universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen

Boedeker, Karl Heinrich Detlev

Leipzig, 1860

Dritter Theil. Bemerkungen zum zweiten Theile

urn:nbn:at:at-ubi:2-5738

DRITTER THEIL.

BEMERKUNGEN

ZUM ZWEITEN THEILE.

Bemerkungen zum zweiten Theile.

Um die Uebersicht im zweiten Theile möglichst wenig zu stören, folgen die nachstehenden Bemerkungen erst hier im dritten Theile. Die zur Linken voranstehenden Zahlen weisen auf die Nummern der betreffenden Verbindungen des zweiten Theils hin.

19. Die wesentlich verschiedene Dichtigkeit des Krystallwassers in den Salzen verdient hier übersichtlich betrachtet zu werden. Es führt dies hoffentlich noch dazu, hie und da meine Berechnungen oder die Angaben über das specif. Gewicht zu berichtigen und so vielleicht auch da Regelmässigkeit hervortreten zu lassen, wo diese bisher nicht zu erkennen ist. Es mögen hier die im ersten Theile vorkommenden 9 verschiedenen Combinationen folgen, die alle daraus hervorgehen, dass das Krystallwasser ganz oder theilweise die Dichte des freien Wassers oder eine doppelt so grosse Dichte hat. Eine noch stärkere Condensation des Wassers scheint nicht vorzukommen. Ich lasse die verschiedenen Combinationen in der Reihe folgen, wie das Krystallwasser, als ein Ganzes aufgefasst, zunehmend dichter wird. Um diese Zunahme der Dichtigkeit durch die verschiedenen Gruppen hindurch vergleichend überblicken zu können, ist mit angegeben, wie viel Volume 60 HO im Ganzen entsprechen.

1) 1 HO = 1 vol.

1 HO + $BaO.C_4H_3O_3$.
2 HO + $K_2O_2.C_4O_6$.
2 HO + $(NH_4)_2O_2.C_4O_6$.
2 HO + $Zn_4O_4.Si_2O_4$ = Zinkglas.
2 HO + $NaO,Al_2O_3.Si_4O_8$ = Analcim.
2 HO + $Ca_2O_2,H_4O_4,Al_4O_6.Si_6O_{12}$ = Skolezit.
2 HO + $\left\{\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ = zweifach oxals. Kali.
2 HO + $\left\{\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ = zweifach oxals. Ammonoxyd.
4 HO + $\left\{\begin{matrix}KO\\3HO\end{matrix}\right\}C_8O_{12}$ = vierfach oxals. Kali.
4 HO + $\left\{\begin{matrix}NH_4O\\3HO\end{matrix}\right\}C_8O_{12}$ = vierfach oxals. Ammonoxyd.
4 HO + $H_2O_2.C_4O_6$ = Oxalsäure.
6 HO + SrCl.
6 HO + $CoO.NO_5$.

$8\,HO + PtCl_2$.
$8\,HO + SrO.HO$.
$8\,HO + BaO.HO$.
$18\,HO + Cr_2O_3.S_3O_9$.
$18\,HO + Al_2O_3.S_3O_9$.
$18\,HO + Al_2O_3.C_{12}O_9$ = Honigstein (Mellith).

2) $60\,HO = 54$ vol. = $\begin{array}{l} 8\,HO = 8 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \;\;,, \;\; \text{à } 18. \\ \hline 10\,HO = 9 \text{ vol.} \end{array}$

$20\,HO + Na_2O_2.S_2O_6$ = Glaubersalz.

3) $60\,HO = 52.5$ vol. = $\begin{array}{l} 6\,HO = 6 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \;\;,, \;\; \text{à } 18. \\ \hline 8\,HO = 7 \text{ vol.} \end{array}$

$16\,HO + Na_2O_2.C_2O_4$.
$20\,HO + Na_2O_2.C_2O_4$.
$\left.\begin{array}{l} 24\,HO + KO,Al_2O_3.S_4O_{12} \\ 24\,HO + NaO,Al_2O_3.S_4O_{12} \\ 24\,HO + KO,Cr_2O_3.S_4O_{12} \\ 24\,HO + NH_4O,Al_2O_3.S_4O_{12} \\ 24\,HO + NH_4O,Fe_2O_3.S_4O_{12} \\ 24\,HO + NH_4O,Cr_2O_3.S_4O_{12} \end{array}\right\}$ Alaune.

4) $60\,HO = 50$ vol. = $\begin{array}{l} 4\,HO = 4 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \;\;,, \;\; \text{à } 18. \\ \hline 6\,HO = 5 \text{ vol.} \end{array}$

$6\,HO + \left.\begin{array}{l} MnO \\ NH_4O \end{array}\right\} S_2O_6$ und ebenso die 14 analog zusammengesetzten Doppelsulfate, die aus Kali oder Ammonoxyd einerseits und aus den Monoxyden von Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Zink oder Magnesia andererseits gebildet werden (s. No. 150 bis 163); in allen ist ein Drittel des Wassers aufs Doppelte verdichtet. Auch gehören hieher:

$6\,HO + (Ur_2O_2)O.NO_5$ = Uranylnitrat.
$12\,HO + Na_2FeCy_3$ = Natriumeisencyanür.

5) $60\,HO = 48$ vol. = $\begin{array}{l} 3\,HO = 3 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \;\;,, \;\; \text{à } 18. \\ \hline 5\,HO = 4 \text{ vol.} \end{array}$

$5\,HO + \left.\begin{array}{l} CaO \\ NaO \end{array}\right\} C_2O_4$ = Gay-Lussit.
$10\,HO + Ca_2O_2.C_2O_4$ = Hydrokonit.

6) $60\,HO = 45$ vol. = $\begin{array}{l} 2\,HO = 2 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \;\;,, \;\; \text{à } 18. \\ \hline 4\,HO = 3 \text{ vol.} \end{array}$

$2\,HO + CuCl$.
$2\,HO + BaCl$.
$2\,HO + BaBr$.
$4\,HO + MnCl$.
$4\,HO + FeCl$.
$4\,HO + FeJ$.

$4\,HO + Ca_2O_2.S_2O_6 =$ Gyps.
$4\,HO + CuO.C_2H_1O_3 =$ Kupferformiat.
$6\,HO + CaCl.$
$6\,HO + CoCl.$
$6\,HO + MgCl.$
$6\,HO + NaO.C_4H_3O_3.$
$8\,HO + Mn_2O_2.S_2O_6.$
$10\,HO + Cu_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + Mg_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + Fe_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + Zn_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + Co_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + Ni_2O_2.S_2O_6.$
$14\,HO + \left\{\begin{matrix}FeO\\MgO\end{matrix}\right\}.S_2O_6.$
$14\,HO + \left\{\begin{matrix}CuO\\MgO\end{matrix}\right\}.S_2O_6.$
$14\,HO + \left\{\begin{matrix}CdO\\MgO\end{matrix}\right\}.S_2O_6.$
$14\,HO + Zn_2O_2.Cr_2O_6.$
$14\,HO + Mg_2O_2.Cr_2O_6.$

7) $60\,HO = 42$ vol. $= \begin{array}{r} 4\,HO = 4 \text{ vol. à } 9. \\ 6\,HO = 3 \text{ „ à } 18. \\ \hline 10\,HO = 7 \text{ vol.} \end{array}$

$5\,HO + \left\{\begin{matrix}NaO\\5HO\end{matrix}\right\}Bo_2O_6 =$ Borax. Das basische Wasser hat hier die Dichte des reinen Wassers und ist nicht zum Krystallwasser gerechnet.

8) $60\,HO = 40$ vol. $= \begin{array}{r} 1\,HO = 1 \text{ vol. à } 9. \\ 2\,HO = 1 \text{ „ à } 18. \\ \hline 3\,HO = 2 \text{ vol.} \end{array}$

$3\,HO + K_2FeCy_3.$
$3\,HO + PbO.C_4H_3O_3.$
$3\,HO + ZnO.C_4H_3O_3.$

9) $60\,HO = 30$ vol. oder $2\,HO = 1$ vol. à 18.

$1\,HO + BaO.ClO_5.$
$1\,HO + CuO.C_4H_3O_3.$
$2\,HO + \left\{\begin{matrix}KCl.\\FeCl.\end{matrix}\right.$
$2\,HO + \left\{\begin{matrix}KCl.\\CuCl.\end{matrix}\right.$
$2\,HO + \left\{\begin{matrix}NH_4Cl.\\CuCl.\end{matrix}\right.$
$4\,HO + PtBaCy_2?$

Es fragt sich nun: werden sich bei weiterer Untersuchung die hier ausnahmelosen Fälle bestätigen:

a) Wo 3 Aeq HO (natürlich ist hier stets nur das Krystallwasser gemeint) vorhanden, ist $^1/_3$ in gewöhnlicher, $^2/_3$ in doppelter Dichte gebunden.

b) Wo 14 HO (die Schwefelsäure diatom $= S_2O_6$ gesetzt), ist die Hälfte in einfacher, die Hälfte in doppelter Dichte gebunden.

c) Wo 18 HO, ist alles Wasser in einfacher Dichte.

d) Wo 24 HO, ist $^1/_4$ des Wassers in doppelter, $^3/_4$ in einfacher Dichte vorhanden.

23. Die Schwierigkeit, das Quecksilberoxydul frei von Metall, Oxyd, Säure, Alkali, Wasser zu erhalten, lässt die Schwankungen in den Angaben leicht begreifen. Bei der sonst so grossen Analogie zwischen den entsprechenden Verbindungen aus der Oxydul Reihe der beiden Mercuroiden — Hg und Cu — möchte man in den beiden Oxydulen auch dasselbe Sauerstoff-Volum erwarten, gleichwie in den Chlorüren und Bromüren dasselbe Chlor- und Brom-Volum enthalten ist. Der Umstand, dass ein Sauerstoff-Volum à $9^1/_7$ gr., sonst bei keinem Metalloxyde vorkommt, könnte noch bestärken in der Vermuthung, dass auch im Quecksilberoxydul, wie im Kupferoxydul, das O-volum à $13^5/_7$ gr. enthalten wäre. In diesem Falle ergäbe sich für das Quecksilberoxydul:

$$24\,Hg_2O_2 = 9984 = 102^2/_3 \text{ vol. à } 97.4709;\ d = 10.8301.$$

Diese Zahl geht noch über das gefundene — und als unrichtig bezeichnete — Maximum hinaus. Wenn man nun also dem Sauerstoff im Quecksilberoxydul einen so höchst niedrigen Grad der Verdichtung, 1 Vol. = $9^1/_7$ gr., zuerkennen muss, so darf man wohl darin den Grund für die so geringe Beständigkeit der Verbindung suchen.

33. Darf man in der Mennige eine Verbindung von Monoxyd und Bioxyd (Superoxyd) annehmen? Nach No. 2 enthält das Bleioxyd ein O-Volum à $27^3/_7$ gr.; das Superoxyd enthält — wie man es auch nehmen will — Sauerstoff in stärkerer Verdichtung: entweder ist — wie in 39 angenommen ist — die eine Hälfte gleich dem des Monoxydes (à $27^3/_7$), die andere Hälfte von doppelter Dichte (à $54^6/_7$), oder man müsste allen Sauerstoff von gleicher Dichte: 1 Vol. = $36^4/_7$ gr. setzen. Von solchem dichteren Sauerstoff ist aber in der Mennige nichts vorhanden! In den meisten Sesquioxyden hat dagegen der Sauerstoff dieselbe Dichte, wie im Monoxyd des Bleies: hienach spricht die Dichte der Mennige für die Ansicht, dass diese Verbindung als $PbO.Pb_2O_3$ zu betrachten ist, worin dann für allen Sauerstoff die nämliche Dichte zu erwarten ist.

41. Da sich das Barium-Superoxyd in mancher Beziehung mehr dem des Wasserstoffs, als denen von Blei und Mangan anschliesst, so ist zu vermuthen, dass auch die zweite Hälfte des Sauerstoffs nur halb so grosse Dichte besitzt, wie der entsprechende Sauerstoff in den Superoxyden von Blei und Mangan.

60—73. Die Hydrate zeigen in der Dichte ihres Wassers, welches, anstatt einer Säure, mit dem Oxyde verbunden ist, merkwürdige Verschiedenheiten. Bei Baryt und Strontian, bei Manganoxyd und Thonerde sehen wir das Hydratwasser (nicht Krystallwasser) in doppelter Dichte, während Kalk, Zink, Natron, Kali im Hydrat nur Wasser von gewöhnlicher Dichte binden: bei den Monoxyden könnte man sich diese Verschiedenheiten allenfalls so vorstellen: die Hydrate, die beim Erhitzen ihr Wasser verlieren, wie die Hydrate von CuO, ZnO, CaO, enthalten Wasser von gewöhnlicher Dichte; Baryt und Strontian halten ihr Hydratwasser auch beim Erhitzen zurück; bei ihnen ist das Wasser von doppelter Dichte; Kali und Natron lassen sich durch Erhitzen von ihrem Hydratwasser zwar auch nicht trennen; aber sowie der Sauerstoff in diesen beiden Oxyden nur halb so dicht ist, wie im BaO und SrO, ebenso ist auch das Hydratwasser im Kali- und Natron-Hydrat nur halb so dicht, als im Baryt- und Strontian-Hydrat.

Dehnt man nun aber den Ueberblick weiter aus über die Hydrate der Sesquioxyde, die beim Erhitzen alle ihr Hydratwasser abgeben, die, wie z. B. Thonerde und Eisenoxyd, auch den Sauerstoff in gleicher und doch das Hydratwasser in verschiedener Dichte enthalten, so verliert hier die obige Erklärung ihre Bedeutung. Bei den Eisenoxydhydraten finden wir ja sogar unverkennbar den merkwürdigen Fall, dass sich ein und dasselbe Oxyd im Goethit mit 1 Aeq. Wasser von einfacher Dichte, im Brauneisenstein mit 3 Aeq. Wasser von doppelter Dichtigkeit verbindet. Die Verdichtung des Hydratwassers kann also von der Art des Oxydes, wenigstens nicht allein, abhängen. Wovon diese verschiedene Dichtigkeit des Wassers aber bedingt ist, das bedarf noch weiterer Untersuchung.

74—95. Für die angeführten Carbonate lässt sich, ohne dass für die einzelnen Verbindungen in deren Gesammt-Volum eine Aenderung einträte, eine andere Ansicht geltend machen, wonach in allen Carbonaten das Radical Carbonyl, C_2O_2, mit constanter Dichtigkeit enthalten wäre, wo dann also nur die eine Hälfte vom Sauerstoff der Kohlensäure — ausserhalb des Radicals — ihr Volum änderte. Danach wäre das Volum der Kohlensäure in den 6 verschiedenen Fällen folgendes:

Das Radical: C_2O_2, welches danach überall mit gleichbleibender Dichte in allen Carbonaten enthalten wäre, hätte dann folgende Dichte:

$$\begin{array}{lll} 48\ C & = 288 = 16 \text{ vol. à } 18. \\ 48\ O & = 384 = 14 \text{ ,, à } 27^3/_7. \\ \hline 24\ C_2O_2 & = 672 = 30 \text{ vol. à } 22.40. \end{array}$$

a) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 42 \text{ ,, à } 9^1/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 72 \text{ vol.} \end{array}$$

b) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 28 \text{ ,, à } 13^5/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 58 \text{ vol.} \end{array}$$

c) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 21 \text{ ,, à } 18^2/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 51 \text{ vol.} \end{array}$$

d) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 14 \text{ ,, à } 27^3/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 44 \text{ vol.} \end{array}$$

e) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 10.5 \text{ ,, à } 36^4/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 40.5 \text{ vol.} \end{array}$$

f) $$\begin{array}{lll} 24\ C_2O_2 & = 30 \text{ vol.} \\ 24\ \ O_2 & = 7 \text{ ,, à } 54^6/_7. \\ \hline 24\ C_2O_4 & = 37 \text{ vol.} \end{array}$$

Die Vertheilung der aufgeführten Carbonate unter diese 6 Gruppen bliebe hiernach dieselbe, wie im ersten Theile (74—95). Welcher Ansicht von diesen beiden der Vorzug einzuräumen ist, dürfte wohl noch nicht zu entscheiden sein.

76 u. 83. Dass das höhere spec. Gewicht des Arragonits aus der geringen Menge von kohlensaurem Strontian, die so häufig in diesem Minerale gefunden ist, nicht erklärt werden kann, bedarf hier wohl kaum eines Wortes; nur stärkere Verdichtung in den Bestandtheilen kann die Ursache dieser Erscheinung sein. Dass diese Verdichtung den Kalk betroffen hätte, ist aber höchst unwahrscheinlich und ebenso ist es in Betreff des Kohlenstoffs, der ebenso in allen Carbonaten, wie der Kalk in allen Kalksalzen ein gleiches Volum behauptet; nur im Sauerstoff der Kohlensäure dürfen wir die Verschiedenheit suchen. Dieser Ansicht folgend, finden wir denn auch hier in einer Gruppe die Carbonate von drei Metallen beisammen, die auch im isolirten Zustande rücksichtlich ihres Volum-Verhältnisses in eine Gruppe zusammentreten: nämlich die Carbonate von Na, Li und Ca. Im Hydrokonit und Gay-Lussit ist hiernach Kalkspath und nicht Arragonit vorhanden. So wie im Gay-Lussit der kohlensaure Kalk mit einem Carbonate der dritten Gruppe als Kalkspath (derselben Gruppe angehörig) zusammentritt, ebenso finden wir ihn im Baryto-Calcit (86) mit einem Carbonat der vierten Gruppe als Arragonit (dieser nämlichen Gruppe angehörig) in Verbindung.

96. Nach den neuerlichst wiederholten Wägungen des Salpeters dürfte derselbe mit dem Salpetersäure-Hydrat und mit den Salpetersäure-Aethern in dieselbe Gruppe zu vereinigen sein:

96. Kaliumnitrat. $KO.NO_5$.
ber. d = 2.1041
gef. d = 2.058 Kopp.
= 2.101 Karsten.
= 2.104 Schiff.

$$\begin{array}{lll} 48\ KO & = 2256 = 88 \text{ vol.} \\ 48\ NO_5 & = 2592 = 168 \text{ ,,} \\ \hline 48\ Aeq & = 4848 = 256 \text{ vol. à } 18.9375. \end{array}$$

108—114. Eine überraschende Regelmässigkeit und Einfachheit bieten uns die angeführten Chlorate, Bromate und Jodate dar. Obgleich Chlor, Brom und Jod in den Haloid-Verbindungen mit den betreffenden Metallen — K, Na, Ba — ganz verschiedenartiges

Volum annehmen, so stellt sich hier demungeachtet die Regel heraus, dass in diesen aufgeführten 7 Salzen Chlor, Brom, wie Jod, bei gleichen Aequivalenten durchaus denselben Raum erfüllen, nämlich 4 Aeq. = 7 Volumen oder 63 Cub.-Centimeter, wenn man die Aequivalentzahl in Grammen setzt.

Ebenso einfach verhält sich aller Sauerstoff der Säure; er behält hier stets das Volum, welches er auch im Wasser hat.

Möchte doch ein Hinblick auf diese auffallende Regelmässigkeit die Besitzer von schönen Salzen aus dieser Reihe (wie aus anderen) veranlassen, das specifische Gewicht der noch unbekannten zu bestimmen.

190—194. Wer beim Anblick der hier aufgestellten Formeln für die Borate an dem dreibasischen oder triatomen Charakter, der hier der Säure gegeben ist, Anstoss nimmt, der möge nur die Dampfdichte ins Auge fassen, die sich für das Aethyl- und Amyl-Borat ergeben hat. Wie von mir früher entwickelt ist, (Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit und der specif. Wärme der Gase von C. Boedeker. Göttingen 1857) giebt für alle von Sauerstoffsäuren gebildeten Aethersalze das Gewicht von 2238.1 C.-C. ihres Dampfes, ausgedrückt in Decigrammen, stets die Zahl eines Aequivalentes. Es ist kein Grund vorhanden, dass wir nicht die Regel, die wir für die Aether der Essigsäure, der Oxalsäure, der Kohlensäure u. s. w. gelten lassen, auch für die Aether der Borsäure und Kieselsäure gelten lassen sollen. Wenn also die Dampfdichte beweist, dass die Formel $3(C_4H_5O).BoO_3$ einem Aequivalente Aethylborat entspricht, und dass hier die Borsäure triatom (3-basisch) ist, so ist sie es gewiss nicht minder in andern Salzen.

So wie die dreibasische Phosphorsäure beim Glühen des Salzes $\left.\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\}PO_5$ in Metaphosphat verwandelt wird, ebenso wird das Borat der 3-basischen Säure $\left.\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\}BoO_3$ durch Glühen zu Natron-Metaborat $NaO.BoO_3$: dies Salz ist im geschmolzenen Borax mit dem Anhydrid der Metaborsäure verbunden. Der Borax ohne Krystallwasser (der octaedrische, 191), ist aber: $\left.\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\}BoO_3 + H_3O_3Bo_3$; wenn aus 2 Aeq. desselben alles Wasser ausgetrieben wird, so bleibt aus der ersten Gruppe Natronmetaborat und aus der zweiten das Anhydrid übrig.

195—231. Wenn die hier ausgeführte Berechnung der Dichte von zum Theil sehr complicirten Silicaten auch in manchen Punkten Berichtigung bedürfen und finden wird, so hoffe ich doch, dass die aufgestellten Hauptformeln der Mono-, Bi- und Tri-Silicate als die einfachste und den Thatsachen am Besten sich anschliessende Vorstellungsweise von der Constitution dieser Verbindungen allmälig anerkannt werden wird. Auch hier scheut man sich, die Entscheidung gelten zu lassen, an die man sonst in zweifelhaften Fällen appellirt, nämlich die Constitution des Aethers der Säure. Für die Aether der Sauerstoffsäuren gilt aber allgemein die Regel, dass das in Decigrammen ausgedrückte Gewicht von 2238 1 C.-C. des Dampfes die Aequivalentzahl angiebt; aus Ebelmenn's Versuchen über die Dampfdichte des Aethyl- und Amyl-Silicates ergiebt sich für jenes Volumen von Aethylsilicatdampf ein Gewicht von 211,86 Decigr. Die Formel $4(C_4H_5O).Si_2O_4$ fordert das Aequivalentgewicht 208; für jenes Volum von Amyl-silicat-dampf ergiebt sich aus Ebelmens Wägungen ein Gewicht von 338,6 Decigr.; die Formel $4(C_{10}H_{11}O).Si_2O_4$ fordert das Aequivalent 376. Trotz dieser Abweichung beim Amylsilicat, wird wohl Niemand schwanken, diese Abweichungen als Versuchsfehler anzuerkennen, die bei so schwierigen Verbindungen leicht eintreten, aber doch keinen Zweifel an dem Resultate gestatten können.

Sowie sich das einfach chromsaure Kali zum zweifach chromsauren Kali verhält, so verhält sich ein Monosilicat, z. B. Olivin $Mg_4O_4.Si_2O_4$, zum Bisilicat, z. B. Diopsid $\left.\begin{matrix}Ca_2O_2\\Mg_2O_2\end{matrix}\right\}Si_4O_8$; bei jenen Chromaten, wie bei diesen Silicaten finden wir übereinstimmend, dass sich beim Fortschreiten vom Monochromat zum Bichromat, wie vom Monosilicat

zum Bisilicat, die Menge des Sauerstoffs in der Basis nicht ändert, während sich der Sauerstoff der Säure verdoppelt, oder das Aequivalent der Säure selbst verdoppelt sich. Nach dem Gerhardt'schen Systeme stellen sich die Bichromate, wie die Bisilicate als Verbindungen von normalen neutralen Salzen mit dem Anhydrid der betreffenden Säure dar:

$$\text{Kalichromat} \quad . \quad . \quad = \begin{matrix} K_2 \\ Cr_2O_4 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O_2. \\ O_2. \end{matrix}$$

$$\text{Kalibichromat} \quad . \quad = \begin{matrix} K_2 \\ Cr_2O_4 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix} + Cr_2O_4 \Big\} O_2.$$

$$\text{Olivin} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad = \begin{matrix} Mg_4 \\ Si_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O_4. \\ O_4. \end{matrix}$$

$$\text{Diopsid} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad = \begin{matrix} Ca_2 \\ Mg_2 \\ Si_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ O_4 \end{matrix} + Si_2 \Big\} O_4.$$

Von den Bisilicaten zu den Trisilicaten fortschreitend, wiederholt sich dann nach dieser Ansicht nur derselbe Vorgang; d. h. zu der Gruppe der Bisilicate tritt wieder ein Aequivalent des Anhydrides Si_2O_4, und so wäre der

$$\text{Feldspath} \quad . \quad . \quad . \quad = \begin{matrix} K_1 \\ al_3 \\ Si_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O_1 \\ O_3 \\ O_4 \end{matrix} + 2(Si_2 \Big\} O_4).$$

Bei dieser Auffassung der Silicate haben wir dann nicht nöthig, drei verschiedene Kieselsäuren anzunehmen von verschiedener Sättigungscapacität, sondern wir haben überall nur eine und dieselbe Säure.

288. Da die Staurolithe von verschiedenen Fundorten ungleiche Zusammensetzung und verschiedenes specif. Gewicht zeigen, so ist hier nur der vom St. Gotthard in Betracht gezogen, dessen Zusammensetzung und Dichte die Untersuchungen nicht wesentlich verschieden ergeben haben. Dass die Formel

$$\left\{\begin{matrix} 5Al_2O_3 \\ 3Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} + 2[(Al_2O_3)_4 3Si_2O_4] \text{ oder } \left\{\begin{matrix} \dot{a}l_{15} \\ \dot{f}e_9 \end{matrix}\right\} + 6(\dot{a}l_4.Si_2O_4).$$

der gefundenen Zusammensetzung ziemlich nahe entspricht, mag die folgende Zusammenstellung zeigen:

	berechnet:		Klaproth:	Jacobson:	
$13\ Al_2O_3$ =	669.5	52.74	52.25	52.10	54.72.
$3\ Fe_2O_3$ =	240	18.91	18.50	17.58	15.69.
$6\ Si_2O_4$ =	360	28.35	27.00	29.13	29.72.
=	1269.5	100.00	97.75	$\dot{M}g$ 1.28	1.85.
				100.08	101.98.

229. Beim Datolith finden wir alle Bestandtheile, die einer verschiedenen Verdichtung fähig sind, auf der höchsten Stufe der Dichtigkeit: Kalk, Bor und Silicium behalten hier, wie überall dieselbe Dichte; aber das Wasser, der Sauerstoff der Borsäure, wie der der Kieselsäure zeigen die stärkste Verdichtung.

231. Der Opal hat zwar keineswegs einen constanten Wassergehalt und somit kann die hingestellte Formel keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen; aber sie entspricht dem häufigsten Wassergehalte des edlen Opals von nahezu 7 Procent. Sie genügt indessen, um zweifellos zu erkennen, dass die Dichte der Kieselsäure im Opal wesentlich geringer ist, als im Quarz.

232—260. Ein vergleichender Rückblick von den Sulfureten auf die Oxyde, zeigt rücksichtlich ihrer Dichte, dass dort 1 Aeq. Sauerstoff nirgends denselben Raum erfüllt, wie hier ein

Aeq. Schwefel in entsprechender Verbindung mit demselben Metalle. Von diesem Gesichtspunkte aus ist also zwischen analogen Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen eines und desselben Radicals eher Heteromorphie als Isomorphie zu erwarten.

In vielen Fällen zeigt das Schwefel-Volum dieselbe Dichte, wie das Sauerstoff-Volum; z. B.

Ag_2S_2	Ag_2O_2
Mn_2S_2	Mn_2O_2
H_2S_2	H_2O_2
As_2S_6	As_2O_6
Sb_2S_6	Sb_2O_6
Bi_2S_6	Bi_2O_6
Ae_2S_2	Ae_2O_2
AeS.HS	AeO.HO
AmS.HS	AmO.HO.

In diesen zwei Reihen bieten sich je drei Beispiele von correspondirenden Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen dar, in denen das Schwefel-Volum dasselbe Gewicht hat, wie das Sauerstoff-Volum, nämlich ein Volum à $18^2/_7$.

Wenn hier nun gleiche Volume von O und S gleiches Gewicht haben, so muss jedes Aequivalent Schwefel ein doppelt so grosses Volum erfüllen, als das Aequivalent Sauerstoff. Da wir nun keinen Grund haben, dem Silber im Oxyde ein anderes Volum beizumessen, als im Sulfurete, so muss der Schwefel im Schwefelsilber einen doppelt so grossen Raum erfüllen, als der Sauerstoff im Silberoxyde. Wo aber die analogen Bestandtheile in so verschiedenem Raumverhältniss neben einander gelagert sind, da können wir, trotz aller übrigen Analogie, zwischen Oxyden und Sulfureten Isomorphie nicht erwarten.

Im Schwefelnickel (Nickelkies), Ni_2S_2, hat der Schwefel auch dasselbe Volumgewicht, wie der Sauerstoff im Nickeloxydul, Ni_2O_2, dessen spec. Gewicht durch Bergemanns interessante Untersuchung der merkwürdigen natürlichen Oxydulkrystalle von Ni_2O_2 nun auch feststeht; aber das Volum von Sauerstoff oder Schwefel wiegt hier nicht $18^2/_7$ Gr., sondern anderthalb Mal so viel, nämlich $27^3/_7$ Gr.

Beim Zinn, Blei, Quecksilber, Kupfer, Cadmium und Zink finden wir diese Gleichheit zwischen den Volumen des Sauerstoffs und des Schwefels nicht wieder, indem hier überall dem Schwefel das gewöhnlichste Volum à $18^2/_7$ Gr. zukommt, während ihre Oxyde ein sehr verschiedenes Sauerstoff-Volum enthalten.

246 u. 247. Die Berechnung dieser beiden Monosulfurete von Kalium und Natrium ist nur versuchsweise mit eingeschoben: einerseits ist ja überhaupt die Existenz dieser Verbindungen in Zweifel gestellt, wenigstens ist bestritten, dass man sie nach einer der bisher befolgten Methoden erhalten könne. Aber wenn auch die von Filhol gewogenen Verbindungen wirklich der Formel entsprochen hätten, so liegt in der obigen Berechnung, trotz der leidlichen Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen desshalb eine grosse Unwahrscheinlichkeit, weil darin angenommen ist, Kalium und Natrium wären hier nur halb so stark verdichtet, wie im Oxyde. Es wäre dann hier dasselbe Verhältniss, wie beim Wasserstoff im Sulfide und im Oxyde, indem derselbe im Sulfide auch nur halb so grosse Dichtigkeit hat, wie im Oxyde. Da nun bei den Metallen die Annahme eines verschiedenen Volums in verschiedenen Verbindungen so viele Unwahrscheinlichkeit gegen sich hat, so gebe ich gern zu, dass auch hier eine solche Hypothese sehr unwahrscheinlich ist und muss weiteren Untersuchungen über Existenz und Dichte dieser Verbindungen die Lösung der Frage anheimstellen.

266. Wenn es auch keinen Polybasit giebt, der völlig der Formel $9AgS.1AsS_3$ entspricht, so nähert sich ihr doch der ungarische Polybasit von Schemnitz nach der Analyse von H. Rose so sehr, dass die unbedeutenden Beimengungen von Zink (0.59 %), Eisen (0.33 %), Antimon (0.25 %), kaum für die Berechnung des specif. Gewichtes für unsern Zweck in Betracht kommen; nur der Gehalt an Kupfer 3.04 % ist von Erheblichkeit. Dasselbe ist

unstreitig als CuS vorhanden und vertritt eine entsprechende Menge von AgS. Da Halbschwefelkupfer etwas geringere Dichte hat, als Schwefelsilber, so muss durch dessen Beimischung allerdings das specif. Gewicht des Minerals etwas niedriger werden, als das berechnete; aber freilich nur in sehr geringem Grade.

Wie nahe der Polybasit von Schemnitz mit obiger Formel übereinstimmt, zeigt sich erst recht deutlich, wenn man für die kleinen Mengen von Zink und Eisen, sowie für das Kupfer die entsprechende Menge von Silber berechnet:

Gefunden:

0.59 Zn	= 1.99 Ag			
0.33 Fe	= 1.27 „			
3.04 Cu	= 5.20 „			
72.43 Ag	= 72.43 „	= 80.89 Ag		77.71 Ag.
16.83 S		= 16.83 S	=	16.16 S.
6.23 As	= 6.23 As	= 6.38 As		6.13 As.
0.25 Sb	= 0.15 „	104.10		100.00.

Berechnet:

9 Ag	= 972 =	78.45.
12 S	= 192 =	15.50.
1 As	= 75 =	6.05.
1 Aeq	= 1239 =	100.00.

276. Für den Nickelwismuthglanz hat F. v. Kobell aus seiner Analyse dieses interessanten Minerals die Formel: $10Ni_2S_3 + BiS_3$ abgeleitet. Frankenheim glaubte durch die Formel $NiS.BiS_3 + 6(NiS.Ni_2S_3)$ die Zusammensetzung richtiger auszudrücken. Fasst man die von v. Kobell gefundenen Bestandtheile näher ins Auge, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass das Blei, das Kupfer und wahrscheinlich auch theilweise das Eisen, nicht zur Zusammensetzung des reinen Nickelwismuthglanzes gehören, sondern ersteres ist darin unzweifelhaft als Bleiglanz eingesprengt; Kupfer mit etwas Eisen wahrscheinlich als Kupferkies eingemengt. F. v. Kobell fand im Nickelwismuthglanz:

Ni = 40.65			
Fe = 3.48	Hiervon wäre nach Obigem abzuziehen:		
Co = 0.28			
Bi = 14.11	1.68 Cu		
Cu = 1.68	1.48 Fe	1.58 Pb.	
Pb = 1.58	1.76 S	0.48 S.	
S = 38.64	4.92 Kupferkies.	2.06 Bleiglanz.	
100.42.			

Nach Abzug dieser Bestandtheile des Kupferkies und Bleiglanz bleibt übrig:

Ni = 40.65	Setzt man als gleichwerth:	Ni = 42.99	45.97
Fe = 2.00	2.00% Eisen = 2.07% Nickel,	Bi = 14.11	15.10
Co = 0.28	0.28% Kobalt = 0.27% Nickel,	S = 36.40	38.93
Bi = 14.11	so erhält man:	93.50	100.00
S = 36.40.			

Vergleicht man das aus der Analyse so hervorgehende Resultat mit der von obigen Formeln von Kobell's und Frankenheim's (so wie von der hier sub No. 276 [im ersten Theile] aufgestellten) geforderten Zusammensetzung, so zeigt sich folgendes:

	v. Kobell:	Frankenheim:	Boedeker:
a) $Ni_{20}Bi_1S_{33}$; von Kobell;	Ni = 44.07	45.65	45.28
b) $Ni_{19}Bi_1S_{28}$; Frankenheim;	Bi = 15.81	17.23	15.46
c) $Ni_{21}Bi_1S_{33}$; Boedeker;	S = 40.12	37.12	39.26
	100.00	100.00	100.00.

Am wenigsten schliesst sich Frankenheims Formel der Analyse an; sie verlangt über 2% Wismuth mehr, als gefunden ist und fast 2% Schwefel weniger, als gefunden; aber auch F. v. Kobell's Formel weicht im geforderten Nickel-Gehalte um fast 2% ab. Am nächsten schliesst sich unstreitig die von meiner Formel verlangte Zusammensetzung dem Ergebniss aus der Analyse an, mag man die Elimination des Kupferkies und Bleiglanz gelten lassen oder nicht.

279—291. Bei den Selen-Verbindungen wiederholen sich manche Verhältnisse, die bei den Oxyden oder bei den Sulfureten hervortraten: im Selenkobalt und Selennickel deuten die gefundenen Zahlen unverkennbar darauf hin, dass hier 1 Aeq. Se denselben Raum erfüllt, wie 1 Aeq. S. Dasselbe Verhältniss finden wir wieder zwischen Selensilber und Schwefelsilber, zwischen Selenkupfer und Schwefelkupfer, zwischen Selenblei und Schwefelblei.

So wie der Sauerstoff im Quecksilberoxydul den geringsten Grad der Dichte zeigt, so finden wir auch das Selen im Halbselenquecksilber auf der niedrigsten Stufe der Dichte.

297. Wenn man anerkennt, dass das Antimon im Oxyd Sb_2O_6, im Sulfid Sb_2S_6 und im Tellurid Sb_2Te_6 gleiches Volum behält, so zeigt sich ein sehr einfaches Verhältniss zwischen dem Volumaequivalente von O, S und Te in diesen Verbindungen, nämlich wie 1 : 2 : 3; oder es erfüllen:

48 O (in $8Sb_2O_6$) = 21 vol.
48 S (in $8Sb_2S_6$) = 42 „
48 Te (in $8Sb_2Te_6$) = 63 „

309. Das hier aufgeführte Platinchlorid mit 8 Aeq. Wasser wurde erhalten, als eine in der Wärme dickflüssige, beim Erkalten erstarrende Masse, als die wässrige Lösung auf dem Wasserbade bis zum constanten Gewichte erhitzt wurde. Die Analyse ergab darin 40.9% Platin; die Berechnung nach der Formel $PtCl_2 + 8HO$ fordert 40.85% Metall. Zur Bestimmung wurde es noch warm in ein gemessenes Röhrchen gegossen und nach dem Erkalten bei 15° C. gewogen.

355—359. Während bei den Doppelchlorüren des Chlorkaliums mit anderen Metallchlorüren das specif. Gewicht derselben sich als die Summe der Bestandtheile darstellt, findet man bei den entsprechenden Doppelchlorüren das Chlorammonium nach Summirung der Bestandtheile ein erheblich zu kleines Volum für die Verbindung. Wenn man annimmt, dass das sämmtliche Chlor in dem Ammonium-Doppelchlorür im Vergleich zum Chlor in den getrennten Chlorüren in solcher Weise ausgedehnt würde, dass je 16 Aeq. Chlor 7 Volum mehr im Doppelchlorür erfüllen, als in den getrennten Chlorüren, so ergiebt sich danach bei den angeführten Verbindungen eine sehr nahe Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen. Bei der noch kleinen Zahl von Fällen, die hier vorliegen, kann ich für eine solche hypothetische Erklärung dieser Verhältnisse keine directe Anerkennung, sondern nur Theilnahme für weitere Untersuchung erwarten.

Nach meiner Untersuchung des Ammonium-Zinkchlorürs scheint für das Brom in den Ammonium-Doppelbromüren dieselbe Ausdehnung stattzufinden (s. 386).

308—408. *Rückblicke auf die Beziehungen zwischen dem Volum-Verhältniss von Chlor, Brom und Jod in ihren oben angeführten Verbindungen.*

Wohl mag Mancher beim Anblick der oft so ungeraden Volumzahlen für die Halogene in obigen Verbindungen dieselben für unwahrscheinlich erklären; ja in manchen Fällen würden besser abgerundete Zahlen sich noch genauer den gefundenen anschliessen, als die angesetzten ungeraden Maasse. Was mich aber bewogen hat, diesen zum Theil so ungewöhnlichen Maassen den Vorzug vor den nahe liegenden runden Zahlen zu geben, ist folgendes:

Wenn man die Zunahme des Volumens ins Auge fasst, die von der Chlor-Verbindung zur entsprechenden Brom-Verbindung und von dieser zur Jod-Verbindung stattfindet, so treten die sämmtlichen Radicale rücksichtlich der Dichte des mit ihnen verbundenen Chlor, Brom und Jod unter fünf Kategorien: die folgende Zusammenstellung wird diese Verhältnisse leicht überblicken lassen; zur bequemeren Uebersicht ist das Volum angegeben, welches je 64 Aequivalente Chlor, Brom oder Jod in der in der ersten Spalte genannten Chlor-Verbindung oder in der ihr entsprechenden Brom- und Jod-Verbindung einnehmen (nach Angabe der Tabelle im ersten Theile 308—408):

Verbindungen:		Anzahl der Volume, die je 64 Aequivalent Cl, Br oder J entsprechen:			Die Volum-Zunahme beträgt von:			Verhältniss zwischen diesen Zunahmen:
Name:	Formel:	64 Cl =	64 Br =	64 J =	Chlor bis Brom:	Brom bis Jod:	Chlor bis Jod:	
I. Quecksilberchlorid	$HgCl$	126	168	210	42	42	84	1 : 1 : 2
Kupferchlorid . .	$CuCl$	126	(168?)	. .	. .	. .	. .	. . . .
Quecksilberchlorür	$HgCl$	140	168	196	28	28	56	1 : 1 : 2
Kupferchlorür . .	$CuCl$	140	168	196	28	28	56	1 : 1 : 2
Zinkchlorür . . .	$ZnCl$	154	182	210	28	28	56	1 : 1 : 2
Natriumchlorür .	$NaCl$	147	206.5	266	59.5	59.5	119	1 : 1 : 2
Ammonchlorür . .	NH_4Cl	112	168	224	56	56	112	1 : 1 : 2
Wasserstoffchlorür	HCl	140	252	364	112	112	224	1 : 1 : 2
Methylchlorür . .	$MeCl$	(168?)	210	252	(42?)	42	(84?)	
Aethylchlorür . .	$AeCl$	168	210	252	42	42	84	1 : 1 : 2
Butylchlorür . .	$BuCl$	(168?)	210	252	(42?)	42	(84?)	
Amylchlorür . .	$AmCl$	168	210	252	42	42	84	1 : 1 : 2
Vinylchlorür . .	$ViCl$	(168?)	224	280	(56?)	56	(112?)	
Acetylchlorür . .	$AcCl$	196	(252?)	308	(56?)	(56?)	112	
II. Bariumchlorür . .	$BaCl$	112	140	196	28	56	84	1 : 2 : 3
Allylchlorür . . .	$AllCl$	140?	182	266	42	84	126	1 : 2 : 3
Propylenchlorür .	$C_6H_6Cl_2$	(140?)	168	224	28?	56	84?	1 : 2 : 3
Butylenchlorür .	$C_8H_8Cl_2$	140	(168?)	(224?)				
Oenanthylenchlorür	$C_{14}H_{14}Cl_2$	140	(168?)	(224?)				
III. Silberchlorür . .	$AgCl$	112	140	224	28	84	112	1 : 3 : 4
Bleichlorür . . .	$PbCl$	112	133	196	21	63	84	1 : 3 : 4
Cadmiumchlorür .	$CdCl$	126	154	238	28	84	112	1 : 3 : 4
Strontiumchlorür .	$SrCl$	126	154	238	28	84	112	1 : 3 : 4
Wismuthchlorür .	$BiCl_3$	133	154	217	21	63	84	1 : 3 : 4
IV. Platinchlorid . .	$PtCl_2$	84	94.5	136.5	10.5	42	52.5	1 : 4 : 5
V. Kaliumchlorür . .	KCl	189	273	315	84	42	126	2 : 1 : 3
Zinnchlorid . . .	Sn_2Cl_4	168	196	210	28	14	42	2 : 1 : 3
Phosphortrichlorür	PCl_3	168	196	210?	28	14?	42?	
Arsentrichlorür .	$AsCl_3$	168	196	210	28	14	42	2 : 1 : 3
Antimontrichlorür	$SbCl_3$	168	196	210	28	14	42	2 : 1 : 3

410—455. Die Verbindungen der Arsenoiden bieten von allen Verbindungen die grössten Schwierigkeiten dar bei der Aufsuchung der Gesetzmässigkeit, die hier doch auch

zwischen Zusammensetzung und Dichte herrschen muss. Jedem, der die angeführten Stickstoff-Verbindungen überblicken wird, muss die Verschiedenheit des dem Stickstoff in oft nahverwandten Verbindungen zugeschriebenen Volums auffallen, wenn sich auch andrerseits schöne Reihen von zusammengehörigen Verbindungen darbieten, in denen der Stickstoff offenbar gleiches Volum einnimmt. Verfolgt man aber weiter die übrigen Arsenoiden — P, As, Sb — in den angeführten einfach zusammengesetzten Metall-Verbindungen, so kann man sich der Ueberzeugung nicht erwehren, dass diese Körper in verschiedenen Verbindungen ein sehr verschiedenes Volum einnehmen können; wenn wir dies beim Phosphor und Arsen aber so unverkennbar ausgedrückt sehen, so darf uns dies verschiedene Volum des Stickstoffs noch weniger befremden. Mögen auch insbesondere hier — sowohl durch Berichtigung der gefundenen Zahlen, als auch durch richtigere Berechnungen — zahlreiche Verbesserungen erfolgen, so hoffe ich doch auch hier das Princip meines Systems erhalten zu sehen.

459—579. Das constante Volum der Aether-Radicale $C_n H_{n+1}$ in ihren Oxyden und Oxydhydraten, Sulfureten und Mercaptanen, in den Cyanüren, Rhodanüren, Chlorüren, Bromüren, Jodüren, in den Sauerstoffsalzen, in den Aminbasen und ähnlichen Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber, Zink, tritt so deutlich und einfach aus den Tabellen hervor, dass es keiner Bemerkung darüber bedarf. Dagegen verdient ein für die chemische Praxis wichtiger Gegenstand hier nähere Beleuchtung: wie stellt sich die Beziehung zwischen dem Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$ und der Säure $C_n H_n O_4$ rücksichtlich ihres specif. Gewichtes dar?

Oder mit anderen Worten:

Wie kann man durch Rechnung das specif. Gewicht der Säure $C_n H_n O_4$ *aus dem gegebenen spec. Gewichte des Alkohols* $C_n H_{n+2} O_2$ *berechnen?*

Da beim Uebergange des Alkohols in die entsprechende Säure H_2 durch O_2 ersetzt werden, so fragt es sich nur, welche Dichte hat der austretende Wasserstoff und der eintretende Sauerstoff? Für beide finden wir das einfachste gewöhnlichste Volum, nämlich dasselbe, was sie im Wasser einnehmen:

24 H	= 24	= 13.5	vol. à 1.7777.
24 O	= 192	= 10.5	„ à $18^2/_7$.
24 HO	= 216	= 24	vol. à 9.

Wenn sich also 12 Aeq. des Alkohols $C_n H_{n+2} O_2$ in 12 Aeq. der Säure $C_n H_n O_4$ verwandeln, so nimmt deren Gewicht um (192 — 24 =) 168 zu und die Anzahl der Volume nimmt um (13.5 — 10.5 =) 3 Vol. ab.

Auf 1 Aeq. Alkohol und Säure bezogen ergiebt sich also die folgende Regel:

Wenn man zum Aequivalent-Gewicht des Alkohols $C_n H_{n+2} O_2$ die Zahl 14 addirt, so erhält man das Aequivalent der Säure $C_n H_n O_4$; wenn man von den Volumen des Alkohols 0.25 Vol. abzieht, so erhält man das Volum der entsprechenden Säure.

Um aber nicht mit unbequemen Brüchen rechnen zu müssen, ist es bequemer mit 12 Aeq. die Umwandlung zu berechnen, z. B.:

12 Aeq Butylalkohol ($C_8H_{10}O_2$)	= 888	= 121.75 vol.
— 12 H_2	= 24	= 13.5 „
=	864	= 108.25 vol.
+ 12 O_2	= 192	= 10.5 „
= 12 Aeq Buttersäure ($C_8H_8O_4$)	= 1056	= 118.75 vol.

Hierin liegt auch schon das Verfahren für den umgekehrten Fall, wenn nämlich aus der als bekannt gegebenen Dichte der Säure $C_n H_n O_4$ die Dichte des Alkohols $C_n H_{n+2} O_2$

berechnet werden soll: wenn man vom Gewichte von 12 Aeq. der Säure 168 (= 192 — 24) subtrahirt und zur Zahl ihrer Volume 3 (= 13.5 — 10.5) addirt, so findet man Gewicht und Volum für 12 Aeq. des Alkohols; oder:

vom Gewichte eines Aeq. der Säure $C_n H_n O_4$ subtrahire man 14 und addire zur Zahl ihrer Volume 0.25, so erhält man Gewicht und Volum für 1 Aeq des Alkohols $C_n H_{n+2} O_2$.

Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich eine Antwort auf die Frage, welche Wasserstoff-Aequivalente eines Alkohols $C_n H_{n+2} O_2$ trifft die Ersetzung durch Sauerstoff bei der Bildung der Säure?

Nur im Methylalkohol finden wir allen Wasserstoff mit derselben Dichte, wie im Wasser; es macht also für die hier besprochenen Verhältnisse keinen Unterschied, welchen Theil des Wasserstoffs im Methylalkohol wir bei dessen Umwandlung in Ameisensäure uns durch Sauerstoff ersetzt denken. Bei den folgenden Alkoholen, wo der mit dem homologisirenden Kohlenwasserstoffe C_2H_2 hinzugekommene Wasserstoff doppelt so dicht ist, als im Wasser, können wir nicht annehmen, dass dieser Wasserstoff austräte und durch O_2 ersetzt würde, sondern es müssen 2 Aequivalente sein von der Dichte, wie im Wasser, also zwei von den drei Aequivalenten, die man sich in jedem Alkohol in Form einer Methylgruppe Me, $C_n H_n$, O.HO = C_2H_3, $C_n H_n$, O.HO vorstellen kann. Ein Blick auf die folgenden Formeln wird dies am Deutlichsten erkennen lassen:

Alkohole: $\left.\begin{matrix} H \\ H, C_n H_n, C_2 H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O. \\ O. \end{matrix}$

Säuren: $\left.\begin{matrix} H \\ H, C_n H_n, C_2 O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O. \\ O. \end{matrix}$

Für Methylalkohol und Ameisensäure ist n = 0; für die übrigen eine paarige Zahl für die gemischten Alkohole und Säuren (Methyl-Aethyl-Alkohol) eine unpaarige.

Berechnung der Dichte des Aethersalzes: $C_nH_{n+1}O.C_nH_{n-1}O_3$ *aus der bekannten Dichte des Alkohols:* $C_nH_{n+2}O_2$.

Fasst man zusammen, was im Vorigen besprochen wurde, so ergiebt sich für die Lösung solcher Fragen das folgende Verfahren:

Wenn aus 24 Aeq. des Alkohols 12 Aeq. des obigen Aethersalzes werden, so treten 24 Aeq. Wasserstoff aus und dafür 24 Aeq. Sauerstoff an die Stelle; der austretende $12H_2$, wie der eintretende $12O_2$ haben dieselbe Dichte, wie im Wasser; ferner treten 24HO als Wasser aus.

Also ist auf 24 Aeq Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$

abzuziehen:	24 H	= 24	= 13.5 vol.	
	24 HO	= 216	= 24 „	
		= 240	= 37.5 vol.	
zuzufügen:	24 O	= 192	= 10.5 vol.	
also im Ganzen abzuziehen:		48	= 27 vol.	

z. B. 24 Aeq Amylalkohol	= 2112	= 289 vol.	
	= 48	= 27 „	
= 12 Aeq Amyl-Valerianat	= 2064	= 262 vol.	(s. 579.)

Berechnung der Dichte eines Alkohols, Aethers oder einer Säure aus der bekannten Dichtigkeit eines andern homologen Gliedes derselben Reihe.

Wenn der Unterschied zweier Verbindungen in $\pm C_n H_n$ besteht, so kann man die Dichte des einen aus der des anderen leicht berechnen, indem:

$$12\ C_2H_2 = 168 = 22.75 \text{ vol.};$$

z. B. findet sich die Dichte des Aethylbromürs aus der Dichte des Methylbromürs:

$$\begin{array}{rl} & 48\ MeBr = 4560 = 302.5 \text{ vol. (s. 490.)} \\ + & 48\ C_2H_2 = 672 = 91 \quad ,, \\ \hline & 48\ AeBr = 5232 = 393.5 \text{ vol. à } 13.2960; \text{ (s. 491.)} \\ & \text{also } d = 1.4773; \end{array}$$

oder die Dichte des valeriansauren Amyloxydes aus der Dichte des ameisensauren Methyloxydes:

$$\begin{array}{rl} & 12\ MeO.FoO = 720 = 80 \text{ vol (s. 565).} \\ + & 12\ C_{16}H_{16} = 1344 = 182 \quad ,, \\ \hline & 12\ AmO.ValO = 2064 = 262 \text{ vol. à } 7.8778 \text{ (s. 579).} \\ & \text{also } d = 0.8753; \end{array}$$

oder die Dichte des Benzyl-Diaethyl-amins, $C_{22}H_{17}N$, aus der Dichte des Anilins, $C_{12}H_7N$, in derselben Weise:

$$\begin{array}{rl} & 48\ C_{12}H_7N = 4464 = 479.75 \text{ vol. (s. 639).} \\ + & 48\ C_{10}H_{10} = 3360 = 455 \quad ,, \\ \hline & 48\ C_{22}H_{17}N = 7824 = 934.75 \text{ vol. à } 8.3701 \text{ (s. 722.)} \\ & \text{Also } d = 0.9300. \end{array}$$

Wollte man nun z. B. aus der Dichte des Aethyl-Alkohols die Dichte der Buttersäure berechnen, so ergiebt aus dem Vorigen der Weg dafür sehr einfach:

$$\begin{array}{rl} & 48\ AeO.HO\ (= C_4H_6O_2) = 2208 = 305 \text{ vol. (s. 477).} \\ + & 48\ C_4H_4 \quad = \quad = 1344 = 182 \quad ,, \\ \hline & 48\ BuO.HO\ (= C_8H_{10}O_2) = 3552 = 487 \text{ vol. (s. Butylalkohol 479.)} \end{array}$$

Aus diesem treten $48\ H_2 = 96 = 54$ vol. aus, und dafür $48\ O_2 = 768 = 42$ vol. hinzu; wenn also 48 Aeq Butylalkohol in 48 Aeq Buttersäure verwandelt werden, so nimmt das Gewicht um $768 - 96 = 672$ zu und die Zahl der Volume um $54 - 42 = 12$ ab; demnach haben wir:

$$\begin{array}{rl} & 48\ BuO.HO(C_8H_{10}O_2) = 3552 = 487 \text{ vol.} \\ & \qquad\qquad\qquad + \ 672 = 12 \quad ,, \\ \hline = & 48\ BtrO.HO(C_8H_8O_4) = 4224 = 475 \text{ vol. à } 8.8926 \text{ (s. 552);} \\ & \text{also } d = 0.98806. \end{array}$$

Die Verbindung zwischen den Hydraten und den entsprechenden Anhydriden ist, (sowohl zwischen den Alkoholen und den Aethern, wie zwischen den Säure-Hydraten und den Säure-Anhydriden), so einfach und leicht zu überblicken, dass es keiner weiteren Erklärung bedarf, indem man nur die betreffende Menge von Wasser hinzuzufügen oder abzuziehen braucht. Das Wasser hat hier überall die gewöhnliche Dichte.

$$\begin{array}{rl} \text{z. B.} & 48\ BtrO.HO(C_8H_8O_4) = 4224 = 475 \text{ vol.} \\ - & 48 \quad HO = 432 = 48 \quad ,, \\ \hline = & 24 \text{ Aeq Anhydrid } C_{16}H_{14}O_6 = 3792 = 427 \text{ vol. (s. 547).} \end{array}$$

580—588. Obgleich die Zahl der Salze aus Metalloxyden und den Säuren $C_n H_n O_4$, deren Dichtigkeit bekannt ist, noch sehr klein ist, so zeigt sich bei ihnen doch deutlich ein sehr bemerkenswerthes Verhältniss: nämlich, dass die Dichte des Sauerstoffs der Säure in diesen Metallsalzen ebenso wechselt, wie die des Sauerstoffs in den unorganischen Sauerstoffsäuren, je nachdem sich diese mit diesem oder jenem Metalloxyde verbinden. Wie bei den unorganischen Salzen zeigt sich auch hier bei den ameisensauren und essigsauren Salzen, dass in den Bleisalzen der Sauerstoff der Säure, die stärkste Verdichtung erleidet, die geringste aber in den Alkali-Salzen. Immerhin betrachte ich die aufgeführten Beispiele nur als einen Versuch zur Lösung der betreffenden Frage und es müssen erst viel mehr Bestimmungen gemacht werden, ehe sich die hier gültigen Gesetze klar und fest erkennen lassen.

589—591. Formyl und Acetyl treten in diesen Amin-Basen oder Amid-Verbindungen nicht mit der Dichte auf, die sie in den Anhydriden, Hydraten, Aethern etc. haben, sondern der Sauerstoff des Radicals hat hier, wie im Bleiformiat, im Bleiacetat, Zinkacetat, die dreifache Dichte, 1 vol. = $54^6/_7$ Gr. Sauerstoff.

615. Niemand wird bezweifeln, dass das Chlor in den Chlorüren der diatomen homologen Radicale C_4H_4, C_8H_8, $C_{14}H_{14}$ gleiche Dichtigkeit behält; wie man bei Elaylchlorür (615), Butylenchlorür (630), Oenanthylenchlorür (726) sieht, stimmt das auch mit meiner Berechnung recht wohl überein, wenn man von der unter 614 angenommenen Zusammensetzung für das Anfangsglied, das Elayl, ausgeht. Ob die Glycol-Verbindungen sich wirklich auf diese Weise berechnen lassen, ist wohl wahrscheinlich, bedarf aber noch der Bestätigung; wir kennen ja noch nicht einmal die Dichte des sicher entwässerten reinen Glycols. Die Dichte des Sauerstoffs im Elayloxyde, Propylenoxyde, Amylenoxyde verhielte sich dann zur Dichte des Sauerstoffs im Aethyl-, Propyl- und Amyl-Alkohol, wie die Dichte des Sauerstoffs in den Oxyden von Ba, Ca, Sr, Pb, Zn etc. zu der Dichte desselben in den Monoxyden von Ag, Fe, Mn, H.

636. Der Sauerstoff des Phenyloxydes im Phenylalkohol hat dieselbe ungewöhnlich hohe Dichte, wie im Zinnoxyd, welches ebenfalls bald die Rolle der Basis, bald die der Säure spielt. Während der mit dem Phenyl sich verbindende Sauerstoff, gleich dem im Radical enthaltenen Wasserstoff, ungewöhnliche Verdichtung zeigt, finden wir bemerkenswerther Weise im Cyanür (635), dass das Cyan dieselbe Dichte hat, wie im Cyansilber, im Methyl-, Aethyl-, Amylcyanür, im Ferro- und Ferridcyankalium und Ferrocyannatrium, im Rhodankalium, im Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Allylrhodanür. Auch im Hydrür des Phenyls, dem Benzin — (sowie auch bei den Homologen: Toluen 642, Cumol 643) — finden wir die allgemein geltende Regel bestätigt, dass der Wasserstoff in den Verbindungen mit den organischen Radicalen nach der Formel $\left.\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right\}$ die niedrigste Dichtigkeitsstufe: 1 vol. à 0.8888 gr. darbietet.

640 u. 641. Es ist sehr bemerkenswerth, wie consequent sich hier das Gesetz bewährt, dass für den Zutritt von je 48 C_2H_2 die Zahl der Volume um 91 zunimmt.

Blickt man zurück auf die Verbindungen 519—522, so zeigt sich, dass man nur die betreffenden Aetherradikale an die Stelle des Wasserstoffs in den Typus Ammoniak einzuschieben braucht, um danach auch die Berechnung mit guten Resultaten auszuführen:

Nach 412 hat das flüssige Ammoniak folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{lcrcl}
48\ N & = & 672 & = & 35 \text{ vol.} \\
144\ H & = & 144 & = & 81 \text{ „ à } 1.7777. \\
\hline
48\ NH_3 & = & 816 & = & 116 \text{ vol.} \\
-\ 48\ H & = & 48 & = & 27 \text{ „} \\
\hline
=\ 48\ NH_2 & = & 768 & = & 89 \text{ vol.} \\
+\ 48\ Am & = & 3408 & = & 509 \text{ „} \\
\hline
=\ 48\ N\left\{\begin{matrix}H_2\\Am\end{matrix}\right. & = & 4176 & = & 598 \text{ vol. à } 6.9832 \text{ (s. 521).}
\end{array}$$

Oder für Aethylamin:

$$\begin{array}{lll} 48\,NH_2 & = 768 = & 89 \text{ vol.} \\ 48\,Ae & = 1392 = & 236 \;\;,, \\ \hline = 48\,N\left\{\begin{matrix}H_2\\Ae\end{matrix}\right. & = 2160 = & 325 \text{ vol. à } 6.6461 \text{ (s. 519).} \end{array}$$

Versucht man nun aber die Dichte des Phenylamins auf dieselbe Weise zu berechnen:

$$\begin{array}{lll} 48\,NH_2 & = 768 = & 89 \text{ vol.} \\ 48\,Ph & = 3696 = & 417.75 \;,, \\ \hline 48\,Anilin & = 4464 = & 506.75 \text{ vol.} \end{array}$$

so sieht man sogleich, dass man auf diese Weise 27 vol. zu viel erhält, indem 48 Aeq. Anilin nur 479.75 Vol. erfüllen. Die ungewöhnlich starke Condensation des Wasserstoffs im Phenyl geht mit einer Verdichtung des Wasserstoffs in der Ammoniak-Gruppe Hand in Hand; indem hier nun dieser Wasserstoff auch doppelte Dichte annimmt:

$$\begin{array}{lll} 48\,N & = 672 = & 35 \text{ vol.} \\ 48\,H_2 & = 96 = & 27 \;\;,, \text{ à } 3.5555. \\ 48\,Ph & = 3696 = & 417.75 \;,, \\ \hline 48\,Anilin & = 4464 = & 479.75 \text{ vol. à } 9.30485 \text{ (s. 639).} \end{array}$$

Wollte man aus dem Anilin nun das Aethylanilin auf die Weise bilden, dass man an die Stelle von 1 Aeq H 1 Aeq Ae setzte, so erhielte man:

$$\begin{array}{lll} 48\,NHPh & = 4416 = & 466.25 \text{ vol.} \\ +\;48\,Ae & = 1392 = & 236 \;\;,, \\ \hline = 48\,N\left\{\begin{matrix}Ae\\H\\Ph\end{matrix}\right. & = 5808 = & 702.25 \text{ vol.} \end{array}$$

und für das Diaethylanilin:

$$\begin{array}{lll} 48\,NPh & = 4368 = & 452.75 \text{ vol.} \\ +\;48\,Ae_2 & = 2784 = & 472 \;\;,, \\ \hline = 48\,N\left\{\begin{matrix}Ae_2\\Ph\end{matrix}\right. & = 7152 = & 924.75 \text{ vol.} \end{array}$$

Wie aber die unter No. 640 und 641 angeführten Zahlen Hofmann's zeigen, würde sich hienach ein viel zu niedriges spec. Gewicht ergeben; die Uebereinstimmung zwischen Wägung und Rechnung ergiebt sich, wenn man Aethylanilin und Diaethylanilin als homologe Verbindungen von Anilin betrachtet, wo dann aller Wasserstoff, der dem Anilin durch das Aethyliren zugeführt ist, dieselbe Dichte (1 vol. à 3.5555) haben muss, wie sie der Wasserstoff des Anilins (= NH_2Ph) hatte. Unverkennbar stellt sich hienach die Homologie des Anilins und seiner von Hofmann dargestellten äthylirten Produkte mit den von Morley und Abel aus dem Toluidin erhaltenen äthylirten Produkten dar:

nach 639:	Anilin	$C_{12}H_7N$;	d = 1.0338
,, 640:	Aethylanilin	$C_{16}H_{11}N$;	,, = 0.9751
,, 721:	Benzyl-aethyl-amin .	$C_{18}H_{13}N$;	,, = 0.9565
,, 641:	Diaethylanilin . . .	$C_{20}H_{15}N$;	,, = 0.9418
,, 722:	Benzyl-diaethyl-amin .	$C_{22}H_{17}N$;	,, = 0.9300.

Hier gewinnen nun die Untersuchungen von Anderson über die flüchtigen Basen des animalischen Theers ein besonderes Interesse. Es findet sich hier eine Reihe von Basen, isomer mit den vorigen, aber verschieden in ihren Eigenschaften. Geht man von einem Radical $C_{10}H_3$ aus, worin der Wasserstoff halb so dicht ist, als im Phenyl, also doppelt so

dicht, als im Wasser, so stellen sich dann diese Basen in einer homologen Reihe dar, worin NH_2 dieselbe Dichte hat, wie im Phenyl:

48 C_{10} = 2880 = 320 vol. à 9.	48 N = 672 = 35 vol.
48 H_3 = 144 = 40.5 „ à 3.5555.	96 H = 96 = 27 „ à 3.5555.
48 $C_{10}H_3$ = 3024 = 360.5 vol.	48 NH_2 = 768 = 62 vol.
Pyridin. $C_{10}H_5N$.	48 $C_{10}H_3$ = 3024 = 360.5 vol.
ber. d = 0.9972	48 NH_2 = 768 = 62 „
gef. d = 0.9858 Anderson.	48 $C_{10}H_5N$ = 3792 = 422.5 vol. à 8.9751.
Picolin. $C_{12}H_7N$.	48 $C_{10}H_5N$ = 3792 = 422.5 vol.
ber. d = 0.9659	48 C_2H_2 = 672 = 91 „
gef. d = 0.9613 Anderson.	48 $C_{12}H_7N$ = 4464 = 513.5 vol. à 8.6933.
Lutidin. $C_{14}H_9N$.	48 $C_{12}H_7N$ = 4464 = 513.5 vol.
ber. d = 0.9440	48 C_2H_2 = 672 = 91 „
gef. d = 0.9467 Anderson.	48 $C_{14}H_9N$ = 5136 = 604.5 vol. à 8.4962.
Collidin. $C_{16}H_{11}N$.	48 $C_{14}H_9N$ = 5136 = 604.5 vol.
ber. d = 0.9278	48 C_2H_2 = 672 = 91 „
gef. d = 0.9439 Anderson.	48 $C_{16}H_{11}N$ = 5808 = 695.5 vol. à 8.3508.

Mit dieser schwächeren Verdichtung des Wasserstoffs geht dann unverkennbar parallel der viel niedrigere Siedepunkt; während in der Anilin-Reihe für je C_2H_2 mehr in der Verbindung der Siedepunkt nur um 9.5° steigt, finden wir in der Picolin-Reihe die gewöhnliche Differenz 19° ziemlich nahezu eingehalten:

		Siedepunkt berechnet:	Siedepunkt gefunden:	
Anilin	$C_{12}H_7N$	182	182	
Toluidin	$C_{14}H_9N$	191.5	198	ungefähr angegeben.
Aethylanilin	$C_{16}H_{11}N$	201	204	
Benzyl-aethyl-amin	$C_{18}H_{13}N$	210.5	217	
Diaethylanilin	$C_{20}H_{15}N$	220	213.5	
Benzyl-diaethyl-amin	$C_{22}H_{17}N$	229.5	229	
Pyridin	$C_{10}H_5N$	118	116.7	
Picolin	$C_{12}H_7N$	137	135	
Lutidin	$C_{14}H_9N$	156	154.5	
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	175	180.	

Betrachtet man das Benzin (s. 637) als den zur Anilin-Reihe bezüglichen Kohlenwasserstoff, so möchte man vermuthen, dass es noch einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_6$ giebt, der zum Picolin in derselben Beziehung steht, wie das Benzin zum Anilin. Derselbe müsste aber ein beträchtlich geringeres specif. Gewicht haben, als das Benzin, nämlich:

48 C_{12} = 3456 = 384 vol. à 9.
48 H_5 = 240 = 67.5 „ à 3.5555.
48 H = 48 = 54 „ à 0.8888.
48 $C_{12}H_6$ = 3744 = 505.5 vol. à 7.4065.
berechnet d = 0.8229.

Für die andern Basen wäre ähnliches zu erwarten. Schon mehrfach ist für das Benzin ein erheblich zu niedriges specif. Gewicht gefunden. Es wäre nicht unmöglich, dass die Kohlenwasserstoffe beider Reihen mit einander gemengt vorkommen und dass das niedrige

specif. Gewicht, was bisweilen für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_6$ gefunden ist, die Folge einer Mischung des relativ schwereren Benzols mit dem leichteren Kohlenwasserstoffe (Picol) $C_{12}H_6$, gewesen wäre.

673—676. Die Berechnung des Rohrzuckers, Milchzuckers und Traubenzuckers, sowie des Sorbins (725) ist hier nur mitgetheilt, weil sich hier auf so merkwürdig einfachem, aber freilich höchst empirischen Wege die Dichte dieser Stoffe berechnet; erst wenn wir die Gruppirung der Elemente in diesen Verbindungen näher kennen, wird eine rationelle Berechnung möglich sein.

UB Bonn
Universitäts- und Landesbibliothek Bonn

Wie müssen wir uns die Lagerung der Amphigene (ausserhalb der Radicale) in den Verbindungen vorstellen, die dem Typus „Wasser" untergeordnet werden?

Niemand wird die Vortheile verkennen, die die Aufstellung der drei Haupttypen:

$$\text{Wasserstoff} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Ammoniak} = N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Wasser} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

dem Studium der zusammengesetzten Stoffe geboten hat und noch immer bietet. Die dadurch neuangeregte Frage: welche Gruppen können in diese Typen eintreten und darin Wasserstoff vertreten, ist in verschiedenster Richtung bearbeitet und hat unsere Kenntnisse von den zusammengesetzten Radicalen höchst wesentlich erweitert und geläutert.

Wer die Zusammensetzung einer zum Wasser-Typus gehörigen Verbindung durch eine rationelle Formel nach dem Gerhardt'schen Systeme ausdrücken will, der wird nie die Bestandtheile zweier verschiedener Radicale, die statt des Wasserstoffs eingetreten sind, zusammenwerfen und zusammenschreiben, sondern die zu jedem der beiden Radicale gehörigen Elemente in zwei Gruppen getrennt vor Augen stellen, z. B. man wird die Zusammensetzung vom Essigäther nicht durch

$$C_8H_8O_2 \Big\} O_2, \text{ sondern durch } \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

ausdrücken, um die zum Aethyl gehörigen Elemente von denen der Acetyl-Gruppe getrennt vor Augen zu haben. Indem man so die Elemente innerhalb der Radicale sehr wohl sondert, trägt man andererseits gar kein Bedenken, die Bestandtheile ausserhalb der Radicale in eine Gruppe zusammenzuwerfen und zu schreiben.

Ist nun diese Einseitigkeit der Scheidung der Elemente zu gesonderten Gruppen und das Zusammenfassen der ausserhalb des Radicals stehenden Amphigene (O, S, Se und Te) zulässig? Diese Frage verdient hier noch eine Erörterung.

Aus den vorstehenden Untersuchungen über die Dichte der festen und flüssigen Körper glaube ich den folgenden Schluss ziehen zu müssen:

„Die Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellur-Aequivalente ausserhalb der Radicale dürfen in einer rationellen Formel ebensowenig zusammengeworfen werden, wie die Bestandtheile verschiedener Radicale;“ oder mit anderen Worten:

„Es ist richtiger, wenn wir uns den Essigäther aus zwei Gruppen — Aethyloxyd und Acetyloxyd — gruppirt denken und demgemäss die Formel schreiben, als wenn wir uns denselben, entsprechend der Schreibweise: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}Ae\\Ac\end{matrix}\right\}O_2$, als aus drei Gruppen bestehend, vorstellen, von denen die erste Aethyl, die zweite Acetyl und die dritte 2 Aeq. Sauerstoff in sich enthielte.“

Welchen Beitrag kann nun zur Lösung dieser Frage die Untersuchung der Dichte der Bestandtheile in den Verbindungen darbieten?

Zunächst ist zu bemerken, dass man nicht erwarten muss, die ausserhalb des Radicals zusammengefassten O-, S-, Se- oder Te-Aequivalente müssten gleiche Dichte haben; ein Blick auf die Alaune (168=173) wird wohl Niemand in Zweifel lassen, dass die 24 HO nicht gleiche Dichte haben, sondern dass darin 18 HO von einfacher Dichte und 6 HO von doppelter Dichte vorhanden sind; dennoch wird man in der Formel alles Krystallwasser zusammenfassen. Im Aethyl, wie in allen höheren Aetherradicalen, stecken 3 H von der Dichte wie im Wasser und wie im Methyl, während aller übrige Wasserstoff dieser Radicale, wie überall im homologisirenden Kohlenwasserstoff $C_n H_n$, die doppelte Dichte hat: dennoch fasst man diese verschieden dichten Wasserstoff-Aequivalente, im Aethyl: H_5, direkt zusammen.

Wenn wir nun finden, dass unverkennbar die ausserhalb des Radicals stehenden Sauerstoff-Aequivalente ungleiche Dichte haben, so mag dies an sich nicht als Beweis gelten, dass man sie in der Formel getrennt aufführen müsste; wenn sich aber zeigt, dass wir in solchen Fällen, wo wir die Entstehung der einzelnen basischen und sauren Oxyde und Sulfuride aus ihren Radicalen und Amphigenen (O oder S) unmittelbar verfolgen können, durch direktes Zusammenstellen der beiden Oxyde eine Verbindung von derselben Dichte erhalten, wie wir sie durch Wägung der Verbindung finden, so ist es doch als das allereinfachste und wahrscheinlichste anzunehmen, dass die beiden constituirenden Oxyde in der gebildeten Verbindung ihr ursprüngliches Volum behalten.

Richten wir unsern Blick nur auf die gewöhnlichsten Dichtigkeitsgrade des Sauerstoffs, so können wir für die Oxyde Silberoxyd und Bleioxyd als die zwei Repräsentanten der beiden Reihen hinstellen, indem in den dem Silberoxyd sich in dieser Beziehung anreihenden Oxyden, z. B. Eisenoxydul, Manganoxydul, Wasser, Aethyloxyd, überall 1 vol. (oder 9 C.-C.) Sauerstoff = $18^2/_7$ Gramm ist; im Bleioxyd (sowie in den sich anreihenden Oxyden, z. B. Kupferoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Eisenoxyd) ist dagegen 1 vol. (= 9 C.-C.) Sauerstoff überall = $27^3/_7$ Gr., also anderthalb Mal so schwer.

Verbinden sich zwei Oxyde aus gleicher Reihe mit einander, so ist zu erwarten, dass auch aller Sauerstoff ausserhalb der Radicale gleiche Dichte haben wird, wie es auch z. B. im Alkohol (und allen Alkoholen: $C_n H_{n+2} O_2$) der Fall ist.

Verbinden sich aber zwei Oxyde aus verschiedenen Reihen, wo also der Sauerstoff der Oxyde ungleiche Dichte hat, so zeigt sich dann deutlich, dass wir zu höchst unwahrscheinlichen Annahmen gedrängt würden, falls wir nun allen Sauerstoff ausserhalb der Radicale zusammenfassen und von gleicher Art und Dichte uns vorstellen wollten. Das Zinkoxydhydrat bietet ein leicht zu verfolgendes Beispiel dar. Zink, Blei, Kupfer, Nickel enthalten in ihren Monoxyden das Metall in derselben Dichte, wie im isolirten Zustande und den Sauerstoff (s. No. 2—7) alle in der Dichte, dass 24 Aeq. O (= 192 gr. gesetzt) 7 vol. (oder 63 C.-C.) erfüllen. Dieselbe Dichte hat der Sauerstoff im Eisenoxyde, im Kobaltoxyde, im Chromoxyde (27—29), worin die Metalle ebenfalls ihre ursprüngliche Dichtigkeit behalten.

Verbindet sich nun 1 Aeq. Zinkoxyd, von der Dichte, wie wir es im freien Zustande (No. 6) kennen, mit 1 Aeq. Wasser von gewöhnlicher Dichte (No. 19), so entsteht Zinkoxydhydrat (61) ohne Raumänderung von der Dichte, wie man es durch Wägung gefunden hat.

Legen wir zu 1 Aeq. Eisenoxyd (No. 28) 1 Aeq. Wasser, so erhalten wir ohne Raumänderung

das Hydrat $Fe_2O_3.HO$ von der Dichte und Zusammensetzung, wie sie der Goethit (No. 69) darbietet.

Wenn wir nun beim Zinkoxydhydrate ZnO.HO finden, dass seine gefundene Dichte damit übereinstimmt, dass darin 24 Zn, wie isolirt, 12 vol. erfüllen, 24 H wie im Wasser 13.5 vol., dass also für 48 O 17.5 vol. übrig bleiben, sollen wir da diesen Raum gleichmässig von Sauerstoff von gleicher Dichte erfüllt denken? Oder ist's nicht viel wahrscheinlicher, dass die eine dem Zinkoxyd angehörige Hälfte, wie im reinen Zinkoxyde, 7 vol. erfüllt, und die andere Hälfte, dem Wasser angehörig, 10.5 vol., wie im Wasser vor der Verbindung?

Wenn wir beim Goethit, $Fe_2O_3.HO$, finden, dass dessen gefundene Dichte damit stimmt, dass darin 48 Fe, wie im isolirten Zustande, 19 vol. erfüllen, 24 H wie im Wasser 13.5 vol., so dass für 96 O 31.5 vol. übrig bleiben, sollen wir da annehmen, dass aller Sauerstoff ausserhalb der Radicale gleichmässig dicht diesen Raum von 31.5 vol. erfüllte? Oder ist's nicht viel natürlicher und wahrscheinlicher, dem einen Viertel des Sauerstoffs 24 O, wie im Wasser, 10.5 vol. zuzuschreiben und den übrigen drei Vierteln 72 O 21 vol., die sie auch im isolirten Eisenoxyde erfüllen?

Wer nun nicht behaupten will, dass im Goethit, wie es die Formel

$$\left.\begin{matrix} H_1 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix} H_1 \\ fe_3 \end{matrix}\right\} O_4$$

vorstellen lässt, die vier Aeq. Sauerstoff eine unter sich gleichartige oder gleichwerthe Gruppe bilden, die von den einzelnen Radicalen, so zu sagen, nicht einzeln abhängig wären, wer zugiebt, dass darin 1 O noch die Dichte, wie im Wasser, 3 O noch dieselbe Dichte wie im Eisenoxyd haben, der wird doch auch als Grund dieser Verhältnisse gelten lassen, dass O_1 ebenso seine relative Lage und Beziehung zu H_1 beibehält, wie O_3 seine Lagerung und Beziehung zu Fe_2 oder fe_3 beibehält. Oder wollte wirklich Jemand behaupten, dass bei der Verbindung von HO mit Fe_2O_3 O seine Lagerung an H aufgäbe in Folge grösserer Anziehung zu O_3, um mit diesem eine Gruppe O_4 zu bilden?

Wenn dies doch wohl nicht denkbar ist, so folgt daraus, dass das Zusammenwerfen des Sauerstoffs ausserhalb der Radicale in eine Gruppe in einer rationellen Formel ebenso unzulässig ist, als wenn man die zu verschiedenen Radical-Gruppen gehörigen Bestandtheile zusammenwerfen und zusammenschreiben wollte. Wer für die Constitution des Goethit's die Formel $\left.\begin{matrix} H_1 \\ fe_3 \end{matrix}\right\} O_4$ als rationell aufstellt, begeht in Betreff der ausserhalb des Radicals stehenden Bestandtheile ganz denselben Fehler, den Jemand, der für den Essigäther die Formel $C_8H_8O_2 \Big\} O_2$ als rationell hinstellte, in Betreff der Bestandtheile innerhalb der Radicale begehen würde.

Stellen wir aber den Goethit und das Zinkoxydhydrat durch die Formeln

$$\left.\begin{matrix} H \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_3 \end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix} H \\ fe_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_3 \end{matrix} \text{ und } \left.\begin{matrix} Zn \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

dar, so ist damit ebensowohl der Vortheil gesichert, den die Formeln des Gerhardt'schen Systems bieten, als auch das Wahre, was unverkennbar in unsern alten Formeln liegt; es bietet sich in dieser einfachen, aber bedeutungsvollen, Aenderung die Versöhnung eines nicht unwesentlichen Gegensatzes beider Anschauungsweisen dar.

Wenn wir obigen Anforderungen Rechnung tragen, so vermeiden wir noch einen Uebelstand, den ein allzustraffes Schematisiren mit sich brächte; bringt man alle Verbindungen, die O_4 oder S_4 ausserhalb der Radicale enthalten, unter einen Typus, so sammeln sich da gar verschiedenartige Dinge, z. B.

$$\left.\begin{matrix} Fe_1 \\ fe_3 \end{matrix}\right\} O_4; \left.\begin{matrix} Ae \\ Ae \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} O_4; \left.\begin{matrix} Ag \\ Sb \end{matrix}\right\} S_4; \left.\begin{matrix} Ae \\ Ae \\ C_2S_2 \end{matrix}\right\} S_4.$$

Für Magneteisen und Aethylcarbonat, für Rothgültig und Aethylsulfocarbonat durch

Beibehaltung obiger Formeln den gemeinsamen Typus zu retten, halte ich für keinen Gewinn und glaube, dass die Formeln

$$\left.\begin{matrix}Fe_1\\fe_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_1\\O_3\end{matrix};\ \left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\C_2O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O_2\end{matrix};\ \left.\begin{matrix}Ag\\Sb\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\S_3\end{matrix};\ \left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\C_2S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\S\\S_2\end{matrix}$$

nicht bloss in Betreff der zu berechnenden Dichtigkeit der Verbindungen, sondern auch allgemein als vortheilhaftere Darstellungen von der Constitution derselben anzuerkennen sind.

Weit entfernt, die vortreffliche Seite des Gerhardt'schen Systemes hiedurch angreifen zu wollen, glaube ich nur einer schwachen Seite desselben auf diese einfache, aber — wie gesagt — bedeutungsvolle Weise eine nöthige Ausbildung bieten zu können. Man wird oft zur Bequemlichkeit und Abkürzung immerhin die ausserhalb der Radicale stehenden Aequivalente von O, S, Se, Te, zusammenschreiben; aber man darf nicht vergessen, dass dies nur zur Abkürzung und Bequemlichkeit geschieht und dass solche Schreibweise nicht dem Sachverhalte entspricht: Niemand wird leugnen, dass das beständige Zusammenwerfen dieser extra-radicalen Amphigene in eine Gruppe allmählich die Vorstellung erzeugen muss: diese Aequivalente der Amphigene bildeten wirklich eine aparte Gruppe für sich, gleichartig unter sich, die nicht einzeln den einzelnen Radicalen zugehörig wären! Der Ausbildung einer solchen Ansicht möchte ich hierdurch entgegentreten.

Wenn man nun aber gar das Aequivalent des Sauerstoffs verdoppelt und dem Wasser, als Typus, die Formel

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_1$$

giebt, so wird die des Zinkoxydhydrates:

$$\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O_1,$$

dann ist's unmöglich, anzunehmen, dass hier Zinkoxyd und Wasser mit der Dichte, die sie jedes für sich im isolirten Zustande haben, verbunden sind. Es müsste denn entweder $^1/_2$ Aeq. O von der Dichte, wie im Wasser, und $^1/_2$ Aeq., wie im Zinkoxyde, darin angenommen werden; oder man müsste sich denken, dass sich $^1/_2$ Aeq. vom einen mit $^1/_2$ Aeq. vereinigte, um 1 Aeq. O von mittlerer Dichte zu bilden: keine von beiden Vorstellungen dürfte aber der einfachen alten Ansicht vorzuziehen sein.

Die Verdoppelung des O-Aequivalentes bringt uns hier, wie in vielen andern Fällen, Schwierigkeiten, die durch die dafür gewonnenen Erleichterungen nicht aufgewogen werden; wer nur an die Salze mit ungeraden Aequivalenten von Krystallwasser denken will, z. B.: Bleizucker, $PbO.C_4H_3O_3 + 3HO$, essigsaures Zinkoxyd, $ZnO.C_4H_3O_3 + 3HO$, Blutlaugensalz, $K_2FeCy_3 + 3HO$, essigsauren Baryt, $BaO.C_4H_3O_3 + 1HO$, chlorsauren Baryt, $BaO.ClO_5 + 1HO$, u. s. w., der müsste entweder mit halben Aequivalenten von Wasser die Zusammensetzung ausdrücken, oder ganz unmotivirt die Formel jener Salze verdoppeln.

Da von dem reell Werthvollen des Gerhardt'schen Systemes durchaus nichts in dem schematischen Zusammenwerfen jener O- und S-Aequivalente ausserhalb des Radicals begründet liegt, so glaube ich, können die rationellen Formeln, als möglichst getreue Vorstellungen von der Constitution der Verbindungen, nur gewinnen, wenn man obiger Forderung genügt und damit zu einer Art Versöhnung zwischen den Formeln von Berzelius und Gerhardt gelangt.

Leipzig, Druck von Giesecke & Devrient.