wird ersichtlich, in welchem Atomwerth dies geschieht. Zieht man aber jene besondern chemischen Eigenschaften mit in Betracht, wie es bei einer naturgemäßen Gruppierung der Körper nothwendig ist, so kommt man zu einer Classification, die mit der auf dualistischen Prinzipien beruhenden im Ganzen übereinstimmt, die jedoch auch in enger Beziehung zu der Eintheilung nach Typen steht. So werden die Säuren, Basen, Salze noch immer als die wichtigsten Classen von Verbindungen unterschieden, wenngleich die Ansichten über ihre Constitution sich sehr geändert haben. Denn, um sogleich den wesentlichsten Punkt zu berühren, als Säuren und Basen gelten nur die Hydrate der ältern Chemie, welche bei der Salzbildung vorzugsweise thätig sind, während die sog. wasserfreien Säuren und Basen als Anhydride davon unterschieden werden, und die Salze gelten daher nicht mehr als Verbindungen der Säure und Basis, sondern nur als Doppelzersetzungsproucte derselben, in denen von beiden nur gewisse Reste enthalten sind.

Die Säuren und Basen.

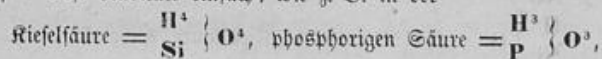
Säuren sind Verbindungen gewisser einfacher oder zusammengesetzter Radikale mit Wasserstoff, deren chemischer Charakter sich darin zeigt, den Wasserstoff gegen electronegative Elemente, namentlich

Metalle und andere ähnliche Radikale austauschen zu können, wobei oft die ihnen meistens zukommende saure Reaction erlischt. Diese Substitutionsproducte nennt man Salze. Alle Säuren werden also als Wasserstoffverbindungen betrachtet, sowohl z. B. die Chlorwasserstoffsäure HCl , als auch die Salpetersäure HNO^3 , was nur möglich ist, wenn man die Atomgruppe NO^3 dem Wasserstoff gegenüberstellt. Alle Säuren verhalten sich bei der Bildung der Salze theoretisch ebenso übereinstimmend, wie es thatsächlich der Fall. Wirkt Chlorwasserstoff oder Salpetersäure auf Kalium, so substituirt sich beide mal dem Wasserstoff das Kalium, und es entsteht KCl oder KNO^3 . Im Besondern unterscheidet man aber zwei Gruppen von Säuren:

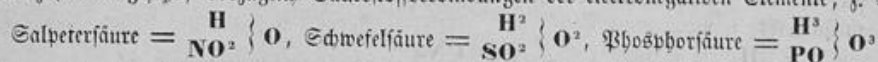
1ten vom Typus Chlorwasserstoff, Haloidsäuren (die älteren Wasserstoffsäuren). Ihre Radikale sind die einwerthigen electronegativen Elemente Cl , Br , I , Fl und einige zusammengesetzte wie Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan. Diese Radikale bilden immer nur je eine Säure; z. B.:



2ten vom Typus Wasser, Oxy Säuren und Sulphosäuren. Diese werden aus dem ein- oder mehrfachen Wassertypus abgeleitet, indem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säure-Radikal ersetzt wird. — Seltener sind diese Radikale einfach, wie z. B. in der



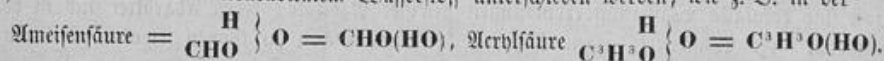
meistens zusammengesetzt, vorzüglich Sauerstoffverbindungen der electronegativen Elemente, z. B. in der



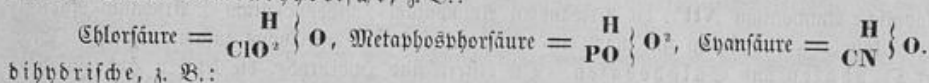
resp. das Nitroxyl NO^2 , das Sulfoxyl SO^2 , das im freien Zustande als Schwefligsäure-Anhydrid bekannt, das Phosphoril PO , das im isolirten Zustande unbekannt ist. Die Säuren dieser Gruppe kann man auch als die Verbindungen der Säure-Radikale mit dem ein- oder mehrfachen Wasserrest HO betrachten, z. B.

Salpetersäure $= \text{NO}^2(\text{HO})$, Schwefelsäure $\text{SO}^2(\text{HO})^2$, Phosphorsäure $\text{PO}(\text{HO})^3$, wodurch auch sie auf den Typus der ersten Gruppe zurückgeführt werden.

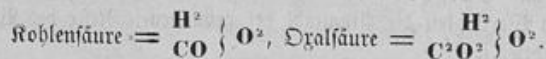
Den Wasserstoff einer Säure, der sich durch Metall substituiren läßt, nennt man den typischen. Er ist bei der Salzbildung der variable Bestandtheil. In den typischen Formeln nimmt er eine gesonderte Stellung ein, bei der andern Schreibweise ist er der Wasserstoff des Hydroxyls, und kann daher sogleich von anderm etwa intraradikalem Wasserstoff unterschieden werden, wie z. B. in der



Nach der Zahl seiner Atome, die das Werthigkeitsmaaß für das zu substituierende Metall ist, theilt man die Säuren in monohydrische, z. B.:



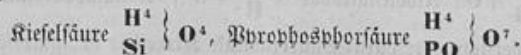
dihydrische, z. B.:



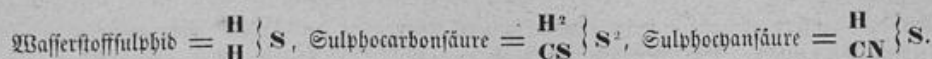
trihydrische, z. B.:



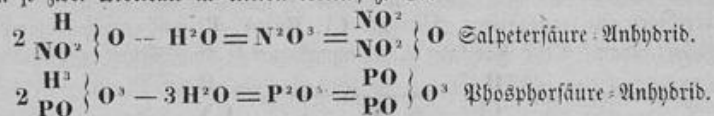
tetrahydrische, z. B.:



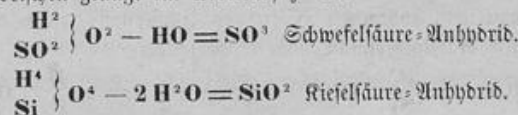
Den Oxy Säuren sind die Sulphosäuren analog, indem der O hier durch S vertreten wird, an deren Spitze daher der Schwefelwasserstoff als typische Verbindung steht, z. B.:



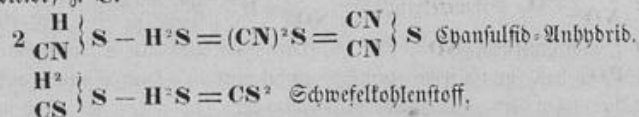
Denkt man sich aus einer Oxyssäure den typischen Wasserstoff mit dem nöthigen Sauerstoff in der Form von Wasser abgeschieden, so bleibt eine Verbindung zurück, die man das Anhydrid der Säure nennt. Dieser Proceß gelingt bei mehreren durch Erhitzen (SiO^2 , BO^2); bei andern bedarf man zur Darstellung ihrer Anhydride weiterer Umwege (SO^3 , P^2O^5). Einige sind nur als Anhydride bekannt (SO^2 , CO^2), während bei andern diese Verbindungen fehlen [Chlorsäure $\text{ClO}^2(\text{HO})$, Übermangansäure $\text{MnO}^3(\text{HO})$]. Bei den mono- und trihydrischen Säuren ist die Abscheidung des Wassers nur möglich, wenn je zwei Moleküle in Action treten, z. B.:



Bei den di- und tetrahydrischen genügt ein Molekül, z. B.:



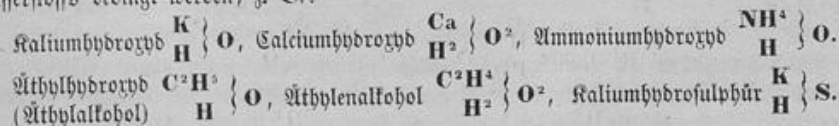
Ähnliches gilt von den Sulphosäuren, bei denen Schwefelwasserstoff abgeschieden werden muß, damit das Anhydrid zurückbleibt, z. B.



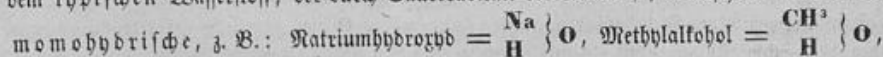
Die meisten Sulphosäuren aber, welche zu wohlbekannten Sulphosalzen gehören, sind als solche nicht darstellbar, sondern zerfallen sogleich in H^2S und das betreffende Anhydrid, wie As^2S^3 , As^2S^5 , Sb^2S^3 , Sb^2S^5 , SnS^2 .

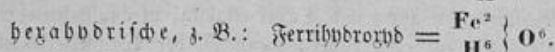
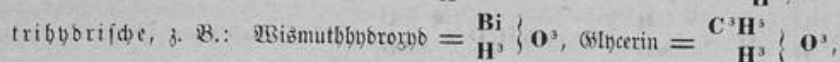
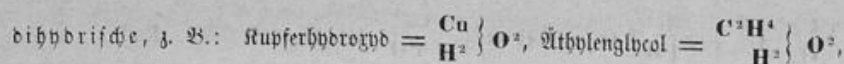
Die Anhydride der Säuren haben den sauren Charakter verloren, viele erlangen ihn aber wieder, sobald sie mit Wasser zusammenkommen, mit dem sie sich zu Säuren restituiren, z. B. $\text{P}^2\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O} = 2\text{H}^3(\text{PO})\text{O}^3$, feuchte CO^2 und SO^2 reagiren sauer.

Basen sind ebenfalls Wasserstoffverbindungen gewisser Radikale, deren Charakter sich in der Fähigkeit ausdrückt, den Wasserstoff gegen Säureradikale austauschen zu können, wobei die ihnen etwa zukommende basische Reaction ganz oder theilweis erlischt, und ein Salz entsteht. Ihre Radikale sind entweder einfache, nämlich die electropositiven Elemente, die Metalle, oder auch zusammengesetzt, wie das metallähnliche Ammonium NH^4 , die verwandten Ammonium-, Phosphonium-, Arsenium-Radikale und die der Alkohole. Alle Basen sind nach ein- oder mehrfachen Wassertypus zusammengesetzt. Man unterscheidet Oxybasen und Sulphobasen. Die erstern sind Hydroxyde, die letztern Hydrosulphüre der Radikale, durch deren Werthigkeit die Atomzahl der gebundenen Reste des Wassers und des Schwefelwasserstoffs bedingt werden, z. B.:

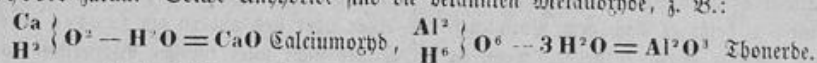


Nach dem typischen Wasserstoff, der durch Säureradikale vertretbar ist, unterscheidet man die Basen als:

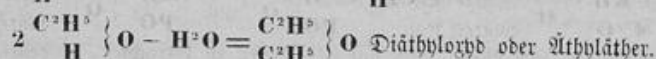
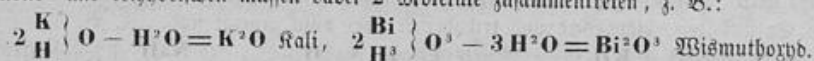




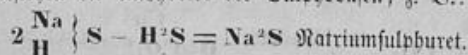
Denkt man sich aus einer Basis den typischen Wasserstoff mit dem nöthigen Sauerstoff in der Form von Wasser abgeschieden, was bei den Metallbasen auch meist durch Erhitzen ausführbar ist, so bleibt ihr Anhydrid zurück. Solche Anhydride sind die bekannten Metalloxyde, z. B.:



Bei den mono- und trihydrischen müssen dabei 2 Moleküle zusammentreten, z. B.:



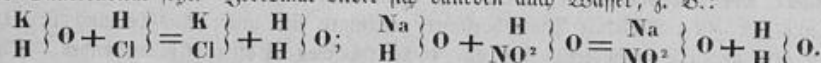
Analog entstehen die Anhydride der Sulphobasen, z. B.:



Die Anhydride haben den basischen Charakter verloren, und erlangen denselben erst wieder durch Aufnahme von Wasser unter Wechselfersetzung. So resultirt aus 1 Mol. K^2O und 1 Mol. H^2O nicht 1 Mol., sondern 2 Mol. Kaliumhydroxyd.

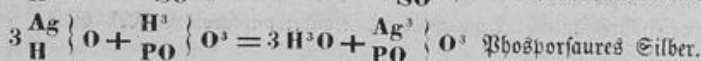
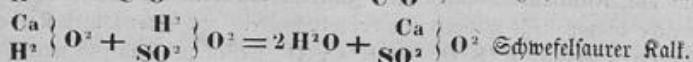
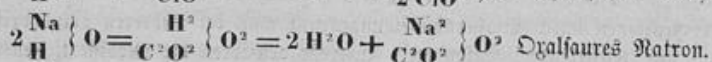
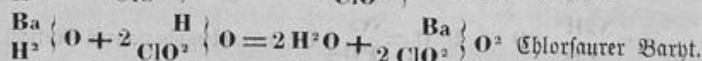
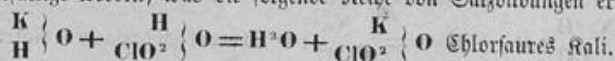
Die Salze.

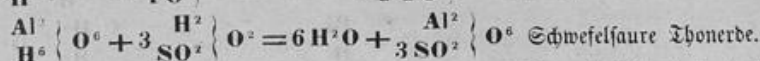
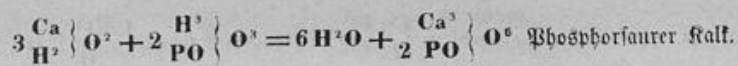
Aus der gegenseitigen Zersetzung von Säuren und Basen entstehen Salze, indem sich in der Säure an Stelle des typischen Wasserstoffs das Radikal der Basis, oder in der Basis an Stelle dieses Wasserstoffs das Säureradikal setzt. Jedermal bildet sich daneben auch Wasser, z. B.:



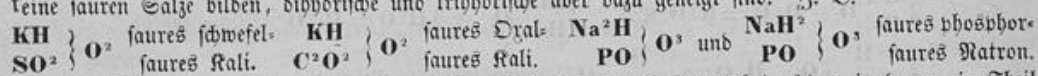
Die Haloidsäuren geben mit den Oxybasen Haloidsalze, d. h. Verbindungen der Basisradikale mit den einfachen Säureradikalen Cl, I, Br, Fl, Cy. Diese Salze sind vom Typus Chlorwasserstoff. Die Oxyssäuren geben Oxyosalze, d. h. Verbindungen vom Typus Wasser, in denen ein Säure- und Basisradikal durch Sauerstoff verbunden ist. — Die Sulphosäuren geben mit Sulphobasen Sulphosalze, welche zum Typus Schwefelwasserstoff gehören.

Der Regel nach wirken Säure und Basis mit so vielen Molekülen auf einander; daß der typische Wasserstoff in beiden gleich viel Atome zählt. Ist dies in einfachen Molekülen nicht der Fall, so müssen dieselben vervielfältigt werden, was die folgende Reihe von Salzbildungen erläutern möge.

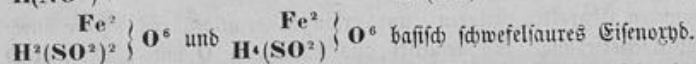
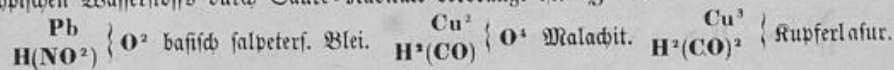




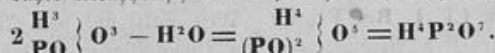
Sind in einem Salze, wie in den obigen Beispielen, Basis- und Säure-Radikal in äquivalenter Menge vorhanden, so heißt es normal. Normale Salze entstehen daher, wenn bei der Wechselzerlegung der Säure mit der Basis aller typische Wasserstoff aus beiden eliminiert wird. In ihnen ist der Charakter der Säure und Basis am vollkommensten ausgeglichen, viele derselben reagiren nicht auf Reagenzfarbstoffe, sind also neutral. Wenn dagegen die beiden Radikale eines Salzes nicht in äquivalenter Menge vorhanden sind, so heißt es nach dem Vorwiegen des einen oder des andern ein saures oder ein basisches Salz. Saure Salze entstehen, wenn in der Säure nicht aller typische Wasserstoff vom Basis-Radikal ersetzt wird. Daraus folgt, was durch die Erfahrung bestätigt wird, daß monohydrische Säuren keine sauren Salze bilden, dihydrische und trihydrische aber dazu geneigt sind. *B. B.*



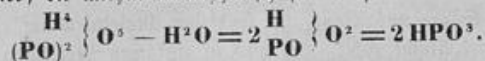
Basische Salze entstehen in analoger Weise, und sind als Basen zu betrachten, in denen ein Theil des typischen Wasserstoffs durch Säure-Radikale verdrängt ist. *B. B.:*



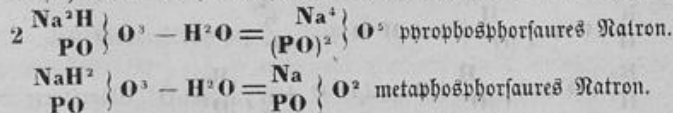
So wie die Bildung saurer und basischer Salze in der neuern Theorie als eine einfache Consequenz des Substitutionsprinzips erscheint, ist in diesem auch die Erklärung für die Säuremodifikationen zu suchen, welche namentlich bei der Phosphorsäure schon lange bekannt, aber in der ältern Chemie keine genügende Motivirung fanden. Die dreibasische Phosphorsäure verwandelt sich bekanntlich beim Erhitzen durch Wasserverlust in zweibasische Pyrophosphorsäure, und diese durch weitem Wasserverlust in die einbasische Metaphosphorsäure, welche in ihren Reactionen durchaus verschiedene sind. Dies erklärt sich nun so: Zwei Moleküle Phosphorsäure vereinigen sich unter Ausscheidung von 1 Molekül Wasser. In dem neuen Säuremolekül sind nur 4 At. typischen Wasserstoffs vorhanden. Die entstandene Pyrophosphorsäure ist daher tetrahydrisch und muß mithin wesentlich von der trihydrischen Phosphorsäure verschieden sein:



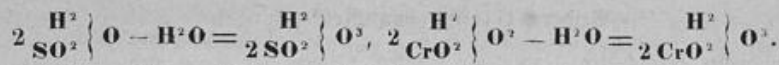
Bei weitem Erhitzen verliert 1 Mol. Pyrophosphorsäure wieder 1 Mol. Wasser, und es bleiben 2 Mol. Metaphosphorsäure, die mithin monohydrisch sein muß:



Auf dieselbe Weise entstehen aus den sauren phosphorsauren Salzen die entsprechenden Salze dieser Säuremodifikationen:

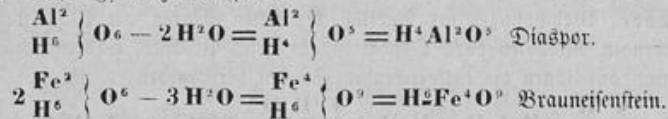


Derartige Modifikationen durch Wasserabscheidung kennt man bei mehreren polyhydrischen Säuren, namentlich der Bor- und Kieselsäure. Besonders Interesse gewähren die Modifikationen der Schwefel- und Chromsäure, welche in dem sog. wasserfreien doppelt- und Chromsauren Kali auftreten. Diese Salze, von der empirischen Formel $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^7$ und $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ weisen auf Säuren, welche man sich aus je zwei Molekülen Schwefelsäure und Chromsäure durch Abscheidung von 1 Mol. Wasser entstanden denken kann:

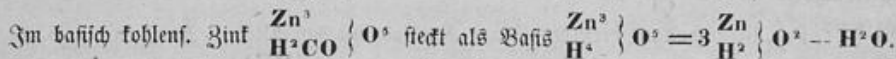
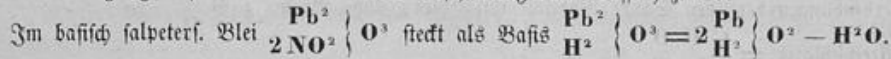


Man nennt dieselben Dischwefelsäure und Dichromsäure; die erstere ist auch im freien Zustande in der rauchenden Schwefelsäure bekannt, welche durch Auflösen von Anhydrid in Schwefelsäure entsteht: $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^2 = \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$. Die Salze dieser Säuren fallen daher nicht, wie früher angenommen wurde, in die Kategorie der sauren Salze, da sie keinen typischen Wasserstoff mehr enthalten, sondern sind Normalsalze eigenthümlicher Säuren.

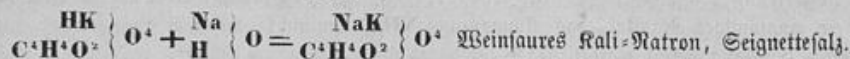
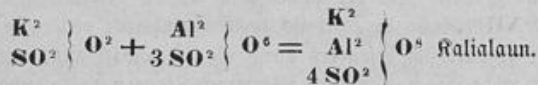
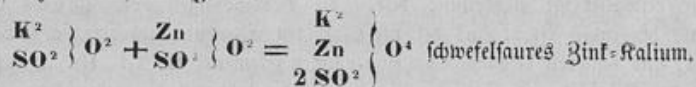
Zu ähnlichen Bemerkungen geben die Basen Anlaß. Gewisse in Salzen oder für sich vorkommende Modificationen derselben lassen sich durch Abscheidung von Wassermolekülen erklären. Namentlich bietet die Thonerde und das Eisenoxyd dazu Beispiele:



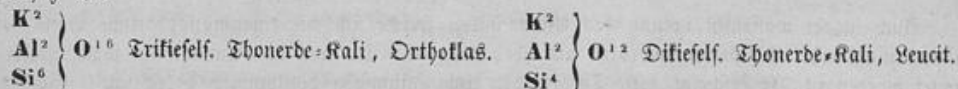
Auch viele basische Salze, welche entweder keinen Wasserstoff, oder denselben in geringerer Menge enthalten, als die regelmäßigen basischen Salze, erfordern die Annahme von modificirten Basen, hervorgegangen aus der Vereinigung mehrerer Moleküle unter Abscheidung von Wasser; z. B.:



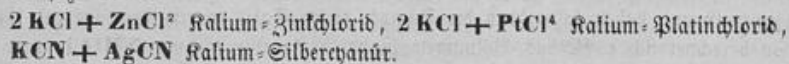
Die Verbindungen zweier verschiedener Salzmoleküle nennt man Doppelsalze. Man hat aber zwischen Oxy- und Haloid-Doppelsalzen wohl zu unterscheiden. Die erstern sind Verbindungen zweier Oxydsalze desselben Säure-Radikals, und leiten sich aus einer Säure ab, indem ihr typischer Wasserstoff von verschiedenen Basis-Radikalen vertreten wird. Sie sind daher als ein Salzmolekül vom mehrfachen Typus Wasser zu betrachten. Z. B.:



Namentlich ist die Kieselsäure und ihre verschiedenen Modificationen reich an Doppelsalzen, sog. Doppelsilikaten, z. B.:



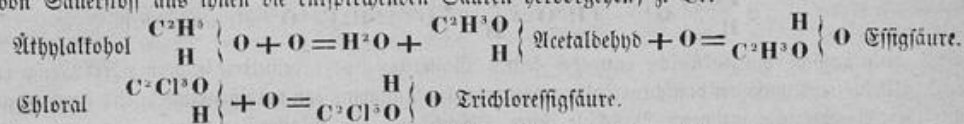
Die Haloid-Doppelsalze sind Vereinigungen zweier Moleküle verschiedener Haloidsalze. Da in diesen Vereinigungen aber die gegenseitige Bindung beider Bestandtheile durch Verw.-G. nicht nachweisbar ist, so können sie kein einfaches Molekül ausmachen, sondern müssen als sog. Molekularverbindungen aufgefaßt werden, z. B.:



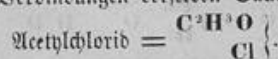
Andere Classen von Verbindungen.

Außer den bisher betrachteten Classen der Säuren, Basen und Salze giebt es innerhalb der verschiedenen Typen noch andere Gruppen von Verbindungen, die durch ähnliche Zusammensetzung, Ableitung und Eigenschaften als natürliche Körperfamilien charakterisirt werden. Namentlich sind es die Kohlenstoffverbindungen, welche zu neuen Abtheilungen Anlaß geben. Viele derselben, und gerade die bekanntesten und wichtigsten, ordnen sich zwar den obigen Classen unter, wie die Alkohole, Glycole, fetten und andern Säuren, Aetherarten, deren Formeln sich daher nur durch die Art der Radikale von denen der Mineralchemie unterscheiden und aus jenen verständlich sind. Aber noch viele Verbindungen zusammengesetzter Radikale bleiben übrig, welche sich jenen Classen nicht mehr einreihen lassen. Von denen auf den Typus Chlornwasserstoff bezüglichen gehören hierher:

- 1) Die Aldehyde, Verbindungen der Radikale der fetten Säuren mit Wasserstoff. Sie entstehen aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation als erstes Product, während durch weitere Aufnahme von Sauerstoff aus ihnen die entsprechenden Säuren hervorgehen, z. B.:

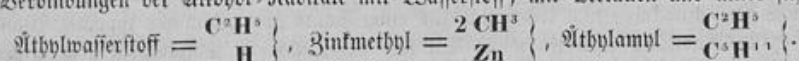


- 2) Verbindungen derselben Säure-Radikale mit Chlor, Jod, Brom, z. B.:

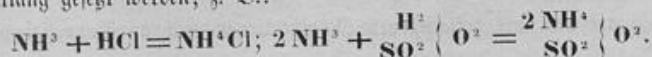


- 3) Die Ketone, Verbindungen derselben Säure-Radikale mit den Alkohol-Radikalen, z. B. das durch trockne Destillation essigsaurer Salze entstehende Aceton = $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ \text{CH}^3 \end{array}$ (Acetyl-methyl).

- 4) Verbindungen der Alkohol-Radikale mit Wasserstoff, mit Metallen und unter sich, z. B.:



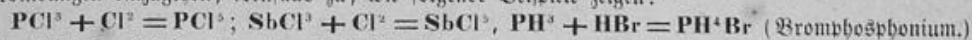
Eine andere sehr reichgliedrige Abtheilung bilden die Verbindungen vom Typus Ammoniak. Dieselben enthalten als bindendes Atom eins der dreiwertigen Elemente aus der sog. Stickstoffgruppe: N, P, As, Sb, Bi, und daneben besonders die einatomigen Elemente H, Cl, Br, I, und die kohlenstoffhaltigen Radikale der Alkohole und Säuren. An der Spitze steht als die bekannteste und theoretisch wichtigste Verbindung das Ammoniak NH^3 selbst, da es theils der Stammkörper vieler Derivate, theils das Vorbild analoger Reihen ist. Es zeichnet sich besonders durch die Eigenschaft aus, mit den Säuren ohne Abscheidung von Wasser — durch Addition — sich zu salzartigen Körpern zu vereinigen, in denen man ein einatomiges Radikal, das Ammonium NH^4 , annimmt, wodurch diese Körper mit den Salzen in vollen Einklang gesetzt werden; z. B.:



Auch in der wässrigen Lösung des Ammoniaks, welche sich wie eine monohydrische Basis verhält, nimmt man daher Ammoniumhydroxyd als vorhanden an. Da nun das Ammonium sogar isolirt beobachtet worden ist, so erscheint diese Theorie der Ammoniumsalze vollkommen berechtigt. Indessen fehlt in all' diesen Körpern ein die Theile zusammenhaltendes Atom; sie können daher nicht als einfache Moleküle, sondern müssen als Anlagerungen zweier Moleküle, als sog. Molekularverbindungen aufgefaßt werden, denen wir schon bei den Doppelsalzen begegneten. Dafür spricht namentlich auch der Umstand, daß das berechnete Volumgewicht der Ammoniaksalze doppelt so groß ist, als das beobachtete, was eben nur darin seinen Grund haben kann, daß die Dämpfe dieser Salze in ein Gemenge der beiden Moleküle zerfallen. So berechnet sich z. B. das Volumgewicht des Chlorammoniaks NH^4Cl unter der Voraus-

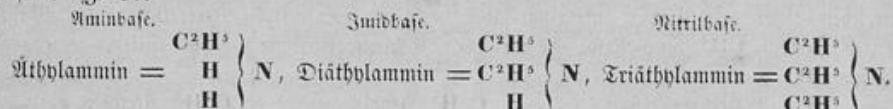
setzung, daß es ein einziges Molekül, also 2 vol ist = $\frac{1}{2}(14 + 4 + 35,5) = 26,75$, während es durch Beobachtung = 12,86 gefunden ist.

Aus den Wasserstoffverbindungen vom Typus Ammoniak, wie NH^3 , PH^3 , AsH^3 , SbH^3 , leiten sich Reihen neuer Körper ab, indem die Wasserstoffatome von andern einfachen oder zusammengesetzten Radikalen vertreten werden. Ihnen kommt die beim Ammoniak hervorgehobene Eigenschaft, Molekularverbindungen einzugehen, ebenfalls zu, wie folgende Beispiele zeigen:

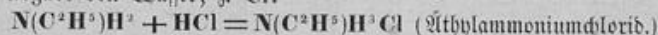


Die wichtigsten Klassen derartiger Stickstoffverbindungen, denen sich die des **P**, **As**, **Sb** anreihen, sind:

1. Die Stickstoffbasen der Alkoholradikale. Sie entstehen aus dem Ammoniak, wenn der Wasserstoff desselben theilweis oder ganz von Alkoholradikalen vertreten wird. Man theilt sie in Amin-, Imid- und Nitril-Basen, je nach dem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff von solchen Radikalen verdrängt sind. Z. B.:

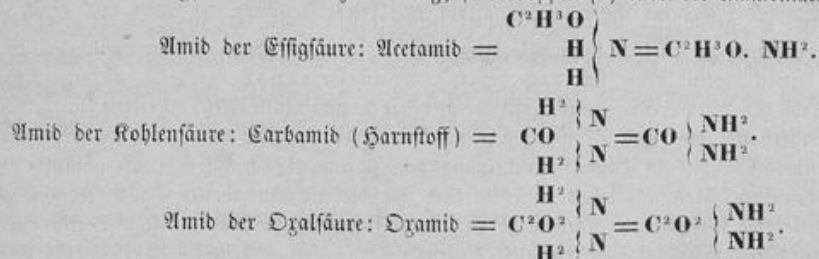


Diese Körper sind meist von stark basischen Eigenschaften, dem Ammoniak ähnlich, und verbinden sich mit Säuren ohne Abgabe von Wasser; z. B.:

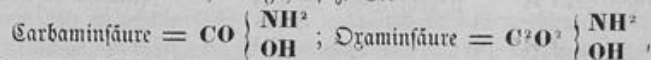


Das Triäthylammin verbindet sich aber auch mit Jodäthyl und bildet damit das Teträthylammoniumjodid = $\text{N}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{I}$, in welchem ein neues einbasisches Radikal, das Teträthylammonium steckt, das dem Ammonium analog ist, ebenso wie $\text{N}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{HO}$ eine dem Ammoniumhydroxyde analoge Basis ist.

2. Die Amide. Sie leiten sich aus dem Ammoniak ab, indem der Wasserstoff theilweis von Säureradikalen vertreten wird. Ist dies Radikal zweiatomig, so verdoppelt sich dabei der Ammoniaktypus; z. B.:



Die Schlussformeln lassen diese Körper als Verbindungen der Säureradikale mit dem Ammoniakrest NH^2 erscheinen, den man Amid nennt, wodurch sie sich ihrem Namen noch enger anschließen. Die Amide sind meist indifferent, theils von basischen Eigenschaften, wie der Harnstoff. Bei den Amididen zweiatomiger Säuren kann aber die eine Amidgruppe auch vom Wasserrest vertreten werden, woraus einbasische Säuren, die Aminsäuren hervorgehen, z. B.:

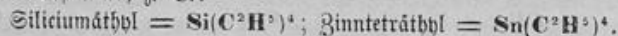


in denen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metalle oder Alkoholradikale vertretbar ist.

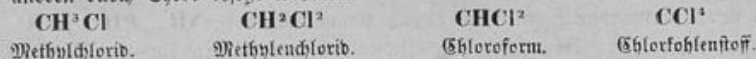
Der Typus Sumpfgas enthält ein vierwerthiges Atom als Bindeglied des Moleküls. Die einfachsten Repräsentanten desselben sind daher:



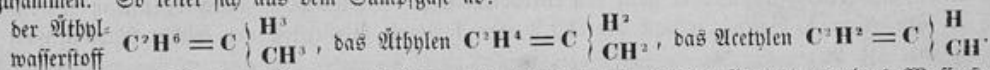
Aus ihnen leiten sich ähnlich wie beim Ammoniaktypus durch Ersatz des Wasserstoffs oder Chlors durch andere Radikale neue Körper ab, z. B.:



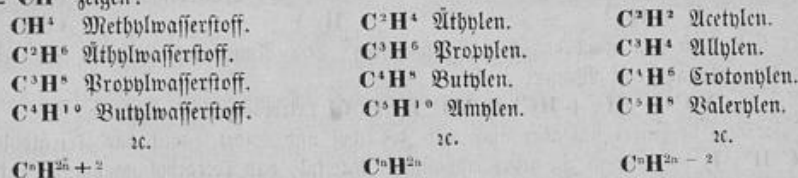
Am reichsten an solchen Derivaten ist aber das Sumpfgas. Seine vier Wasserstoffatome können z. B. eins nach dem andern durch Chlor ersetzt werden:



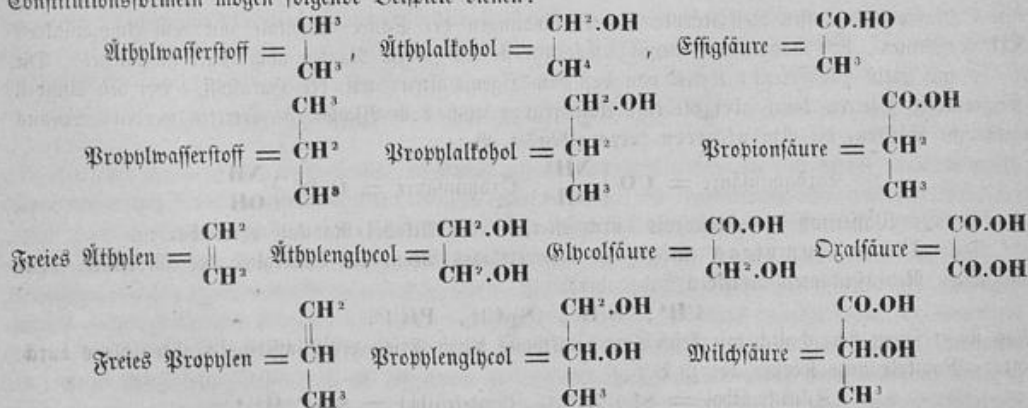
Ähnlich wie aus dem Wasser und Ammoniak durch Wegnahme von Wasserstoff die Reste OH und NH^2 hervorgingen, die zwar nicht isolirbar, aber in vielen Verbindungen als Substitute gleichwertiger Atome auftreten, so liefert auch das Sumpfgas solche Reste, nämlich das Methyl CH^3 , das Methylen CH^2 , und die Atomgruppe CH . Das erste ist einwertig, das andere zwei- und das dritte dreiwertig. Aus diesen Resten fügen sich namentlich die Kohlenwasserstoffe und die Alkohol-Radikale zusammen. So leitet sich aus dem Sumpfgase ab:

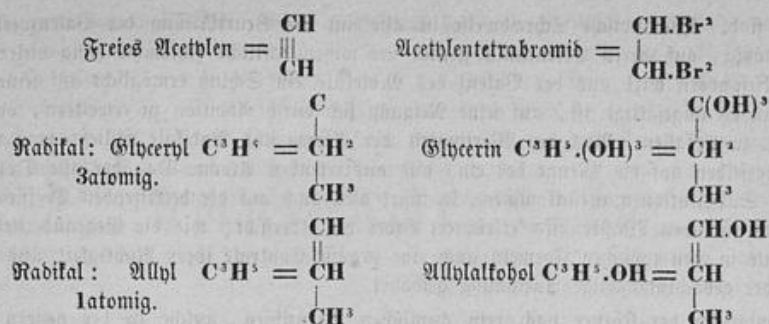


Aus jedem dieser drei Körper entspringt aber vermöge der weitem Vertretung eines Wasserstoffatoms durch Methyl CH^3 eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, deren Glieder eine constante Differenz $= \text{CH}^2$ zeigen:

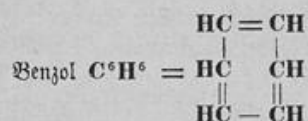


Die erste dieser Reihen enthält gesättigte Wasserstoffverbindungen der einatomigen Alkoholradikale. Die beiden andern dagegen Körper, welche selbst als zwei- und vier atomige Radikale auftreten. Sollen diese daher im freien Zustande als gesättigt betrachtet werden, so müssen ihre Kohlenstoffatome mit mehr als einer Verw.-E. gebunden, sie müssen dichter gelagert sein, als im Zustande der Radikale. Um hierfür der Vorstellung zu Hilfe zu kommen, zeigen sich die oben erwähnten Atommodelle sehr brauchbar. Zu demselben Zweck bedient man sich auch der sog. Constitutionsformeln, in denen man durch Striche die Zahl der Verw.-E. anzeigt, mit welchen die verschiedenen Reste verkettet sind, aus denen diese Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate sich zusammensetzen. Durch diese Formeln wird zugleich die bei Kohlenstoffverbindungen so häufige Erscheinung der Isomerie erläutert, daß nämlich Moleküle, obgleich aus denselben Atomen zusammengesetzt, doch verschiedene sein können, aus dem Grunde, daß die Bestandtheile eine verschiedene gegenseitige Lagerung angenommen haben. Zum Verständniß solcher Constitutionsformeln mögen folgende Beispiele dienen:





Die in den obigen Kohlenwasserstoffen enthaltenen, theils im freien Zustande auftretenden Radikale, sind die Grundverbindungen der größten und bekanntesten Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, die man als die Abtheilung der Fettkörper bezeichnet, und deren Charakteristisches darin gefunden ist, daß die Kohlenstoffatome in ihnen mit nur je einer Verw.=E. aneinander gebunden sind. Eine dichtere Lagerung dieser Atome hat man in denjenigen Verbindungen anzunehmen, welche die Gruppe der sog. aromatischen Körper ausmachen. Als einfachster Repräsentant und als Grundradikal derselben gilt das Benzol C^6H^6 , das zwar ebenfalls aus dem Reste CH des Sumpfgases abgeleitet, wie es in der That aus dem Acetylen durch Erhitzen erhalten werden kann: $3 \text{C}^2\text{H}^2 = \text{C}^6\text{H}^6$. Indessen sind in dem Benzol, das eine gesättigte Verbindung ist, die Kohlenstoffatome abwechselnd mit einer und mit zwei Verw.=E. aneinander gebunden und endlich zu einer Kette zusammengeschlossen, wie folgende Constitutionformel zeigt:



Noch dichter müssen diese Atome in denjenigen Körpergruppen aneinanderliegen, deren Ausgangspunkt das Naphthalin C^{10}H^8 und das Anthracen $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ sind.

Fassen wir zum Schluß die ganze Bedeutung der Formeln der neuern Chemie noch einmal zusammen, so wird sich ihr Vorzug vor den ältern dualistischen von selbst ergeben. Dreierlei ist es, was durch die typische Formel eines Körpers ausgesprochen wird: 1stens die Molekulargröße, 2tens die Basicität des Moleküls, 3tens die Classe des Körpers.

Das Molekül ist die letzte Einheit jedes körperlichen Aggregats, und die Größe des Moleküls die verhältnismäßige Quantität, in der ein solches bei chemischen Reactionen wirksam wird. Daher können auch nur diejenigen Formeln, durch welche Moleküle dargestellt werden, die Körper selbst und ihre Reactionen in Form von chemischen Gleichungen symbolisch darstellen. Und in der That giebt die Molekularformel über alle qualitativen wie quantitativen, sowohl durch das Gewicht, als durch das Volumen gemessene Verhältnisse des Körpers für sich und in Beziehung auf andre Aufschluß.

Zweitens läßt sich aus der Molekularformel vermöge der bekannten Werthigkeit der Elemente und Radikale die Valenz der Verbindungen ermitteln. Die geschlossenen Verbindungen, die vorzugsweise isolirbare Moleküle bilden, haben ausgeglichene Verw.=E. An ihrer Spitze stehen die typischen Verbindungen, als Vorbilder der verschiedenen Möglichkeiten dieses Ausgleichs. Durch das Beziehen der übrigen auf dieselben wird daher zunächst auch für sie, so complicirt sie auch seien, die Geschlossenheit des Moleküls ausgesprochen, während in den einzelnen Theilen der Formel gleichwerthige Atomgruppen ge-

genübertgestellt sind. Die typische Schreibweise ist also für die Beurtheilung der Valenzverhältnisse besonders zweckmäßig, auf deren Erkenntnis gerade der wissenschaftliche Zusammenhang vieler Thatsachen beruht. Im Besondern wird aus der Valenz des Moleküls ein Schluß ermöglicht auf seine Beständigkeit, oder wenn es ungesättigt ist, auf seine Neigung sich durch Addition zu erweitern, oder wenn es übersättigt ist, zu zerfallen. Aus der Werthigkeit der Atome und Radikale schließt man im Fall der Substitution derselben auf die Menge der ein- und austretenden Atome. Da aber alle Doppelzerlegungen auf solche Substitutionen zurückkommen, so führt dies auch auf die betreffenden Coefficienten. Die Sonderung des typischen Wasserstoffs erleichtert dabei die Übersicht; wie die Gegenüberstellung gleichwertiger Theile in den typischen Formeln auch eine gewisse Controle ihrer Richtigkeit und eine Unterstützung für ihre gebächtnismäßige Aneignung gewährt.

Die Gruppierung der Körper nach rein chemischen Prinzipien, welche in der neuern Chemie zur Geltung gebracht ist, steht in der engsten Beziehung zur typischen Zusammensetzung, indem die Hauptabtheilungen auf der Form des Typus, die Unterabtheilungen auf der Ausfüllung desselben durch gewisse Gruppen von Elementen und Radikalen beruht. Es ist daher einleuchtend, daß den Formeln der neuern Chemie auch der Vorzug, ein deutliches Gepräge der Classification an sich zu tragen, nicht fehle.

