

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie

in zwei Abtheilungen

Theoretische Chemie und Beziehungen zwischen chemischen und
physikalischen Eigenschaften

Kopp, Hermann

1863

Theoretische Chemie

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6101](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6101)

Theoretische Chemie.

Verwandtschaftslehre.

Bei weitem die meisten unter den Körpern, welche sich natürlich vorfinden oder künstlich erhalten sind, erweisen sich als zusammengesetzte. Selbst die Mehrzahl derjenigen, welche auch bei schärfster Bewaffnung der Sinne Nichts Ungleichartiges wahrnehmen lassen, erkennt man als zusammengesetzte daran, dass sie bei chemischer Veränderung durch Einwirkung unwägbarer Agentien, wie z. B. Wärme und Elektrizität, oder wägbarer Substanzen, Ungleichartiges ergeben. Wenn unter dem Einfluss der Wärme der Kupfervitriol zu wasserfreiem Salz und Wasser, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber und Sauerstoff, der Kalkstein zu Kalk und Kohlensäure zerfällt, oder wenn unter dem Einflusse des elektrischen Stromes das Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, so zeigt das Auftreten so ungleichartiger Substanzen aus den dem Versuch unterworfenen Körpern, dass und wie diese zusammengesetzt sind. Wenn bei dem Erhitzen von Kupferoxyd in Wasserstoffgas Kupfer und Wasser, bei dem Verbrennen von Terpentinöl in Sauerstoffgas Kohlensäure und Wasser zum Vorschein kommen, so geht aus dem Auftreten dieser ungleichartigen Substanzen hervor, dass mindestens einer der zu chemischer Einwirkung gebrachten Körper zusammengesetzt war. Im Gegensatz zu den zusammengesetzten Körpern nennt man diejenigen, welche bei chemischer Veränderung nicht in Ungleichartiges theilbar sind, einfache Körper oder chemische Elemente, besser unzerlegbare Körper. Die letztere Benennung drückt aus, dass diese Körper für den jetzigen Zustand der Wissenschaft unzerlegbar sind. Es ist kein Grund vorhanden zu behaupten, dass jeder der jetzt unzerlegbaren Körper es auch bei weiterem Fortschreiten der Wissenschaft sein werde, und man darf nicht die jetzt unzerlegbaren Körper den zerlegbaren in der Art gegenüberstellen, als ob zwischen beiden Classen ein fundamentaler Unterschied wäre. Die Scheidewand zwischen den zerlegbaren und den unzerlegbaren Körpern ist eine je nach dem Zustand der Wissenschaft verrückbare.

Unter den bis jetzt bekannten Körpern sind 64 unzerlegbar. Sie heissen in alphabetischer Ordnung:

Aluminium	Erbium	Niobium	Strontium
Antimon	Fluor	Norium	Tantal
Arsen	Gold	Osmium	Tellur
Baryum	Jod	Palladium	Terbium
Beryllium	Iridium	Phosphor	Thallium
Blei	Kalium	Platin	Thorium
Bor	Kobalt	Quecksilber	Titan
Brom	Kohlenstoff	Rhodium	Uran
Cadmium	Kupfer	Rubidium	Vanadium
Cäsium	Lanthan	Ruthenium	Wasserstoff
Calcium	Lithium	Sauerstoff	Wismuth
Cerium	Magnesium	Schwefel	Wolfram
Chlor	Mangan	Selen	Yttrium
Chrom	Molybdän	Silber	Zink
Didym	Natrium	Silicium	Zinn
Eisen	Nickel	Stickstoff	Zirkonium

Wie sich zusammengesetzte Körper in ungleichartige Substanzen zerlegen lassen, so lassen sich umgekehrt ungleichartige Körper zu gleichartigen Ganzen — Mischungen oder Verbindungen — vereinigen, in welchen man die zusammengetretenen Körper, welche man im Allgemeinen als die Bestandtheile der Mischungen oder Verbindungen bezeichnet, nicht mehr mit den Sinnen neben einander unterscheiden kann. So vereinigen sich zu gleichartig erscheinenden Ganzen Gase untereinander (Stickstoff und Sauerstoff z. B. zu einer Mischung wie die atmosphärische Luft; Chlorwasserstoff und Ammoniak zu Salmiak), Flüssigkeiten untereinander (Alkohol und Wasser zu verdünntem Weingeist; Brom und Quecksilber zu Bromquecksilber), feste Körper untereinander (Silber und Gold zu homogenen Legirungen, Schwefel und Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff), oder auch Gase mit Flüssigkeiten (Chlor mit Wasser zu Chlorwasser, Sauerstoff mit Quecksilber zu Quecksilberoxyd) oder mit festen Körpern (Sauerstoff mit anderen Metallen zu Oxyden), und Flüssigkeiten mit festen Körpern (Wasser mit Chlornatrium zu Chlornatriumlösung, Quecksilber mit Schwefel zu Zinnober).

Die Mischungen oder Verbindungen, welche durch die Vereinigung ungleichartiger Körper entstehen können, unterscheiden sich dadurch von sogenannten Gemengen, dass in ihnen die Bestandtheile nicht mehr einzeln unmittelbar wahrnehmbar und nach ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidbar sind. In einer Mischung von Gasen, selbst wenn das eine gefärbt und das andere ungefärbt ist, können wir die Theilchen des einen Gases nicht neben denen des anderen wahrnehmen und von diesen unterscheiden. In einem Gemenge von Wasser und Oel sind die Oeltheilchen neben den Wassertheilchen wahrnehmbar, und bei ruhigem Stehen sondert sich das leichtere Oel über dem schwereren Wasser; eine Chlornatriumlösung hingegen erweist sich als Mischung oder Verbindung daran, dass in ihr die Chlornatrium- und die Wassertheilchen nicht mehr einzeln unterscheidbar sind, auch bei ruhigem Stehen der einmal bereiteten Lösung sich nicht das specifisch schwerere Chlornatrium vorzugsweise nach unten, das specifisch

leichtere Wasser vorzugsweise nach oben biegt. Gemenge von Schwefel und Quecksilber oder von Schwefel und Eisen lassen das Auge für sich oder mittels des Mikroskops noch Schwefel- und Metalltheilchen unterscheiden; bei dem Schlämmen eines Gemenges aus Schwefel und Quecksilber besteht das zuerst sich Absetzende vorzugsweise aus dem schwereren Quecksilber, das zuletzt sich Absetzende vorzugsweise aus dem leichteren Schwefel, oder bei der Einwirkung des Magnets auf ein Gemenge aus Schwefel und Eisen wird demselben das Eisen entzogen, während der Schwefel dem Magnet nicht folgt. Anders bei den Verbindungen; in dem Zinnober ist nicht mehr Schwefel und Quecksilber, im Schwefelkies nicht mehr Schwefel und Eisen zu unterscheiden; bei dem Schlämmen des Zinnobers ist das zuerst sich Absetzende gleichartig mit dem zuletzt sich Absetzenden; das Eisen in dem Schwefelkies ist durch seine magnetische Eigenschaft nicht von dem Schwefel zu trennen.

Die Mischungen oder Verbindungen, welche durch die Vereinigung ungleichartiger Körper entstehen können, unterscheiden sich aber auch unter einander, was ihre Bildung, ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen der Bestandtheile, und den Widerstand, den sie einem Zerfallen in ihre Bestandtheile entgegensetzen, betrifft.

Ungleichartige Gase mischen sich zu einem uns gleichartig erscheinendem Ganzen schon in Folge des Bestrebens jedes Gases, den ihm gebotenen Raum gleichmässig zu erfüllen. In einer solchen Gasmischung sind die Eigenschaften jedes Gases gerade so, wie wenn die von ihm anwesende Menge für sich allein den Raum erfüllte, noch vorhanden. Die Zerlegung einer solchen Gasmischung durch Entziehung eines Bestandtheils derselben geschieht durch dieselben Mittel und in derselben Weise, wie wenn das Gas, welches man z. B. durch ein Auflösungsmittel entzieht, ganz allein vorhanden wäre. Das Verhalten des einen Bestandtheils einer solchen Mischung ist überhaupt nicht durch die Zumischung des anderen Bestandtheils abgeändert^{*)}. Für die Erklärung der Bildung, der Eigenschaften und des Bestehens einer solchen Gasmischung braucht man keine besondere Kraft anzunehmen.

Anders bei der Verbindung flüssiger oder fester Körper unter sich oder mit gasförmigen Körpern. Hier müssen Eigenschaften, welche diesen Körpern im freien Zustande eigenthümlich sind und ihrer Vereinigung zu einem gleichartigen Ganzen widerstreben, überwunden werden; das Verhalten eines Bestandtheils einer solchen Verbindung wird durch die Vereinigung mit dem anderen Bestandtheil abgeändert. Bei der Absorption eines Gases in Wasser wird die Elasticität des Gases, bei der Lösung eines Salzes in Wasser die Cohäsion des Salzes und der Widerstand, welchen die Verschiedenheit der specif. Gewichte beider Körper der Bildung und dem

^{*)} Eine Mischung von Gasen, welche ungleiches specifisches Gewicht haben und im Zusammenhang hiermit unter demselben Druck mit ungleicher Geschwindigkeit ausfließen, kann schon in Folge dieser Ungleichheit der Bestandtheile bezüglich derselben physikalischen Eigenschaft Abänderung der Zusammensetzung erleiden, indem, wenn die Gasmischung unter gewissen Umständen ausfließt, das Ausströmen der specifisch leichteren Bestandtheile rascher erfolgt als das der specifisch schwereren, und somit in dem noch rückständigen (noch nicht ausgetrönten) Gas der Gehalt an den ersteren Bestandtheilen verringert wird.

Fortbestehen eines gleichartigen Ganzen entgegenstellt, bei der Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff die Cohäsion des ersteren und die Elasticität des letzteren überwunden. Die Abänderung der Eigenschaften der Bestandtheile bei der Vereinigung der letzteren zu einer Verbindung betrifft oft vorzugsweise die physikalischen, oft aber auch zugleich die chemischen; in dem Bromquecksilber tritt nicht mehr die Löslichkeit des Broms im Wasser im Gegensatz zu der Unlöslichkeit des Quecksilber hervor, sondern diese Verbindung zeigt eine Löslichkeit für sich, als Ganzes, und widersteht dem Versuch, durch Wasser den darin löslichen Bestandtheil von dem unlöslichen zu trennen. Bei den Verbindungen flüssiger oder fester Körper unter sich oder mit gasförmigen Körpern zeigt sich im Allgemeinen, wenn auch in höchst verschiedenem Grade, Abänderung der physikalischen und oft auch der chemischen Eigenschaften der Bestandtheile, und Widerstand der Verbindung gegen Zerlegung. Aber auch gasförmige Körper können sich unter einander zu Verbindungen vereinigen, deren Eigenschaften von denen der Bestandtheile ganz verschieden sind und in welchen die Bestandtheile mit grösserer Kraft, als dies bei den S. 3 besprochenen Gasmischungen der Fall ist, zusammengehalten sind. Für alle solche Verbindungen, für deren Bildung gewisse (z. B. in dem Aggregatzustand, dem specif. Gewicht u. a. liegende) Hindernisse überwunden werden müssen, und welche von denen der Bestandtheile mehr oder weniger abweichende Eigenschaften zeigen und der Zerlegung in die Bestandtheile Widerstand leisten, hat man eine besondere Kraft annehmen zu müssen geglaubt, die man als Verwandtschaft oder Affinität oder chemische Anziehung bezeichnet; man versteht darunter die Kraft, vermöge welcher ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen verbunden und in dieser Verbindung zusammengehalten werden.

Der Name Verwandtschaft oder Affinität stammt aus einer früheren Zeit, wo man irriger Weise glaubte, in den Körpern, welche sich chemisch mit einander verbinden können, müsse bereits etwas Gemeinsames enthalten sein, und wegen des Gehalts an Gemeinsamem seien solche Körper selbst chemisch ähnliche, verwandte. Später hat man erkannt, dass es vorzugsweise die chemisch-unähnlichen Körper sind, welche Verbindungen eingehen, in denen die Bestandtheile mit grosser Kraft zusammengehalten werden.

Wir kommen in dem Abschnitt über die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen noch auf Einiges das Wesen der Verwandtschaftskraft Betreffende zurück; hier mag zunächst noch die Verbreitung der Verwandtschaftskraft kurz besprochen werden.

Verwandtschaft, d. i. Vermögen mit anderen Körpern sich zu verbinden, zeigen unzerlegbare und nachweisbar zusammengesetzte Körper. Durch die Vereinigung der ersteren unter einander entstehen einfachere, durch die Vereinigung selbst bereits zusammengesetzter Körper entstehen complicirtere Verbindungen.

Die unzerlegbaren Körper, die sogenannten Elemente, verbinden sich fast alle untereinander, und wir haben Grund, jedem Elemente Verwandtschaft zu jedem anderen Elemente beizulegen und die Bildung von Verbindungen zwischen ihnen für möglich zu halten, wenn auch jetzt noch nicht immer die Umstände bekannt sind, unter welchen sich die Verwandt-

schaft zwischen zwei Elementen (Kohlenstoff und Quecksilber z. B.) äussert und ihre Verbindung vor sich geht.

Die Verbindungen aus zwei unzerlegbaren Körpern nennt man Verbindungen erster Ordnung (solche sind z. B. Kali, aus Kalium und Sauerstoff; Magnesia, aus Magnesium und Sauerstoff; Schwefelsäure, aus Schwefel und Sauerstoff). Die Verbindungen erster Ordnung sind weiterer Verbindung fähig, seltener mit unzerlegbaren Körpern (die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasser, verbindet sich z. B. mit Chlor), häufig untereinander. Auf letztere Art entstehen Verbindungen zweiter Ordnung (schwefelsaures Kali aus Kali und Schwefelsäure; schwefelsaure Magnesia aus Magnesia und Schwefelsäure). Durch die Verbindung von Verbindungen zweiter Ordnung untereinander entstehen Verbindungen dritter Ordnung (schwefelsaures Magnesia-Kali z. B. aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali), und so fort. Dazu kommen noch die Verbindungen, welche durch Vereinigung einer Verbindung höherer Ordnung mit einer Verbindung niederer Ordnung entstehen (schwefelsaure Magnesia, eine Verbindung zweiter Ordnung, verbindet sich mit Wasser, einer Verbindung erster Ordnung; schwefelsaures Magnesia-Kali, eine Verbindung dritter Ordnung, verbindet sich auch mit Wasser).

Man unterscheidet in Verbindungen höherer Ordnung die näheren und die entfernteren oder letzten Bestandtheile; im schwefelsauren Kali betrachtet man z. B. jetzt noch gewöhnlich, wie dies früher ganz allgemein geschah, Schwefelsäure und Kali als nähere Bestandtheile, während Schwefel, Kalium und Sauerstoff die entfernteren oder letzten sind. In dem schwefelsauren Magnesia-Kali betrachtet man ebenso schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali als die näheren, Schwefelsäure, Magnesia und Kali als die entfernteren, Schwefel, Magnesium, Kalium und Sauerstoff als die letzten Bestandtheile. Die letzten Bestandtheile lassen sich stets mit Gewissheit angeben; darüber aber, welche Bestandtheile in vielen Verbindungen als die näheren anzusehen seien, gehen die Ansichten verschiedener Chemiker oft weit auseinander, was in dem letzten Abschnitte dieses Buches ausführlicher besprochen werden wird. Deshalb ist auch die aus früherer Zeit stammende Eintheilung der chemischen Verbindungen in solche erster, zweiter, dritter Ordnung u. s. f., soweit sie die Kenntniss der näheren Bestandtheile voraussetzt, keine sichere; indessen giebt sie doch eine ungefähre Uebersicht über die grosse Zahl chemischer Verbindungen, sofern sie einfacher und complicirter zusammengesetzte unterscheidet.

Man könnte vermuthen, die Zahl der bekannten Verbindungen sei für jede höhere Ordnung eine grössere, weil es z. B. mehr Verbindungen erster Ordnung giebt, als Elemente, und aus den ersteren dann eine noch grössere Zahl Verbindungen zweiter Ordnung, und aus diesen eine noch viel grössere Zahl Verbindungen dritter Ordnung u. s. f. entstehen kann. — Dem ist indess nicht so; zur Bildung von Verbindungen gehört, ausser dass Körper zur Vereinigung vorhanden seien, auch dass die Verwandtschaft zwischen ihnen stark genug sei, sie in chemische Verbindung zu bringen und darin zu erhalten. Dieser letzteren Bedingung, Verwandtschaft von hinlänglicher Stärke, wird aber im Allgemeinen um so weniger genügt, als die Körper selbst schon zusammengesetzter sind. Die Elemente haben durchschnittlich grössere Verwandtschaft zu einander, als die Verbindungen erster Ordnung untereinander; die Verbindungen zweiter Ordnung haben

noch schwächere Verwandtschaft zueinander, und so fort. Wie also mit dem Höherwerden der Ordnung der chemischen Verbindungen die Zahl der verbindungsfähigen Körper wächst, nimmt die Neigung derselben ab, die Verbindung wirklich einzugehen. Dadurch wird die Zahl der Verbindungen überhaupt begrenzt und verhindert, dass nicht die Zahl der Verbindungen dritter Ordnung die aller einfacheren bei Weitem übertreffe. — Es giebt mehr Verbindungen erster Ordnung, als Elemente; noch mehr Verbindungen zweiter Ordnung, weil von der grösseren Zahl vorhandener Verbindungen erster Ordnung sich wirklich die meisten noch untereinander vereinigen; aber von der übergrossen Anzahl theoretisch möglicher Verbindungen dritter Ordnung bilden sich schon sehr viele nicht mehr, weil die Verwandtschaft der Verbindungen zweiter Ordnung zueinander schon geringer geworden ist; und Verbindungen dritter Ordnung zeigen fast gar keine Verwandtschaft mehr zueinander.

Bildung von Verbindungen.

Damit sich die Verwandtschaft zwischen zwei Körpern äussere und Verbindung derselben eintrete, muss als nothwendige Bedingung Berührung derselben vorhanden sein; die chemische Verwandtschaft unterscheidet sich wesentlich dadurch von der Schwerkraft, dass erstere nur auf unmessbar kleine Abstände, letztere auf grössere Entfernungen wirkt. Alles, was der unmittelbaren Berührung der zwei Körper in möglichst vielen Punkten entgegenwirkt, ist ein Hinderniss gegen die chemische Verbindung. Der Zustand der Zertheilung übt einen Einfluss aus, insofern zwei Körper sich um so mehr Berührungspunkte darbieten, je feiner sie zertheilt sind. Die vollständigste gegenseitige Berührung der kleinsten Theilchen zweier Körper findet statt, wenn man sie in Auflösungen mischt, oder wenn man sie in Gasform aufeinander einwirken lässt. Wo ein Gas auf eine Flüssigkeit oder einen festen Körper einwirkt, sind die Berührungspunkte um so mehr vervielfältigt, je mehr das Gas verdichtet ist; das Bestreben eines gasförmigen Körpers, sich in dem ganzen dargebotenen Raume gleichförmig zu verbreiten, ist ein Hinderniss gegen die chemische Verbindung. Bei jeder chemischen Verbindung muss, wenn ein fester Körper dabei in Betracht kommt, die Cohäsion seiner Theile überwunden werden; bei jedem gasförmigen Körper, wenn er in feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden soll, seine Elasticität oder das Bestreben, in dem gasförmigen Zustande zu beharren. Mitunter kann bei unmittelbarer Berührung zweier Körper chemische Einwirkung beginnen, aber wieder aufhören, wenn die gebildete Verbindung, zwischen den noch unverbundenen Theilen beider Körper lagernd, deren Berührung aufhebt; stetes Reiben und Umrühren, Anwendung von Lösungsmitteln, welche die entstehende Verbindung stets aufnehmen, Vorrichtung, dass die entstehende Verbindung durch ihre Schwere den Platz zwischen den noch unverbundenen Körpern verlässt (Salze in eine obere Schicht Wasser gebracht, lösen sich rasch, weil die entstehende schwerere Salzlösung stets nach unten fliesst, und oben das noch nicht mit Salz gesättigte Wasser stets wieder zu dem noch ungelösten Salz tritt), lassen die Bildung einer Verbindung rascher und vollständig vor sich gehen.

Ist die unmittelbare Berührung zweier Körper auch stets nothwendige

Bedingung, dass Verbindung derselben vor sich gehen könne, so genügt sie doch in vielen Fällen nicht; andere die Vereinigung begünstigende Umstände müssen dann noch vorhanden sein.

In vielen Fällen ist die Wärme ein die Vereinigung begünstigender Umstand. Während Schwefel selbst geschmolzen nicht auf Kohle einwirkt, findet bei noch mehr erhöhter Temperatur die Bildung der Verbindung, des Schwefelkohlenstoffes, statt, wenn Schwefeldampf mit glühender Kohle in Berührung kommt. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas lassen sich mischen, ohne dass Verbindung eintritt; bei der Glühhitze vereinigen sich beide zu Wasser.

Bei einigen Körpern bewirkt feine Zertheilung schon bei niedriger Temperatur, was bei grösseren Stücken, welche weniger Berührungspunkte darbieten, erst erhöhte Temperatur eintreten lässt. Ein compactes Stück Eisen verbindet sich mit Sauerstoff erst bei erhöhter Temperatur, sehr fein zertheiltes (pyrophorisches) Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der feinen Zertheilung eines Körpers kann auch der Umstand mitwirken, dass auf der vergrösserten Oberfläche desselben, oft unter Wärmeentwicklung, ein gasförmiger Körper in erheblicher Menge condensirt wird. Compacte Kohle zeigt erst bei Glühhitze Vereinigung mit Sauerstoff; sehr fein zertheilte Kohle absorbirt, in Sauerstoff gebracht, beträchtliche Mengen desselben, und kann erglühen und sich mit dem Sauerstoff verbinden.

Auch rasche Compression eines Gasgemenges kann soviel Wärme freierwerden lassen, dass durch diese eine chemische Verbindung eingeleitet wird. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas vereinigen sich bei rascher Compression zu Wasser, nicht bei langsamer. — Im Gegentheil kann die Verdünnung eines Gases die Verbindung mit einem anderen Körper begünstigen, wenn dieser unter dem geringeren Druck leichter verdampft, wo dann zwischen dem gebildeten Dampfe und dem Gase vermehrte Berührung eintritt und Verbindung erfolgt. Phosphor verbindet sich mit Sauerstoffgas bei um so niedrigeren Temperaturen, je verdünnter dieses ist.

Die Elektrizität wirkt gleichfalls vorzüglich durch Temperaturerhöhung als ein das Eintreten chemischer Verbindung begünstigender Umstand. Ein elektrischer Funke, durch eine Mischung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas schlagend, erhitzt auf seiner Bahn einen kleinen Theil der Mischung zum Glühen; die in diesem Theil der Mischung enthaltenen Gase vereinigen sich zu Wasser, die dabei freiwerdende Wärme reicht hin, die Bildung der Verbindung auch in den nächstgelegenen Theilen der Mischung einzuleiten, und so fort. Sauerstoff und Stickstoff vereinigen sich bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluss anhaltend durch die Gas Mischung geleiteter elektrischer Funken zu Salpetersäure.

In einigen Fällen begünstigt das Licht das Eintreten chemischer Verbindung. Chlorgas und Wasserstoffgas, Chlorgas und Kohlenoxydgas, welche im Dunkeln ohne Einwirkung aufeinander sind, vereinigen sich im Sonnenlicht alsbald zu neuen Verbindungen.

Durch Erniedrigung der Temperatur wird in einzelnen Fällen chemische Verbindung eingeleitet. Chlornatrium und Wasser bilden bei -10°C . eine krystallinische Verbindung, welche schon bei etwa 0° wieder in Chlornatrium und eine gesättigte Chlornatriumlösung zerfällt. Chlorgas

und Wasser bilden bei 0°C . eine feste Verbindung, welche bei mittlerer Temperatur zu Chlorwasser und entweichendem Chlor wird.

Häufig wird die chemische Verbindung zweier Körper durch Mitwirkung eines dritten Körpers eingeleitet.

Die Fälle sind selten, wo der dritte Körper bei der Einleitung der Verbindung gar nicht verändert wird. Weil es den Anschein hat, ein solcher Körper wirke dann nur durch seine Gegenwart, hat man die Wirkung als Contactwirkung, den dritten Körper als Contactsubstanz bezeichnet. Andere Umstände, als nur die Gegenwart eines Körpers, wirken indessen in solchen Fällen ohne Zweifel noch mit. Wenn z. B. Platin die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser einleitet, bei um so niedrigeren Temperaturen, je mehr Oberfläche das Platin im Verhältniss zu seiner Masse darbietet (je feiner zertheilt es ist), so beruht dies wahrscheinlich auf seinem Vermögen, an seiner Oberfläche grosse Mengen Gas stark zu verdichten (vgl. Gasabsorption durch starre Körper in der I. Abtheil.).

Sehr oft lässt man, um eine Verbindung zwischen zwei Körpern einzuleiten, einen dritten Körper in der Art mitwirken, dass er als Lösungsmittel der beiden ersteren dient. In vielen Fällen wirkt das Lösungsmittel, ohne selbst erhebliche chemische Veränderung zu erleiden, in der Art, dass es die Cohäsion fester Körper aufhebt und überhaupt eine vollständigere gegenseitige Berührung der kleinsten Theilchen der zu verbindenden Körper vermittelt; und die untergeordnete Verwandtschaft, welche das Lösungsmittel zu den in ihm sich lösenden Körpern selbst ausübt, kann dann unberücksichtigt bleiben.

Aber in vielen andern Fällen erleidet der dritte Körper, durch dessen Mitwirkung die chemische Verbindung von zwei Körpern *A* und *B* zu Stande gebracht wird, dabei eine erheblichere chemische Veränderung.

Dies ist oft der Fall, wenn der eine Körper *A* vorher an einen dritten *C* chemisch gebunden wird und man den andern Körper *B* auf diese Verbindung *AC* einwirken lässt, damit er sich mit *A* vereinige; oft nämlich verbindet sich ein Körper mit einem andern, wenn dieser bereits in einer gewissen chemischen Verbindung enthalten ist, leichter, als wenn man beide im freien Zustande zusammenbringt. So vereinigt sich z. B. Jod nicht direct mit Sauerstoff, wohl aber mit dem letzteren Körper, wenn derselbe bereits in Verbindung mit Stickstoff, als Salpetersäure, auf das Jod einwirkt.

Manchmal auch begünstigt man die chemische Vereinigung zweier Körper *A* und *B*, indem man sie unter Umständen sich darbietet, wo der eine oder beide eben aus anderen Verbindungen abgeschieden werden und sich, wie man gewöhnlich sagt, im Entstehungszustande (*status nascendi*) befinden. Man stellt z. B. zur Vereinigung von *A* und *B* zuerst eine Verbindung *AC* dar und leitet deren Zersetzung anderweitig in Gegenwart von *B* ein. Fertig dargestellter Sauerstoff vereinigt sich z. B. nicht direct mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd, wohl aber der Sauerstoff, welcher bei Gegenwart von Wasser durch Zersetzung von Baryumhyperoxyd (einer Verbindung von Baryt mit Sauerstoff) mittelst einer Säure aus diesem ausgeschieden wird und sich im Entstehungszustande befindet. Fertig dargestellter Wasserstoff vereinigt sich mit gewissen organischen Substanzen nicht zu neuen Verbindungen, während der aus Wasser mittelst Natriumamalgam ausgeschiedene im Entstehungszustande dieses thut.

Sauerstoff und Stickstoff lassen sich, wenn einmal für sich dargestellt, nur schwierig zu Oxyden des Stickstoffs vereinigen; leichter erfolgt die Vereinigung bei dem Durchleiten der Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, des Ammoniaks, zugleich mit Sauerstoff durch eine glühende Röhre, oder bei dem Ueberleiten von Ammoniak über eine Sauerstoffverbindung des Mangans, den Braunstein, bei Glühhitze; man betrachtet gewöhnlich als diese Wirkung bedingend, dass im erstern Falle der Stickstoff, im letztern Falle der Stickstoff sowohl als der Sauerstoff sich im Entstehungszustande befinde. Man denkt sich oft die grössere Verbindungsfähigkeit der im Entstehungszustande befindlichen Körper als darauf beruhend, dass sie dann in weit feinerer Zertheilung, als wenn erst zu grösseren Massen vereinigt, wirken, ohne dass indessen diese Erklärung überall ausreichend wäre. Zu beachten ist auch, dass derselbe Körper, auf verschiedene Weise im Entstehungszustand einem andern dargeboten, nicht immer gleiches Verbindungsvermögen zeigt. Nicht alle Hyperoxyde lassen bei ihrer Zersetzung den Sauerstoff in einem Zustande austreten, in welchem er der Vereinigung mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd fähig ist; der aus Wasser mittelst Zink und einer Säure ausgeschiedene Wasserstoff zeigt in manchen Fällen die Verbindungsfähigkeit nicht, welche dem mittelst Natriumamalgam ausgeschiedenen zukommt.

Endlich wird die Bildung einer Verbindung AB manchmal noch dadurch begünstigt, dass man mit dem einen Körper A zugleich einen dritten C , welcher sich mit B leichter verbindet, auf letzteres wirken lässt; man spricht alsdann von Einleitung der Verbindung durch Mittheilung chemischer Thätigkeit von C auf A . Stickstoff ist z. B. mit Sauerstoff durch Hitze allein schwierig zu verbinden; leichter, wenn man gleichzeitig Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbinden lässt (durch Entzündung eines Gasmischtes, welches Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält), wo nicht bloss Wasser, sondern auch Salpetersäure entsteht. Man sagt in solchem Falle, die chemische Thätigkeit übertrage sich von dem Wasserstoff auf den Stickstoff. In vielen solcher Fälle, wo man von Einleitung chemischer Verbindung durch Mittheilung chemischer Thätigkeit spricht, können übrigens auch andere Umstände wesentlich mit zu dem Erfolge beitragen; in dem eben erwähnten Falle z. B. gerade die Bildung des Wassers und die sie begleitende sehr beträchtliche Temperaturerhöhung.

Noch eine Art, die Verbindung zwischen zwei Körpern einzuleiten, beruht auf der Umwandlung des einen in eine active Modification. Es wird später, wo das Stattfinden ungleicher Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung besonders besprochen wird, erörtert werden, was unter verschiedenen Modificationen oder Zuständen desselben Körpers zu verstehen ist. Aber es ist schon hier darauf hinzuweisen, dass gewissen Elementen auf verschiedene Art ein erhöhtes Vermögen, Verbindungen einzugehen, mitgetheilt werden kann oder, wie man dies ausdrückt, sie activ gemacht werden können. Das Vermögen des Sauerstoffs, Verbindungen mit Metallen zu Oxyden oder mit Oxyden zu Hyperoxyden u. a. einzugehen, wird z. B. in der entschiedensten Weise durch die Umwandlung des gewöhnlichen (verhältnissmässig inactiven) Sauerstoffs in die active Modification erhöht. Diese Umwandlung kann für den Sauerstoff durch sehr verschiedene Mittel bewirkt werden: den fortgesetzten Einfluss elektrischer

Funken auf gewöhnliches Sauerstoffgas, oder den Einfluss langsamer Oxydation oxydirbarer Körper (feuchten Phosphors z. B.) u. a.; activer Sauerstoff ist auch in dem Sauerstoffgas enthalten, welches aus gewissen Verbindungen in niedriger Temperatur, aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäure z. B., ausgeschieden wird. Die Umwandlung der inactiven Modification eines Körpers in eine active kann somit bewirkt werden durch unwägbare Agentien wie durch die Mitwirkung anderer Körper; es ist wahrscheinlich, dass in vielen Fällen, wo das Zustandekommen einer chemischen Verbindung durch ein unwägbares Agens, oder dadurch, dass der eine Bestandtheil im Entstehungszustand einwirkt, begünstigt wird, oder wo man Mittheilung chemischer Thätigkeit annimmt, der eine der in Verbindung eingehenden Körper in den activen Zustand versetzt wird.

Zersetzung der Verbindungen.

Mit Ausnahme der S. 2 genannten 64 Substanzen, welche unzerlegbar sind, lässt sich jede der übrigen bekannten zersetzen. Unter Zersetzung einer Verbindung versteht man das Auftreten mehrerer ungleichartiger Substanzen an der Stelle einer gleichartigen, und zersetzbar ist jeder Körper, aus welchem auf irgend eine Art ungleichartige Substanzen, für sich oder in Verbindung mit anderen, erhalten werden können, deren Gewichte zusammengenommen dem Gewicht jenes Körpers gleich sind. Die Zersetzungsresultate unterscheidet man manchmal als Educte und als Producte, und nennt sie dann Educte, wenn sie so auftreten, wie sie als Bestandtheile der vorher bestandenen Verbindung existirten oder darin angenommen werden (Wasserstoff und Sauerstoff werden Zersetzungs-educate des Wassers, Kohlensäure und Kalk Zersetzungseducate des kohlen-sauren Kalks genannt), Producte, wenn sie bei der Zersetzung neu gebildete Verbindungen sind (Schwefelkohlenstoff giebt bei dem Verbrennen, der Einwirkung des Sauerstoffs, als Producte schweflige Säure und Kohlensäure; Kalium giebt bei der Einwirkung auf Wasser Wasserstoff als Educt, Kali als Product).

Eine chemische Verbindung wird durch die Wirkung der Schwerkraft nicht zersetzt; einmal homogen dargestellt, bleibt sie es, wenn sie auch einen specifisch schwereren und einen specifisch leichteren Bestandtheil enthält, und es findet keine vorzugsweise Ansammlung des ersteren unten, des letzteren oben in der Verbindung statt. Wo man beobachtete, dass Lösungen nach einiger Zeit unten einen grösseren Gehalt an dem schwereren Bestandtheil (einem Salz z. B.) besaßen, als in dem oberen Theile der Flüssigkeit, fand wahrscheinlich durch andere Einflüsse diese ungleiche Vertheilung des Gehaltes statt. (Wenn in einer Salzlösung durch Temperaturerniedrigung eine Ausscheidung von Salz, durch Temperaturerhöhung wieder Auflösen desselben statt hatte, so kann hierdurch die untere Schicht reicher an Salz und specifisch schwerer werden, als die oberen, und diese Schichtung ungleich schwerer Flüssigkeiten und damit ungleiche Vertheilung des Salzgehaltes bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit lange andauern.)

In einzelnen Fällen gehen mit der Zeit Zersetzungserscheinungen vor sich, die wohl nur die Folge anderer, sehr langsam wirkender Ursachen (relativ hoher Temperatur z. B.) sind. Wasserstoffhyperoxyd zerfällt auch

in der Kälte, wenn auch sehr langsam, allmählig in Wasser und Sauerstoff; wasserfreie Salpetersäure zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Solche Zersetzungen, wo eine bestimmte äussere Ursache nicht zu erkennen ist, werden Selbstzersetzungen genannt.

Sehr häufig bringt Temperaturveränderung Zersetzung einer chemischen Verbindung hervor. Kälte lässt aus einer Salzlösung Salz sich abscheiden, Wärme das flüchtige Lösungsmittel unter Zurücklassung des Salzgehalts entweichen. Durch Temperaturerhöhung zerfällt Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile, kohlsaurer Kalk zu Kalk und Kohlensäure, Gyps zu schwefelsaurem Kalk und Wasser u. s. w. — Es ist sehr beachtenswerth, dass eine gewisse Temperaturerhöhung zwei Körper sich verbinden, eine noch stärkere Temperaturerhöhung aber diese Verbindung sich wieder zersetzen lassen kann. Quecksilber vereinigt sich erst nahe bei seinem Siedepunkt mit Sauerstoff zu Quecksilberoxyd, aber dieses zerfällt bei noch stärkerem Erhitzen wieder zu Quecksilber und Sauerstoff. Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich in höherer Temperatur zu Wasser; aber in noch stärkerer, dem Schmelzpunkt des Platins nahe kommenden Hitze zerfällt das Wasser wieder in seine Bestandtheile, und bei dieser und noch höheren Temperaturen sind Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in freiem Zustand, wie in einer Mischung dieser Gase bei gewöhnlicher Temperatur, nebeneinander bestehend. Man gebraucht den Ausdruck Zerfallen (*dissociation*) namentlich für die Fälle, wo unter dem Einflusse erhöhter Temperatur die Bestandtheile einer Verbindung nicht mehr durch chemische Verwandtschaft zusammengehalten werden, welche bei niedriger Temperatur besteht und sich da auch wieder aus den Bestandtheilen bilden kann.

Einige Verbindungen werden schon durch mechanische Einwirkung, Reiben oder Schlagen z. B., zersetzt (Knallsilber, Jodstickstoff u. a.); doch wirkt das mechanische Mittel hier wohl immer nur indirect, durch Freiwerdenlassen eines die Zersetzung bedingenden Agens. In einigen Fällen kann die Wirkung durch locale Wärmeentwicklung verursacht werden, für andere ist es unbekannt, auf was die Einleitung der Zersetzung eigentlich zunächst beruht. — Unter vermindertem Druck wird oft eine Verbindung zersetzt, durch Ausscheidung eines flüchtigen Bestandtheils. Wasserhaltige Krystalle von Salzen, welche unter gewöhnlichem Luftdruck unverändert bleiben, zeigen manchmal im luftverdünnten Raume Verwitterung unter Verlust von Wasser; durch Vereinigung von Gasen mit Flüssigkeiten dargestellte Verbindungen geben Gas ab, wenn der auf ihnen lastende Druck vermindert wird. Für die Zersetzung von Verbindungen unter Ausscheidung eines gasförmigen Körpers kann der Umstand von Wichtigkeit sein, dass dem Freiwerden dieses gasförmigen Körpers nicht der auf der Verbindung überhaupt lastende Druck, sondern nur der von demselben Gas ausgeübte entgegenwirkt. Es wird dies für die Absorptionen von Gasen in Flüssigkeiten später noch specieller besprochen. Aber auch für andere Verbindungen kann die Zersetzung erheblich begünstigt werden, wenn das bei der Zersetzung freiwerdende Gas nicht in Berührung mit der noch unzersetzten Substanz gelassen, sondern stetig, durch ein Absorptionsmittel oder den Strom eines anderen Gases, weggenommen wird. So kann kohlsaurer Kalk in einer Atmosphäre von Kohlensäure ohne Zersetzung bei einer Temperatur verweilen, bei welcher er in einem Strom von atmosphärischer Luft oder Wasserdampf unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird.

Die Elektrizität wirkt sehr kräftig zerlegend auf viele Verbindungen ein; Ammoniakgas z. B. wird durch andauernd hindurchschlagende elektrische Funken zu Stickstoff und Wasserstoff, Wasser durch den elektrischen Strom zu Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Bei den Zersetzungen chemischer Verbindungen durch Elektrizität hat man die Fälle zu unterscheiden, wo die letztere nur durch Hervorbringung einer hohen Temperatur wirkt und die sich ausscheidenden Körper zusammen auftreten (elektrothermische Zersetzungen oder Zersetzungen durch elektrisches Glühen, den Funkenstrom oder Flammenbogen oder einen elektrisch glühenden Metalldraht z. B.), und diejenigen Fälle, wo Verbindungen im flüssigen Zustand durch den elektrischen Strom in der Art Zersetzung erleiden, dass die sich ausscheidenden Körper in entgegengesetzter Richtung fortgeführt werden und an verschiedenen Stellen (getrennt) zum Vorschein kommen (Elektrolyse; vgl. das hierüber in der I. Abtheil. dieses Buchs Gesagte).

Das Licht kann zersetzend einwirken. Goldoxyd zersetzt sich z. B. im Sonnenlicht in seine Bestandtheile; Jodäthyl färbt sich im Sonnenlicht durch freiwerdendes Jod braun. Ueber die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes vergl. auch das in der I. Abtheil. dieses Buchs Angeführte; das von anderen Lichtquellen gelieferte Licht übt keinen oder einen viel schwächeren zersetzenden Einfluss aus, wie das Sonnenlicht.

Sehr häufig sind Zersetzungserscheinungen, bei welchen ein wägbarer Körper mitwirkt.

Manchmal verändert der Körper, auf dessen Anwesenheit die Zersetzung einer chemischen Verbindung beruht, sich selbst dabei nicht oder wenigstens nicht in merklicher Weise. Lösungen können z. B. zersetzt werden, wenn Körper, welche im Verhältniss zu ihrer Masse eine sehr grosse Oberfläche haben, mit ihnen in Berührung gebracht werden; man sagt, dass diese Körper durch Flächenwirkung zersetzen. Poröse Kohle bewirkt z. B. in einer Auflösung von Farbestoffen und auch mehreren Salzen Ausscheidung des Gelösten. Pulverförmige Körper bewirken manchmal in Auflösungen von Gasen in Flüssigkeiten, in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser z. B., Ausscheidung des Gases.

Hier ist auch der Dialyse zu erwähnen, der Scheidung mehrerer in wässriger Flüssigkeit gelöster Körper auf Grund des Vermögens gewisser Substanzen — thierischer Membranen, des sogenannten Pergamentpapiers z. B. —, den Durchgang Eines gelösten Körpers zu Wasser zu gestatten, den Durchgang eines andern gelösten Körpers aber in viel geringerem Grade oder überhaupt nicht. Sogenannte Krystalloïd-Körper (viele unorganische und organische Säuren, Salze, Zucker u. a.) lassen sich von sogenannten Colloïd-Körpern (Leim, Albumin, Gummi, löslichem Kieselsäure- oder Thonerdehydrat u. a.) in der Art (dialytisch) trennen, dass man die Lösung der verschiedenen Körper in einen unten mit Pergamentpapier geschlossenen, in Wasser tauchenden Glasylinder giebt, wo die Krystalloïd-körper allmählig durch das Pergamentpapier in das äussere (zeitweise zu erneuernde) Wasser übergehen, die Colloïd-Körper aber in der im Glasylinder enthaltenen Flüssigkeit bleiben.

Man hat mehrere solche Fälle, wo es ungewiss ist, wie die zersetzende Substanz wirkt, als Contactwirkungen bezeichnet, auch als katalytische Zersetzungen, und eine Contactwirkung oder katalytische Kraft

allgemein da angenommen, wo ein Körper eine Zersetzung bewirkt, ohne dass man an ihm selbst dabei eine Veränderung wahrnehmen kann. So bedingen z. B. viele fein zertheilte Metalle und Metalloxyde, zu Wasserstoffhyperoxyd gebracht, Zersetzung des letzteren in Wasser und Sauerstoff, ohne sich dabei zu verändern; diese Wirkung wird von vielen Chemikern als Contactwirkung oder katalytische Zersetzung bezeichnet, während andere darin eine Zersetzung durch Flächenwirkung sehen, welche letztere indess auch noch nicht näher erforscht ist. Bei einem Wärmegrad, bei welchem chlorsaures Kali noch nicht oder nur sehr langsam zersetzt wird, erleidet mit Kupferoxyd oder Manganhyperoxyd gemengtes chlorsaures Kali rasche Zersetzung, Sauerstoff entwickelt sich lebhaft und es zeigt sich Erglühen in dem Gemenge; an den genannten Oxyden lässt sich hierbei keine Veränderung wahrnehmen, und in Ermangelung besserer Erkenntniss sagt man, dass sie hier durch Contact wirken.

Als Zersetzung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit oder Uebertragung der chemischen Bewegung bezeichnet man die Fälle, wo ein in Zersetzung bereits begriffener Körper bei Zusatz zu einem anderen in diesem eine ähnliche hervorruft. Thierischer Schleim, welcher unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure fault, bewirkt, in diesem Zustande zu einer Harnstofflösung gesetzt, auch ein Zerfallen des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure; er überträgt die Zersetzung, in welcher er begriffen ist, auf den Harnstoff.

Am Häufigsten wird aber Zersetzung dadurch bewirkt, dass auf eine Verbindung Substanzen einwirken, welche für sich oder deren Bestandtheile zu den Bestandtheilen der Verbindung grössere Verwandtschaft haben, als diese unter sich. Man bezeichnet die Fälle, wo Zersetzung einer Verbindung in der Art stattfindet, dass die Bestandtheile derselben sich unter den mit ihnen in Berührung gebrachten Substanzen diejenigen gleichsam zu neuer Verbindung auswählen, zu welchen sie unter den obwaltenden Umständen die grösste Verwandtschaft haben, als Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft.

Wirkt ein unzerlegbarer Körper auf eine Verbindung, oder eine einfachere Verbindung auf eine zusammengesetztere unter Zersetzung ein, so nennt man dieses einen Fall von einfacher Wahlverwandtschaft. Der eine Bestandtheil der Verbindung äussert dann grössere Verwandtschaft zu dem einwirkenden Körper, als zu dem bisher mit ihm verbundenen Bestandtheil. Schwefelsäure zersetzt den salpetersauren Baryt, indem sie sich an der Stelle der Salpetersäure mit dem Baryt verbindet. Eisen zersetzt in der Glühhitze das Schwefelquecksilber, indem es sich an der Stelle des Quecksilbers mit dem Schwefel verbindet. Chlorcalcium lässt aus wässriger Chlornatriumlösung Chlornatrium sich ausscheiden, indem es an seiner Stelle sich in dem Wasser löst.

Manchmal ist die durch einfache Wahlverwandtschaft hervorgebrachte Zersetzung nicht vollständig; der eine Bestandtheil bleibt theilweise mit dem anderen verbunden. Glühendes Zink entzieht der Kohlensäure nur einen Theil ihres Sauerstoffs, unter Bildung von Zinkoxyd, und der Kohlenstoff bleibt mit dem anderen Theil des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd verbunden. Schwefelsäure treibt aus dem Manganhyperoxyd nur einen Theil des Sauerstoffs aus, und verbindet sich mit dem Mangan und dem anderen

Theil des Sauerstoffs. In solchen Fällen verhält sich der eine Bestandtheil zusammen mit einem Theil des anderen so wie ein näherer Bestandtheil der bisher bestandenen Verbindung.

Oft wird, indem der eine Bestandtheil der bisherigen Verbindung mit der zersetzenden Substanz vermöge seiner grösseren Verwandtschaft zu ihr in Verbindung tritt, der andere Bestandtheil nicht im freien Zustande ausgeschieden, sondern auch er geht Verbindung mit der zersetzenden Substanz ein. Bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs, der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs, verbindet sich der Schwefel mit dem Sauerstoff zu schwefliger Säure, der Kohlenstoff aber gleichfalls mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure. Schwefelsaure Thonerde, zu überschüssiger Kalilösung gesetzt, wird zuerst unter Bildung von schwefelsaurem Kali und Freiwerden von Thonerde zersetzt, die sich dann aber auch mit dem Kali verbindet.

Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft nennt man die Fälle, wo zwei Verbindungen, im Allgemeinen gleicher Ordnung, aufeinander einwirken und die Zersetzung unter Austausch der Bestandtheile vor sich geht. Oft bilden sich dabei wieder zwei Verbindungen gleicher Ordnung: Chlorwasserstoff und Schwefeleisen zersetzen sich unter Bildung von Chloreisen und Schwefelwasserstoff, salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron unter Bildung von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Baryt.

Manchmal treten nur zwei der vier Bestandtheile, welche die bisher bestandenen zwei Verbindungen bildeten, zu einer neuen Verbindung zusammen, und die beiden anderen Bestandtheile scheiden sich jede für sich aus. Schwefelsaure Thonerde zersetzt sich mit kohlensaurem Kali unter Bildung von schwefelsaurem Kali, aber die Thonerde und die Kohlensäure treten gesondert auf und verbinden sich nicht.

In jeder Verbindung werden die Bestandtheile mit einer gewissen Kraft zusammengehalten; diese Kraft, oder, wenn mehrere Verbindungen sich wechselseitig zersetzen, die Summe der sie zusammenhaltenden Kräfte muss bei der Zersetzung überwunden werden. Man pflegt die Verwandtschaftskräfte, welche bereits bestehende Verbindungen zusammenhalten, als ruhende Verwandtschaften zu bezeichnen, im Gegensatz zu den trennenden, denjenigen, welche auf Zersetzung der bisherigen und Bildung neuer Verbindungen hinarbeiten. Soll Zersetzung eintreten, so muss die Summe der trennenden Verwandtschaften grösser sein, als die der ruhenden. (Zu dem Einfluss der ruhenden Verwandtschaften rechnet sich auch die Kraft hinzu, mit welcher die Theilchen eines einfacheren Körpers zusammengehalten sind und ihrer Zertheilung zum Zweck der Bildung einer Verbindung widerstreben.) Bei der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch salpetersauren Baryt z. B. ist die Summe der (trennenden) Verwandtschaften zwischen der Schwefelsäure und dem Baryt und zwischen der Salpetersäure und dem Natron grösser, als die der (ruhenden) Verwandtschaften zwischen der Schwefelsäure und dem Natron und zwischen der Salpetersäure und dem Baryt. Auf geschickter Vergrösserung der trennenden Verwandtschaften, während die ruhenden unverändert bleiben, beruht oft das Gelingen von Zersetzungen. Bei Einwirkung von Chlor auf Kieselensäure ist die Verwandtschaft des Chlors zum Silicium nicht gross genug, die ruhende zwischen Silicium und Sauerstoff zu überwältigen; auch beim

Glühen von Kieselsäure mit Kohle reicht die Verwandtschaft zwischen Kohle und Sauerstoff nicht hin, jene ruhende Verwandtschaft zu überwinden; lässt man aber jene beiden trennenden Verwandtschaften gleichzeitig einwirken (leitet man Chlor über ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle bei Glühhitze), so ist jetzt die Summe derselben grösser als die ruhende Verwandtschaft und Zersetzung der Kieselsäure unter Bildung von Chlorsilicium und Kohlenoxyd erfolgt.

Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft gehen oft erst unter Mitwirkung solcher, die Aeusserung der Verwandtschaftskraft begünstigenden Umstände vor sich, wie sie S. 7 ff. bereits bezüglich der Bildung von Verbindungen betrachtet wurden.

Sehr häufig tritt eine solche Zersetzung erst bei einer gewissen Temperatur ein. Wasserstoff zersetzt das Kupferoxyd erst bei höherer, nicht bei niedriger Temperatur. — Die Mitwirkung des Lichtes kann eine solche Zersetzung begünstigen. Wässrige Lösung von Platinchlorid kann im Dunkeln mit Kalkwasser ohne Bildung eines Niederschlags gemischt werden; im Sonnenlicht erfolgt hingegen bald Zersetzung des Platinchlorids unter Bildung eines gelblichweissen Niederschlags.

Der Druck, unter welchem sich Körper zusammen finden, scheint von Einfluss darauf sein zu können, ob Zersetzung erfolge. Zwar haben sich frühere Angaben nicht bestätigt, nach welchen unter sehr verstärktem Druck der kohlen saure Kalk durch Salzsäure, schwefelsäurehaltiges Wasser durch Zink nicht zersetzt werde; es scheint hier die Zersetzung nur verlangsamt zu werden in Folge davon, dass unter dem stärkeren Druck das freiwerdende Gas nicht mehr in Blasen aufsteigt, und im ersteren Fall die Kohlensäure nicht mehr durch Bewegung der Flüssigkeit diese mischt und neue Mengen freier Säure mit dem kohlen sauren Kalk in Berührung bringt, im zweiten Fall der Wasserstoff sich an das Zink anlegt und es mit einer schützenden Schichte bekleidet. Aber unter starkem Druck scheint Wasserstoff allerdings reducirend auf Silbersalze einzuwirken, auf welche er unter gewöhnlichem Druck keine oder nur schwache zersetzende Wirkung ausübt.

Ein Körper kann im Entstehungszustand (vergl. S. 8) zersetzende Wirkungen ausüben, deren er, wenn einmal im freien Zustand fertig dargestellt, nicht fähig ist. Wässrige Schwefelsäure wird durch eingeleitetes Wasserstoffgas nicht zersetzt, aber Wasserstoff in wässriger Schwefelsäure mittelst Zink entwickelt, kann im Entstehungszustand die Schwefelsäure, wenn diese concentrirter und warm ist, unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzen. — Ein Körper kann in seiner activen Modification (vergl. S. 9) Zersetzungen bewirken, deren er in seiner gewöhnlichen inactiven Modification nicht fähig ist; activer Sauerstoff zersetzt Jodkalium, Ammoniak, organische Substanzen u. a. bei gewöhnlicher Temperatur, während gewöhnlicher Sauerstoff unter den nämlichen Umständen auf dieselben Körper nicht einwirkt. Es ist wahrscheinlich, dass auch die Begünstigung der zersetzenden Einwirkung eines Körpers auf eine Verbindung durch mancherlei Umstände, die man jetzt noch als eigenthümlich wirkende anführt, auf der Ueberführung des Körpers in eine besondere active Modification beruht.

Dritte Körper können die Einwirkung zweier Substanzen durch Wahlverwandtschaft in verschiedener Art einleiten. So, indem sie als Lösungs-

mittel wirken. Dahin rechnet man auch, dass, während Sauerstoff trocknes Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, der in Wasser gelöste Schwefelwasserstoff bei Zutritt von Sauerstoff und Absorption desselben im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser zersetzt wird. — Oder der dritte Körper leitet Zersetzung durch Flächenwirkung ein: Die Oxydation der bei der Fäulniss thierischer Substanzen sich entwickelnden riechenden Gase wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur rasch eingeleitet durch Kohle, welche grosse Oberfläche bietet, vielleicht in Folge der Verdichtung des Sauerstoffs und des anderen Gases an dieser. Bei einem Wärmegrade, bei welchem der Sauerstoff der Luft auf Weinsäure, Fette oder Wachs sonst noch nicht zersetzend einwirkt, tritt eine langsame Verbrennung dieser Substanzen ein, wenn man sie mit fein zertheiltem Platin gemischt der Einwirkung des Sauerstoffs aussetzt; auch hier kann die Zersetzung auf der energischeren Wirkung des auf der Oberfläche des Platins verdichteten Sauerstoffs (vergl. S. 8) beruhen.

Ein dritter Körper kann auch Zersetzung einleiten durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit. Platin zersetzt Salpetersäure nicht, wohl aber thut dies Silber unter Bildung eines salpetersauren Salzes; bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine Legirung von Platin mit viel Silber löst sich nun neben dem Silber auch etwas Platin als salpetersaures Salz; man betrachtet gewöhnlich dies als auf Mittheilung der chemischen Thätigkeit vom Silber auf das Platin beruhend.

Eine besondere Art von Verwandschaft nimmt man zur Erklärung von Zersetzungen manchmal in Fällen an, wo ein dritter Körper vermeintlich durch seine Verwandschaft zu einer erst noch zu bildenden Substanz wirkt und durch diese Verwandschaft die Bildung der letzteren Substanz wirklich anregt, dazu disponirt; man spricht dann von prädisponirender Verwandschaft. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Zink nicht zersetzt, wohl aber bei Anwesenheit von Schwefelsäure, wo der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet, der Wasserstoff des Wassers frei wird; man schreibt häufig die Wirkung der Schwefelsäure auf Rechnung ihrer Verwandschaft zu dem erst noch zu bildenden Zinkoxyd und sagt, sie wirke hier durch prädisponirende Verwandschaft, sie prädisponirt die Bildung von Zinkoxyd. Es ist indessen klar, dass ein Körper nur Verwandschaft ausüben kann zu einem bereits bestehenden, und eine prädisponirende Verwandschaft im eigentlichsten Sinne des Wortes ist nicht möglich; wo solche anzunehmen ist, ergiebt sich eine Mangelhaftigkeit der, wenn auch gewöhnlich angenommenen, Vorstellungen über die näheren Bestandtheile der Verbindungen, welche an einer solchen Reaction Antheil nehmen.

Nach der Zersetzung von Substanzen, die in Berührung gebracht werden, tritt im Allgemeinen ein Zustand der Ruhe ein; die Zersetzungsproducte bleiben unter denselben Umständen bestehen. Im Allgemeinen finden auch die Zersetzungen unter denselben Umständen stets in demselben Sinne statt und äussert von zwei Körpern stets derselbe eine grössere Verwandschaft zu einem dritten, als der andere. Unter verschiedenen Umständen kann aber der Erfolg der Zersetzung ein verschiedener sein;

wenn sich zwei Körper unter gewissen Umständen zersetzen, so können die Zersetzungsproducte unter anderen Umständen wieder aufeinander einwirken und eine neue Zersetzung kann vor sich gehen, so dass wieder die zuerst bestanden habenden Körper entstehen. Man bezeichnet es als Fälle reciproker Verwandtschaft, wenn je nach den Umständen die Resultate der Verwandtschaften zwischen denselben Substanzen wechselnde sind.

Solche, die reciproke Verwandtschaft bedingenden Umstände sind namentlich das Mengenverhältniss der in Berührung gebrachten Substanzen, und die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Nur uneigentlich rechnet man oft hierher den Wechsel in den Zersetzungserscheinungen, welcher nicht nur von der Quantität, sondern auch von der verschiedenen Qualität der angewendeten Lösungsmittel bedingt wird, denn im letzteren Falle, wo der Zersetzungserfolg bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel verschieden sein kann, machen sich die eigenthümlichen Verwandtschaften der letzteren selbständig geltend.

Verschiedenheiten in dem Mengenverhältniss der aufeinander einwirkenden Substanzen können Verschiedenheiten in dem Erfolg der Reaction bedingen. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird das Wasser zersetzt und das Eisen tritt an die Stelle des freiwerdenden Wasserstoffes mit dem Sauerstoff in Verbindung; wird umgekehrt Wasserstoffgas über das im vorgenannten Versuch gebildete Oxyd des Eisens geleitet, so tritt es an die Stelle des im metallischen Zustande sich ausscheidenden Eisens mit dem Sauerstoff in Verbindung und bildet wieder Wasserdampf. Wirkt also relativ viel Sauerstoff, in der Form von Wasser, auf das Eisen ein, so tritt er mit ihm in Verbindung; wirkt relativ viel Wasserstoff auf das Oxyd des Eisens ein, so gewinnt seine Verwandtschaft zum Sauerstoff die Oberhand. — Ein Strom von Schwefelwasserstoff treibt die Kohlensäure aus wässrigem zweifach-kohlensaurem Kali aus, und ein Strom von Kohlensäure wiederum den Schwefelwasserstoff aus der so entstehenden Flüssigkeit. Hier mag mit von Einfluss sein, dass das im Ueberschuss einwirkende Gas das freiwerdende stetig wegführt und so die Zersetzung bald in einen, bald im entgegengesetzten Sinne begünstigt wird (vergl. S. 11). — Ueberschüssige wässrige Salzsäure zersetzt die Fluormetalle unter Bildung von Chlormetallen und Fluorwasserstoff; überschüssige wässrige Flusssäure zersetzt die Chlormetalle unter Bildung von Fluormetallen und Chlorwasserstoff. Ueberschüssige Essigsäure treibt aus salzsauren Salzen etwas Salzsäure aus, Salzsäure aus essigsäuren Salzen die Essigsäure. — Es mag hier auch erwähnt werden, dass je nach dem Mengenverhältniss einer Verbindung und der bei ihrer Zersetzung auftretenden Körper die Zersetzung einhalten und im Gegentheil wieder Vereinigung dieser Körper zu der ursprünglichen Verbindung vor sich gehen kann. Kohlensäuregas wird durch einen Strom elektrischer Funken zu Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt, aber wenn die Menge der letzteren Körper eine nur etwas beträchtlichere geworden ist, leitet der elektrische Funke ihre Wiedervereinigung zu Kohlensäure unter Explosion ein.

Mit der Aenderung der Temperatur ändert sich häufig die Grösse der Verwandtschaft zwischen zwei Körpern (vergl. S. 7 u. 11), und für verschiedene Paare von Körpern ist diese Aenderung oft sehr verschieden. So kann von zwei Körpern bei niedrigerer Temperatur der eine, bei höherer der

andere grössere Verwandtschaft zu einem dritten Körper haben, und demgemäss das Endresultat, welches bei der Berührung der drei Körper erfolgt, je nach der Temperatur ein ganz verschiedenes sein. In der Rothglühhitze zersetzt das Kalium das Kohlenoxyd, vereinigt sich mit dessen Sauerstoff und lässt Kohle sich in freiem Zustande ausscheiden; bei Weissglühhitze zersetzt hingegen die Kohle das Kali, vereinigt sich mit dessen Sauerstoff und setzt das Kalium in Freiheit. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt die Schwefelsäure das kieselsaure Kali unter Ausscheidung der Kieselsäure, bei starker Glühhitze zersetzt hingegen die Kieselsäure das schwefelsaure Kali unter Austreibung der Schwefelsäure; je nach der Temperatur äussert bald die Schwefelsäure, bald die Kieselsäure grössere Verwandtschaft zum Kali. Bei gewöhnlicher Temperatur, in wässriger Lösung, zersetzen sich salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk; ein Gemenge der letzteren Zersetzungsproducte zeigt aber beim Erhitzen wiederum Zersetzung, und es bildet sich wieder salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak.

Je nach dem Lösungsmittel, welches angewendet wird, oder der Menge desselben kann endlich das Resultat der Verwandtschaften, welche zwischen den zusammengebrachten Substanzen wirksam sind, verschieden sein. Wässrige Essigsäure zersetzt das kohlen saure Kali, treibt aus ihm die Kohlensäure aus und bildet essigsaures Kali; umgekehrt wird essigsaures Kali in alkoholischer Lösung durch eingeleitete Kohlensäure zersetzt, Essigsäure daraus ausgeschieden und kohlen saures Kali gefällt. — Je nach der Menge Wasser, welches der Salpetersäure beigemischt ist, wirkt die letztere auf einige kohlen saure Salze sehr verschieden ein (concentrirt zersetzt sie z. B. die kohlen sauren Salze von Bleioxyd, Kalk, Baryt und Natron nicht, verdünnt aber rasch), und mit Alkohol vermischt wirkt sie manchmal anders, als mit Wasser verdünnt (mit Alkohol vermischte Salpetersäure zersetzt z. B. das kohlen saure Kali nicht, concentrirte reine Salpetersäure wie auch mit Wasser verdünnte thut es aber leicht). Es scheint hier mit in Betracht zu kommen, ob das bei Zersetzung entstehende salpetersaure Salz in der vorhandenen Flüssigkeit löslich oder unlöslich ist, im ersteren Falle die Zersetzung vorzuschreiten, im letzteren aber, wo die unlösliche Schicht des anfänglich entstehenden salpetersauren Salzes das noch vorhandene kohlen saure Salz vor weiterer Zersetzung schützt, diese überhaupt nicht wahrnehmbar zu sein. — Kohlen saures Kali, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, widersteht der Zersetzung durch Kalk, während es in der zehnfachen Menge oder mehr Wasser gelöst dadurch zersetzt wird und unter Bildung von kohlen saurem Kalk Kali frei wird. — Eine verdünnte Boraxlösung fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gelbbraunes Silberoxyd, eine concentrirte hingegen weisses borsaures Silberoxyd.

Wir haben hier, was sich an allgemeineren Resultaten bei Betrachtung der Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen ergibt, mehr der empirischen Erkenntniss nach zusammengestellt und an Beispielen erläutert, als dass für jeden einzelnen Fall oder jede Classe von Erscheinungen eine Erklärung versucht worden wäre; wir haben, was die Classification dieser Erscheinungen und die Annahme von Bestandtheilen in Verbindungen, welche als Beispiele zu nennen waren, betrifft, die im Allgemeinen bei

den Chemikern jetzt noch vorherrschende Anschauungs- und Ausdrucksweise befolgt. Welche Ansichten zum Zweck der Erklärung aufgestellt wurden, wie die Verwandtschaft bei der Bildung von Verbindungen und bei Zersetzungen wirkt, wird in einem folgenden Abschnitte ausführlicher erörtert werden; und im letzten Abschnitte dieses Buches ist noch darzulegen (was schon S. 5 erinnert wurde), wie verschiedene Ansichten unter den Chemikern für viele Verbindungen darüber aufgestellt sind, welche Körper in denselben als nähere Bestandtheile anzunehmen seien, und wie diesen verschiedenen Ansichten verschiedene Deutungen von Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen entsprechen.

Unterscheidung der Verbindungen nach den Mengenverhältnissen der Bestandtheile.

Es wurden S. 3 unter den gleichartigen Substanzen, welche durch Vereinigung ungleichartiger Körper entstehen können, die Mischungen von Gasen von den chemischen Verbindungen unterschieden, für deren Bildung und Bestehen die Wirkung einer besonderen Kraft, der chemischen Verwandtschaft, angenommen wird. Die grosse Zahl der chemischen Verbindungen zerfällt nun wiederum in zwei Abtheilungen: Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile. Der charakteristische Unterschied der Glieder dieser zwei Abtheilungen ist, dass eine kleine Aenderung im Zusammensetzungsverhältniss bei den ersteren stattfinden kann, ohne dass das Gleichartigsein des Ganzen damit aufgehoben wird, während bei den letzteren eine kleine Aenderung im Zusammensetzungsverhältniss sofort das Entstehen ungleichartiger Substanzen bedingt.

Die Gasmischungen stellen sich insofern den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen nahe, als für beide Classen von Substanzen kleine Aenderungen des Zusammensetzungsverhältnisses ohne Aufhören des Gleichartigseins möglich sind; sie unterscheiden sich darin, dass für die Gasmischungen die Annahme einer Verwandtschaftskraft unnöthig ist, für die chemischen Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen aber geboten erscheint. Die Verbindungen nach festen Verhältnissen stehen denen nach veränderlichen und den (nach allen Verhältnissen möglichen) Gasmischungen dadurch gegenüber, dass für sie eine kleine Aenderung des Zusammensetzungsverhältnisses ungleichartige Substanzen entstehen lässt.

Wasser und Alkohol bilden nach allen Verhältnissen Mischungen, deren jede ihrer ganzen Masse nach vollkommen gleichartig ist. Einem wässerigen Weingeist, welcher aus 88,9 Procent Wasser auf 11,1 Procent Alkohol besteht, kann man (z. B. durch die Einwirkung von Salzen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser haben) so viel Wasser entziehen oder so viel Alkohol zusetzen, dass nun der wässerige Weingeist z. B. 87,2 Procent Wasser auf 12,8 Procent Alkohol oder 86 Procent Wasser auf 14 Procent

Alkohol enthält; es wird dadurch ein Aufhören des Gleichartigseins der Flüssigkeit keineswegs bedingt, und der wässrige Weingeist ist somit eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen. — Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich zu Wasser, einem gleichartigen Körper, in welchem 88,9 Procent Sauerstoff und 11,1 Procent Wasserstoff enthalten sind; entzieht man dem Wasser (z. B. durch Einwirkung von Metallen, welche zu dem Sauerstoff grosse Verwandtschaft haben) etwas Sauerstoff, so entsteht nicht etwa wieder ein gleichartiger Körper mit etwas kleinerem Sauerstoffgehalt und etwas grösserem Wasserstoffgehalt, als der des Wassers ist, sondern zwei ungleichartige Körper entstehen, Wasser von der Zusammensetzung wie vorher und freier Wasserstoff.

Gold und Silber lassen sich zu Verbindungen vereinigen, deren jede durch und durch gleichartig ist; vom reinen Gold bis zum reinen Silber sind Verbindungen in allen möglichen Verhältnissen denkbar, Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen. — Kupfer lässt sich mit Sauerstoff im Verhältniss von 88,8 Procent Kupfer auf 11,2 Procent Sauerstoff zu einem gleichartigen Körper, dem rothen Kupferoxydul, vereinigen. Entzieht man dieser Verbindung Sauerstoff, durch die Einwirkung von etwas Wasserstoff in der Hitze z. B., so entsteht nicht eine gleichartige Substanz mit etwas grösserem Kupfer- und kleinerem Sauerstoffgehalt, als der des Kupferoxyduls ist, sondern ein mechanisches Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer. Lässt man auf das rothe Kupferoxydul neue Mengen Sauerstoff unter günstigen Verhältnissen, wo die Verbindung des letzteren erfolgt, einwirken, so erhält man nicht neue gleichartige Substanzen mit allmählig abnehmendem Kupfergehalt und allmählig zunehmendem Sauerstoffgehalt, sondern Gemenge von dem rothen Kupferoxydul mit schwarzem Kupferoxyd, in welchem letzteren 79,8 Procent Kupfer mit 20,2 Procent Sauerstoff zu einer gleichartigen Substanz verbunden sind; die Gemenge sind als solche durch mechanische Mittel, das Mikroskop z. B., erkennbar. Die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff sind Verbindungen nach festen Verhältnissen.

Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen brauchen nicht nothwendig solche zu sein, deren Bestandtheile sich in allen Verhältnissen zu gleichartigen Substanzen vereinigen lassen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen sind nicht lediglich solche, deren Bestandtheile nur nach einem Verhältniss sich zu einem gleichartigen Körper verbinden lassen. Aber für jede Verbindung der ersteren Art ist das Charakteristische, dass sie überhaupt, wenn auch nur innerhalb gewisser Grenzen, eine allmählige, stetig wachsende Aenderung der Zusammensetzung vertragen kann, ohne dass dadurch das Gleichartigsein nothwendig aufhört; und die Verbindungen der letzteren Art haben das als Kennzeichen, dass mindestens innerhalb gewisser Grenzen eine allmählige, stetig wachsende Aenderung bei ihnen nothwendig das Gleichartigsein aufhören lässt. Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, wenngleich zur Lösung einer gewissen Menge des Salzes eine gewisse Menge Wasser erforderlich ist; denn die letztere Menge Wasser ist im Allgemeinen je nach der Temperatur veränderlich, und die gesättigte Salzlösung lässt sich mit allmählig zunehmenden Mengen Wasser vereinigen, ohne dass Ungleichartiges entsteht. Das Mangan geht mit Sauerstoff eine grosse Anzahl Verbindungen in sehr verschiedenen Verhältnissen ein, von welchen die wich-

tigsten das Manganoxydul (mit 77,5 Procent Mangan), das Manganoxyd (mit 69,6), das Manganhyperoxyd (mit 63,2), die Mangansäure (mit 53,4) und die Uebermangansäure (mit 49,5 Procent Mangan) sind; wir haben hier Verbindungen in sehr verschiedenen, aber doch nicht nach veränderlichen Verhältnissen, denn jede der angeführten Oxydationsstufen des Mangans, im reinen Zustand gleichartig, liefert ungleichartige Körper, wenn man ihren Mangan- oder Sauerstoffgehalt allmählig, um ein Kleines, zu verändern sucht.

Zu der fundamentalen Verschiedenheit der Verbindungen nach veränderlichen und der nach festen Verhältnissen, welche schon in der Benennung ausgedrückt ist, gesellen sich noch andere, welche in vielen Fällen zur Unterscheidung beider Classen von Verbindungen mit benutzt werden.

Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen haben im Allgemeinen, wenn unter verschiedenen Umständen dargestellt, verschiedene Zusammensetzung; Schwefelkohlenstoff löst Schwefel je nach der Temperatur in wechselnder Menge, Wasser absorbirt Sauerstoff je nach dem Druck und der Temperatur in wechselnder Menge. Verbindungen nach festen Verhältnissen zeigen sich hinsichtlich der Zusammensetzung unabhängiger von solchen Umständen; Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich unter allen Umständen nach demselben Verhältniss zu Wasser; in der Kälte und unter stärkerem Druck dargestelltes Quecksilberoxyd enthält nicht mehr Sauerstoff, als bei erhöhter Temperatur und unter geringerem Druck dargestelltes Quecksilberoxyd.

Die Eigenschaften der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen liegen, ähnlich wie die von Gasmischungen, in der Mitte zwischen denen der Bestandtheile oder bilden mindestens Uebergänge zwischen denselben; je mehr eine solche Verbindung von dem einen Bestandtheil enthält, um so mehr kommen im Allgemeinen ihre Eigenschaften mit denen dieses Bestandtheils überein. Die Eigenschaften der Verbindungen nach festen Verhältnissen sind hingegen ganz andere, als die der Bestandtheile; auch wenn eine Verbindung nach festen Verhältnissen einen Bestandtheil in überwiegender Menge enthält, weichen ihre Eigenschaften von denen dieses Bestandtheils ganz ab.

Mischungen von Alkohol und Wasser zeigen z. B. um so mehr das chemische Verhalten, das specifische Gewicht, die Flüchtigkeit eines der Bestandtheile, je reicher sie an diesem sind; eine Verbindung in festen Verhältnissen von Brom und Quecksilber, welche beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist fest, schmilzt erst bei starker Hitze und zeigt weder das chemische Verhalten des Broms, noch das des Quecksilbers. Stickstoff und Wasserstoff — welche beiden Gase neutral reagirend, in Wasser wenig löslich, nicht condensirbar sind und deren Mischungen auch diese Eigenschaften zeigen — vereinigen sich nach festem Verhältniss zu Ammoniakgas, welches alkalisch reagirt, in Wasser sich reichlich löst und durch leicht erreichbare Grade von Kälte und Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar ist. Kohlenstoff, dessen Schmelzung noch nicht gelang und dessen Verflüchtigung bei den höchsten erreichbaren Temperaturen noch zweifelhaft ist, und Schwefel, welcher erst bei 115° C. schmilzt und erst über 400° C. siedet, geben als Verbindung nach festem Verhältniss den Schwefelkohlenstoff, einen noch bei sehr niedrigen Temperaturen (selbst noch unter — 50° C.) flüssig bleibenden und schon bei 46° C. siedenden Körper. Das gelbe Chlorgas und das farblose Wasserstoffgas, deren Mi-

schungen auch gelblich gefärbt sind, geben als Verbindung nach festem Verhältniss das farblose Chlorwasserstoffgas. Es geben die farblosen Gase Stickstoff und Sauerstoff, deren Mischungen auch farblos sind, nach festen Verhältnissen Verbindungen, welche theils farblose Gase (Stickoxydul und Stickoxyd), theils gelbrothe Dämpfe (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) sind. — Unter Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist eine solche, welche auf 99,2 Procent des einen Bestandtheils nur 0,8 Procent des andern enthält, in den meisten Eigenschaften mit denen des Bestandtheils fast ganz übereinstimmend, welcher sie zum überwiegend grossen Theile zusammensetzt; bei der Verbindung nach festem Verhältniss aus 99,2 Procent Jod auf 0,8 Procent Wasserstoff, dem Jodwasserstoff, genügt der Gehalt an der so kleinen Menge des letzteren Bestandtheils, um aus dem intensiv gefärbten, nicht sauren, in Wasser nur wenig löslichen, erst gegen 200° C. siedenden Jod das farblose, stark saure, in Wasser reichlich lösliche, nur durch künstliche Mittel zu einer Flüssigkeit condensirbare Jodwasserstoffgas entstehen zu lassen.

Bei der Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen hängt die eintretende Temperaturveränderung wesentlich von den Aenderungen in den physikalischen Zuständen, den Aggregatformen, ab. Da jeder Körper in Gas- oder Dampfform eine gewisse Menge Wärme latent enthält, welche bei dem Uebergang in einen andern Aggregatzustand frei wird, jeder Körper bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand Schmelzwärme bindet, so erklärt es sich, weshalb bei der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten zu Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen Erwärmung, bei der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit zu einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen Temperaturerniedrigung eintritt. — Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen wird hingegen in der Regel Wärme frei. — (Vergl. hierüber den Abschnitt über Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen.)

Die Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen ist oft von der nach veränderlichen begleitet. In derselben gleichartigen Substanz können sich beiderlei Arten von Verbindungen vorfinden. Dann ist die Substanz meistens eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen aus Verbindungen in festen Verhältnissen (wässrige Lösungen von Salzen oder Säuren, Absorptionen von Gasen z. B.), seltener eine Verbindung nach festem Verhältniss aus Bestandtheilen, deren einer oder mehrere als nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt betrachtet werden können (solche sind die später zu besprechenden sogenannten isomorphen Mischungen, wie z. B. eisenhaltiger Kupfervitriol, in welchem Schwefelsäure und Wasser nach bestimmtem Verhältniss mit einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen aus Kupferoxyd und Eisenoxydul angenommen werden kann).

Auch bezüglich der Zersetzungserscheinungen verhalten sich die beiden Classen chemischer Verbindungen verschieden; bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann durch allmälige Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände eine stetige Aenderung in der Zusammensetzung der Substanz bewirkt werden, wobei diese selbst in jedem Zeittheilchen gleichartig ist. Bei den Verbindungen nach festen Verhältnissen bewirkt hingegen eine allmälige Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände nicht eine stetige, sondern eine bei einem bestimm-

ten Grade der Umstände eintretende und dann vollständig oder in einem gewissen Maasse sich vollendende Zersetzung, und im letzteren Falle kann eine weitere Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände erst später, wenn diese bis zu einem höheren Grade getrieben sind, Fortsetzung der Zersetzung eintreten lassen; die Zersetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen bei allmählicher Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände ist nicht eine der Steigerung entsprechend stetig vorschreitende, sondern entweder eine, sowie sie begonnen hat, auch sich vollendende, oder eine sprungweise auftretende.

Ein Beispiel einer stetig vorschreitenden Zersetzung ist das Auskrystallisiren der meisten Salze aus ihrer wässrigen Lösung. Wasser, mit überschüssigem salpetersaurem Kali in Berührung und öfters umgerührt, löst davon bei 21° C. bis zu einem Drittheil seines Gewichts auf; die gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf 20° C. eine gewisse Menge des Salzes aus, bei weiterer Abkühlung entspricht jeder noch so kleinen Temperaturerniedrigung eine gewisse Menge neu ausgeschiedenen Salzes. — Ein ähnliches Verhalten zeigen die Lösungen mehrerer Salze in Wasser bei dem Zersetzen durch Erwärmen (solcher Salze, bei welchen die gewöhnliche Temperatur nicht schon eine relativ hinlänglich hohe ist, um die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser vollständig zu überwinden und die Lösung allmählig zu rückständigem Salz und verdunstendem Wasser zu zersetzen). Eine concentrirte Chlorcalciumlösung (so auch wässrige Schwefelsäure) erhält sich bei einer gewissen Temperatur, ohne Wasser verdampfen zu lassen; bei einer nur etwas erhöhten Temperatur verflüchtigt sich etwas Wasser, erst bei nochmals etwas, wenn auch wenig, gesteigerter Temperatur eine neue Menge, und so fort, bis ein Punkt erreicht ist, wo die bisherige Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen in eine nach festen Verhältnissen übergegangen ist.

Anderer Art, sprungweise eintretend, sind die Zersetzungen, welche Verbindungen nach festen Verhältnissen durch Temperaturveränderung erleiden. Krystallisirter Kupfervitriol, welcher auf 80 Gewichtstheile wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd 45 Theile Wasser enthält, verliert von diesen im luftleeren Raume bei 20° C. 27 Theile; bei weiterem Erwärmen tritt zunächst keine weitere Verflüchtigung von Wasser ein, aber bei etwa 38° C. entweichen noch 9 Theile Wasser; man kann jetzt wieder die Temperatur steigern, ohne dass aus dem Rückstand etwas von dem darin noch enthaltenen Wasser austritt, erst bei etwa 230° C. entweichen die letzten 9 Gewichtstheile Wasser. Das successive Austreten von Wasser findet hier nicht stetig, sondern sprungweise statt. So wie eine Temperatur erreicht ist, bei welcher weitere Zersetzung, Austreten von Wasser, beginnt, vollendet diese sich auch bei derselben bis zu einem gewissen Grade. Durch eine geringe Steigerung der Wärme über eine solche Temperatur hinaus kann das Entweichen der austretenden Menge Wasser zwar beschleunigt, nicht aber die Menge des austretenden Wassers vermehrt werden, wenn nicht die Steigerung der Temperatur so bedeutend ist, dass die nächst höhere, in der Wirklichkeit scharf abgegrenzte Zersetzungstemperatur erreicht wird. — Eine gesättigte wässrige Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul setzt bei Temperaturen gegen 100° C. Krystalle ab, welche nach festem Verhältniss auf 76 Theile wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 27 Theile Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, 20 bis 40° C.,

monoklinometrische Krystalle, welche auf 76 Theile wasserfreies Salz 36 Theile Wasser enthalten; bei 7 bis 20° C. triklinometrische Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchen sich auf 76 Theile wasserfreies Salz 45 Theile Wasser finden; und endlich unter 6° C. monoklinometrische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 76 Theile wasserfreies Salz 63 Theile Wasser enthalten. Die Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, übt einen Einfluss darauf aus, wie reich an Wasser die sich ausscheidende Verbindung ist, ob in derselben auf 76 Theile wasserfreies Salz 63 oder nur 45, oder 36, oder 27 Theile Wasser enthalten sind. Aber der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung ist hier wieder, da es sich um Verbindungen nach festen Verhältnissen handelt, ein nicht stetig, sondern sprunghaft wirkender; es giebt z. B. keine Temperaturen, bei welchen sich gleichartige Krystalle bildeten, die auf 76 Theile wasserfreies Mangansalz weniger als 45 und mehr als 36 Theile Wasser enthielten.

Eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen ist die durch Absorption von Sauerstoffgas in Wasser gebildete Flüssigkeit; eine Sauerstoffverbindung nach festem Verhältniss hingegen das Quecksilberoxyd. Mit Sauerstoffgas bei 0° C. gesättigtes Wasser, eine gleichartige Flüssigkeit, erleidet Zersetzung, so wie die Temperatur steigt, und ganz stetig entweichen bei steigenden Temperaturen immer grössere Mengen Sauerstoffgas; bei 17° C. enthält die Flüssigkeit viel weniger Sauerstoff in Verbindung, als es bei 0° C. der Fall war, aber die bei 17° C. noch darin enthaltene Sauerstoffmenge bleibt in Verbindung mit dem Wasser, wenn die Temperatur nicht noch höher gesteigert wird. — Ganz anders ist es mit der Zersetzung des Quecksilberoxyds durch Erhitzen. Bis zu einem hohen Temperaturgrade entweicht keine Spur Sauerstoff, und ist einmal die Zersetzungstemperatur erreicht, so vollendet sich auch bei ihr die Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff vollständig, wenn auch langsam; es entweicht nun nicht etwa nur ein Theil Sauerstoff, bei etwas verstärkter Hitze wieder ein Theil und so fort; es ist das stärkere Erhitzen nicht absolut nothwendig, wenn auch der Beschleunigung der Zersetzung förderlich.

Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen erleiden im Allgemeinen bei Aenderung des Aggregatzustandes Zersetzung. Eine flüssige Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen erstarrt beim Erkalten in der Regel nicht als Ganzes, so wenig wie eine Mischung von Gasen oder Dämpfen bei verstärktem Druck oder bei Abkühlung als Ganzes zu einer Flüssigkeit condensirt wird. Aus einer Absorption von Sauerstoffgas in Wasser wird das erstere frei, wenn das Wasser gefriert; die Lösung eines Salzes in Wasser gefriert nicht als Ganzes, sondern je nach der Menge und Löslichkeit des Salzes kann dieses zuerst auskrystallisiren oder zuerst sich Wasser in Form von Eis ausscheiden. Auch bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand erleiden die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen Zersetzung (vergl. bei: Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten). — Verbindungen nach festen Verhältnissen bieten hingegen in Menge Beispiele dafür, dass bei ihnen der Aggregatzustand wechseln kann ohne dass dies auf die Zusammensetzung oder auf die Fortdauer der bisher bestandenen Verbindung einen Einfluss ausübt.

Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen werden im Allgemeinen durch Kräfte derselben Art zersetzt, wie die nach festen Verhält-

nissen. Sind auch die letzteren meistens durch grössere Verwandtschaft der Bestandtheile zueinander zusammengehalten, als die ersteren, so ist dieses doch nicht immer der Fall. Ein Bestandtheil, welcher mit einem anderen nach festem Verhältniss vereinigt ist, kann dieser Verbindung durch die Einwirkung einer Substanz entzogen werden, mit welcher er nur Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen eingeht. Eine grössere Menge Wasser entzieht z. B. dem zweifach-schwefelsauren Kali, einer Verbindung nach festem Verhältniss, einen Theil der Säure, um sich damit nach veränderlichen Verhältnissen zu vereinigen; Alkohol wirkt in gleicher Weise auf das zweifach-schwefelsaure Kali zersetzend ein. Alkohol entzieht einzelnen Salzen, welche Wasser in Verbindung nach festen Verhältnissen enthalten, dasselbe mindestens theilweise und macht sie verwittern; so z. B. dem Eisenvitriol. Den Verbindungen von Jodnatrium mit jodsaurem Natron, von Bromnatrium mit bromsaurem Natron — Verbindungen nach festen Verhältnissen — entziehen Wasser und Alkohol das löslichere Jodnatrium oder Bromnatrium unter Zurücklassung des weniger löslichen jodsauren oder bromsauren Salzes.

Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden sich häufig aus chemisch ähnlichen Substanzen; die Metalle bilden solche untereinander, die flüchtigen Oele mischen sich, u. s. f. Die Verbindungen nach festen Verhältnissen bestehen meistens aus chemisch unähnlichen Substanzen; metallische Substanzen vereinigen sich zu solchen Verbindungen mit nicht metallischen, saure mit basischen u. s. w. Aber auf die Aehnlichkeit oder Unähnlichkeit der Bestandtheile lässt sich doch keine sichere Unterscheidung der beiden Classen von Verbindungen gründen; sehr unähnliche Körper können sich in veränderlichen Verhältnissen vereinigen (Chlorgas löst sich in Wasser, Weingeist löst viele Salze) und sehr ähnliche können zu Verbindungen nach festen Verhältnissen zusammentreten (Chlor und Jod gehen z. B. solche Verbindungen ein).

Wiederholt hat man die Gasmischungen als mit den chemischen Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen in Eine Classe gehörig betrachten wollen. Dem steht entgegen, dass bezüglich der Bildung und des Bestehens der Gasmischungen Nichts auf die Wirkung einer besonderen Kraft hinweist, deren Annahme für die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen allerdings als nothwendig erscheint. Mit mehr Grund vielleicht betrachtet man die Gasmischungen als blosse Gemenge, in welchen die Bestandtheile deshalb, weil den Gasen selbstständige Raumerfüllung abgeht, und wegen der Kleinheit der Gemengtheile auch durch bewaffnete Sinne nicht neben einander wahrgenommen und unterschieden werden können. Manche Chemiker stellen die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, als sogenannte Mischungen, den Verbindungen nach festen Verhältnissen als den eigentlichen chemischen Verbindungen geradezu gegenüber; man hat beide Arten von Verbindungen öfters als durch wesentlich verschiedene Kräfte gebildet betrachtet. Doch scheint die letztere Ansicht weniger Wahrscheinlichkeit für sich zu haben; welche Vorstellung man sich von dem Unterschied der beiden Arten Verbindungen machen kann, findet besser in dem Abschnitt über die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen und die atomistische Theorie seine Stelle.

•Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen.

Bestandtheile, welche sich nach veränderlichen Verhältnissen zu chemischen Verbindungen vereinigen, können dies entweder nach allen Verhältnissen thun (Gold und Silber, Wasser und Weingeist z. B.) oder nur innerhalb gewisser Grenzen.

Grenzverhältnisse, über welche hinaus oder zwischen welchen ein Körper Nichts mehr von dem anderen unter Bildung einer gleichartigen Verbindung aufnehmen kann, zeigen sich im Allgemeinen seltener bei Körpern von gleichem Aggregatzustande als bei solchen von ungleichem. Beispiele für das Vorkommen solcher Grenzverhältnisse bei Körpern mit gleichem Aggregatzustande finden sich indessen sowohl für Flüssigkeiten (bei gewöhnlicher Temperatur kann Aether sich mit etwas, doch nur sehr wenig Wasser mischen, Wasser sich mit höchstens $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aether zu einer gleichartigen Flüssigkeit mischen) als auch für feste Körper (bei einigen Mischungen isomorpher Körper scheinen solche Grenzverhältnisse statt zu haben). Genauer untersucht ist dass Statthaben und die Veränderlichkeit solcher Grenzverhältnisse für die Verbindungen von Körpern mit ungleichartigen Aggregatzuständen, namentlich für die Verbindungen von festen oder flüssigen mit flüssigen (Lösungen), und von flüssigen mit gasförmigen Körpern (Absorptionen).

Auf die Menge des festen oder flüssigen Körpers (wir bezeichnen denselben in dem Folgenden, da er in der Mehrzahl der genauer untersuchten Fälle ein fester Körper ist, als festen Körper), welche in einer Flüssigkeit gelöst sein kann, hat namentlich die Temperatur Einfluss (einzelne Angaben, wonach auch starke Veränderungen im Druck darauf von Einfluss sein sollen, sind zu vereinzelt und nicht hinlänglich constatirt, um daraus etwas Sicheres ableiten zu können).

Für die Bestimmung der Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit bringt man die letztere mit einem Ueberschuss des ersteren längere Zeit, unter öfterem Umrühren bei constanter Temperatur in Berührung, oder erwärmt (um vollständiger Sättigung sicher zu sein) einige

Grade über die Temperatur, für welche man eine Bestimmung beabsichtigt, und lässt dann bis zu dieser erkalten; ist noch etwas von dem festen Körper ungelöst vorhanden, so scheidet sich bei dem Abkühlen das, was bei der niedrigeren Temperatur nicht in Lösung gehalten werden kann, sofort ab und das Eintreten einer Uebersättigung der Lösung (vgl. S. 34 ff.) ist nicht zu befürchten. Von der klaren gesättigten Lösung, deren Temperatur ermittelt ist, wird etwas in ein tarirtes Gefäss gegossen und das Gewicht dieser Menge Lösung bestimmt. Bei Bestimmungen der Löslichkeit für höhere Temperaturen ist besondere Vorsicht anzuwenden, dass nicht bei dem Uebergießen der Lösung diese, schon ehe sie in das tarirte Gefäss gelangt, durch Erkalten etwas von dem Gelösten ausscheide. Der Gehalt an dem gelösten festen Körper wird entweder durch Abdampfen der Lösung und Wägen des Rückstandes (wenn dieser bei einer gewissen Temperatur getrocknet eine constante Zusammensetzung hat und genaue Wägung zulässt, z. B. nicht hygroskopisch ist) oder durch die Bestimmung des gelösten Körpers oder eines der Bestandtheile, aus welchen er in bekanntem Verhältnisse zusammengesetzt ist, auf analytisch-chemischem Wege ermittelt; die Menge des Lösungsmittels ergibt sich dann aus der Differenz. — 5,287 Grm. bei 10° C. gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali z. B. liessen 0,485 Rückstand (oder ergaben bei der Analyse so viel Schwefelsäure, als 0,485 schwefelsaurem Kali entspricht); in der Lösung waren also 0,485 schwefelsaures Kali auf 5,287 — 0,485 = 4,802 Wasser enthalten, oder 100 Wasser lösen bei 10° C. 10,1 schwefelsaures Kali.

In der Regel zeigt es sich, dass ein fester Körper in der Wärme in reichlicherer Menge durch eine Flüssigkeit aufgenommen werden kann, als in der Kälte; doch ist die Zunahme der Löslichkeit in verschiedenen Fällen sehr ungleich. Chlornatrium ist in Wasser von verschiedenen Temperaturen in so nahezu gleicher Menge löslich, dass man es öfters als gleichlöslich bei denselben betrachtet; nach neueren Bestimmungen lösen indess 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36, bei der Siedhitze des Wassers etwas über 39 Thle. Chlornatrium. — Bei den meisten Salzen ist die Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur unzweifelhaft. Bei einigen ist die Zunahme der Löslichkeit der Steigerung der Temperatur genau proportional, bei anderen (und zwar weit häufiger) wächst die Löslichkeit viel rascher, als die Temperatur zunimmt. 100 Wasser lösen z. B.

				Differenz
von Chlorkalium bei . . .	0° C.	29,23	}	5,47
" " " . . .	20	34,70		
" " " . . .	40	40,18		
" " " . . .	60	45,66		
von salpetersaurem Kali bei	0	13,32	}	18,38
" " " "	20	31,70		
" " " "	40	63,97		
" " " "	60	110,33		

Bei dem Chlorkalium werden für gleiche Temperatursteigerungen (um je 20° C.) gleiche weitere Mengen Salz (je 5,48 Thle.) aufgenommen; es lässt sich leicht berechnen, dass die für eine Temperatursteigerung um je 1° C. weiter in Auflösung kommende Menge Chlorkalium (für 100 Wasser

als Lösungsmittel) = 0,274 ist. Bei dem salpetersauren Kali ist aber die Zunahme der Löslichkeit viel grösser, als die der Temperatur; bei Erwärmung einer bei 0° gesättigten Lösung, die hier auf 100 Wasser 13,32 Salz enthält, um 20° C. können weitere 18,38 Thle. aufgenommen werden; bei Erwärmung einer bei 20° C. gesättigten Lösung um weitere 20° C. kommen nicht nochmals weitere 18,38, sondern vielmehr 32,27 Thle. Salz in Lösung.

Für die Löslichkeit eines Salzes, wenn man darunter die von 100 Theilen Wasser höchstens aufnehmbare Menge des Salzes versteht, erhält man, wenn die Zunahme der Löslichkeit der Zunahme der Temperatur genau proportional ist, den Ausdruck $L = A + B \cdot t$, wo L die Löslichkeit bei der Temperatur t^0 , A die Löslichkeit bei 0°, B die Zunahme der Löslichkeit für je 1° C. Temperaturerhöhung bedeutet. Salze, bei welchen diese so regelmässige Veränderung der Löslichkeit statt hat, sind z. B. folgende. Es lösen 100 Wasser bei t^0 :

von schwefelsaurem Kali . . .	$L = 8,36 + 0,1741t$,
„ Chlorkalium	$L = 29,23 + 0,2738t$,
„ wasserfreiem Chlorbaryum	$L = 32,62 + 0,2711t$.

Trägt man auf einer horizontalen Linie, deren Abtheilungen Temperaturgrade bedeuten, auf die den verschiedenen Temperaturgraden entsprechenden Punkte Perpendikel auf, deren Länge der Löslichkeit eines solchen Salzes für diese Temperatur entspricht, so liegen die Endpunkte dieser Perpendikel in einer geraden Linie, die um so horizontaler liegt, je geringer, um so steiler, je grösser die Zunahme der Löslichkeit für steigende Temperaturen bei dem Salze ist.

Die Löslichkeit der Salze, bei welchen die Löslichkeitszunahme der Steigerung der Temperatur nicht genau proportional ist, lässt sich durch einen empirischen Ausdruck von der Form

$$L = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3$$

repräsentiren, einen ähnlichen, wie er z. B. angewendet wird, um auszudrücken, wie die Grösse des Volums einer Flüssigkeit von der Temperatur abhängt (vergl. bei Ausdehnung der Flüssigkeiten in Abtheil. I). A , B , C und D sind auch hier Grössen, welche aus Bestimmungen der verschiedenen Werthe von L für verschiedene Temperaturen ermittelt werden müssen; man kann alsdann für jede Temperatur zwischen diesen Versuchstemperaturen die Löslichkeit mittelst der Formel finden. Es werden z. B. von 100 Thln. Wasser bei t^0 C. gelöst:

von salpetersaurem Kali:

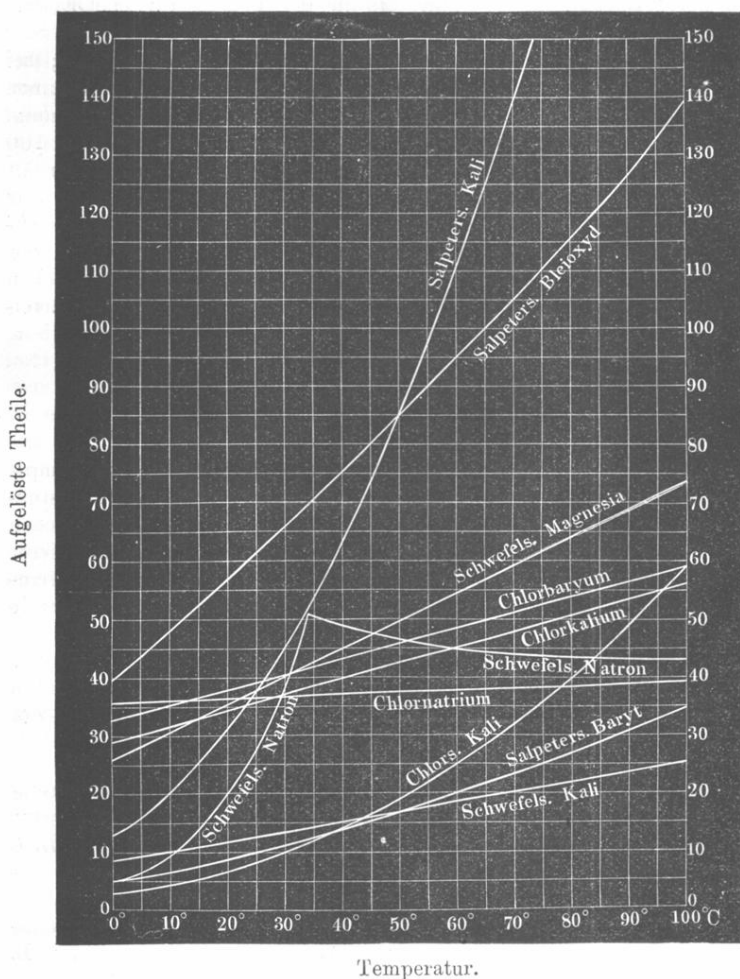
$$L = 13,32 + 0,5738t + 0,017168t^2 + 0,0000035977t^3;$$

von salpetersaurem Baryt:

$$L = 5,00 + 0,17179t + 0,0017406t^2 - 0,0000050035t^3.$$

Die graphische Darstellung S. 30 zeigt die Löslichkeit mehrerer Salze für verschiedene Temperaturen; sie ist nach dem Vorstehenden leicht verständlich. Die Angaben der Löslichkeit beziehen sich durchweg auf wasserfreie Salze; in Beziehung hierauf und hinsichtlich der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons wird später (vgl. S. 32 ff.) noch Einiges erörtert werden.

Löslichkeit verschiedener Salze in 100 Theilen Wasser.



Temperaturveränderungen wirken bezüglich der Löslichkeit eines Salzes wie der Zusatz einer anderen Substanz zu der Lösung. Der Zusatz von Weingeist zu der Lösung von Salzen, welche in Wasser leichter löslich sind, bedingt deren Abscheidung, wie es Temperaturerniedrigung bei so vielen Salzlösungen thut; Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung von Substanzen, welche in Wasser nur wenig löslich oder unlöslich sind, bewirkt die Ausscheidung derselben gleichfalls, wie es Temperaturerniedrigung der nicht mit Wasser versetzten Lösung thun würde. Die Krystallisation eines Salzes kann man oft nach Belieben bewirken durch Abkühlung der Lösung, oder durch Zusatz einer anderen Substanz zu der Lösung bei gleichbleibender Temperatur. Die Löslichkeit des salpetersauren Natrons in Wasser lässt sich verringern durch Zusatz von Chlornatrium zu der Lö-

sung, wie durch Abkühlung; die Löslichkeit des salpetersauren Bleioxyds in Wasser lässt sich vergrössern durch Zusatz von salpetersaurem Kali, wie durch Temperaturerhöhung.

Aus der Löslichkeit eines festen Körpers in Einer Flüssigkeit lässt sich nicht auf die Löslichkeit in einer anderen Flüssigkeit schliessen, aus der Veränderung der Löslichkeit in der Einen Flüssigkeit je nach der Temperatur auch nicht darauf, wie sich die Löslichkeit in der anderen Flüssigkeit mit der Temperatur ändert.

Wenn ein fester Körper, mit einem Lösungsmittel in Berührung, erwärmt wird und dabei durch die Wärme seinen Aggregatzustand ändert, so wirkt dieser Umstand, so viel bis jetzt bekannt ist, auf die Löslichkeit nicht in der Art ein, dass im Moment des Schmelzens die Löslichkeit sprunghaft vergrössert würde. Wallrath, Paraffin, mehrere feste fette Säuren schmelzen noch unter dem Siedepunkte des Weingeistes, und man hat deshalb die Löslichkeit dieser Körper in Weingeist für Temperaturen unter und über dem Schmelzpunkte derselben bestimmen können; sie ist unter und über dem Schmelzpunkte eine sich stetig ändernde, und das Flüssigwerden an sich scheint die Löslichkeit einer Substanz nicht zu vergrössern.

So wenig diese Veränderung des Aggregatzustandes, eine physikalische Veränderung, auf die Löslichkeit Einfluss zu haben scheint, einen so unterschiedenen Einfluss übt eine chemische Veränderung auf die Löslichkeit. Nur wenige Salze lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur im wasserfreien Zustande in Wasser auf (bilden Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, deren einer näherer Bestandtheil wasserfreies Salz, der andere Wasser ist); meistens vereinigen sie sich mit einer gewissen Menge Wasser zu einer Verbindung nach festem Verhältniss, und diese erst verbindet sich weiter mit der übrigen Menge Wasser zu einer Lösung nach veränderlichen Verhältnissen. Namentlich von der Temperatur hängt es ab, ob ein Salz als wasserfreies oder mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden in Wasser gelöst ist, und im letzteren Falle, nach welchem bestimmten Verhältniss es mit Wasser verbunden ist. Chlornatrium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher eine Verbindung desselben mit Wasser nach festem Verhältniss nicht bestehen zu können scheint, wohl als wasserfreies Salz in Wasser auf; in der auf -5°C . erkalteten Lösung, aus welcher bei noch weiterem Abkühlen Krystalle einer Verbindung von Chlornatrium und Wasser nach festem Verhältnisse (mit 62 Proc. Chlornatrium und 38 Proc. Wasser) sich ausscheiden, ist es wohl in Form dieser Verbindung, als wasserhaltiges Salz, gelöst. Wasserfreies Chlorkobalt ist blau, und löst sich auch mit dieser Farbe in wasserfreiem Alkohol; die krystallisirbare Verbindung von Chlorkobalt mit Wasser nach festem Verhältniss (mit 54,6 Proc. Chlorkobalt und 45,4 Proc. Wasser) ist roth und giebt mit mehr Wasser eine rothe Lösung; die rothe Farbe einer concentrirten wässrigen Lösung von Chlorkobalt geht bei Zusatz von viel wasserfreiem Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei Zusatz von weniger Alkohol aber beim Erwärmen in Blau über; in einer Lösung von Chlorkobalt in wässrigem Alkohol, die in der Kälte roth, beim Erhitzen blau ist, hat man in der Kälte Chlorkobalt-Hydrat (die Verbindung des Salzes mit Wasser nach festem Verhältniss), in der Wärme wasserfreies Chlorkobalt als das Gelöste anzunehmen. Im Allgemeinen ist anzunehmen, dass jedes Salz, welches

sich unter Temperaturerhöhung in Wasser auflöst, mit einem Theile des letzteren eine Verbindung nach festem Verhältniss eingeht. In den Lösungen wasserhaltiger Salze ist Wasser in zweierlei Form zu unterscheiden: das mit dem Salze nach festem Verhältniss verbundene, und das mit dieser wasserhaltigen Verbindung nach veränderlichem Verhältniss vereinigte.

Da die Eigenschaften der Verbindungen in festen Verhältnissen von denen der Bestandtheile im Allgemeinen verschieden sind, kann ein Salz als wasserfreies eine andere Löslichkeit besitzen, als wenn es mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden ist, und im letzteren Falle kann es verschiedene Löslichkeiten haben, wenn es nach verschiedenen, aber festen Verhältnissen Verbindungen mit Wasser einzugehen im Stande ist.

Die durch die graphische Darstellung auf S. 30 gegebenen Löslichkeitsbestimmungen enthalten somit in sofern etwas willkürlich Angenommenes oder sie lassen etwas Wesentliches unberücksichtigt, als sie für einige Salze, die mit Wasser Verbindungen nach festen Verhältnissen einzugehen im Stande sind (schwefelsaure Magnesia, Chlorbaryum, schwefelsaures Natron), die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen so wiedergeben, wie wenn hier wasserfreies Salz gelöst wäre. Es sind hier z. B. direct die Resultate der Versuche verzeichnet, wieviel wasserfreie schwefelsaure Magnesia in bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Thle. Wasser gefunden wurde; es ist hier keine Rücksicht darauf genommen, wieviel von diesem Wasser mit dem wasserfreien Salze nach festen, wieviel davon mit dieser wasserhaltigen Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen vereinigt ist. Der directe Versuch ergab z. B. in einer bei 19° C. gesättigten Lösung auf 100 Thle. Wasser 34,85 Thle. wasserfreie schwefelsaure Magnesia; da die aus wässriger Lösung krystallisirende schwefelsaure Magnesia, das Bittersalz, eine Verbindung nach festem Verhältniss aus 48,8 Proc. wasserfreiem Salz und 51,2 Proc. Wasser ist, sind für jene 34,85 Thle. wasserfreies Salz 36,56 Thle. Wasser als nach festem Verhältniss verbunden anzunehmen ($48,8 : 51,2 = 34,85 : 36,56$), und die $34,85 + 36,56 = 71,41$ Thle. wasserhaltiger schwefelsaurer Magnesia sind eigentlich in $100 - 36,56 = 63,44$ Wasser nach veränderlichem Verhältniss gelöst, oder: 100 Wasser können bei 19° C. 112,6 wasserhaltige schwefelsaure Magnesia oder gewöhnliches Bittersalz ($63,44 : 71,41 = 100 : 112,6$) lösen *).

Für ein Salz die Möglichkeit einer verschiedenen Löslichkeit anzunehmen, je nachdem es als wasserfreies oder als mit einer bestimmten Menge Wasser nach festem Verhältniss verbundenes gelöst sei, ist nicht eine blosse theoretische Speculation, sondern wichtige Thatsachen liegen vor, welche zu einer solchen Unterscheidung geradezu nöthigen. In der S. 30 gegebenen graphischen Darstellung ist auch für das schwefelsaure Natron angegeben, wieviel wasserfreies Salz in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen durch 100 Thle. Wasser gelöst ist; diese Menge gelösten wasserfreien Salzes beträgt bei 0° 5 Thle., steigt dann rasch bis zu 33° C., wo sie über 50 Thle. beträgt, nimmt dann plötz-

*) Es ist, wenn man aus einer Angabe über die Löslichkeit eines wasserhaltigen Salzes die Menge des gelösten wasserfreien Salzes berechnen will, zu beachten, dass man dann das im wasserhaltigen Salze enthaltene Wasser dem Lösungsmittel zurechnen muss. Lösen A Gewichtstheile Wasser B wasserhaltiges Salz, und B des letzteren bestehen aus a Wasser und b wasserfreiem Salze, so sind nicht in A , sondern in $A + a$ Gewichtstheilen Wasser b Gewichtstheile wasserfreies Salz gelöst.

lich ab und wird bei höheren Temperaturen immer kleiner. Eine so plötzliche Veränderung in der Löslichkeit wäre unbegreiflich, wenn wirklich hier immer ein und derselbe Körper der gelöste wäre; die Erklärung des Vorganges ergibt sich daraus, dass bei gewöhnlicher Temperatur das schwefelsaure Natron mit Wasser nach festem Verhältniss zu gewöhnlichem Glaubersalze verbunden krystallisirt, aus dem, was man über die Zersetzung des Glaubersalzes weiss, und aus der Einsicht, dass wasserfreies schwefelsaures Natron und wasserhaltiges (Glaubersalz) ganz verschiedene Löslichkeiten haben können. Auch für sich erhitzt, zersetzen sich die Krystalle des Glaubersalzes bei 33°C. zu einer wässrigen Salzlösung und zu sich ausscheidendem wasserfreien Salze. Dieses wasserfreie Salz, welches nach dem oben Angegebenen weniger löslich sein muss, als das wasserhaltige, bildet sich auch bei dem Erhitzen des Glaubersalzes in wässriger Lösung bei 33°C. ; je höher dann die Temperatur gesteigert wird, um so vollständiger geht das leichtlösliche Glaubersalz in das schwerer lösliche wasserfreie schwefelsaure Natron über. Die Wärme wirkt über 33°C. auf die Lösung des Glaubersalzes ein, wie das Wasser auf eine Lösung von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd; je mehr Wasser zu dieser gesetzt wird, um so mehr von diesem Salze wird zersetzt und um so mehr (in diesem Falle unlösliches) basisches Salz ausgeschieden. Wie hier das Wasser dem salpetersauren Wismuthoxyd einen Theil der Säure entzieht, so entzieht die Wärme in dem anderen Falle dem Glaubersalze theilweise das Wasser. Eine bei 33°C. gesättigte Lösung von Glaubersalz scheidet beim Abkühlen Salz aus (wasserhaltiges Glaubersalz), weil die Löslichkeit mit der abnehmenden Temperatur kleiner wird; beim Erwärmen scheidet sich Salz aus (wasserfreies schwefelsaures Natron), weil dadurch das leichtlösliche Glaubersalz Zersetzung erleidet und schwerlösliches schwefelsaures Natron frei wird, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Es ist dieses die wahrscheinlichste Erklärung des Vorganges, von welchem sich in den Bestimmungen, wieviel wasserfreies schwefelsaures Natron in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Wasser enthalten ist, nur das Endresultat ausspricht. Dieses Endresultat ist für Temperaturen unter 33°C. ein (streng genommen) nicht richtig ausgedrücktes, sofern hier das schwefelsaure Natron gar nicht als wasserfreies gelöst war; für Temperaturen über 33°C. ist es ein gemischtes, sofern nur ein Theil des schwefelsauren Natrons hier als wasserfreies Salz, der andere noch als Glaubersalz gelöst war.

Ein Maximum der Löslichkeit bei Einer Temperatur und Abnahme der Löslichkeit bei höheren Temperaturen zeigen sich noch bei anderen Körpern. Selensaures Natron zeigt, wie das schwefelsaure, ein Maximum der Menge des mit einer constanten Menge Wasser zu Lösung vereinigten wasserfreien Salzes bei 33°C. , das einfach-kohlensaure Natron zeigt ein solches bei etwa 36°C. Kalkhydrat ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; dieselbe Erscheinung zeigt sich bei citronensaurem Kalk. Schwefelsaures Lanthanoxyd und schwefelsaures Didymoxyd werden aus ihrer in der Kälte gesättigten Lösung durch Erwärmen ausgeschieden. Wasser löst sich in Coniin in der Kälte in geringer Menge auf, und scheidet sich beim Erwärmen unter Trübung der Flüssigkeit ab. Bei einzelnen dieser Fälle mag der Vorgang ein ähnlicher sein, wie bei dem schwefelsauren Natron; für die meisten fehlt die genaue Untersuchung aller dabei

in Betracht kommenden Umstände und damit die befriedigendere Erklärung.

Die ungleiche Löslichkeit der Verbindungen, welche dasselbe Salz mit Wasser nach verschiedenen festen Verhältnissen eingehen kann, kommt mindestens häufig in Betracht, wenn es sich um die Erklärung der sogenannten übersättigten Lösungen handelt. Man versteht darunter Lösungen, welche mehr Salz aufgelöst enthalten, als für die stattfindende Temperatur zu erwarten ist, und welche unter dem Einfluss bestimmter Umstände (Schütteln an der Luft, Berührung mit einem Salzkristall z. B.) diesen Ueberschuss an Salz plötzlich ausscheiden. — Bei dem Erkalten einer heiss gesättigten und von dem überschüssig vorhandenen Salze getrennten Lösung von schwefelsaurem Natron, tritt, wenn die Flüssigkeit der Luft offen dargeboten ist, Krystallisation von gewöhnlichem wasserhaltigen schwefelsauren Natron, sogenanntem Glaubersalz, ein, sobald die Temperatur der Lösung unter 32°C . sinkt. Erkalte hingegen die heiss gesättigte und von dem überschüssigen Salze abgegossene Lösung in einem Gefäss, zu welchem der Zutritt der Luft abgeschlossen oder auch nur (durch loses Bedecken des Gefässes oder Schliessen desselben mit einem lockeren Pfropf von Baumwolle) erschwert ist, so kann die Temperatur unter 20°C . sinken, ohne dass sich Krystalle absetzen; dieses geschieht plötzlich, wenn man der Luft Zutritt gestattet, die Flüssigkeit umgiesst, oder mit einem vorher nicht erhitzten festen Körper (einem Glaubersalzkristalle namentlich) in Berührung bringt. Eine solche Lösung nennt man eine für die niedrige Temperatur übersättigte. Man betrachtete früher die Erscheinung als eine damit analoge, dass geschmolzene Körper — Phosphor z. B., Wasser, leicht schmelzbare Salze u. a. — ruhig und namentlich vor Zutritt der Luft geschützt erkaltend weit unter ihren Schmelzpunkt (normalen Erstarrungspunkt) abkühlen können, ohne sofort den festen Zustand anzunehmen (vgl. bei Wärmelehre in Abtheil. I); bei diesen Körpern, wo das Flüssigbleiben bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte nicht von einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung begleitet ist, nimmt man an, es beruhe auf einer Trägheit der kleinsten Theile, welche in dem einmal stattfindenden Zustande zu beharren streben, und dieselbe Erklärung gab man früher auch ganz allgemein für die Existenz der übersättigten Salzlösungen *). Dass der Vorgang bei der sogenannten übersättigten Lösung des schwefelsauren Natrons nicht ganz derselben Art ist, geht daraus hervor, dass eine in verschlossenem Gefässe befindliche übersättigte Lösung dieses Salzes bei sehr niedrigen Temperaturen allerdings Krystalle bildet, aber nicht die des gewöhnlichen Glaubersalzes, sondern Krystalle von anderer Form und anderem Wassergehalt, und die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit ist noch übersättigt, wird beim Umgießen oder der Berührung mit einem festen Körper plötzlich zu

*) Eine Flüssigkeit kann gleichzeitig eine unter ihren normalen Gefrierpunkt erkaltete und eine übersättigte Lösung sein. Eine bei $+5^{\circ}\text{C}$. gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron lässt sich, namentlich wenn vorher erhitzt und in einem mit Baumwolle lose verschlossenen Gefäss abgekühlt, auf -5° erkalten, ohne dass sich etwas ausscheidet; in solcher Flüssigkeit bewirkt dann ein hineingeworfenes Stückchen Eis nur Ausscheidung von Eis, aber nicht von schwefelsaurem Natron, ein Krystall des letzteren Salzes nur Ausscheidung von Salz, aber nicht von Eis.

einem Brei von Glaubersalzkrystallen; es ist also hier nicht mit der Krystallisation überhaupt ein Aufhören des übersättigten Zustandes verbunden. Offenbar haben die aus einer übersättigten Lösung in der Kälte sich allmählig ausscheidenden Krystalle (Hydrat *A*) neben anderer Krystallform, Härte und Zusammensetzung (sie enthalten 53,0 Proc. wasserfreies schwefelsaures Natron und 47,0 Proc. Wasser nach festem Verhältniss) auch andere Löslichkeit in Wasser, als das gewöhnliche Glaubersalz (Hydrat *B*; dieses enthält 44,2 Proc. wasserfreies schwefelsaures Natron und 55,8 Proc. Wasser nach festem Verhältnisse), und eine sogenannte übersättigte Lösung des schwefelsauren Natrons ist eine solche, in welcher dieses Salz in Form des leichterlöslichen Hydrates *A*, eine gewöhnliche gesättigte Lösung hingegen eine solche, in welcher das schwefelsaure Natron in Form des schwerer löslichen Hydrates *B* mit mehr Wasser nach veränderlichem Verhältniss verbunden (in mehr Wasser gelöst) ist. Der Unterschied beider Arten von Lösungen beruht hier auf der verschiedenen Löslichkeit der Hydrate *A* und *B*, und diese auf dem verschiedenen Gehalt an Wasser, welches sich in ihnen mit wasserfreiem schwefelsauren Natron in Verbindung nach festem Verhältniss befindet. Die in der graphischen Darstellung S. 30 verzeichneten Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Natrons gelten nur für den Fall, dass dieses mit Wasser zu gewöhnlichem Glaubersalze verbunden sich in Lösung befindet. Man hat bestimmt, wieviel wasserfreies schwefelsaures Natron in der sogenannten übersättigten (d. h. mit Hydrat *A* gesättigten) Lösung (*a*) bei verschiedenen Temperaturen auf 100 Wasser enthalten) sein kann, und hat daraus die Menge des von 100 Wasser gelösten Hydrates *A* berechnet; dieselben Bestimmungen hat man für gewöhnliche gesättigte Lösungen (*b*) ausgeführt und daraus berechnet, wieviel Hydrat *B* von 100 Wasser gelöst wird:

	bei 0°	bei 10°	bei 20° C.	
a) 100 Wasser lösen	44,8	78,9	140,0	Hydrat <i>A</i> ,
auf 100 Wasser kommen .	19,6	30,5	44,7	wasserfreies Salz;
b) auf 100 Wasser kommen .	5,0	9,3	19,5	wasserfreies Salz,
100 Wasser lösen	12,1	23,9	58,7	Hydrat <i>B</i> .

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei dem Uebergange des schwefelsauren Natrons aus der Verbindung *A* in die Verbindung *B* die Löslichkeit bedeutend abnimmt, und in dem Momente des Ueberganges eine grosse Menge schwefelsauren Natrons in der Form des Hydrates *B* ausgeschieden werden muss. Das Aufhören des sogenannten übersättigten Zustandes beruht auf dem Uebergange des Hydrates *A* in Hydrat *B*. Das Hydrat *A* verändert sich auch im festen Zustande sehr leicht, unter Bildung von Hydrat *B* und (wenn es an weiterem Wasser fehlt) wasserfreiem schwefelsauren Natron; bei kurzem Verweilen an der Luft oder noch schneller bei Berührung mit einem festen Körper erleidet es diese Veränderung.

So wahrscheinlich es ist, dass die sogenannte Uebersättigung der Lösung des schwefelsauren Natrons auf der Bildung eines wasserhaltigen Salzes von anderer Zusammensetzung und grösserer Löslichkeit beruht, als das gewöhnliche Glaubersalz ist, so Vieles ist doch noch unerforscht, was die Ursache betrifft, weshalb bei abgehaltener oder nur beschränkt

zutretender atmosphärischer Luft jenes löslichere Hydrat in der Lösung zu existiren beharrt und erst bei Berührung mit gewöhnlicher (staubhaltiger) Luft (durch Umgießen z. B.), bei Berührung mit einem Glaubersalzkrystalle oder einem Glasstabe (nicht mit einem kurz vorher erhitzten und wieder abgekühlten), durch Aufnahme einer neuen Menge Wasser nach festem Verhältniss zu einem weniger löslichen Hydrate wird.

Die Uebersättigung, d. h. die Bildung einer leichter löslichen Verbindung und das Beharren derselben in der Lösung unter gewissen Umständen, zeigt sich noch bei vielen anderen Salzen, z. B. einfach-kohlensaurem Natron, essigsäurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, Chlorcalcium u. a. Bei mehreren derselben ist nachgewiesen, dass die sogenannte übersättigte Lösung eine (bei hinlänglich niedriger Temperatur krystallisirbare) löslichere Verbindung mit einem anderen Wassergehalte enthält, als die unter gewöhnlichen Umständen sich bildende Verbindung des Salzes mit Wasser ist. Für einige Fälle ist es wahrscheinlich, dass die löslichere Verbindung denselben Wassergehalt wie die gewöhnliche weniger lösliche hat. Es wird bei der Lehre vom Dimorphismus erörtert werden, dass Substanzen von gleicher Zusammensetzung manchmal verschiedene Eigenschaften, darunter verschiedene Löslichkeit, besitzen können; bei sogenannten übersättigten Lösungen kann also manchmal auch die plötzliche Ausscheidung eines Theiles des gelösten Salzes auf dem Uebergange der ursprünglich darin enthaltenen Verbindung in eine damit gleich zusammengesetzte aber weniger lösliche beruhen.

Die Verbindung gasförmiger Körper mit flüssigen wird im Allgemeinen als Absorption bezeichnet (häufig lässt man den letzteren Ausdruck auch auf die Vereinigung gasförmiger Körper mit festen gehen). Bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit können Verbindungen nach festen Verhältnissen entstehen (z. B. beim Einleiten von salzsaurem Gas in Kalkwasser, von Kohlensäuregas in Kalilösung, von Chlorgas in Natronlösung); dann bilden sich Lösungen der nach festen Verhältnissen neu entstehenden Verbindungen in der vorhandenen Flüssigkeit. In anderen Fällen vereinigt sich das Gas mit der Flüssigkeit, ohne dass eine Verbindung nach festem Verhältniss entsteht; die Gesetzmässigkeiten, welche bezüglich der letzteren Art von Absorptionen erkannt sind, sollen hier besprochen werden.

Die Menge Gas, welche von einer Flüssigkeit bis zur Sättigung der letzteren absorbtirt wird, hängt ab von der Natur des Gases und der Flüssigkeit (Ammoniakgas wird von Wasser reichlich, Sauerstoffgas von Wasser nur in geringer Menge absorbtirt; Kohlensäuregas wird von Weingeist in grösserer Menge absorbtirt, als von Wasser), von der Temperatur und von dem Druck, welchen das über der Flüssigkeit stehende Gas ausübt.

Die Absorbirbarkeit eines Gases ist im Allgemeinen für höhere Temperaturen geringer; die Flüssigkeit wird bei diesen durch eine kleinere Gewichtsmenge Gas gesättigt als bei niedrigeren. Doch folgt die Abnahme der Absorbirbarkeit mit steigender Temperatur keinem einfachen Gesetze. Dasselbe Gas kann gegen verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Aenderungen in der Absorbirbarkeit zeigen (dasselbe Volum Wasser absorbtirt bei 0° und bei 20° C. dieselbe Gewichtsmenge Wasserstoffgas, während

dasselbe Volum Alkohol bei 20° C. eine merklich kleinere Gewichtsmenge Wasserstoffgas, als bei 0° absorbirt; umgekehrt wird Kohlenoxydgas von Alkohol bei 0° und bei 20° C. in gleicher Menge aufgenommen, von Wasser aber bei 20° C. in erheblich geringerer Menge, als bei 0°). Für jedes Gas ist die Absorbirbarkeit in einer Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen durch besondere Versuche zu ermitteln.

Die Absorbirbarkeit eines Gases ist im Allgemeinen unter grösserem Druck beträchtlicher, als unter niedrigerem. Kohlensäure ist z. B. unter stärkerem Druck in grösserer Menge in Wasser löslich, als unter schwächerem.

Beachtenswerth ist hier zunächst, dass der Druck, welcher die von einer gewissen Menge einer Flüssigkeit zu absorbirende Menge eines Gases bedingt, nicht der Gesamtdruck ist, welcher auf dieser Flüssigkeit lastet, sondern nur der Druck, welchen gerade das über der Flüssigkeit befindliche fragliche Gas ausübt. Die Menge Kohlensäure, welche von einer gewissen Menge Wasser absorbirt wird oder absorbirt bleibt, wird nicht bedingt dadurch, welchen Druck über der Absorption befindliches Sauerstoff- oder Stickstoffgas ausübt, sondern lediglich durch den Druck des über der Absorption befindlichen Kohlensäuregases, wie wenn letzteres ganz allein vorhanden wäre; wir kommen auf die Betrachtung, wie jedes in einem Gasmische befindliche Gas bezüglich des von ihm ausgeübten Druckes auf die Absorption wirkt, S. 43 und S. 45 ff. zurück, und setzen für das zunächst zu Betrachtende voraus, dass die absorbirende Flüssigkeit nur mit dem Einen Gase, um dessen Absorption es sich handelt, in Berührung sei.

Weiter ist zu beachten, dass für die Absorption vieler Gase in Flüssigkeiten (Wasser und Alkohol sind die fast einzig untersuchten) innerhalb gewisser Grenzen des Drucks und der Temperatur eine sehr einfache Abhängigkeit zwischen dem Druck und der absorbirten Gasmenge besteht: die absorbirte Gewichtsmenge eines und desselben Gases ändert sich dem Drucke proportional, oder (da das Volum eines Gases dem darauf wirkenden Druck umgekehrt proportional ist) das absorbirte Volum Gas ist bei verschiedenem Drucke (wenn immer bei dem jedesmaligen Drucke gemessen) eine constante Grösse. Bei 15° C. absorbirt das Wasser ein dem seinigigen gleiches Volum Kohlensäuregas, welches auch der Druck sei, unter welchem Gas und Wasser stehen; da aber unter dem 2fachen Drucke 1 Vol. Kohlensäuregas 2 mal, unter dem $\frac{1}{2}$ fachen Drucke 1 Vol. Kohlensäuregas $\frac{1}{2}$ mal so viel wiegt, wie 1 Vol. Kohlensäuregas unter dem 1fachen Drucke, so absorbirt das Wasser unter dem 2fachen Drucke die 2fache, unter dem $\frac{1}{2}$ fachen Drucke die $\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge Kohlensäure, wie unter dem 1fachen Drucke. Ganz dasselbe, was hier für die Gewichtsmenge ausgesprochen wurde, gilt auch für das absorbirte Volum Gas, wenn dieses nicht bei dem jedesmaligen, sondern bei constantem Drucke gemessen wird; das bei einer bestimmten Temperatur durch ein gewisses Volum Wasser unter dem 2fachen Drucke absorbirte Volum Kohlensäuregas ist, bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen, 2 mal so gross, wie das unter dem 1fachen Druck absorbirte, gleichfalls bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen.

Diese einfache Regelmässigkeit, dass die absorbirte Gasmenge, dem Gewicht nach bestimmt oder bei constanter Temperatur und unter constantem Drucke gemessen, dem Drucke des Gases bei der Absorption proportional

ist, wird als das Henry-Dalton'sche Gesetz bezeichnet. Sie ist nicht ganz allgemein gültig, vergl. hierüber S. 43 f.

Die Ermittlung der Menge eines Gases, welche bei einer gewissen Temperatur und bei einem gewissen Drucke von einer bestimmten Menge Flüssigkeit unter Sättigung derselben absorbiert wird, kann in verschiedener Weise vorgenommen und ausgedrückt werden. Man kann die von der Volum- oder der Gewichtseinheit Flüssigkeit (1 Cubikcentimeter oder 1 Gramm derselben) absorbierte Gasmenge dem Gewichte nach angeben, oder auch dem Volum nach, dieses bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Druck gemessen gedacht. Die eine Art von Angabe ist auf die andere leicht zurückführbar, wenn für das fragliche Gas die Beziehung zwischen Volum und Gewicht, z. B. das Gewicht von 1 Cubikcentimeter für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck, bekannt ist. Für die in einer Flüssigkeit sehr reichlich löslichen Gase giebt man oft an, wie viel Grammen von ihnen unter bestimmten Umständen durch 1 Grm. der Flüssigkeit absorbierbar sind; für weniger reichlich absorbierbare Gase wird gewöhnlich angegeben, ein wie grosses Gasvolum von der Volumeinheit der Flüssigkeit unter bestimmten Umständen absorbiert wird. Man bezeichnet als Absorptionscoefficienten die auf 0° und einen Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe reducirten Gasvolum, welche von 1 Vol. einer Flüssigkeit unter einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe absorbiert werden, und für die dem Henry-Dalton'schen Gesetze folgenden Gase lässt sich leicht die Gasmenge, ebenso dem Volum nach angegeben, ableiten, welche unter einem anderen Druck absorbiert werden.

Für Gase, welche in der als Absorptionsmittel dienenden Flüssigkeit nicht allzu sparsam löslich sind und eine genaue Bestimmung auf analytisch-chemischem Wege zulassen, kann man zur Ermittlung der Absorptionsgrösse in folgender Weise verfahren. Die Flüssigkeit wird durch längeres Einleiten des reinen Gases bei constanter Temperatur und unter bekanntem Druck, welcher z. B. durch den Barometerstand gegeben sein kann, mit dem Gase gesättigt und in einer (unter besonderer Vorsicht, dass dabei Nichts von dem absorbierten Gas entweiche) herausgenommenen Probe, deren Gewicht oder Volum bekannt ist, der Gehalt an dem gelösten Gase quantitativ, dem Gewichte nach bestimmt. — Hierbei ist zu beachten, dass nicht der ganze Druck, unter welchem die Absorption eines Gases stattfindet, der die Absorptionsgrösse bedingende ist, sondern nur der von diesem Gase selbst ausgeübte. Wenn Wasser bei 20° C. bei 770^{mm} Barometerstand mit Chlorgas gesättigt wird, so dass über dem Wasser eine feuchte Chlorgasatmosphäre sich befindet, so wird der auf der Flüssigkeit lastende Druck = 770^{mm} Quecksilberhöhe sein, aber derselbe nur theilweise vom Chlorgas, zum anderen Theile von Wasserdampf ausgeübt sein; da die Spannkraft des letzteren bei 20° = 17,4^{mm} ist, so ist in diesem Fall der Druck, welchen das Chlorgas allein auf die Flüssigkeit ausübt und welcher der für die Absorption des Chlors hier in Betracht kommende ist, = 770 — 17,4 = 752,6^{mm} Quecksilberhöhe.

Gesetzt es seien (nach einer mit grösseren Mengen angestellten Analyse) in 1 CC. unter diesen Umständen gesättigten Chlorwassers 0,00684 Grm. Chlor gefunden. Das Wasser ändert bei der Absorption von Chlor

sein Volum nur äusserst wenig, so dass man sagen kann, nach diesem Versuch absorbire 1 CC. Wasser bei 20°C. und unter einem Druck des Chlorgases = 752,6^{mm} Quecksilberhöhe 0,00684 Grm. oder — da 1 CC. Chlorgas bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck 0,003174 Grm. wiegt — 2,155 CC. Chlorgas, dieses bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen. Bei Annahme der Gültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes berechnet sich einfach weiter, dass unter einem grösseren Druck des Chlorgases = 760^{mm} Quecksilberhöhe 1 CC. Wasser bei 20° eine im Verhältniss von 752,6 zu 760 grössere Menge Chlorgas, d. i. 0,00691 Grm. oder 2,176 CC., das Gas bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen gedacht, absorbirt. 2,176 wäre nach diesem Versuch im Sinne der S. 38 gegebenen Definition der Absorptionscoefficient des Chlorgases für Wasser bei 20°C.

Ändert sich bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit das Volum der letzteren erheblich, so kann das Volum der mit Gas gesättigten Flüssigkeit nicht dem der darin enthaltenen reinen Flüssigkeit gleich gesetzt werden; es genügt dann nicht die Kenntniss, wieviel Gas in der Volumeinheit der unter bestimmten Umständen mit dem Gas gesättigten Flüssigkeit enthalten ist, sondern es ist zu ermitteln, in welchem Gewichtsverhältniss Flüssigkeit und absorbirtes Gas stehen, und die dadurch gegebene Absorptionsgrösse kann man auf Volumverhältnisse reduciren. Es sei z. B. Wasser bei einem Barometerstand von 746,9^{mm} bei 20°C. mit schwefligsaurem Gas gesättigt; der Druck, welchen hierbei das schwefligsaure Gas für sich in der über der Flüssigkeit befindlichen feuchten Gasschicht ausübt, ist, dem oben Erörterten entsprechend, = 746,9 — 17,4 = 729,5^{mm} Quecksilberhöhe (17,4^{mm} ist die Spannkraft des Wasserdampfes bei 20°C.). Von der so erhaltenen gesättigten Flüssigkeit enthalten 3,300 Grm. nach der Analyse 0,300 Grm. schweflige Säure, die also von 3,300 — 0,300 = 3 Grm. Wasser absorbirt waren; bei 20°C., unter einem Druck des schwefligsauren Gases = 729,5^{mm} Quecksilberhöhe, absorbirt also 1 Grm. Wasser 0,100 Grm. schwefligsaures Gas. Oder, da man hier 1 Grm. Wasser = 1 CC. setzen kann und es bekannt ist, dass 1 CC. schwefligsaures Gas bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck 0,00286 Grm. wiegt: bei 20°C., unter einem Druck des schwefligsauren Gases = 729,5^{mm} Quecksilberhöhe, absorbirt 1 CC. Wasser 35,0 CC. schwefligsaures Gas, dieses bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen gedacht.

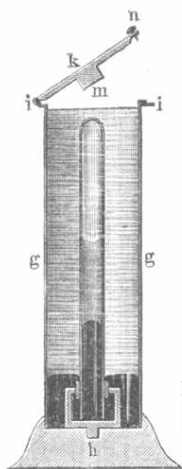
Bei solchen Gasen, welche nur in geringer Menge durch die Flüssigkeit absorbirt werden, und für welche sich die absorbirte Menge durch die chemische Analyse der gesättigten Flüssigkeit nicht genau bestimmen lässt, muss man einen anderen Weg einschlagen, um die Absorptionscoefficienten kennen zu lernen. Man untersucht in diesem Falle, um wieviel ein bekanntes Volum des reinen Gases durch Schütteln mit einem bekannten Volum Flüssigkeit bis zur Sättigung der letzteren, bei bekannter Temperatur und unter bekanntem Drucke, vermindert wird; diese Volumverminderung lehrt die Menge Gas kennen, durch welche die vorhandene Flüssigkeit unter den obwaltenden Umständen gesättigt wird. Erst in der neueren Zeit sind die Absorptionscoefficienten für verschiedene Gase und Flüssigkeiten mit grösserer Genauigkeit ermittelt, und namentlich die Bestimmung derselben auf dem letzterwähnten Wege mittelst eines geeigneten Apparates ausgeführt worden, welcher alle in Betracht kommenden Um-

stände genau zu messen erlaubt. Die Fig. 1 und 2 sollen das Princip dieses Apparates erläutern.

Fig. 1 zeigt perspectivisch gezeichnet das Glasrohr *aa*, in welchem die Absorption vor sich geht; dasselbe ist genau eingetheilt und mit einem eigenthümlichen (wegen der Berührung mit Quecksilber aus Eisen angefertigten) Verschluss versehen. Etwas über dem unteren, offenen und plangeschliffenen, Ende des Absorptionsrohres *aa* ist auf das letztere eine Hülse *cc* gekittet, welche auf ihrer äusseren Fläche mit Schraubengängen versehen ist; mit dieser Schraube kann das Rohr in die Oeffnung einer Scheibe *bb* eingeschraubt werden, welche letztere durch zwei Stücke *dd* mit einer unteren Scheibe *ee* fest verbunden ist. Die Scheibe *ee* ist auf

Fig. 2.

Fig. 1.



der oberen Fläche eben abgeschliffen und mit Kautschuk bekleidet. Schraubt man das Rohr *aa* hinlänglich tief ein, so drückt es sich mit seinem unteren Ende gegen die Kautschukplatte und es wird dadurch fest verschlossen; dreht man das Absorptionsrohr in entgegengesetzter Richtung, so hebt sich sein unteres Ende von der Kautschukplatte weg und das Rohr ist nicht mehr verschlossen. Damit durch das Drehen des Absorptionsrohres, wenn man nur sein oberes Ende anfassen kann, beliebig Oeffnen und Schliessen des Rohres bewirkt werde, darf die Schraubenmutter in *b* und die damit verbundene Platte *ee* sich nicht zugleich mit dem Rohr drehen; dies kann z. B. bewirkt werden, indem man der Platte *ee* unten einen viereckigen Zapfen *f* giebt, welcher sich in ein eben so geformtes Loch einsetzen lässt. — Das Absorptionsrohr *aa* wird, von dem Verschluss ganz abgeschraubt, mit Quecksilber gefüllt, in der Quecksilberwanne umgestürzt und theilweise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, dessen Volumen nun, unter Beachtung aller darauf Einfluss habenden Umstände, genau gemessen wird. Dann lässt man etwas, durch Auskochen vollständig von Luft befreite Flüssigkeit unter dem Quecksilber der Wanne in das Absorptionsrohr zu dem Gase treten. (Namentlich wenn die Flüssigkeit Wasser ist, welches Luft begierig absorbirt, darf sie bei dem Einfüllen in das Absorptionsrohr mit atmosphärischer Luft nicht in Berührung kommen; man schmilzt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasgefäss, in welchem man das Wasser zur Austreibung der letzten Portionen Luft kochen lässt, sofort zu, und öffnet es nach dem Erkalten, die Spitze unter Quecksilber und dem Absorptionsrohre, wenn man das Wasser in dieses Rohr treten lassen will.) Bei der Untersuchung solcher Gase, von welchen nur wenig durch die Flüssigkeit absorbirt wird, muss man ein möglichst grosses Volum der letzteren anwenden, damit die absorbirte Gasmenge hinlänglich gross sei, um mit Genauigkeit gemessen werden zu können. Man misst alsdann noch an der Theilung des Absorptionsrohres das Volumen der zugefügten Flüssigkeit. Nun schraubt man, unter dem Queck-

schluss ganz abgeschraubt, mit Quecksilber gefüllt, in der Quecksilberwanne umgestürzt und theilweise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, dessen Volumen nun, unter Beachtung aller darauf Einfluss habenden Umstände, genau gemessen wird. Dann lässt man etwas, durch Auskochen vollständig von Luft befreite Flüssigkeit unter dem Quecksilber der Wanne in das Absorptionsrohr zu dem Gase treten. (Namentlich wenn die Flüssigkeit Wasser ist, welches Luft begierig absorbirt, darf sie bei dem Einfüllen in das Absorptionsrohr mit atmosphärischer Luft nicht in Berührung kommen; man schmilzt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasgefäss, in welchem man das Wasser zur Austreibung der letzten Portionen Luft kochen lässt, sofort zu, und öffnet es nach dem Erkalten, die Spitze unter Quecksilber und dem Absorptionsrohre, wenn man das Wasser in dieses Rohr treten lassen will.) Bei der Untersuchung solcher Gase, von welchen nur wenig durch die Flüssigkeit absorbirt wird, muss man ein möglichst grosses Volum der letzteren anwenden, damit die absorbirte Gasmenge hinlänglich gross sei, um mit Genauigkeit gemessen werden zu können. Man misst alsdann noch an der Theilung des Absorptionsrohres das Volumen der zugefügten Flüssigkeit. Nun schraubt man, unter dem Queck-

silber der Wanne, die eiserne Vorrichtung fest an, so dass das Absorptionsrohr verschlossen ist, nimmt letzteres aus der Wanne und senkt es in einen Glascylinder *gg* (Fig. 2, welche einen Durchschnitt des Apparates darstellt), welcher in einem Fuss *h* befestigt ist; in letzterem ist eine viereckige Vertiefung, welche den Zapfen *f* an dem eisernen Verschlusse des Absorptionsrohres aufnimmt, so dass er sich darin nicht drehen kann. In den Cylinder *gg* giesst man eine Schicht Quecksilber und füllt ihn dann fast ganz mit Wasser. Er ist am oberen Ende mit einer ringförmigen eisernen Fassung *ii* versehen, an welcher mittelst eines Scharniers ein Deckel *k* beweglich angebracht ist, dessen untere Fläche am Rande mit einer ringförmigen Kautschukplatte belegt ist und in der Mitte einen elastischen Vorsprung *m* trägt. Wird der Deckel zugeklappt und mittelst der Schraube *n* auf die ringförmige Fassung *ii* fest angedrückt, so verschliesst er nicht nur den äusseren Cylinder *gg*, sondern der elastische Vorsprung *m* drückt auch auf das Absorptionsrohr und hält dieses fest. Man schüttelt nun den ganzen Apparat etwa eine Minute lang heftig; das im verschlossenen Absorptionsrohre enthaltene Gas wird nun von der Flüssigkeit absorbiert, der Rückstand des Gases dadurch aber auch verdünnt. Man stellt dann den Apparat hin, schlägt den Deckel *k* zurück und dreht das Absorptionsrohr, so dass es geöffnet wird und freie Communication zwischen dem in ihm enthaltenen Quecksilber und dem im äusseren Cylinder *gg* stattfindet; ein Theil des letzteren wird in das Absorptionsrohr eintreten. Man verschliesst nun das Absorptionsrohr durch Drehen desselben wieder, und wiederholt das Schütteln, Oeffnen und Schliessen des Apparates so oft, bis keine weitere Verminderung des Volums des rückständigen Gases sich zeigt. Nun dreht man das Absorptionsrohr, damit es unten geöffnet sei, und macht die nöthigen Ablesungen zur Bestimmung der Menge des rückständigen Gases. Das Volum des letzteren wird durch das in dem äusseren Cylinder *gg* enthaltene Wasser hindurch abgelesen; den Druck, unter welchem es steht, erfährt man, indem man von der Summe des Luftdruckes und des Druckes der Wassersäule in dem äusseren Cylinder abzieht den Druck der Quecksilbersäule, welche im Absorptionsrohr über dem Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder steht, den Druck der Flüssigkeitssäule über dem Quecksilber im Absorptionsrohre (der Wassersäule z. B., wenn Wasser die absorbirende Flüssigkeit ist), und die Tension des Dampfes der absorbirenden Flüssigkeit; die Temperatur, bei welcher die Absorption statt hatte, ist durch die des Wassers in dem äusseren Cylinder *gg* gegeben.

Vermittelst der angegebenen Methoden ist die Absorption verschiedener Gase durch Wasser und durch Alkohol untersucht worden. Man hat z. B. bestimmt die Absorptionscoefficienten (vergl. S. 38) folgender Gase für Wasser (*W*) und Alkohol (*A*) bei verschiedenen Temperaturen:

Bei	Sauerstoff		Wasserstoff		Stickstoff		Stickoxydul	
	W	A	W	A	W	A	W	A
0 ⁰	0,04114	0,28397	0,0193	0,06925	0,02035	0,12634	1,3052	4,1780
5	0,03628	0,28397	0,0193	0,06853	0,01794	0,12440	1,0954	3,8442
10	0,03250	0,28397	0,0193	0,06786	0,01607	0,12276	0,9196	3,5408
15	0,02989	0,28397	0,0193	0,06725	0,01478	0,12142	0,7778	3,2678
20	0,02838	0,28397	0,0193	0,06668	0,01403	0,12038	0,6700	3,0253
25	?	0,28397	?	0,06616	?	0,11964	0,5962	2,8133

Bei	Kohlenoxyd		Kohlensäure		Sumpfgas		Aethylen	
	W	A	W	A	W	A	W	A
0 ⁰	0,03287	0,20443	1,7967	4,3295	0,05449	0,52259	0,2563	3,5950
5	0,02920	0,20443	1,4497	3,8908	0,04885	0,50861	0,2153	3,3234
10	0,02635	0,20443	1,1847	3,5140	0,04372	0,49535	0,1837	3,0859
15	0,02432	0,20443	1,0020	3,1993	0,03909	0,48280	0,1615	2,8825
20	0,02312	0,20443	0,9014	2,9465	0,03499	0,47096	0,1488	2,7131
25	?	0,20443	?	2,7558	?	0,45982	?	2,5778

Bei	Schwefelwasserstoff		Chlor	Stickoxyd
	W	A	W	A
0 ⁰	4,3706	17,891	—	0,31606
5	3,9652	14,776	—	0,29985
10	3,5858	11,992	2,5852	0,28609
15	3,2326	9,539	2,3681	0,27478
20	2,9053	7,415	2,1565	0,26592
25	2,6041	5,623	1,9504	0,25951
30	2,3290	?	1,7499	?
35	2,0799	?	1,5550	?
40	1,8569	?	1,3655	?

Die S. 37 f. erörterte und als Henry-Dalton'sches Gesetz bezeichnete Abhängigkeit der absorbirten Gasmenge vom Druck ist nicht eine für alle Druckverschiedenheiten gültige. Es ist noch nicht durch genaue Versuche festgestellt, bis zu welchen Grenzen sie bei den verschiedenen Gasen in aller Strenge stattfindet; für abnehmende Druckkräfte (wenn man von dem Druck der Atmosphäre ausgeht) hat man sie für viele Gase nachgewiesen, aber die Grenzen sind noch nicht ermittelt, bis zu welchen sie für zunehmende Druckkräfte, namentlich bei leichter condensirbaren Gasen, die dann nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetze folgen, statt hat. 1 CC. Wasser absorbirt bei 20°C. und unter einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe 0,9014 CC., bei 0° und 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen, oder 0,001776 Grm. Kohlensäuregas, und unter dem doppelten Druck die doppelte, unter dem halben Druck die halbe Menge Kohlensäure; aber für viel stärkere Druckkräfte hat diese Proportionalität nicht mehr statt, sondern es wird dann weniger Gas absorbirt, als man nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz erwarten sollte. Schon innerhalb geringerer Druckverschiedenheiten zeigt sich dieses Gesetz nicht mehr, oder erst oberhalb gewisser Temperaturen, gültig für Absorptionen solcher Gase, die von der absorbirenden Flüssigkeit mit sehr grosser Verwandtschaft und in sehr grosser Menge aufgenommen werden. Sehr reichlich löslich in Wasser sind z. B. Chlorwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, Ammoniakgas; 1 Grm. Wasser absorbirt von diesen Gasen, wenn der Druck des betreffenden Gases = 760^{mm} Quecksilberhöhe ist, bei den angegebenen Temperaturen:

	Chlorwasserstoff	Schweflige Säure	Ammoniak
0°	0,825 Grm. = 504,8 CC. *)		0,899 Grm. = 1180,4 CC. *)
10	0,772 „ = 472,4 „	0,154 Grm. = 53,9 CC. *)	0,684 „ = 898,1 „
20	0,721 „ = 441,2 „	0,104 „ = 36,4 „	0,518 „ = 680,2 „
30	0,673 „ = 411,8 „	0,078 „ = 27,3 „	0,408 „ = 535,7 „
40	0,633 „ = 387,3 „	0,058 „ = 20,4 „	0,333 „ = 443,8 „
50	0,596 „ = 364,7 „	0,045 „ = 15,6 „	0,284 „ = 372,9 „
60	0,561 „ = 343,3 „		0,238 „ = 312,5 „
70			0,194 „ = 255,2 „
80			0,154 „ = 202,2 „
90			0,114 „ = 149,7 „
100			0,074 „ = 97,2 „

Man hat für diese Gase nun auch für andere Druckkräfte, und für die beiden letzteren Gase bei verschiedenen Temperaturen, die Absorptionsgrösse untersucht. Unter einem Drucke = P^{mm} Quecksilberhöhe absorbirt 1 Grm. Wasser folgende Mengen:

*) Bei 0° und 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen.

Chlorwasserstoff bei 0°	Schweflige Säure	
	bei 20°	bei 50°
$P = 100^{\text{mm}} : 0,657 \text{ Grm.}$	$P = 100^{\text{mm}} : 0,016 \text{ Grm.}$	$P = 200^{\text{mm}} : 0,012 \text{ Grm.}$
500 : 0,782 „	500 : 0,071 „	400 : 0,024 „
1000 : 0,856 „	1000 : 0,137 „	800 : 0,047 „
		1000 : 0,059 „

Ammoniak		
bei 0°	bei 40°	bei 100°
$P = 100^{\text{mm}} : 0,280 \text{ Grm.}$	$P = 100^{\text{mm}} : 0,064 \text{ Grm.}$	$P = 700^{\text{mm}} : 0,068 \text{ Grm.}$
500 : 0,692 „	500 : 0,251 „	1400 : 0,135 „
1000 : 1,126 „	1000 : 0,404 „	
1500 : 1,656 „	1500 : 0,493 „	

Man ersieht leicht, dass bei niedrigen Temperaturen alle drei Gase bezüglich der Absorption in Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetze keineswegs folgen, dass aber dieses Gesetz für das schwefligsaure Gas bei 50°C. (und natürlich auch bei noch höheren Temperaturen), für Ammoniakgas erst bei 100°C. Gültigkeit zeigt.

Flüssigkeiten, welche bereits eine andere Substanz in Lösung enthalten, absorbiren meistens weniger Gas, als reine. Wasser z. B., welches Salze oder Schwefelsäure aufgelöst enthält, absorbirt im Allgemeinen weniger Gas, als reines Wasser; aus Wasser, welches für eine gewisse Temperatur und einen bestimmten Druck mit einem Gase gesättigt ist, kann man letzteres häufig mindestens zum grossen Theil durch Auflösen eines Salzes im Wasser oder durch Zusatz von Schwefelsäure austreiben. Geschmolzenes Silber absorbirt eine erhebliche Menge Sauerstoff aus der es berührenden atmosphärischen Luft; wird dann ein dem des Silbers gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugegossen, so entweicht der absorbirte Sauerstoff unter Aufbrausen.

Wo durch Zusatz eines Salzes zu einer Flüssigkeit die Absorptionsfähigkeit derselben für ein Gas erheblich vermehrt wird, scheint immer sich eine, wenn auch nur mit schwacher Verwandtschaft zusammengehaltene Verbindung nach festem Verhältniss zu bilden, als deren Auflösung in der Flüssigkeit die scheinbare Absorption zu betrachten ist. So absorbirt das Wasser in erhöhter Menge das Kohlensäuregas bei Gegenwart von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, das Stickoxydgas bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxydul, das Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen. Obgleich die so entstehenden Flüssigkeiten schon beim Erhitzen

und bei Verminderung des auf ihnen lastenden Druckes das Gas entweichen lassen, scheinen sie es doch in leicht zersetzbarer Verbindung nach festem Verhältniss gelöst zu enthalten; für die Bildung einer solchen Verbindung spricht z. B. die dunkelgrünbraune Färbung, welche bei der Aufnahme des Stickoxydgases durch eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eintritt, während diese Lösung selbst und die durch Absorption von Stickoxydgas in reinem Wasser entstehende Flüssigkeit eine solche Farbe nicht zeigen. — Es kann auch ein Gas durch eine Flüssigkeit, welche einen festen Körper gelöst enthält, gleichzeitig nach festem Verhältniss gebunden und nach wechselndem Verhältniss absorbirt werden. Eine Vorstellung dafür giebt das Verhalten einer verdünnten Lösung von einfach-kohlensaurem Natron zu Kohlensäure; die Flüssigkeit absorbirt von diesem Gas einmal eine gewisse Menge nach festem Verhältniss (zur Bildung von zweifach-kohlensaurem Natron; diese Menge ist der des in der Flüssigkeit gelösten einfach-kohlensauren Natrons proportional) und ausserdem noch eine je nach Temperatur und Druck wechselnde Menge (diese ist bei sehr verdünnter Lösung von einfach-kohlensaurem Natron von derjenigen, welche durch reines Wasser unter denselben Umständen absorbirt wird, kaum verschieden).

Eine unter einem gewissen Drucke mit einem Gase gesättigte Flüssigkeit lässt Gas entweichen, wenn der Druck vermindert wird, dem S. 37 Erörterten entsprechend. Wird die Luft über einer solchen Flüssigkeit rasch verdünnt und der Raum dann abgeschlossen, so entweicht so viel Gas, bis die Menge des absorbirt bleibenden dem Drucke entspricht, welchen die Menge des frei werdenden in dem dargebotenen Raume ausübt. Wird das frei gewordene Gas wiederum entfernt, so entweicht eine neue Menge des noch absorbirt Gebliebenen, und diese Menge bestimmt sich wie vorher. Unter der Glocke der Luftpumpe kann man nie eine Flüssigkeit vollständig von dem in ihr absorbirten Gase befreien, weil sich der auf die Flüssigkeit wirkende Druck nicht vollständig aufheben lässt und das unter der Glocke aus der Flüssigkeit frei werdende Gas selbst einen Druck ausübt; wohl aber gelingt dieses bei Anwesenheit von Substanzen, welche das frei werdende Gas stetig absorbiren. Bei Gasen, welche in grösserer Menge und mit stärkerer Verwandtschaft durch eine Flüssigkeit gelöst sind, stellt sich ausserdem oft ein Verhältniss zwischen der Flüssigkeit und dem absorbirten Gase ein, welches sich bei weiterem Entweichen von Gas und Verdunsten von Flüssigkeit nicht mehr ändert; aus starker wässriger Salzsäure entweicht z. B. im luftverdünnten Raum etwas Chlorwasserstoffgas, aber bei weiterem Wirken der Luftpumpe gehen Wasser als Dampf und Chlorwasserstoffgas in demselben Verhältniss weg, und dasselbe constante Zusammensetzungsverhältniss zeigt dann auch die rückständige Flüssigkeit, so lange von ihr noch etwas vorhanden ist. Da scheinbar hier das Wasser mit dem noch gelösten Chlorwasserstoffgas als Ganzes verdampft, möchte man auf das Statthaben einer Verbindung nach festem Verhältniss schliessen; aber die Zusammensetzung der Flüssigkeit, für welche dieses stattfindet, ändert sich mit der Temperatur stetig.

Durch Temperaturniedrigung wird zwar die Fähigkeit einer Flüssigkeit, Gas zu absorbiren, vermehrt, aber im Momente des Erstarrens wird

das absorbirte Gas meistens vollständig frei. Wasser scheidet die in ihm absorbirte Luft im Momente des Gefrierens in Blasen ab; aus Silber, welches im geschmolzenen Zustande Sauerstoff absorbirte, entweicht dieser bei dem Erstarren des Metalles. — In einigen Fällen, wo bei der Temperatur des Gefrierens der Flüssigkeit das absorbirte Gas mit der Flüssigkeit eine Verbindung nach festem Verhältniss bilden kann, entsteht diese Verbindung und es entweicht dann natürlich kein Gas. Chlorwasser gefriert ohne Gasentwicklung, unter Bildung von Eis und Chlorhydrat; wässerige schweflige Säure gefriert ohne Gasentwicklung, unter Bildung von Eis und einer festen Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser.

Durch Temperaturerhöhung wird im Allgemeinen die absorbirbare Menge eines Gases vermindert. Bei einzelnen Gasen und Flüssigkeiten (Wasserstoff und Wasser, Sauerstoff und Alkohol) ist diese Verminderung für ziemlich grosse Temperaturdifferenzen (0° bis 20°C.) nicht merklich, für andere Gase (Kohlensäure und Wasser oder Alkohol z. B.) sehr erheblich. Ausnahmen, wo ein Gas von einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur in grösserer Menge absorbirt wird, sind selten; es scheint hier die Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss mitzuwirken, ohne dass jedoch dieser Gegenstand vollständig aufgeklärt wäre. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 5°C. weniger Chlorgas (2,0 Vol. etwa), als bei 8°C. (über 2,5 Vol.). Man betrachtet dies, und dass das Chlor ein Maximum der Löslichkeit in Wasser bei etwa 8°C. habe (für höhere Temperaturen nimmt die Absorptionsgrösse ab, wie S. 42 angegeben), gewöhnlich als darauf beruhend, dass das Chlor in der Nähe von 0° mit Wasser eine Verbindung nach festem Verhältniss bilden kann, das in blassgelben Krystallen zu erhaltende Chlorhydrat mit 28,2 Proc. Chlor und 71,8 Proc. Wasser, welches bei etwas höherer Temperatur zersetzt wird; bis gegen 10°C. hin sei das Chlor nicht als Gas im Wasser absorbirt, sondern in Form von Chlorhydrat gelöst, und die Löslichkeit dieses festen Körpers steige bis gegen 10°C. mit der Temperatur; oberhalb 10°C. , wo das Chlorhydrat nicht mehr besteht, sei aber das Chlor als Gas durch das Wasser absorbirt, und seine Absorbirbarkeit nehme mit steigender Temperatur ab. Es ist indess nicht gut einzusehen, weshalb bei Temperaturen unter 10°C. , bei welchen Chlorhydrat noch bestehen kann, nicht alles vorhandene Wasser bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor zu Chlorhydrat wird.

Befördert wird die Abscheidung eines Gases aus der Flüssigkeit, in welcher es absorbirt enthalten war, durch die Gegenwart von Körpern, die im Verhältniss zu ihrer Masse eine grosse Oberfläche haben. Bei geringer Erwärmung oder Verminderung des Druckes kann eine mit Gas gesättigte, ruhig stehende Flüssigkeit noch keine merkliche Ausscheidung von Gas zeigen, welche aber rasch eintritt, wenn Sand, Glas, Pulver, fein zertheilte Metalle u. a. in die Flüssigkeit gebracht werden.

Ausscheidung eines Gases aus einer Flüssigkeit tritt auch dann ein, wenn die Flüssigkeit mit einem andern Gase in Berührung kommt.

Wenn eine Flüssigkeit mit einer Mischung von mehreren Gasen (mit deren keinem sie Verbindung nach festem Verhältnisse eingeht) in Berührung ist, so absorbirt sie von jeder Gasart einen Theil, doch weniger, als wenn sie sich ausschliesslich mit diesem Gase in Berührung befände. Die von jedem Gase absorbirte Menge ist die, welche dem Drucke entspricht,

den dasselbe Gas in dem nach vollendeter Absorption übrig bleibenden Gasgemenge für sich ausübt.

In einem Gasgemenge übt jedes einzelne Gas einen solchen Druck aus, wie wenn es den dargebotenen Raum allein erfüllte, und der Druck des ganzen Gasgemenges ist die Summe der Druckkräfte der einzelnen Bestandtheile. Wenn z. B. trockene atmosphärische Luft, welche in 100 Volumtheilen 20,9 Vol. Sauerstoffgas und 79,1 Vol. Stickstoffgas enthält (von dem sehr kleinen Gehalte an kohlen saurem Gas wird hier abgesehen), einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe das Gleichgewicht hält, so wirkt dabei das Sauerstoffgas mit $\frac{20,9}{100} = 0,209$, das Stickstoffgas mit $\frac{79,1}{100} = 0,791$ des ganzen Effectes. Das Sauerstoffgas übt den Druck von $0,209 \cdot 760 = 158,8^{\text{mm}}$, das Stickstoffgas den Druck $0,791 \cdot 760 = 601,2^{\text{mm}}$ aus. Man nennt jede dieser einzelnen Druckkräfte den Partialdruck jedes Gases; ihre Summe giebt den Totaldruck des Gasgemenges ($158,8 + 601,2 = 760$).

Wird Wasser beim Stehen an der atmosphärischen Luft oder rascher durch Einleiten derselben damit gesättigt, so nimmt es nun so viel von jedem Bestandtheile desselben auf, wie der herrschenden Temperatur und dem Partialdrucke jedes Gases entspricht. Bei 13° C. absorbirt 1 Vol. Wasser unter 760^{mm} Quecksilberdruck (wie aus der Tabelle S. 42 leicht zu entnehmen) 0,03093 Vol. Sauerstoff, letztere bei 0° und 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen; dem S. 37 angeführten Gesetze zufolge also unter 158,8^{mm} Druck (dem Partialdrucke des Sauerstoffes in trockener atmosphärischer Luft bei 760^{mm} Barometerstand) $0,03093 \cdot \frac{158,8}{760} = 0,00646$ Vol., letztere wiederum bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen gedacht. Vom Stickstoffgas absorbirt bei 13° C. unter 760^{mm} Quecksilberdruck 1 Vol. Wasser nach der obigen Tabelle 0,01530 Vol., unter 601,2^{mm} Quecksilberdruck also $0,01530 \cdot \frac{601,2}{760} = 0,01210$ Vol., beide Male wie vorher angegeben gemessen gedacht. 1 Vol. Wasser absorbirt mithin bei 13° C. und 760^{mm} Barometerstand 0,00646 Vol. Sauerstoffgas und 0,01210 Vol. Stickstoffgas, zusammen 0,01856 Vol. Gasgemenge (bei 0° und unter 760^{mm} Druck gemessen gedacht), und für dieses Gasgemenge berechnet sich die procentische Zusammensetzung: 34,8 Vol. Sauerstoffgas auf 65,2 Vol. Stickstoffgas. Genaue Versuche ergaben in 100 Vol. des Gasgemenges, welches aus dem bei 13° C. mit atmosphärischer Luft gesättigten Wasser durch Kochen ausgetrieben war, 34,73 Vol. Sauerstoffgas und 65,27 Vol. Stickstoffgas.

Wenn Wasser, welches nur mit Sauerstoffgas gesättigt war, der Luft dargeboten (oder zur Beschleunigung der Wirkung diese hindurchgeleitet) wird, so stellt sich das Gleichgewicht ganz in der eben angegebenen Weise her. War das Wasser mit reinem Sauerstoffgas unter 760^{mm} Quecksilberdruck gesättigt, so lässt es in Berührung mit der atmosphärischen Luft so viel entweichen, bis die Menge des noch absorbirten Sauerstoffes dem Partialdruck des Sauerstoffes in dem Gasgemenge, welches die atmosphärische Luft ist, entspricht, und so viel Stickstoffgas wird aufgenommen, als der Löslichkeit desselben bei der herrschenden Temperatur und dem Partialdrucke des Stickstoffs in der atmosphärischen Luft entspricht.

Man begreift hiernach leicht, weshalb Wasser, mit welcher Gasart es auch vorher gesättigt gewesen sei, nach längerem Stehen an der Luft nur die Bestandtheile der letzteren absorbiert enthält*). Wasser, das mit Stickoxydul gesättigt war, giebt es beim Stehen an der Luft vollständig ab, da kein Stickoxydul in der Luft enthalten und die Menge des aus der Flüssigkeit in der Luft sich verbreitenden Stickoxydulgases im Verhältniss zu der Menge Luft, die auf die Flüssigkeit einwirkt, verschwindend klein ist; der Partialdruck des Stickoxydulgases in dem über dem Wasser stehenden Gasgemenge ist hier $= 0$, und die Menge des absorbiert bleibenden Stickoxydulgases wird dem entsprechend auch $= 0$ **).

Wenn man eine Flüssigkeit durch Kochen von absorbierten Gasen befreit, so werden diese nicht lediglich durch die Abnahme ihrer Absorptionscoefficienten (ihrer Löslichkeit) mit steigender Temperatur ausgetrieben; auf diese Art wäre eine vollständige Austreibung der absorbierten Gase nicht zu erreichen. Man muss sich erinnern, dass ein Dampf nichts Anderes ist als ein Gas unter Umständen, die von denen nicht weit entfernt sind, wobei Condensation zu einer Flüssigkeit eintritt. Bei dem Kochen einer Flüssigkeit, welche ein Gas absorbiert enthält, ist diese mit einem Gemenge ihres Dampfes und des absorbiert gewesenen Gases in Berührung, und die noch absorbierte Menge des letzteren entspricht in jedem Augenblick (ausser der Löslichkeit des Gases bei der Siedetemperatur) dem Partialdrucke des Gases in seinem Gemenge mit Dampf. Da mit dem Entweichen des Dampfes stets auch etwas von dem Gase entfernt wird, nimmt der Partialdruck des letzteren stets ab und mit ihm die Menge des noch absorbierten Gases, bis diese unmerklich klein geworden ist. Der Dampf

*) Ausnahmen finden nur da statt, wo das absorbierte Gas und das Wasser durch grosse Verwandtschaft zusammengehalten sind; hier können bei einem gewissen Verhältniss beider Körper das Gas und das Wasser (als Dampf) in demselben Verhältniss entweichen, und die rückständige Flüssigkeit zeigt bei dem Verdampfen bei constanter Temperatur gleichbleibende Zusammensetzung, die sich aber mit der Temperatur stetig ändert. Concentrirte Salzsäure giebt z. B. bei anhaltendem Durchleiten eines Stromes trockener Luft vorzugsweise Chlorwasserstoffgas ab, bis sie eine gewisse Zusammensetzung (bei 0^0 25,0, bei 20^0 24,4, bei 60^0 23,0 Thle. Chlorwasserstoff in 100 Thln. der rückständigen Säure) angenommen hat, aber von da an ändert sich die Zusammensetzung der Säure bei weiterem Durchleiten von trockener Luft nicht mehr. Schwächere Säure giebt bei dem Durchleiten von trockener Luft im Gegentheile zuerst vorzugsweise Wasser ab, bis das der stattfindenden Temperatur entsprechende Zusammsetzungsverhältniss, welches sich bei weiterer Einwirkung von Luft nicht ändert, erreicht ist.

**) Dass sich ein Gas gegen ein anderes bezüglich der Absorption durch Flüssigkeiten wie ein leerer Raum verhält, kommt auch in Betracht bei dem Austausch von Gasen durch Flüssigkeitsschichten. Ist Kohlensäuregas durch eine feuchte Membran von Wasserstoffgas getrennt, so geht durch die feuchte Membran mehr Kohlensäure zum Wasserstoff über, als umgekehrt; das Wasser der feuchten Membran absorbiert fortwährend mehr von der absorbirbareren Kohlensäure als von dem weniger absorbirbaren Wasserstoff, und giebt von der grösseren Menge absorbiert Kohlensäure mehr an das Wasserstoffgas ab, als es von der kleineren Menge absorbierten Wasserstoffs an das Kohlensäuregas abgiebt. Gleiches zeigt sich, wenn die Gase durch ein nur aus Wasser bestehendes Häutchen getrennt sind. Es ist nun leicht erklärlich, weshalb einem mittelst Wasser abgesperrten Gas, wenn das Sperrwasser mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, sich die Bestandtheile der atmosphärischen Luft allmählig beimischen, während umgekehrt das abgesperrte Gas allmählig vom Sperrwasser da, wo es mit diesem in Berührung steht, absorbiert und da, wo dieses mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht, an letztere abgegeben wird.

des Wassers treibt aus lufthaltigem Wasser ebenso die Luft aus, wie das Einleiten von atmosphärischer Luft aus Wasser, welches mit Stickoxydulgas gesättigt war, das letztere vollständig austreten lässt. Bei Gasen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser haben und darin sehr löslich sind, muss man das Kochen oft länger fortsetzen und mehr Dampf entwickeln, als das ursprüngliche Wasser liefern kann; man ersetzt, um in einem solchen Falle z. B. durch Kochen schwefligsaures Gas aus Wasser vollständig zu entfernen, das verdampfende Wasser durch reines Wasser und erreicht so zuletzt das vorgesetzte Ziel. Das Austreiben eines Gases durch Kochen der Flüssigkeit ist wiederum dann nicht möglich, wenn die absorbirende Flüssigkeit und das absorbirte Gas in einem gewissen constant bleibenden Verhältniss verdampfen; wir kommen hierauf bei der Betrachtung des Zusammenhanges zurück, welcher zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung stattfindet.

Wir haben hier nur den einfachsten Fall betrachtet, welcher bezüglich der Absorption bei Einwirkung einer Flüssigkeit auf ein Gasgemenge, oder einer mit Einem Gase gesättigten Flüssigkeit auf ein anderes Gas oder ein Gasgemenge stattfindet; den Fall nämlich, wo das Volum des über der Flüssigkeit stehenden Gases oder Gasgemenges so gross ist, dass die Aenderung seiner Zusammensetzung durch Absorption seiner Bestandtheile in ungleichem Verhältniss oder durch Aufnahme einer gewissen Menge des bisher absorbirt gewesenen Gases nicht erheblich ist. Anders werden die Resultate, wenn diese Voraussetzung nicht zulässig ist. Wenn man z. B. reines Wasser auf eine verhältnissmässig kleine Menge atmosphärischer Luft im abgeschlossenen Raume einwirken lässt, so wird durch die Absorption die Zusammensetzung der rückständigen Luft verändert, während eine solche Veränderung nicht zu berücksichtigen war, wo es sich um die Einwirkung unbegrenzter Mengen atmosphärischer Luft auf Wasser handelte. Wenn mit Stickoxydulgas gesättigtes Wasser mit einer begrenzten Menge atmosphärischer Luft zusammengebracht wird, so sammelt sich das aus dem Wasser frei werdende Stickoxydulgas in diesem Raume an und übt einen partialen Druck aus, während der Druck des Stickoxydulgases, das an offener Luft entweicht, = 0 gesetzt werden konnte. Bringt man Wasser, in welchem Ammoniakgas absorbirt ist, in einen geschlossenen Raum, so entweicht nur so viel Ammoniakgas, bis die Menge des noch absorbirten dem Partialdrucke entspricht, welchen das der Luft jetzt beigemischte ausübt; indem man den Partialdruck des Ammoniakgases immer wieder verschwindend klein werden lässt, dadurch dass man z. B. ein Gefäss mit Schwefelsäure zur Absorption des der Luft sich beimischenden Ammoniakgases in den geschlossenen Raum bringt, gelingt es, alles Ammoniak aus dem Wasser entweichen zu lassen. Wo auf eine Flüssigkeit in begrenztem Raume mehrere Gase einwirken (gleichgültig, ob reine Flüssigkeit mit mehreren Gasen zusammengebracht wird, oder eine vorher mit Einem Gase gesättigte Flüssigkeit nachträglich mit einem anderen oder mehreren Gasen), stellt sich ein Gleichgewicht immer so her, dass die von Einem Gase absorbirte (oder absorbirt bleibende) Menge dem Absorptionscoefficienten dieses Gases bei der herrschenden Temperatur und dem Partialdrucke entspreche, welchen dieses Gas in dem über der Flüssigkeit stehenden Gasgemenge ausübt. (In der Nähe der Temperaturen, bei welchen eins der vorhandenen Gase eine Verbindung nach festem Verhältniss mit der Flüssigkeit bilden kann,

bewährt sich indessen dies manchmal nicht.) Wir können hier auf die nähere Entwickelung dieses Satzes ebenso wenig eingehen, als darauf, wie man aus der Grösse der Absorption, welche bei Einwirkung eines gewissen Volums Flüssigkeit auf ein Gemenge bekannter und hinsichtlich ihrer Absorptionscoëfficienten untersuchter Gase eintritt, auf die quantitative Zusammensetzung dieses Gemenges schliessen kann, und wie man durch successive Einwirkung verschiedener Mengen Flüssigkeit auf eine und dieselbe Portion eines Gasgemenges einen Schluss ziehen kann auf die Absorptionscoëfficienten der Bestandtheile des Gemenges und damit auf die Natur derselben, und auf ihr Mengenverhältniss. Bezüglich der Lösung dieser Fragen, auf welche in der neueren Zeit eine sinnreiche Methode der Gasanalyse, die absorptiometrische, gegründet worden ist, und des Genaueren hinsichtlich der Anstellung und Berechnung absorptiometrischer Versuche verweisen wir auf Bunsen's Untersuchungen (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. XCIII, S. 1, und: Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, S. 136).

Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen.

Die Kenntniss der Gesetze, welche die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen regeln, und die Anwendung derselben zu chemischen Berechnungen wird als Stöchiometrie bezeichnet (wörtlich bedeutet diese Bezeichnung: Messkunst der Bestandtheile).

Die Einsicht in diese Gesetze gründet sich wesentlich auf die Erkenntniss der Aequivalenz verschiedener Gewichtsmengen von verschiedenen chemisch ähnlich wirkenden Substanzen. Die ersten Wahrnehmungen, welche in dieser Beziehung gemacht wurden, betrafen die Mengenverhältnisse, nach welchen sich Säuren und Basen zu neutralen Verbindungen vereinigen.

Um eine bestimmte Menge Kali zu neutralisiren, d. h. die alkalischen Eigenschaften dieser Substanz gerade verschwinden zu lassen, sind, wenn man die Neutralisation durch Anwendung verschiedener Säuren bewirken will, verschiedene Mengen der letzteren nöthig. Die Menge wasserfrei gedachter Salpetersäure, welche man dazu verwenden muss, ist grösser, als die Menge wasserfreier Schwefelsäure, welche denselben Effect ausübt; man muss in den Mengen wässriger Säuren, welche dieselbe Menge Kali neutralisiren, Quantitäten von wasserfreier Salpetersäure und wasserfreier Schwefelsäure anwenden, welche sich nahezu wie 4 zu 3 verhalten. — Um eine gewisse Menge Natron zu neutralisiren, braucht man wiederum verschiedene Mengen (stets wasserfrei gedachter) Salpetersäure und Schwefelsäure, und diese Mengen stehen unter sich in demselben Verhältniss, wie vorher bei der Neutralisation des Kalis. Gegen welches Alkali oder gegen welche Basis (eine von Säuren neutralisirbare Substanz) man Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken lässt, immer zeigen solche Quantitäten dieser beiden Säuren gleiche chemische Wirkung, d. i. Aequivalenz, welche sich nahezu verhalten wie 4 zu 3. Dieses Verhältniss ist das Aequivalenzverhältniss beider Säuren, und dasselbe ist so constant, dass man allgemein sagen kann, 4 Gewichtstheile Salpetersäure seien mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure äquivalent, chemisch gleichwirkend, gegen welche Basis man auch die Wirksamkeit beider Säuren sich äussern lässt.

Dasselbe gilt für die Basen. Auch von ihnen braucht man zur Neutralisation einer und derselben Menge einer Säure verschiedene Mengen; aber die Mengen zweier Basen, welche zur Neutralisation derselben Menge einer Säure nothwendig sind, stehen stets unter sich in demselben Verhältniss, die Säure sei welche sie wolle. Die Mengen Kalk und Baryt, welche man zur Neutralisation derselben Menge irgend einer Säure nöthig hat, verhalten sich stets wie 4 zu 11, 4 Gewichtstheile Kalk sind immer mit 11 Gewichtstheilen Baryt gleichwirkend. Um eine vorhandene Menge irgend einer Säure zu neutralisiren, braucht man mehr Kali als Natron, und zwar immer solche Quantitäten Kali und Natron (beide wasserfrei gedacht), dass sich dieselben wie 3 zu 2 verhalten, welche Zahlen wieder das Aequivalenzverhältniss beider Alkalien ausdrücken; um eine gewisse Menge Schwefelsäure (oder eine gewisse Menge Salpetersäure oder irgend einer anderen Säure) ein Mal mit Kalilösung, ein anderes Mal mit Natronlösung genau zu neutralisiren, braucht man soviel von diesen beiden Lösungen, dass die Menge des wasserfreien Kalis in der verbrauchten Kalilösung das $\frac{3}{2}$ -fache ist von der Menge des wasserfreien Natrons in der verbrauchten Natronlösung.

Es ist also das Aequivalenzverhältniss zweier Säuren etwas Constantes (nicht etwas nach der Natur der Basis, auf die man die Säuren einwirken lässt, Wechselndes), und dasselbe gilt auch für das Aequivalenzverhältniss zweier Basen. Es folgt hieraus, dass dieselben Mengen zweier Säuren, welche eine und dieselbe Menge Einer Basis neutralisiren, auch eine und dieselbe Menge jeder anderen Basis neutralisiren müssen; und dass dieselben Mengen zweier Basen, welche eine und dieselbe Menge Einer Säure neutralisiren, auch eine und dieselbe Menge jeder anderen Säure neutralisiren müssen. Ist es festgestellt, dass 100 Schwefelsäure (alle hier in Betracht kommenden Substanzen wasserfrei gedacht) und 135 Salpetersäure dieselbe Menge Kali, 118 Gewichtstheile, neutralisiren, und weiss man, dass 100 Schwefelsäure 191 Baryt neutralisiren, so folgt aus dem obigen Gesetz, dass zur Neutralisation von 191 Baryt 135 Salpetersäure nothwendig sind.

Es erklärt sich aus diesem einfachen Gesetz, dass das Aequivalenzverhältniss zweier ähnlich wirkenden Substanzen (zunächst Säuren oder Basen) ein constantes ist, eine Thatsache, die zuerst zur Untersuchung der Gesetze Anlass gab, nach welchen sich Säuren und Basen zu neutralen Verbindungen vereinigen. Diese Thatsache ist, dass in der Regel bei der Zersetzung zweier neutraler Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft zwei neue Salze entstehen, welche wiederum neutral sind. Neutrales schwefelsaures Natron und neutraler salpetersaurer Baryt zersetzen sich gegenseitig; neutraler schwefelsaurer Baryt scheidet sich aus und die das neugebildete salpetersaure Natron enthaltende Flüssigkeit reagirt auch noch neutral.

Es zersetzen sich vollständig

100 schwefels. Natron (enthaltend 56,3 Schwefelsäure u. 43,7 Natron)
und 183,8 salpeters. Baryt („ 76,1 Salpetersäure u. 107,7 Baryt)
und es bilden sich:

164 schwefels. Baryt (enthaltend 56,3 Schwefelsäure u. 107,7 Baryt)
und 119,8 salpeters. Natron („ 76,1 Salpetersäure u. 43,7 Natron).

Die Neutralität bleibt hier ungeändert, weil die verschiedenen Mengen Schwefelsäure (56,3) und Salpetersäure (76,1), welche dieselbe Menge einer Basis (43,7 Natron) neutralisiren, auch eine und dieselbe Menge einer anderen Basis (107,7 Baryt) neutralisiren.

Man sieht leicht ein, dass durch die Kenntniss der Aequivalenzverhältnisse verschiedener Säuren und verschiedener Basen auch die Kenntniss gegeben ist, nach welchem Verhältniss sich die Säuren und Basen zu neutralen Verbindungen vereinigen. Folgende Reihen (wo alle Substanzen wasserfrei gedacht sind):

	Aequivalent sind		Aequivalent sind
100	Schwefelsäure, neutralisirend	118	Kali,
135	Salpetersäure, „	77,5	Natron,
90	Oxalsäure, „	191,2	Baryt,
127,5	Essigsäure, „	278,7	Bleioxyd,
92,5	Ameisensäure, „	70	Kalk,
	u. s. w.		u. s. w.

geben die Verhältnisse, nach welchen in 25 neutralen Salzen, die aus den genannten 5 Säuren und 5 Basen entstehen können, die Bestandtheile mit einander verbunden sind. Werden 100 Schwefelsäure durch 118 Kali neutralisirt und sind 77,5 Natron mit 118 Kali äquivalent, so müssen 100 Schwefelsäure auch durch 77,5 Natron neutralisirt werden, oder das neutrale schwefelsaure Natron muss auf 100 Schwefelsäure 77,5 Natron enthalten. Sind 135 Salpetersäure mit 100 Schwefelsäure äquivalent, so müssen 135 Salpetersäure durch 118 Kali oder 77,5 Natron neutralisirt werden, d. h. mit diesen Mengen Kali und Natron neutrale Salze bilden. Diese Schlussfolgerungen lassen sich auf alle Säuren und alle Basen ausdehnen.

Man nennt die Zahlen, welche ausdrücken, welche Gewichte verschiedener Substanzen denselben chemischen Effect hervorbringen, Aequivalentgewichte, und die Zahlen in der vorstehenden kleinen Tabelle sind solche. Die Aequivalentgewichtszahlen sind nur relative, nicht aber absolute Zahlen. Man kann nicht für eine einzelne Substanz ihr Aequivalentgewicht angeben, sondern nur in Beziehung auf das einer anderen Substanz. Der Schwefelsäure das Aequivalentgewicht 100 beizulegen, hat nur dann einen Sinn, wenn man es mit dem der Salpetersäure = 135 vergleicht. — Die Aequivalentgewichtszahlen sind nur relative, und können deshalb willkürlich abgeändert werden, vorausgesetzt, dass das durch sie ausgedrückte Verhältniss dasselbe bleibt. Statt zu sagen, mit 100 Schwefelsäure seien 135 Salpetersäure äquivalent, kann man auch sagen, mit 50 Schwefelsäure seien 67,5 Salpetersäure oder mit 40 Schwefelsäure seien 54 Salpetersäure äquivalent. Statt zu sagen, 278,7 Bleioxyd seien mit 70 Kalk äquivalent, kann man auch sagen, 4 Bleioxyd seien nahezu mit 1 Kalk äquivalent. Alle diese Ausdrucksweisen geben dasselbe an: das Aequivalenzverhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure oder zwischen Bleioxyd und Kalk, und nur diese Verhältnisse sind das Wesentliche und Constante.

Streng genommen kann man nur bei ähnlich wirkenden Substanzen, z. B. den Säuren unter sich, von Aequivalenz oder gleicher chemischer Wirksamkeit sprechen. Man hat indessen diesen Begriff auch auf ungleichartig wirkende Körper übertragen und spricht z. B. von dem Aequivalenz-

verhältniss einer Säure und einer Basis, in dem Sinne, dass man damit das Verhältniss der Gewichte dieser beiden Substanzen meint, durch deren Vereinigung gegenseitig die charakteristischen Eigenschaften aufgehoben werden. Der Ausdruck, 100 Schwefelsäure seien mit 118 Kali äquivalent, will sagen, dass bei der Vereinigung dieser Mengen beider Substanzen eine neutrale Verbindung entsteht, in welcher weder die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure noch die basischen des Kalis mehr wahrnehmbar sind. Auch hier sind die Zahlen nur relative, und das Aequivalentgewichtsverhältniss von Schwefelsäure und Kali lässt sich statt durch die Zahlen 100 und 118 ebensowohl ausdrücken durch die Zahlen 50 und 59, oder 40 und 47,1.

Die Quantitäten, welche von verschiedenen Basen zur Neutralisation derselben Menge einer Säure erfordert werden, sind sehr ungleich; erfahrungsgemäss ist aber in ihnen stets dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Ein weiterer Erfahrungssatz ist der, dass in den neutralen Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis immer in einem einfachen und constanten Verhältniss steht. Z. B.:

100 Schwefelsäure (worin 60 Sauerstoff) werden neutralisirt durch

118	Kali	(darin 20 Sauerstoff)
77,5	Natron	(„ 20 „)
191,2	Baryt	(„ 20 „)
278,7	Bleioxyd	(„ 20 „)
70	Kalk	(„ 20 „)

100 Salpetersäure (worin 74 Sauerstoff) werden neutralisirt durch

87,4	Kali	(darin 14,8 Sauerstoff)
5,4	Natron	(„ 14,8 „)
141,7	Baryt	(„ 14,8 „)
206,5	Bleioxyd	(„ 14,8 „)
51,8	Kalk	(„ 14,8 „)

Man ersieht hieraus, dass die verschiedenen Mengen Basen, welche dieselbe Menge einer Säure neutralisiren, gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff in sich enthalten, und dass in den neutralen Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis in einem constanten und einfachen Verhältniss steht; in den neutralen schwefelsauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache, in den neutralen salpetersauren Salzen das Fünffache von dem der Basis.

Was für die oben betrachteten zusammengesetzten Körper, Säuren und Basen, erörtert wurde, hat sich bei den unzerlegten Körpern, den sogenannten chemischen Elementen, wiedergefunden. Auch hier ist das Aequivalenzverhältniss zweier Körper im Allgemeinen etwas Constantes, man mag ihre chemische Wirksamkeit sich gegen irgend eine dritte Substanz äussern lassen.

Um z. B. eine bestimmte Menge eines Metalls in chemische Verbindung nach festem Verhältniss zu bringen, ist im Allgemeinen immer zweimal so viel Schwefel und zehnmal so viel Brom als Sauerstoff nothwendig.

100 Gewichtstheile Wasserstoff vereinigen sich mit 800 Sauerstoff zu Wasser, mit 1600 Schwefel (der zweifachen Menge) zu Schwefelwasserstoff, mit 8000 Brom (der zehnfachen Menge) zu Bromwasserstoff; 100 Zink vereinigen sich mit 24,5 Sauerstoff zu Zinkoxyd, mit 49,0 (der zweifachen Menge) Schwefel zu Schwefelzink, mit 245 (der zehnfachen Menge) Brom zu Bromzink. Gegen welche andere Substanz man die chemische Wirksamkeit von Sauerstoff, Schwefel und Brom sich äussern lässt, immer zeigt sich die einfache Menge Sauerstoff ebenso wirkend (ebenso viel von der anderen Substanz in chemische Verbindung nach festem Verhältniss bringend), wie die zweifache Menge Schwefel und wie die zehnfache Menge Brom; das Aequivalenzverhältniss von Sauerstoff, Schwefel und Brom ist wie 1 zu 2 zu 10.

Um 100 Gewichtstheile Sauerstoff in chemische Verbindung zu bringen, braucht man 407,5 Zink; für denselben Effect braucht man eine grössere Menge Kalium, 489 Gewichtstheile, und eine noch grössere Menge Cadmium, nämlich 700 Gewichtstheile. Aber in demselben Verhältniss verschiedene Mengen braucht man, um eine und dieselbe Quantität irgend eines anderen Körpers durch diese Metalle in chemische Verbindung zu bringen; 50 Gewichtstheile Schwefel verbinden sich mit 101,9 Zink, mit 122,3 Kalium, mit 175 Cadmium; 35,5 Gewichtstheile Chlor verbinden sich mit 32,6 Zink, mit 39,1 Kalium, mit 56 Cadmium. Das Verhältniss der Quantitäten Zink, Kalium und Cadmium, welche sich mit einer und derselben Menge eines anderen Körpers nach festem Verhältniss verbinden, ist immer dasselbe; dasselbe Aequivalenzverhältniss wird für sie ausgedrückt durch $407,5 : 489 : 700 = 101,9 : 122,3 : 175 = 32,6 : 39,1 : 56$.

Ein und dasselbe chemische Element kann sich in verschiedenen Verbindungen verschiedenen anderen Elementen ähnlich verhalten; man erkennt das ähnliche Verhalten zweier Elemente daran, in wiefern ihre Verbindungen mit demselben dritten Körper chemisch ähnlich wirken (z. B. basischer oder saurer Natur sind), ob diese Verbindungen für sich oder mit derselben anderen Substanz weiter verbunden in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, und ob sie gleiche oder ähnliche Krystallform haben oder mit derselben Substanz sich weiter vereinigend Verbindungen von gleicher Krystallform hervorbringen. — Dadurch werden die Elemente fast alle hinsichtlich ihrer Aequivalenzverhältnisse untereinander vergleichbar; ein und dasselbe Element kann in Einer Verbindung mit Einer Reihe anderer Elemente sich ähnlich verhalten und in Beziehung auf das Aequivalenzverhältniss vergleichbar sein, in einer anderen Verbindung aber mit einer ganz anderen Reihe unter sich chemisch-ähnlicher Elemente; es bildet dann gleichsam eine Brücke, über welche hin das Aequivalenzverhältniss von Elementen bestimmbar ist, die man nicht unmittelbar in Beziehung hierauf vergleichen kann, weil sie nicht in ähnlichem Sinne chemisch wirken (nicht mit derselben dritten Substanz chemisch vergleichbare Verbindungen bilden).

Wie für Elemente von ähnlicherem chemischen Charakter (die nicht metallischen Substanzen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, oder die Metalle Zink, Cadmium, Kalium z. B.) das Aequivalenzverhältniss ermittelt werden konnte, ist eben angegeben; in dem Folgenden mögen noch einige Beispiele

Platz finden, welche das zunächst Vorstehende erläutern und zeigen, in welcher Art auch auf das Aequivalenzverhältniss von chemisch-unähnlichen Elementen geschlossen werden kann.

Ein Gewichtstheil Wasserstoff kann soviel Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. in chemische Verbindung bringen, wie 12 Magnesium, 20 Calcium, 23 Natrium, 32,6 Zink, 39,1 Kalium, 43,8 Strontium, 68,5 Baryum, 103,5 Blei, 108 Silber; alle so entstehenden Verbindungen dieser Metalle mit Sauerstoff haben gleichen chemischen Charakter, vermögen Säuren zu sättigen und sich mit ihnen zu verbinden; mehrere bilden mit derselben Säure vereinigt Salze von gleicher Krystallform. Das Aequivalenzverhältniss dieser Metalle, unter sich und zu dem Wasserstoff, ist durch die vorstehenden Zahlen gegeben; man nennt diese Zahlen auch geradezu Aequivalentzahlen oder Aequivalentgewichte, wobei stets zu beachten ist, dass diese Zahlen nur relative sind, nur dann einen Sinn haben, wenn man zwei unter sich vergleicht (ihr Verhältniss betrachtet) oder sich erinnert, dass sie auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs als willkürlich angenommene Einheit bezogen sind. — Das Zinn ist mit Sauerstoff, mit Schwefel, mit Chlor u. a. nach mehrfachen Verhältnissen verbindbar. Von seinen Sauerstoffverbindungen, dem s. g. Zinnoxidul und dem s. g. Zinnoxid, erscheint aber nur das erstere als stärkere Basis mit den Oxyden des Magnesiums, des Calciums, des Zinks u. s. w. vergleichbar. Mit der Menge Sauerstoff aber (8 Gewichtstheilen), welche mit 12 Gewichtsthln. Magnesium zu Magnesia, mit 20 Calcium zu Kalk, mit 32,6 Zink zu Zinkoxyd sich vereinigt, sind in dem Zinnoxidul 59 Zinn vereinigt; 59 Zinn sind hiernach äquivalent mit 32,6 Zink, 20 Calcium, 12 Magnesium, und nach dem Vorhergehenden also auch mit 1 Wasserstoff; 59 wird als das Aequivalentgewicht des Zinns, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, angenommen. — Das Eisen ist in mehrfachen Verhältnissen mit Sauerstoff zu basischen Verbindungen, mit Schwefel und mit Chlor verbindbar. Unter seinen Verbindungen mit Sauerstoff hat diejenige mit den Sauerstoffverbindungen des Zinks und des Magnesiums am meisten chemische Aehnlichkeit (die sich z. B. im Zusammenkrystallisiren der schwefelsauren Salze nach veränderlichen Verhältnissen zeigt), welche als Eisenoxydul bezeichnet wird; in dieser sind auf die Menge Sauerstoff, welche sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff zu Wasser, mit 12 Magnesium zu Magnesia, mit 32,6 Zink zu Zinkoxyd vereinigt, 28 Eisen enthalten, und 28 Eisen sind hiernach mit 12 Magnesium oder 1 Wasserstoff äquivalent, 28 ist die Zahl für das Aequivalentgewicht des Eisens gegen das des Wasserstoffs als Einheit.

Man verfährt in ähnlicher Weise bei der Feststellung der Aequivalentgewichte anderer Metalle, welche mehrere basische Verbindungen mit Sauerstoff bilden; man sucht, welche unter diesen mit den Sauerstoffverbindungen der Metalle, deren Aequivalentgewicht nach dem Vorstehenden bereits als festgestellt erscheint, am meisten Aehnlichkeit hat, und welche Quantität Metall in dieser mit so viel Sauerstoff vereinigt ist, als sich mit 1 Aeq. Zink (32,6 Gewichtstheilen) oder Magnesium (12 Gewichtstheilen) oder Baryum (68,5 Gewichtstheilen) verbindet; diese Quantität Metall ist das Aequivalentgewicht desselben. Unter den Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist es z. B. das schwarze Kupferoxyd, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Zinkoxyd oder der Magnesia Aehnlichkeit zeigt

(die schwefelsauren Salze von Zinkoxyd, Magnesia und Kupferoxyd können auch in veränderlichen Verhältnissen gemischt krystallisiren); in ihm sind 31,7 Kupfer mit derjenigen Menge Sauerstoff verbunden, mit welcher 32,6 Zink zu Zinkoxyd, 12 Magnesium zu Magnesia sich vereinigen, und man setzt demgemäss das Aequivalentgewicht des Kupfers = 31,7.

Die Thonerde hat mit keinem der Oxyde, wie Zinkoxyd, Magnesia, Baryt u. s. w., Aehnlichkeit, aber grosse mit dem Eisenoxyd (Thonerde und Eisenoxyd verbinden sich beide nicht mit Kohlensäure, haben gleiche Krystallform, bilden analoge Verbindungen von gleicher Krystallform); man vergleicht, von dem Aequivalentgewichte des Eisens, wie es oben bestimmt wurde, jetzt als etwas Bekanntem ausgehend, die Mengen Eisen und Aluminium, welche im Eisenoxyd und in der Thonerde mit derselben Quantität Sauerstoff verbunden sind, und da das Verhältniss dieser Mengen wie 28 zu 13,7 ist, betrachtet man letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Aluminiums ausdrückend. Zunächst ist damit nur ausgesprochen, dass die Mengen Eisen und Aluminium, welche in den so ähnlichen Verbindungen beider Metalle mit derselben Menge einer anderen Substanz verbunden sind, sich wie 28 zu 13,7 verhalten, und die letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Aluminiums, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, zu betrachten, ist man nur insofern berechtigt, als durch anderweitige Vergleichen das Aequivalentgewicht des Eisens 28mal so gross als das des Wasserstoffs gefunden wurde.

Es giebt einzelne Oxyde (Beryllerde z. B.), bei welchen es schwer zu entscheiden ist, ob sie grössere Aehnlichkeit mit der Magnesia, dem Zinkoxyd, dem Eisenoxydul u. a. haben, oder mit dem Eisenoxyd und der Thonerde; hier bleibt es auch zweifelhaft, ob man zur Ermittlung des Aequivalentgewichtes des in jenen Oxyden enthaltenen Metalls suchen soll, wie viel von ihm mit der Quantität Sauerstoff sich vereinigt, die mit 1 Aeq. Magnesium zu Magnesia oder Eisen zu Eisenoxydul sich verbindet, oder ob man suchen soll, wie viel von dem Metall mit der Quantität Sauerstoff sich vereinigt, die mit 1 Aeq. Eisen zu Eisenoxyd oder mit 1 Aeq. Aluminium zu Thonerde sich verbindet. 4,7 Gewichtstheile Beryllium sind z. B. in der Beryllerde mit so viel Sauerstoff verbunden, als 12 Gewichtstheile (1 Aeq.) Magnesium zur Bildung von Magnesia oder 28 Gewichtstheile (1 Aeq.) Eisen zur Bildung von Eisenoxydul aufnehmen; 7,0 Gewichtstheile Beryllium sind hingegen in der Beryllerde mit so viel Sauerstoff verbunden, als 28 Gewichtstheile (1 Aeq.) Eisen zur Bildung von Eisenoxyd oder 13,7 Gewichtstheile (1 Aeq.) Aluminium zur Bildung von Thonerde aufnehmen. Es bleibt zweifelhaft, ob das Aequivalentgewicht des Berylliums = 4,7 oder = 7,0 anzunehmen sei.

Das Mangan verhält sich in der als Oxydul bezeichneten Verbindung dem Zink im Zinkoxyd, dem Magnesium in der Magnesia und dem Kupfer im schwarzen Kupferoxyd sehr ähnlich (diese Sauerstoffverbindungen bilden häufig mit derselben Säure Salze von gleicher Krystallform und können sich, nach veränderlichen Verhältnissen gemischt, mit derselben Säure zu Salzen verbinden); 27,5 Gewichtstheile Mangan sind im Oxydul mit derjenigen Menge Sauerstoff verbunden, mit welcher sich 32,6 Gewichtstheile Zink, 12 Magnesium, 31,7 Kupfer (je 1 Aeq. dieser Metalle) vereinigen, und man setzt demgemäss das Aequivalentgewicht des Mangans = 27,5. — In der Mangansäure verhält sich das Mangan ähnlich dem Schwefel in

der Schwefelsäure (die Salze beider Säuren mit denselben Basen haben gleiche Krystallform). Mit der Menge Sauerstoff, mit welcher in der Mangansäure 27,5 Mangan (1 Aeq.) verbunden sind, sind aber in der Schwefelsäure 16 Schwefel verbunden; das Aequivalentgewicht des Schwefels ist hiernach = 16. Das Aequivalenzverhältniss des Schwefels, des Sauerstoffs und des Broms wurde schon oben (S. 54 f.) besprochen; bei vielen Vergleichen zeigt es sich, dass mit 16 Schwefel 8 Sauerstoff, 80 Brom, 35,5 Chlor äquivalent sind, und diese Zahlen betrachtet man als die Aequivalentgewichte dieser Elemente ausdrückend. Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Chlors = 35,5 oder des Sauerstoffs = 8 gegen das des Wasserstoffs = 1 ist hier eine ganz indirecte; es wurde durch directe Vergleichung gefunden das Aequivalenzverhältniss für Wasserstoff und Zink, dann für Zink und Mangan, dann für Mangan und Schwefel, dann für Schwefel und Sauerstoff oder Chlor, und indirect geschlossen auf das Aequivalenzverhältniss zwischen Sauerstoff oder Chlor und Wasserstoff.

Das so gefundene Aequivalenzverhältniss bestätigt sich indess noch bei anderen Betrachtungen. In vielen organischen Verbindungen lässt sich Wasserstoff durch Chlor ersetzen, ohne dass der chemische Charakter der Verbindung im Ganzen damit geändert wird. In der Essigsäure lässt sich z. B. ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzen und die so entstehende Verbindung verhält sich in vielen Beziehungen der gewöhnlichen Essigsäure ähnlich. Bei solchen Ersetzungen treten für je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,5 Gewichtstheile Chlor ein; in Beziehung auf das Fortbestehen der Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften wirken 35,5 Chlor ähnlich, wie vorher 1 Gewichtstheil (bei der Abänderung der Zusammensetzung durch das Chlor ersetzt werdender) Wasserstoff wirkte. 35,5 Gewichtstheile Chlor zeigen sich hier äquivalent mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff. — In welchem Verhältniss Sauerstoff und Chlor äquivalent sind, kann man aus vielen Verbindungen derselben mit dem nämlichen Metall ansehen. Um eine gewisse Menge Zink in chemische Verbindung zu bringen, oder um eine gewisse Menge Eisen in eine Verbindung zu bringen, welche durch gewisse Reactionen ausgezeichnet sei (die des Oxyduls oder Chlorürs z. B.), muss man Mengen von Chlor und von Sauerstoff damit vereinigen, welche sich verhalten wie 35,5 zu 8. — Wenn in einer Reihe von Verbindungen 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Chlor, in einer anderen 35,5 Chlor und 8 Sauerstoff als äquivalent befunden werden, hat man wiederum Grund, 8 Gewichtstheile Sauerstoff als mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff äquivalent zu betrachten oder das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 8, gegen das des Wasserstoffs = 1, zu setzen.

Eine noch indirectere Art, auf das Aequivalenzverhältniss von zwei Elementen zu schliessen, beruht auf der Betrachtung von Salzen, in welchen sie beide enthalten sind. In den neutralen schwefelsauren Salzen, in welchen die Säure 3mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält (vergl. S. 54), sind auf 1 Aeq. Metall (39,1 Kalium oder 20 Calcium oder 103,5 Blei) in der Basis 16 Gewichtstheile Schwefel in der Säure enthalten; 16 ergab sich aber oben aus anderen Betrachtungen als das Aequivalentgewicht des Schwefels (immer auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen). In den schwefligsauren Salzen, in welchen die Säure 2mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, sind auf 1 Aeq. Metall in der Basis gleichfalls 16 Gewichtstheile, 1 Aeq., Schwefel in der Säure enthalten. In

den chlorsauren Salzen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure das 5fache von dem der Basis beträgt, ist die Menge Chlor in der Säure, welche mit 1 Aeq. Metall (39,1 Kalium oder 23 Natrium oder 68,5 Baryum u. s. w.) verbunden ist, = 35,5 *), wiederum übereinstimmend mit dem oben gefundenen Aequivalentgewichte des Chlors.

Auf solche Uebereinstimmungen gestützt, versuchte man mitunter für ein Element eine Schlussfolgerung auf sein Aequivalentgewicht, wenn man dieses nicht directer ermitteln kann, weil jenes Element mit keinem anderen, dessen Aequivalentgewicht mit grösserer Sicherheit bereits bestimmt ist, so ähnliche chemische Wirkungsweise hat, dass man aufsuchen könnte, welche Mengen beider Elemente sich wirklich äquivalent sind. — Dieses ist z. B. der Fall für den Kohlenstoff, dessen chemische Wirkungsweise keinem der anderen nichtmetallischen Elemente von bereits ermitteltem Aequivalentgewichte analog ist. Da aber in der Mehrzahl der kohlen-sauren Salze der Sauerstoffgehalt der Säure das 2fache von dem Sauerstoffgehalte der Basis ist, wie dies auch bei den Salzen der schwefligen Säure sich zeigt, so setzt man voraus, wie die in den schwefligsauren Salzen auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommende Menge Schwefel in der Säure das (bereits anderweitig als solches gefundene) Aequivalentgewicht des Schwefels ausdrückt, so drücke auch die in den kohlen-sauren Salzen auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommende Menge Kohlenstoff in der Kohlensäure das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs aus. 100 Theile kohlen-saurer Kalk enthalten z. B. 56,0 Proc. Kalk und 44,0 Proc. Kohlensäure; 56,0 Kalk bestehen aus 40,0 Calcium und 16,0 Sauerstoff, 44,0 Kohlensäure aus 12,0 Kohlenstoff und 32,0 Sauerstoff; auf 40,0 Calcium in der Basis kommen 12,0 Kohlenstoff in der Säure, auf 20 Calcium (die nach S. 56 1 Aequivalentgewicht Calcium ausdrückende Gewichtsmenge) mithin 6 Gewichtstheile Kohlenstoff, und letztere Gewichtsmenge Kohlenstoff betrachtet man als ein Aequivalentgewicht dieses Elementes repräsentirend und nimmt das Aequivalentgewicht desselben = 6 (mit nur sehr indirecter Beziehung auf das des Wasserstoffs = 1). In ganz ähnlicher Weise hat man das Aequivalentgewicht des Stickstoffs = 14 angenommen, weil in den salpetersauren Salzen mit 1 Aequivalentgewicht Metall (39,1 Kalium, 103,5 Blei u. s. w.) in der Basis 14 Gewichtstheile Stickstoff in der Säure verbunden sind.

Auch diese indirecte Methode, auf die Aequivalentgewichte einzelner Elemente zu schliessen, erwies sich oft nicht als zureichend. Die von dem Silicium gebildete Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure, bildet z. B. Reihen von Salzen, in welchen das Verhältniss der Sauerstoffgehalte der Säure und der Basis ein ganz verschiedenes ist. In vielen Verbindungen der Kieselsäure mit Basen ist der Sauerstoffgehalt der Säure das 3fache, in vielen das 2fache von dem Sauerstoffgehalte der Basis, und in noch anderen ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure eben so gross wie der Sauer-

*) Das chlorsaure Kali besteht aus 38,4 Proc. Kali und 61,6 Proc. Chlorsäure. 38,4 Kali bestehen aus 31,9 Kalium und 6,5 Sauerstoff, 61,6 Chlorsäure aus 29,0 Chlor und 32,6 Sauerstoff (32,6 ist das 5fache von 6,5). Auf 31,9 Kalium in der Basis sind hier also 29,0 Chlor in der Säure enthalten, oder auf 39,1 Kalium (die Gewichtsmenge, welche wir oben in Vergleich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff das Aequivalentgewicht des Kaliums ausdrücken liessen) 35,5 Chlor.

stoffgehalt der damit verbundenen Basis; es lässt sich nicht entscheiden, welche dieser salzartigen Verbindungen man als die aus gleichen Aequivalenten Kieselsäure und Basis zusammengesetzten betrachten soll. Betrachtet man als solche Salze die, worin der Sauerstoffgehalt der Säure das 3fache von dem der Basis ist, und sucht, welche Menge Silicium in der Säure hier auf 1 Aeq. Metall (12 Gewichtstheile Magnesium, 20 Calcium u. s. w.) in der Basis kommt, so findet man für erstere Menge die Zahl 21; nimmt man im Gegentheil für diejenigen Salze, in welchen der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure das 2fache von dem der Basis ist, an, sie enthalten Kieselsäure und Basis nach gleichen Aequivalenten vereinigt, so findet man die Menge Silicium in der Säure, welche auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommt, = 14; und in den Salzen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure eben so gross ist als der Sauerstoffgehalt der Basis, kommen auf 1 Aeq. Metall in der Basis 7 Gewichtstheile Silicium in der Säure. Es blieb hier zweifelhaft, welches Gewicht — 21, 14 oder 7 — man für das Aequivalentgewicht des Siliciums annehmen soll, und in der That hat eine jede der obigen Zahlen bei einzelnen Chemikern Aufnahme in diesem Sinne gefunden; die meisten Chemiker indessen stimmten während längerer Zeit darin überein, 21 als das Aequivalentgewicht des Siliciums anzunehmen. In der neueren Zeit erst hat man das Silicium einem Element von besser bekanntem Aequivalentgewicht vergleichbar gefunden; das Fluorsilicium verhält sich bezüglich der Verbindung mit anderen Fluormetallen ganz dem Zinnfluorid analog, und die entsprechenden Fluorsilicium- und Fluorzinn-Doppelsalze zeigen sehr grosse Aehnlichkeit, namentlich gleiche Krystallform; das Aequivalentgewicht des Zinns ergab sich S. 56 = 59; die Mengen Zinn und Silicium aber, welche im Zinnfluorid und im Fluorsilicium mit einer und derselben Menge Fluor verbunden sind, verhalten sich wie 59 zu 14, und man betrachtet hiernach jetzt meistens das Aequivalentgewicht des Siliciums als richtiger durch 14 ausgedrückt.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes eines Elementes (richtiger des Verhältnisses der Aequivalentgewichte dieses Elementes und eines anderen, dessen Aequivalentgewicht willkürlich als Einheit angenommen wird) kann somit in sehr verschiedener Weise unsicher sein. — Die Verbindungen eines Elementes können so schwierig im reinen Zustande darzustellen sein, dass ihre quantitative Zusammensetzung nur unsicher oder gar nicht erforscht ist; dann ist die nothwendigste Bedingung nicht erfüllt, um auf das Aequivalentgewicht eines dieser Elemente schliessen zu lassen. (In der Tabelle auf S. 63 steht deshalb an der Stelle des Aequivalentgewichtes bei mehreren Elementen ein Fragezeichen.) — Es kann ein Element in seinem chemischen Verhalten so einzig in seiner Art sein, dass es mit keinem anderen, dessen Aequivalentgewicht relativ sicher bestimmt ist, geradezu verglichen werden kann. Dies war z. B., wie eben dargelegt wurde, lange Zeit der Fall für das Silicium, und jetzt noch steht das Bor keinem andern Element vergleichbar da. Das einem solchen Element beigelegte Aequivalentgewicht ist dann mehr etwas Conventionelles, als etwas sicher Nachgewiesenes. Auch für Gruppen von Elementen kann dies hinsichtlich der Zahlen, welche ihre Aequivalentgewichte auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen ausdrücken, der Fall sein. Für den Stickstoff, den Phosphor, das Antimon z. B. ist es zwar sicher, dass ihre Aequivalentgewichte sich

unter einander wie 14 zu 31 zu 122 verhalten, aber es ist nur conventionell, nicht auf sicherem Nachweis beruhend (denn die Bestimmung des Aequivalentgewichts des Stickstoffs S. 59 ist eine ganz unsichere), dass man diese Gewichte als die Aequivalentgewichte der genannten Elemente bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit betrachtet; wir kommen hierauf im letzten Abschnitt dieses Buchs zurück. — Es kann für ein Element zweifelhaft sein, mit welchem unter mehreren anderen Elementen es die grössere chemische Aehnlichkeit habe und richtiger vergleichbar sei; für das Beryllium und das Thorium ist es z. B. zweifelhaft, ob sie dem Magnesium (ihre Oxyde also der Magnesia) oder dem Aluminium (ihre Oxyde also der Thonerde) zu vergleichen seien, und je nachdem man das Erstere oder das Letztere für das Richtigere hält, ergeben sich verschiedene Zahlen für die Aequivalentgewichte jener Metalle (vergl. S. 57 und die Tabelle S. 63). Ebenso erschien es für das Zirkonium lange zweifelhaft, ob seine Sauerstoffverbindung, die Zirkonerde, richtiger der Magnesia oder der Thonerde zu vergleichen sei; und zuletzt ergaben sich überwiegende Gründe dafür, seine Fluorverbindung als dem Zinnfluorid, und damit seine Sauerstoffverbindung als weder der Magnesia noch der Thonerde, sondern dem Zinnoxid vergleichbar zu betrachten.

Es ist noch zu erörtern, ob das Aequivalenzverhältniss zweier Elemente unter allen Umständen ein constantes ist, oder mit anderen Worten, ob das Aequivalentgewicht jedes Elementes, bezogen auf das eines gewissen Elementes als Einheit, stets durch dieselbe Zahl ausgedrückt ist. Die Constanz des Aequivalenzverhältnisses findet allerdings für viele Elemente statt; Sauerstoff und Schwefel sind sich immer im Verhältniss 8 zu 16, Jod, Brom und Chlor im Verhältniss 127 zu 80 zu 35,5, Lithium, Natrium und Kalium im Verhältniss 7 zu 23 zu 39,1 äquivalent, und diese Zahlen geben auch die Aequivalentgewichte dieser Elemente bezogen auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs als Einheit, soweit nur jetzt Vergleichen möglich sind. Aber dass das Aequivalenzverhältniss zweier Elemente nicht immer ein constantes, das Aequivalentgewicht eines Elementes nicht immer durch dieselbe Zahl ausgedrückt ist, geht schon daraus hervor, dass dieselben Elemente sich manchmal nach verschiedenem Verhältniss zu chemisch ähnlichen Verbindungen vereinigen können. Nennen wir Aequivalentgewicht eines Metalls diejenige Menge desselben, welche so viel Sauerstoff (8 Gewichtsthle.), Chlor (35,5 Gewichtsthle.) u. s. w. in chemische Verbindung bringen kann, wie 1 Gewichtsth. Wasserstoff, so ergeben sich die Aequivalentgewichte der Metalle, welche nur Eine, oder doch wenigstens nur Eine basische, Sauerstoffverbindung, nur Eine Chlorverbindung bilden können, in unzweifelhafter Weise; so das Aequivalentgewicht des Magnesiums = 12, des Calciums = 20, des Zinks = 32,6 u. s. w. Aber das Quecksilber oder das Eisen bildet zwei basische Sauerstoffverbindungen und zwei entsprechende Chlorverbindungen; mit 8 Sauerstoff vereinigen sich 200 Quecksilber zu Oxydul, 100 zu Oxyd, mit 8 Sauerstoff 28 Eisen zu Oxydul, 18,7 zu Oxyd. Unzweifelhaft sind von diesen Metallen, was das Vermögen derselben betrifft, Sauerstoff zu einer basischen Verbindung zu fixiren, je nach den Umständen (je nachdem sich Oxydul oder Oxyd bildet) verschiedene Mengen mit 32,6 Zink, 20 Calcium, 1 Wasserstoff äquivalent. Das Aequivalentgewicht des Quecksilbers ist je nach den Umständen

= 200 oder = 100, das des Eisens = 28 oder = 18,7. Es ist an einzelnen Beispielen S. 56 f. gezeigt worden, auf welche Betrachtungen hin man einem solchen Metall von den verschiedenen Aequivalentgewichten, mit welchen wirkend es auftreten kann, Eins als ihm bei der Vergleichung mit anderen Metallen gleichsam vorzugsweise zukommend beilegt. Aber dass für jedes Element gewöhnlich nur Eine Zahl als Aequivalentgewicht genannt wird, darf nicht vergessen lassen, dass einzelne Elemente unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Aequivalentgewichten wirken können, oder dass das Aequivalenzverhältniss zweier Elemente manchmal je nach den Umständen ein verschiedenes sein kann. — Wir kommen hierauf noch wiederholt, bei der Besprechung der atomistischen Theorie und in den Betrachtungen über Aequivalentgewicht u. a. im letzten Abschnitte, zurück. Hier mag zunächst nur noch bemerkt werden, dass eine Verschiedenheit des Aequivalenzverhältnisses sich manchmal auch noch in anderer Weise als der eben dargelegten, unter Zuziehung indirecterer Vergleichung ergeben kann. Wie S. 57 f. erörtert wurde, sind in gewisser Beziehung 27,5 Mangan mit 1 Wasserstoff, ferner 1 Wasserstoff mit 35,5 Chlor äquivalent, woraus sich das Aequivalenzverhältniss für Mangan und Chlor = 27,5 : 35,5 (das gewöhnlich für diese beiden Elemente angenommene) folgern lässt. Aber in dem übermangansauren Kali und in dem überchlorsauren Kali — zwei sehr ähnlichen Verbindungen, welche nicht nur gleiche Krystallform zeigen, sondern auch in veränderlichen Verhältnissen gemischt krystallisiren können — kommen auf dieselbe Menge (39,1) Kalium oder (64 Thle.) Sauerstoff solche Quantitäten Mangan und Chlor, dass diese sich = 55 : 35,5 verhalten; das Aequivalenzverhältniss für Mangan und Chlor ist hier ein von dem vorhin angegebenen verschiedenes.

Die Unsicherheit, welche bei der Bestimmung des Aequivalentgewichtes eines Elementes bleiben kann, wenn man sich dabei nur auf die Betrachtung seines chemischen Verhaltens stützt, hat manchmal dahin geführt, dass man auch andere Eigenschaften mit in Betracht zog. Für viele physikalische Eigenschaften zeigt sich nämlich ein Zusammenhang mit den Aequivalentgewichten, und damit ist die Möglichkeit gegeben, auch aus physikalischen Eigenschaften auf das chemische Aequivalentgewicht eines Elementes zu schliessen oder, wo die Betrachtung des chemischen Verhaltens eines Elementes darüber zweifelhaft lässt welche unter mehreren Zahlen als das wahre Aequivalentgewicht desselben zu betrachten sei, zwischen diesen zu entscheiden. Diese Beziehungen zwischen einzelnen physikalischen Eigenschaften und dem Aequivalentgewicht werden in späteren Abschnitten ausführlicher erörtert. Hier war darzulegen, wie die Betrachtung rein chemischer Thatsachen zur Erkenntniss der Aequivalenzverhältnisse und Aequivalentgewichte führte, und damit zur Grundlage der Gesetze, welche die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen regeln; es war zu zeigen, wie die Aequivalenzverhältnisse und Aequivalentgewichte auf rein chemischer Grundlage für die Elemente, für viele mit grosser und für andere mit weniger Sicherheit, bestimmt und angenommen sind.

Die Aequivalentgewichte, welche von der Mehrzahl der Chemiker gewöhnlich den Elementen beigelegt werden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt (die Bedeutung der Zeichen As, Sb u. s. f. und der in der Anmerkung sich findenden Zeichen findet S. 67 f. ihre Erklärung).

Aluminium	Al = 13,7	Norium	No = ?
Antimon	Sb = 122	Osmium	Os = 99,6
Arsen	As = 75	Palladium	Pd = 53,3
Baryum	Ba = 68,5	Phosphor	P = 31
Beryllium	(Be = 4,7 ¹⁾ (Be = 7,0 ²⁾)	Platin	Pt = 98,7
Blei	Pb = 103,5	Quecksilber	Hg = 100
Bor	B = 10,9	Rhodium	Rh = 52,2
Brom	Br = 80	Rubidium	Rb = 85,4
Cadmium	Cd = 56	Ruthenium	Ru = 52,2
Cäsium	Cs = 123,4	Sauerstoff	O = 8
Calcium	Ca = 20	Schwefel	S = 16
Cerium	Ce = 46	Selen	Se = 39,7
Chlor	Cl = 35,5	Silber	Ag = 108
Chrom	Cr = 26,7	Silicium	(Si = 14 ³⁾ (Si = 21 ⁴⁾)
Didym	D = 48	Stickstoff	N = 14
Eisen	Fe = 28	Strontium	Sr = 43,8
Erbium	E = ?	Tantal	Ta = 68,8 ⁵⁾
Fluor	Fl = 19	Tellur	Te = 64
Gold	Au = 197	Terbium	Tb = ?
Jod	J = 127	Thallium	Tl = 204
Iridium	Ir = 99	Thorium	Th = 59,6 ⁶⁾
Kalium	K = 39,1	Titan	Ti = 25
Kobalt	Co = 29,5	Uran	U = 60
Kohlenstoff	C = 6	Vanadium	V = 68,6
Kupfer	Cu = 31,7	Wasserstoff	H = 1
Lanthan	La = 46,4	Wismuth	Bi = 210
Lithium	Li = 7	Wolfram	W = 92
Magnesium	Mg = 12	Yttrium	Y = ?
Mangan	Mn = 27,5	Zink	Zn = 32,6
Molybdän	Mo = 48	Zinn	Sn = 59
Natrium	Na = 23	Zirkonium	(Zr = 22,4 ⁷⁾ (Zr = 33,6 ⁸⁾ (Zr = 44,8 ⁹⁾)
Nickel	Ni = 29,5		
Niobium	Nb = 48,8		

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be₂O₃. — 3) Wenn Kieselsäure = SiO₂. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO₃. — 5) Wenn Tantalsäure = TaO₂. — 6) Wenn Thorerde = ThO. — 7) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 8) Wenn Zirkonerde = Zr₂O₃. — 9) Wenn Zirkonerde = ZrO₂.

Es bedarf nach dem Vorhergehenden kaum der nochmaligen Erinnerung, dass alle diese Zahlen nur relative sind; dass es ganz willkürlich ist, hier die Aequivalentgewichte aller Elemente auf das des Wasserstoffs als Einheit zu beziehen, und dass man mit demselben Rechte alle auf das des Sauerstoffs = 1 oder auf das des Sauerstoffs = 100 beziehen könnte. Längere Zeit war das Letztere, die Aequivalentgewichte aller Elemente auf das des Sauerstoffs = 100 zu beziehen, das Gebräuchlichere, und viele Chemiker haben diesen Gebrauch noch beibehalten. Dann wäre z. B. das Aequivalentgewicht des Schwefels = 200, das des Chlors = 443,7, das des Kupfers = 396,2, u. s. f., welche Zahlen unter sich und zu dem des Sauerstoffs = 100 in demselben Verhältniss stehen, wie die in der obigen Tabelle

enthaltenen Zahlen für dieselben Elemente. Nimmt man das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs im Verhältniss 100 : 8 grösser an, als in der obigen Tabelle geschehen, so muss man alle anderen Aequivalentzahlen in demselben Verhältniss grösser annehmen, alle Zahlen der obigen Tabelle mit $\frac{100}{8}$ multipliciren. Ist hingegen das Aequivalentgewicht eines Elements in Beziehung auf das des Sauerstoffs = 100 gegeben und man will es auf das des Wasserstoffs als Einheit oder das des Sauerstoffs = 8 reduciren, so muss man es im Verhältniss von 100 zu 8 verkleinern oder mit $\frac{8}{100}$ multipliciren; der Ausdruck, 1587,5 Jod seien äquivalent mit 100 Sauerstoff, ist gleichbedeutend damit, $1587,5 \cdot \frac{8}{100} = 127$ Jod seien mit 8 Sauerstoff äquivalent.

Die Aequivalentgewichte geben zunächst nur an, in welchem Gewichtsverhältniss sich zwei oder mehrere Elemente, bei der Vereinigung mit derselben Substanz zu chemisch-ähnlichen Verbindungen, vertreten können, oder in welchem Gewichtsverhältniss sie gleiche chemische Wirksamkeit haben. Die Wichtigkeit des Begriffs des Aequivalentgewichts wird aber dadurch noch bedeutend erhöht, dass die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen überhaupt auf den Aequivalentgewichten der Bestandtheile beruht. Aehnliches, wie sich oben (S. 53) für die Verbindungen aus Säuren und Basen ergab, findet auch für die Verbindungen statt, welche Elemente als nähere Bestandtheile enthalten. Die Verbindungen nach festen Verhältnissen entstehen erfahrungsgemäss alle in der Art, dass sich die Bestandtheile im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher Multipla derselben verbinden.

1 Aeq. Kalium (39,1 Gewichtstheile) verbindet sich mit 1 Aeq. Chlor (35,5 Gewichtstheilen) zu Chlorkalium. 1 Aeq. Kalium verbindet sich mit 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gewichtstheilen) zu Kali. 1 Aeq. Schwefel (16 Gewichtstheile) verbindet sich mit 2 Aeq. Sauerstoff ($2 \cdot 8 = 16$ Gewichtstheilen) zu schwefliger Säure, mit 3 Aeq. Sauerstoff ($3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen) zu Schwefelsäure. 1 Aeq. Eisen (28 Gewichtstheile) vereinigt sich mit 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gewichtstheilen) zu Eisenoxydul, 2 Aeq. Eisen ($2 \cdot 28 = 56$ Gewichtstheile) vereinigen sich mit 3 Aeq. Sauerstoff ($3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen) zu Eisenoxyd.

Diese sich stets zeigende Gesetzmässigkeit schliesst für Verbindungen, welche aus denselben Bestandtheilen nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt sind, als nothwendige Folgerung ein, dass die Quantitäten des einen Bestandtheils, welche in ihnen mit derselben Menge des anderen Bestandtheils verbunden sind, unter sich in einfachen Verhältnissen stehen (nämlich im Verhältniss der Anzahlen Aequivalentgewichte des einen Bestandtheils, welche sich mit 1 Aequivalentgewicht des anderen Bestandtheils vereinigen). Diese Folgerung wird als das Gesetz der multiplen Proportionen bezeichnet; sie tritt nicht hervor (so wenig wie das Gesetz der Zusammensetzung nach Aequivalenten oder Multiplen derselben), so lange man nur die procentische Zusammensetzung betrachtet. Letztere drückt

aus, wieviel von den Bestandtheilen in einer constanten Menge (100 Gewichtstheilen) der Verbindung enthalten ist; um die Gesetzmässigkeiten der Zusammensetzung zu ersehen, muss man hingegen aufsuchen, wieviel von dem einen Bestandtheil mit einer constanten Menge des andern Bestandtheils verbunden ist. Als diese constante Menge wollen wir das aus der obigen Tabelle entnommene Aequivalentgewicht setzen; die Gesetzmässigkeit zeigt sich natürlich unverändert, wenn man die Mengen des einen Bestandtheils für irgend welche, aber constante Mengen des anderen Bestandtheils berechnet. Es enthält in 100:

Kupferoxydul . . .	11,2	Sauerstoff u.	88,8	Kupfer, d. i. auf 8 Sauerstoff	63,4	Kupfer	
Kupferoxyd . . .	20,2	„ „	79,8	„ d. i. „ 8 „	31,7	„	
Kohlenoxyd . . .	42,9	Kohlenstoff u.	57,1	Sauerstoff, d. i. auf 6 Kohlenst.	8	Sauerst.	
Kohlensäure . . .	27,3	„ „	72,7	„ d. i. „ 6 „	16	„	
Schweflige Säure	50	Schwefel u.	50	Sauerstoff, d. i. auf 16 Schwefel	16	Sauerst.	
Schwefelsäure . .	40	„ „	60	„ d. i. „ 16 „	24	„	
Manganoxydul . .	77,5	Mangan u.	22,5	Sauerst., d. i. auf 27,5 Mangan	8	Sauerst.	
Manganoxyd . . .	69,6	„ „	30,4	„ d. i. „ 27,5 „	12	„	
Manganhyperoxyd	63,4	„ „	36,6	„ d. i. „ 27,5 „	16	„	
Mangansäure . .	53,4	„ „	46,6	„ d. i. „ 27,5 „	24	„	
Uebermangansäure	49,5	„ „	50,5	„ d. i. „ 27,5 „	28	„	

Die Mengen Kupfer, welche mit derselben Menge Sauerstoff zu Kupferoxydul und Kupferoxyd verbunden sind, verhalten sich wie 2 zu 1; die Mengen Sauerstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäure, bezogen auf dieselbe Menge Kohlenstoff, wie 1 zu 2; die Mengen Sauerstoff, die in der schwefligen Säure und der Schwefelsäure mit derselben Menge Schwefel verbunden sind, wie 2 zu 3; die Mengen Sauerstoff endlich, die in den oben genannten Manganverbindungen mit derselben Menge Mangan vereinigt sind, wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$.

Das Gesetz der multiplen Proportionen gilt nicht nur für die Verbindungen, welche sich unmittelbar aus Elementen zusammensetzen, sondern auch für die Verbindungen, deren Bestandtheile bereits zusammengesetzte Körper sind. — Die Mengen von derselben Säure z. B., welche sich mit einer und derselben Menge einer Basis zu verschiedenen Salzen vereinigen können, stehen in einfachen Verhältnissen zueinander. In dem sauren schwefelsauren Kali ist auf dieselbe Menge Kali eine zweimal so grosse Menge Schwefelsäure enthalten, als in dem neutralen schwefelsauren Kali. Die Oxalsäure bildet mit Kali drei verschiedene Salze, in welchen die mit derselben Menge Kali verbundenen Mengen Oxalsäure sich wie $1 : 2 : 4$ verhalten.

Ein weiterer Erfahrungssatz ist, dass das Aequivalentgewicht einer Verbindung gleich ist der Summe der Aequivalentgewichte der in ihr enthaltenen Bestandtheile. *1 Aeq. (39,1 Gewichtstheile) Kalium verbindet sich mit 1 Aeq. (8 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (47,1 Gewichtstheilen) Kali; 1 Aeq. (12 Gewichtstheile) Magnesium verbindet sich mit 1 Aeq. (8 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (20 Gewichtstheilen) Magnesia; 1 Aeq. (16 Gewichtstheile) Schwefel verbindet sich mit 3 Aeq. ($3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen)

Sauerstoff zu (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure; 1 Aeq. (14 Gewichtstheile) Stickstoff verbindet sich mit 5 Aeq. ($5 \cdot 8 = 40$ Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure. Zunächst ist zu beachten, wie die Summen der in die Verbindungen eintretenden Aequivalentgewichte die Aequivalentgewichte der Verbindungen geben: 47,1 Gewichtstheile Kali sind äquivalent mit 20 Gewichtstheilen Magnesia, 40 Gewichtstheile Schwefelsäure sind äquivalent mit 54 Gewichtstheilen Salpetersäure. Weiter zeigt es sich, dass auch diese zusammengesetzten Körper sich entweder geradezu nach ihren Aequivalentgewichten vereinigen (welche also durch die Summen der Aequivalentgewichte der in ihnen enthaltenen Bestandtheile gegeben sind), oder nach einfachen Multiplen derselben. 1 Aeq. (20 Gewichtstheile) Magnesia vereinigt sich mit 1 Aeq. (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure oder mit 1 Aeq. (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure; 1 Aeq. (47,1 Gewichtstheile) Kali vereinigt sich mit 1 Aeq. (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure; 1 Aeq. (47,1 Gewichtstheile) Kali vereinigt sich mit 1 Aeq. (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure zu neutralem, mit 2 Aeq. ($2 \cdot 40 = 80$ Gewichtstheilen) Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Kali. Und noch weiter: 1 Aeq. ($20 + 40 = 60$ Gewichtstheile) schwefelsaure Magnesia vereinigt sich mit 1 Aeq. ($47,1 + 40 = 87,1$ Gewichtstheilen) schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz.

Die hier dargelegten Regelmässigkeiten in Betreff der Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen lassen sich so zusammenfassen: Das Aequivalenzverhältniss derselben Körper (einfacher oder zusammengesetzter) von chemisch-ähnlicher Wirkungsweise ist unter allen Umständen dasselbe; Körper (einfache oder zusammengesetzte) verbinden sich im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher Multipla derselben.

Eine sehr einfache Ausdrucksweise für diese Regelmässigkeiten und zugleich für die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen ergibt sich, wenn man die Gewichte, statt in Gewichtstheilen, die immer auf dieselbe Gewichtseinheit bezogen sind, sofort auf Aequivalentgewichte reducirt angiebt. Um ein triviales Bild zu gebrauchen, sind sich 16 Gewichtstheile Schwefel und 8 Sauerstoff, oder 39,1 Kalium und 12 Magnesium, oder 47,1 Kali und 20 Magnesia u. s. w. eben so gleichwerthig in chemischer Beziehung, wie 15 Gewichtstheile Silber und 1 Gold im gewöhnlichsten Sinne des Worts, als Mittel, den Kaufpreis anderer Gegenstände damit festzustellen, gleichwerthig sind. Wie gleiche Geldwerthe durch verschiedene Gewichtsmengen Silber, Gold, Kupfer u. s. w. repräsentirt sind, so sind gleiche chemische Werthe, d. h. Aequivalentgewichte der verschiedenen Substanzen, durch verschiedene Gewichte ausgedrückt. Wie im gewöhnlichen Leben nicht nach Gewichten der verschiedenen als Geld benutzten Metalle gerechnet wird, sondern nach Geldeinheiten, welche bei verschiedenen Metallen verschieden schwer sind (sofern das 15fache Gewicht Silber denselben Werth hat, wie das einfache Gewicht Gold), so wird auch in der Chemie nach Wertheinheiten, den chemischen Aequivalentgewichten, gerechnet, welche bei den verschiedenen Substanzen ungleich schwer sind.

Um diese Art, die chemische Zusammensetzung nach Aequivalentge-

wichten der Bestandtheile auszudrücken, leichter ausführbar zu machen, bedient man sich der chemischen Zeichen und Formeln. Den Elementen giebt man Zeichen (für jedes Element aus dem oder den ersten Buchstaben der lateinischen Benennung gebildet), welche nicht bloss qualitative Bedeutung haben, nicht bloss sagen, welches Element gemeint ist, sondern denen auch quantitative Bedeutung, die der Aequivalentgewichte, beigelegt ist*). Diese Zeichen sind in die S. 63 gegebene Tabelle aufgenommen. K bedeutet 39,1 Gewichtstheile Kalium, Mg 12 Gewichtstheile Magnesium, Al 13,7 Gewichtstheile Aluminium, O 8 Gewichtstheile Sauerstoff, S 16 Gewichtstheile Schwefel u. s. w. Die den Zeichen beigelegten Zahlenwerthe haben natürlich auch nur eine relative Bedeutung; hier und in der S. 63 gegebenen Tabelle beziehen sie sich auf $H = 1$, das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist als Einheit genommen. — Durch kleine Zahlen, welche man neben rechts, oben oder unten, dem Zeichen für jedes Element beifügt, drückt man aus, wie viel solcher Anzahlen Gewichtstheile, d. h. wie viele Aequivalentgewichte von ihm in die Verbindung eingehen; wo keine solche Zahl beigelegt ist, soll 1 Aeq. bezeichnet werden. So bedeutet HO eine Verbindung aus 1 Aeq. = 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 1 Aeq. = 8 Gewichtstheilen Sauerstoff; so SO_3 oder SO^3 eine Verbindung von 1 Aeq. = 16 Gewichtstheilen Schwefel mit 3 Aeq. = $3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen Sauerstoff; so Al_2O_3 eine Verbindung von 2 Aeq. = $2 \cdot 13,7 = 27,4$ Gewichtstheilen Aluminium mit 3 Aeq. = $3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen Sauerstoff.

Ein solcher Ausdruck in Zeichen, wieviel Aequivalente der Bestandtheile in einer Verbindung enthalten sind, heisst die Formel der letzteren. Sofern das Aequivalentgewicht einer Verbindung durch die Summe der Aequivalentgewichte der in sie eingehenden Bestandtheile gegeben ist, ist auch die Formel einer Verbindung zugleich der Ausdruck des Aequivalentgewichts der letzteren, und die Formel einer Verbindung kann, wo diese als Bestandtheil complicirter Verbindungen auftritt, ebenso als chemisches Zeichen gebraucht werden, wie die einfachen chemischen Zeichen für die Elemente gebraucht wurden. Um die Formeln complicirter Verbindungen zu schreiben und anschaulich zu machen, welche Bestandtheile man in ihnen als nähere annimmt und wie diese wiederum zusammengesetzt sind, wendet man das Symbol $+$, Kommata oder Punkte, und Klammern an, und schreibt die Zahlen, welche ausdrücken, wieviel Aequivalentgewichte eines zusammengesetzten Bestandtheils in eine Verbindung eingehen, vor das Zeichen (die Formel) dieses Bestandtheils. Jede Zahl, welche vor einem Zeichen steht, bezieht sich auf alles Folgende bis zur nächsten Abtheilung (bis zum nächsten $+$ oder , oder .), und wenn sie vor einer Klammer steht auf Alles, was in dieser eingeschlossen ist; jede Zahl, welche nach einem Zeichen, oben oder unten, steht, bezieht sich nur auf dieses eine Zeichen, wenn nicht mehrere Zeichen ausdrücklich durch eine Klammer vereinigt sind. Durch das Symbol $+$ trennt man die näheren Bestandtheile einer Verbindung, und in diesen die sie zusammensetzenden Körper durch , oder .

*) Manchmal gebraucht man diese Zeichen auch nur in qualitativer Bedeutung; es ist dies indessen, wenn auch abkürzend, doch eigentlich ein Missbrauch, welcher leicht zu Missverständnissen Anlass geben kann.

Findet man z. B. die Formel des sauren schwefelsauren Kalis geschrieben: $\text{KO}, 2\text{SO}_3 + \text{HO}$, so bezieht sich die Zahl 2 vor SO_3 nicht bloss auf S, sondern auch auf O_3 , es bedeutet 2SO_3 2 Aeq. Schwefelsäure, d. i. 2 Aeq. Schwefel und 6 Aeq. Sauerstoff. In der Formel der krystallisirten schwefelsauren Magnesia: $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ bezieht sich die Zahl 7 vor HO auf beide Zeichen, H und O; 7 Aeq. Wasser, nicht etwa nur 7 Aeq. Wasserstoff sind gemeint. In der Formel des Malachits (basisch-kohlensauren Kupferoxyds): $2\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{HO}$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 2 vor CuO nur auf diese beiden Zeichen, nicht über das Komma hinaus. In der Formel des Grünbleierz: $3(3\text{PbO}, \text{PO}_3) + \text{PbCl}$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 3 vor der Klammer auf alles in derselben Stehende; die Formel repräsentirt eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Chlorblei 3 Aeq. einer Verbindung aus 3 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Phosphorsäure enthält, oder welche auf 1 Aeq. Chlorblei 9 Aeq. Bleioxyd und 3 Aeq. Phosphorsäure enthält. In der Formel der Dinitrobenzoësäure: $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2\text{O}_4$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 2 hinter (NO_4) auf alles in die Klammer Eingeschlossene, und $(\text{NO}_4)_2$ bedeutet 2 Aeq. Stickstoff und 8 Aeq. Sauerstoff (2 Aeq. Untersalpetersäure).

Einzelne Abkürzungen, welche früher noch häufiger in Anwendung kamen, findet man jetzt noch oft gebraucht. So z. B. die Anzahl Aequivalente Sauerstoff, welche mit einem Element verbunden sind, durch Punkte über dem Zeichen desselben auszudrücken (Pb ist gleichbedeutend mit PbO ; Mn gleichbedeutend mit MnO_2); dann bezieht sich eine rechts oben (selten unten) neben ein Zeichen geschriebene Zahl nicht nur auf dieses Zeichen, sondern auch auf die Sauerstoffäquivalente, welche durch die Punkte angedeutet sind. Es ist z. B.



Zwei Aequivalente eines Elementes deutet man manchmal dadurch an, dass man das Zeichen desselben durchstrichen sein lässt. Es ist z. B. als Formel des Alauns:



In ganz entsprechender Weise drückt man manchmal die Anzahl Aequivalente Schwefel, welche mit einem Aequivalent (oder zweien) eines Elementes in Verbindung sind, durch Striche aus, welche man über das Zeichen des Elementes (oder das durchstrichene Zeichen) setzt*). Es sind z. B. gleichbedeutend die Formeln



Manchmal bezeichnet man Gruppen von Elementen, welche in Verbindungen eingehen, durch besondere ganz conventionelle (gewöhnlich die Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennung wiedergebende) Zeichen, und setzt über diese das Zeichen —, wenn die Gruppe als eine wasserfreie Säure betrachtet wird, das Zeichen +, wenn sie eine Basis ist. So schreibt

*) Durch Striche, welche über oder an die Zeichen der Elemente oder die Formeln von Verbindungen gesetzt werden, bezeichnet man in der neueren Zeit häufiger etwas Anderes, im letzten Abschnitt zu Besprechendes (die sogenannte Aequivalentigkeit der Atome).

man oft für das Cyan C_2N das Zeichen Cy, für die in vielen vom Wein-geist sich ableitenden Verbindungen enthaltene Gruppe C_4H_5 , welche als Aethyl bezeichnet wird, das Zeichen Ae, für die Gruppe $C_4H_3O_3$, welche zusammen mit einer Basis die essigsauren Salze bildet, das Zeichen $\overline{A}$, für die Gruppe $C_{20}H_{12}NO_2$, das Chinin, das Zeichen Ch^+ . Für das Cyanblei z. B. sind dann die Formeln $PbCy$ und PbC_2N , für das essigsaure Silberoxyd die Formeln AgO , $\overline{A}$ und AgO , $C_4H_3O_3$ gleichbedeutend, u. s. w.

Man unterscheidet empirische und rationelle Formeln. Die empirischen Formeln geben nur an, in welchem Aequivalentverhältniss die Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, oder wie viel Aequivalente jedes Elements sich in einem Aequivalent der Verbindung finden. Die rationellen Formeln drücken zugleich eine Ansicht darüber aus, in welcher Weise die Elemente in der Verbindung zu näheren Bestandtheilen derselben gruppirt sind. Das neutrale schwefelsaure Kali hat die empirische Formel KSO_4 ; die früher allgemein, jetzt noch von vielen Chemikern dafür angenommene rationelle Formel ist KO , SO_3 , welche ausdrückt, dass von den 4 Aeq. Sauerstoff in dem schwefelsauren Kali eines bereits mit Kalium zu Kali, die drei anderen mit dem Schwefel zu Schwefelsäure vereinigt seien. Die empirische Formel des salpetersauren Ammoniaks ist $N_2H_4O_6$, aus welcher einige Chemiker als rationelle Formel NH_3 , HO , NO_5 ableiten (wonach es eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit Ammoniak und Wasser wäre und letzteres bereits in dem salpetersauren Ammoniak fertig gebildet existirte), andere die Formel NH_4O , NO_5 (wonach dieses Salz eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit einem Oxyd der Elementengruppe NH_4 wäre, und Wasser als solches darin nicht präexistirte), und noch andere schreiben die rationelle Formel wieder anders. Die empirische Formel einer Verbindung kann mit Sicherheit festgestellt werden, die rationelle aber nicht; letztere ist immer ein Ausdruck von theoretischen Ansichten, die der Natur der Sache nach mit dem Vorschreiten der Wissenschaft sich ändern. Auf die Ansichten der Chemiker in Betreff der rationellen Formeln der Verbindungen kommen wir in einem besonderen Abschnitt zurück.

Es ist selbstverständlich, dass der Gebrauch der chemischen Formeln eine Uebereinkunft voraussetzt, welche Gewichtsmengen durch die Zeichen der Elemente repräsentirt sein sollen. Dabei kommt es nicht darauf an, ob die zu Grund gelegten Aequivalentgewichte stets durch dieselben Zahlen ausgedrückt sind, sofern nur zwischen den verschiedenen Zahlen für alle Elemente immer dieselben Verhältnisse bestehen. Es ändert Nichts in den Formeln, ob man bei der Anwendung der Zeichen der Elemente unter ihnen die in der Tabelle S. 63 angegebenen Aequivalentgewichte versteht, oder durchgängig 12,5 mal so grosse, oder stets nur halb so grosse. Das Verhältniss zwischen den einzelnen angenommenen Aequivalentgewichten wird damit nicht geändert, und dieselbe Formel drückt dann immer dieselbe Zusammensetzung aus, sie giebt ja auch nur ein Zusammensetzungsverhältniss. Verstehe man unter H 1 Gewichtstheil Wasserstoff, unter O 8 Gewichtstheile Sauerstoff und unter Si 21 Gewichtstheile Silicium, oder verstehe man unter H 12,5 Gewichtstheile Wasserstoff, unter O 100 Gewichtstheile Sauerstoff und unter Si 262,5 Gewichtstheile Silicium, so drückt in

beiden Fällen die Formel HO die Zusammensetzung des Wassers aus, in welchem auf je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind, und SiO_3 die Zusammensetzung der Kieselsäure, in welcher die Gehalte an Silicium und an Sauerstoff sich verhalten wie 7 zu 8. Wenn man unter O noch 8 Gewichtstheile Sauerstoff versteht, unter H aber nur $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Wasserstoff und unter Si 14 Gewichtstheile Silicium, so können die Formeln HO und SiO_3 nicht mehr die Zusammensetzung des Wassers und der Kieselsäure ausdrücken, sondern man muss die Formeln H_2O und SiO_2 schreiben. Für einige Elemente sind nun, wie oben erwähnt wurde, zu verschiedenen Zeiten verschiedene Zahlen als das Aequivalentgewicht richtiger ausdrückend betrachtet worden, oder selbst jetzt noch von verschiedenen Chemikern angenommen (z. B. gerade für das Silicium; vergl. S. 59 f.); je nach der einen oder der anderen Annahme des Aequivalentgewichts eines Elementes werden im Allgemeinen die Formeln seiner Verbindungen verschiedene (vergl. die Anmerkung zur Tabelle S. 63). Wie in den folgenden Abschnitten zu erörtern ist, lässt man auch manchmal die chemischen Zeichen der Elemente etwas anderes bedeuten als die Aequivalentgewichte derselben, z. B. s. g. Atomgewichte, welche von den Aequivalentgewichten verschieden sein können; natürlich können dann auch für dieselben Substanzen sich andere Formeln ergeben.

Für das Verständniss einer Formel, d. h. welche Zusammensetzung eigentlich dadurch ausgesprochen sei, und für die Aufstellung von Formeln muss also vorerst bestimmt sein, welche Gewichtsmengen man unter den chemischen Zeichen versteht. In dem Folgenden setzen wir, wo nicht ausdrücklich ein anderes Gewicht einmal vergleichungsweise angenommen wird, stets die Gültigkeit der S. 63 zusammengestellten Aequivalentgewichte für die dabei angegebenen Zeichen voraus.

Wenn die Formel einer Verbindung gegeben ist und darüber kein Zweifel waltet, welche Gewichte die in der Formel vorkommenden Zahlen bedeuten sollen, so ist es sehr leicht, die procentische Zusammensetzung zu berechnen. Man übersetzt geradezu die Zeichen in Gewichtstheile und findet durch einfache Proportionalrechnung, wie viel Gewichtstheile jedes Bestandtheils in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten sind.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ für den Alkohol bedeutet, dass darin vereinigt sind:

4 C	entsprechend	4 . 6 = 24	Gewichtstheilen	Kohlenstoff,
6 H	„	6 . 1 = 6	„	Wasserstoff,
2 O	„	2 . 8 = 16	„	Sauerstoff,
				46

46 Gewichtstheile Alkohol enthalten also 24 Gewichtstheile Kohlenstoff, 100 Alkohol mithin 52,18 Kohlenstoff. In gleicher Weise findet man den Wasserstoffgehalt = 13,04, den Sauerstoffgehalt = 34,78 Procent.

Kommen in einer Formel zusammengesetzte Substanzen als nähere Bestandtheile vor, so berechnet man zunächst die Aequivalentgewichte der letzteren. Um aus der Formel des Bittersalzes: $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, die procentische Zusammensetzung desselben abzuleiten, berechnet man zuerst, dass

Mg entspricht 12 Gewichtstheilen		Mg O entspricht 20 Gewichtstheilen,
O " 8 "		
S " 16 "		SO ₃ " 40 "
3 O " 24 "		
H " 1 "		HO " 9 "
O " 8 "		

und hat nun

Mg O entsprechend	20 Gewichtstheilen	Magnesia,
SO ₃ "	40 "	Schwefelsäure,
7 HO "	7 · 9 = 63 "	Wasser,
	123	

123 Gewichtstheile Bittersalz enthalten 20 Magnesia, 40 Schwefelsäure, 63 Wasser; 100 Bittersalz enthalten mithin 16,26 Magnesia, 32,52 Schwefelsäure und 51,22 Wasser.

Nicht schwieriger im Princip ist die Berechnung der empirischen Formel einer Verbindung aus der gegebenen procentischen Zusammensetzung, wenn die letztere absolut genau bekannt ist. Wohl aber kann die Aufstellung der empirischen Formel erschwert sein, wenn — wie dies in Wirklichkeit immer der Fall ist — die procentische Zusammensetzung das Resultat einer der Wahrheit nur mehr oder weniger sich nähernden Analyse ist.

Die procentische Zusammensetzung giebt an, wie viel von den Bestandtheilen, die Gewichte derselben auf dieselbe Gewichtseinheit bezogen, in 100 Thln. der Verbindung enthalten ist. Es soll gefunden werden, in welchem Verhältniss die Bestandtheile vereinigt sind oder wie viel von ihnen in der Verbindung enthalten ist, als Gewichtseinheit für jeden Bestandtheil das Aequivalentgewicht desselben angenommen.

Es sei z. B. für die procentische Zusammensetzung des Platinchlorids gefunden:

Platin 58,16 Procent,
Chlor 41,84 "

Wenn, der Seite 63 gegebenen Tabelle zufolge, 98,7 Gewichtstheile Platin 1 Aeq. dieses Körpers repräsentiren, so entsprechen 58,16 Gewichtstheile 0,589 Aeq.; und wenn 35,5 Gewichtstheile Chlor 1 Aeq. dieses Elements repräsentiren, so entsprechen 41,84 Gewichtstheile 1,178 Aeq.; nach den Proportionalansätzen:

$$98,7 : 1 = 58,16 : 0,589$$

$$35,5 : 1 = 41,84 : 1,178.$$

Auf 0,589 Aeq. Platin kommen im Platinchlorid somit 1,178 Aeq. Chlor, oder auf 1 Aeq. Platin kommen darin 2 Aeq. Chlor.

Wie viele Aequivalente der Bestandtheile durch die Procentgehalte an denselben angezeigt werden, erfährt man also, wenn man mit den Aequivalentgewichten der Bestandtheile in die Procentgehalte dividirt; die so sich ergebenden Quotienten stehen unter sich in dem Verhältniss, in welchem die Bestandtheile, nach Aequivalentgewichten derselben, die Verbindung zusammensetzen. Der einzelne Quotient lehrt Nichts kennen, nur die Vergleichung mehrerer Quotienten giebt über das Aequivalentverhältniss Auf-

schluss, nach welchem die Bestandtheile zusammengetreten sind. Die Zahlenwerthe für die einzelnen Quotienten können sogar bei verschiedenen Arten der Berechnung sich ganz verschieden ergeben, aber für dieselbe Verbindung wird sich, so lange die Annahmen für die Aequivalentgewichte der Bestandtheile nicht wesentlich geändert werden, immer dasselbe Verhältniss zwischen den Quotienten ergeben. Die eben geführte Rechnung — gestützt darauf, dass der Gehalt an Bestandtheilen für 100 Thle. der Verbindung gefunden war und die Aequivalentgewichte des Platins und des Chlors zu 98,7 und 35,5 (auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen) angenommen wurden — war:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Platin	58,16	: 98,7	= 0,589
Chlor	41,84	: 35,5	= 1,178

Die Rechnung würde, wenn man die Aequivalentgewichte des Platins und des Chlors = 1233,7 und 443,7 (auf das des Sauerstoffs = 100 bezogen; vgl. S. 63 f.) annimmt, sich so gestalten:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Platin	58,16	: 1233,7	= 0,04715
Chlor	41,84	: 443,7	= 0,09430

Oder, wenn man den Gehalt an den Bestandtheilen nicht für 100 Gewichtstheile Verbindung angiebt (was ja nur conventionell geschieht, aber eigentlich ganz willkürlich ist), sondern z. B. für 1000, und die zuerst gebrauchten Aequivalentgewichte (98,7 für Platin und 35,5 für Chlor) wieder annimmt:

	Gehalt in 1000.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Platin	581,6	: 98,7	= 5,89
Chlor	418,4	: 35,5	= 11,78

Immer ist der Quotient aus dem Aequivalentgewicht in die Anzahl Gewichtstheile, die in derselben Menge Verbindung enthalten sind, für Chlor zweimal so gross, als bei Platin, und das Endresultat der Rechnungen ist immer dasselbe, dass in dem Platinchlorid mit 1 Aeq. Platin 2 Aeq. Chlor verbunden sind oder dass seine Formel PtCl_2 ist.

Die Quotienten, welche sich durch Division der Aequivalentgewichte der Bestandtheile in die Procentgehalte ergeben, stehen unter sich in einfachen Verhältnissen, weil sich die Verbindungen aus den Bestandtheilen nach einfachen Aequivalentverhältnissen der letzteren zusammensetzen. Die Ableitung ist häufig ganz so einfach, wie in dem eben gewählten Beispiel. Sei z. B. die procentische Zusammensetzung des Kupfervitriols gefunden, wie unten angegeben, und bekannt, dass 1 Aeq. Kupferoxyd (CuO) 39,7, 1 Aeq. Schwefelsäure (SO_3) 40, 1 Aeq. Wasser (HO) 9 Gewichtstheile wiegt, so berechnet man die Quotienten:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Kupferoxyd	31,8	: 39,7	= 0,801
Schwefelsäure	32,1	: 40	= 0,802
Wasser	36,1	: 9	= 4,011

und ersieht, dass diese Quotienten im Verhältniss 1 : 1 : 5 stehen, oder dass im Kupfervitriol auf 1 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd 5 Aeq. Was-

ser enthalten sind, dass seine Formel durch $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ auszu-
drücken ist.

Wenn für das als Boulangerit bezeichnete Mineral die folgende pro-
centische Zusammensetzung gegeben ist, so findet man für die Aufstellung
einer Formel die Quotienten:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Antimon	23,1	: 122	: 0,189
Blei	58,7	: 103,5	: 0,567
Schwefel	18,2	: 16	: 1,138

Diese Quotienten verhalten sich wie 1 : 3 : 6, und letzteres Verhält-
niss ist das der Bestandtheile, nach Aequivalenten derselben, in dieser Ver-
bindung, deren empirische Formel danach SbPb_3S_6 zu schreiben ist; aus
dieser empirischen Formel leitet sich leicht als rationelle $3 \text{PbS}, \text{SbS}_3$ ab,
welche man deshalb für richtig hält, weil beide darin als nähere Bestand-
theile angenommene Körper wirklich existiren.

Die Vergleichung der Quotienten, welche man durch Division der
Aequivalentgewichte der Bestandtheile einer Verbindung in die Procent-
gehalte an diesen Bestandtheilen erhält, lehrt zunächst nur das Verhältniss
kennen, in welchem die Bestandtheile nach Aequivalenten vereinigt sind,
nicht aber die absolute Anzahl Aequivalente der Bestandtheile, welche in
Einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Ist z. B. für die kry-
stallisirte Benzoëssäure die unten angegebene procentische Zusammensetzung
gefunden, und sucht man jene Quotienten:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Kohlenstoff	68,8	: 6	= 11,47 (= 7 . 1,64)
Wasserstoff	5,0	: 1	= 5,00 (= 3 . 1,67)
Sauerstoff	26,2	: 8	= 3,27 (= 2 . 1,64)

so ergibt sich für das Verhältniss, nach welchem hier Kohlenstoff-, Was-
serstoff- und Sauerstoffäquivalente vereinigt sind, als einfacher Ausdruck
7 : 3 : 2; aber es bleibt unentschieden, ob die Formel von 1 Aeq. krystal-
lisirter Benzoëssäure $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ oder $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{O}_6$ zu schreiben sei,
da allen diesen Formeln dasselbe Verhältniss der Anzahlen Aequivalent-
gewichte der Bestandtheile gemeinsam ist und allen dieselbe procentische
Zusammensetzung entspricht. Die Untersuchung eines als neutral zu be-
trachtenden Salzes der Benzoëssäure entscheidet in einem solchen Falle für
eine unter den möglichen Formeln. Mit Bleioxyd bildet die Benzoëssäure
z. B. ein solches Salz, welches nach dem Trocknen bei 100°C . die unten
angegebene procentische Zusammensetzung ergab, die bei der Berechnung
zu folgenden Resultaten führt:

	Procentgehalt.	Aeq.-Gew.	Quotient.
Kohlenstoff	37,3	: 6	= 6,217 (= 14 . 0,444)
Wasserstoff	2,4	: 1	= 2,400 (= 5 . 0,480)
Sauerstoff	10,7	: 8	= 1,337 (= 3 . 0,445)
Bleioxyd	49,6	: 111,5	= 0,445 (= 1 . 0,445)

Die Quotienten für Bleioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff
verhalten sich hier wie 1 : 3 : 5 : 14, oder mit 1 Aeq. Bleioxyd sind im
benzoësauren Bleioxyd $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ verbunden. Betrachtet man dieses Salz
als ein gleich viel Aequivalente Bleioxyd und Benzoëssäure einschliessendes,

so müssen in Einem Aequivalent krystallisirter Benzoëssäure 14 Aeq. Kohlenstoff enthalten sein, und dieses entscheidet unter den Formeln, welche sich oben als mögliche für diese Verbindung ergaben, für die Formel $C_{14}H_6O_4$. Die letztere wird als das Aequivalentgewicht der krystallisirten Benzoëssäure ausdrückend betrachtet, und viele Chemiker leiten daraus als rationelle Formel den Ausdruck $HO, C_{14}H_5O_3$ ab, um die Beziehung der krystallisirten Benzoëssäure zu dem benzoësauren Bleioxyd $PbO, C_{14}H_5O_3$ zu versinnlichen; sie nehmen in der krystallisirten Benzoëssäure neben hypothetisch-wasserfreier Säure $\frac{1}{2}$ von der Zusammensetzung und dem Aequivalentgewicht $C_{14}H_5O_3$ Ein Aequivalent fertig gebildetes Wasser an, welches in den benzoësauren Salzen durch Basen (in dem obigen Bleisalz z. B. durch Bleioxyd) ersetzt sei.

Das für eine Verbindung statthabende Verhältniss der darin enthaltenen Aequivalente von Bestandtheilen tritt um so schärfer und unzweideutiger hervor, je einfacher es ist und je richtigere Zahlen die Bestimmung der procentischen Zusammensetzung ergeben hat. Man sieht leicht, dass z. B. bei der oben angegebenen Analyse des benzoësauren Bleioxyds der Gehalt an Wasserstoff etwas zu gross ausgefallen war (der Quotient 2,400 ist etwas, wenn auch nur sehr wenig, grösser, als der fünffache Quotient, der sich für das Bleioxyd ergab). Eine Analyse ist dann zur Ableitung der Formel brauchbar, wenn sie so genau ist, dass sie das für die Elemente in der Verbindung statthabende Aequivalentverhältniss unzweideutig erkennen lässt. Aus der so festgestellten Formel lässt sich dann, mit Benutzung der mit grösserer Genauigkeit festgestellten Aequivalentgewichte der Elemente, die theoretische Zusammensetzung (nach S. 70 f.) in Procenten berechnen und mit der empirisch gefundenen vergleichen oder an der Stelle der letzteren zu weiteren Rechnungen benutzen. Es ist z. B. für das benzoësaure Bleioxyd die procentische Zusammensetzung:

	Berechnet nach der Formel $PbO, C_{14}H_5O_3$.	Empirisch gefunden.
Kohlenstoff	37,42	37,3
Wasserstoff	2,23	2,4
Sauerstoff	10,69	10,7
Bleioxyd	49,66	49,6

Das Aequivalentgewicht der Verbindung $C_{14}H_5O_3$, welche sich in den benzoësauren Salzen mit einer Basis zusammenfindet und diese neutralisirt, ergibt sich leicht aus der Summe der Aequivalente der darin enthaltenen Elemente zu $14 \cdot 6 + 5 \cdot 1 + 3 \cdot 8 = 113$. Das Aequivalentgewicht dieser Verbindung kann auch aus der vorstehend angeführten Analyse des benzoësauren Bleioxyds empirisch abgeleitet werden. Nimmt man für dieses an, es enthalte gleichviel Aequivalente Bleioxyd und hypothetisch-wasserfreie Benzoëssäure ($C_{14}H_5O_3$), so müssen sich die Aequivalentgewichte dieser beiden Körper verhalten wie die Procentgehalte an denselben; in 100 benzoësaurem Bleioxyd wurden 49,6 Bleioxyd und (als das an 100 Fehlende) 50,4 hypothetisch-wasserfreie Benzoëssäure gefunden, und da das Aequivalentgewicht des Bleioxyds 111,5 ist, giebt die Proportion

$$49,6 : 50,4 = 111,5 : ?$$

das Aequivalentgewicht der hypothetisch-wasserfreien Benzoëssäure = 113,3,

hinlänglich genau mit der theoretisch sich berechnenden Zahl 113 übereinstimmend, um an der Gültigkeit der letzteren nicht zweifeln zu lassen. Diese Art der Rechnung, aus den bekannten Procentgehalten einer Verbindung an zwei Bestandtheilen und dem bekannten Aequivalentgewicht des einen Bestandtheils auf das des anderen zu schliessen, kommt häufig in Anwendung.

Es ist, namentlich wo das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile einer Verbindung ein weniger einfaches ist, oft von Vortheil, das Aequivalentgewicht derselben zuerst, annähernd wenigstens, aus Versuchen abzuleiten, ehe man dazu schreitet, auf das Verhältniss zu schliessen, in welchem die Elemente nach Aequivalenten in dieser Verbindung enthalten sind. Folgendes Beispiel möge den Gang einer solchen Berechnungsweise verdeutlichen.

In 100 Thln. des bei 100°C. getrockneten Brucins seien gefunden 70,0 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 7,6 Stickstoff und (als das an 100 Fehlende) 15,6 Sauerstoff. Von dem Doppelsalz, welches salzsaures Brucin mit Platinchlorid bildet, ergaben 100 Thle. 16,5 Platin. 100 Thle. krystallisirtes Brucin endlich verloren bei 100°C. 13,7 Wasser.

Es ist für das Doppelsalz aus salzsaurem Brucin und Platinchlorid, wie für solche Doppelsalze organischer Basen im Allgemeinen, anzunehmen, seine Formel sei $X, HCl + PtCl_2$, wenn X das Aequivalentgewicht der trockenen Base (hier des Brucins) bedeutet. Da Ein Aequivalent eines solchen Doppelsalzes Ein Aequivalent Platin enthält, muss sich sein Aequivalentgewicht zu dem des Platins (98,7) verhalten, wie 100 zu dem Procentgehalt an Platin. Diese Rechnung ausgeführt:

$$16,5 : 100 = 98,7 : ?$$

giebt 598,2 für das Aequivalentgewicht des Doppelsalzes. Zieht man hiervon das Gewicht von Allem, was in dem Doppelsalz mit trockenem Brucin vereinigt ist, also das Gewicht von $HCl + PtCl_2 = 206,2$ ab, so bleibt 392 für das Aequivalentgewicht des Brucins.

100 getrocknetes Brucin enthalten 70,0 Kohlenstoff, 392 Gewichtstheile Brucin (1 Aeq. entsprechend), also 274,4 Gewichtstheile Kohlenstoff, welche (da 6 Gewichtstheile Kohlenstoff 1 Aeq. repräsentiren) $= \frac{274,4}{6} = 45,7$ oder (da die Zahl ein einfaches Multiplum von 1 Aeq. Kohlenstoff sein muss) $= 46$ Aeq. Kohlenstoff sind. In derselben Weise findet man, dass 392 Gewichtstheile Brucin 26,6 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten, entsprechend 26 Aeq. Wasserstoff (unter Berücksichtigung, dass bei den Analysen organischer Körper in der Regel etwas mehr Wasserstoff gefunden wird, als sie wirklich enthalten); dass 392 Gewichtstheile Brucin 29,8 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, entsprechend $\frac{29,8}{14} = 2,1$ oder in ganzer Zahl 2 Aeq. Stickstoff; dass 392 Gewichtstheile Brucin 61,2 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten, entsprechend $\frac{61,2}{8} = 7,7$ oder in ganzer Zahl $= 8$ Aeq. Sauerstoff.

Hiernach setzt sich 1 Aeq. Brucin zusammen aus 46 Aeq. Kohlenstoff, 26 Aeq. Wasserstoff, 2 Aeq. Stickstoff und 8 Aeq. Sauerstoff; die Vergleichung der hiernach sich theoretisch berechnenden Zusammensetzung mit der empirisch gefundenen ist:

	Berechnet nach $C_{46}H_{26}N_2O_8$	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	70,05	70,0
Wasserstoff . . .	6,60	6,8
Stickstoff . . .	7,11	7,6
Sauerstoff . . .	16,24	15,6

Das aus der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$ sich theoretisch berechnende Aequivalentgewicht des Brucins ist 394; das aus der Analyse des Platindoppelsalzes empirisch abgeleitete war 392. Der nach der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$, $HCl + PtCl_2$ sich theoretisch berechnende Platingehalt des Doppelsalzes ist 16,44 Procent; der empirisch gefundene war 16,5 Procent.

Es ist jetzt, wo das Aequivalentgewicht des getrockneten Brucins gefunden ist, auch leicht, zu berechnen, wieviel Aequivalente Wasser damit im krystallisirten Brucin verbunden sind. In 100 Gewichtstheilen krystallisirtem Brucin wurden auf 86,3 trockenes Brucin 13,7 Wasser gefunden; auf 394 (1 Aeq.) trockenes Brucin kommen somit 62,6 Gewichtstheile Wasser, welche $\frac{62,6}{9} = 7$ Aeq. entsprechen. Nach der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 7HO$ berechnet sich der Wassergehalt zu 13,79 Procent; gefunden wurde er zu 13,7 Procent.

Die Berechnung des Aequivalentgewichts einer Substanz kann manchmal unsicher sein, wenn dieselbe sich mit einer anderen Substanz von bekanntem Aequivalentgewicht in mehreren Verhältnissen verbindet und es nicht von vornherein mit Sicherheit zu entscheiden ist, in welcher der Verbindungen gleichviel Aequivalente der beiden Bestandtheile anzunehmen seien. Man rechnet dann manchmal vortheilhaft in der Art, dass man zunächst die Mengen aller Bestandtheile in den verschiedenen Verbindungen auf eine constante Menge desjenigen Bestandtheils bezieht, von welchem man Grund hat zu glauben, dass von ihm in je 1 Aeq. sämmtlicher Verbindungen gleichviel Aequivalente enthalten seien.

Die meisten Säuren bilden nur Ein Silbersalz und in diesem ist dann auf 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Säure, oder in 1 Aeq. des Salzes 1 Aeq. Silber anzunehmen. Einzelne Säuren bilden aber mehrere Silbersalze. Eine warm gesättigte wässrige Lösung von Mekonsäure giebt z. B. bei dem Vermischen mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd ein in Wasser unlösliches weisses Silbersalz; eine mit Ammoniak schwach übersättigte Lösung von Mekonsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein als gelber Niederschlag sich ausscheidendes Silbersalz. Die procentische Zusammensetzung der freien Mekonsäure (nach dem Trocknen bei $100^{\circ}C.$), des weissen und des gelben Silbersalzes sei gefunden:

	Freie Mekonsäure.	Weisses Silbersalz.	Gelbes Silbersalz.
Kohlenstoff . . .	41,7	19,7	15,9
Wasserstoff . . .	2,0	0,5	0,2
Sauerstoff . . .	56,3	27,5	21,9
Silber	—	52,3	62,0

Um eine Uebersicht über die Verbindungsverhältnisse in diesem Falle zu gewinnen, thut man am besten, für alle Bestandtheile zu berechnen, wieviel von ihnen mit ein und derselben Menge Kohlenstoff verbunden ist. Die Anzahl Kohlenstoffäquivalente in einer organischen Säure bleibt im Allgemeinen unverändert, wenn die Säure Salze bildet, während der Gehalt an Wasserstoffäquivalenten bei theilweiser Ersetzung durch Metall (oder, wenn man in der freien Säure neben hypothetisch-wasserfreier Säure fertig gebildetes Wasser annimmt, bei Ersetzung des letzteren durch Metalloxyd) und der Gehalt an Wasserstoff- und an Sauerstoffäquivalenten durch Anwesenheit von Wasser in einem Salze geändert sein kann. Rechnet man aus den obigen Angaben, wieviel Wasserstoff, Sauerstoff und Silber mit irgend einer, aber constanten, Menge Kohlenstoff, z. B. 41,7 Gewichtstheilen verbunden ist, so findet man:

	Freie Mekonsäure.	Weisses Silbersalz.	Gelbes Silbersalz.
Kohlenstoff . . .	41,7	41,7	41,7
Wasserstoff . . .	2,0	1,1	0,5
Sauerstoff . . .	56,3	58,2	57,4
Silber	—	110,7	162,6

Man sieht jetzt sogleich, dass auf dieselbe Menge Kohlenstoff in allen diesen Verbindungen gleiche Mengen Sauerstoff kommen; Wasserstoffmengen in der freien Säure, dem weissen und dem gelben Silbersalze, welche sich verhalten wie 4 : 2 : 1; Silbermengen in dem weissen und dem gelben Salze, welche sich sehr nahe verhalten wie 2 : 3. Die einzige Möglichkeit, die Zusammensetzung dieser Verbindungen nach ganzen Aequivalentgewichten der darin enthaltenen Elemente auszudrücken, beruht darauf, in dem gelben Silbersalze 3, in dem weissen Silbersalze 2 Aeq. Silber anzunehmen. Rechnet man jetzt, wieviel Gewichtstheile der anderen Bestandtheile im gelben Silbersalze mit 3 Aeq. (324 Gewichtstheilen) Silber vereinigt sind, so findet man:

Für den Kohlenstoff (nach dem Ansatz: $162,6 : 41,7 = 324 : ?$)

83,1 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{83,1}{6} = 13,9$ oder in ganzer Zahl

14 Aeq. C;

für den Wasserstoff 1,0 Gewichtstheile, entsprechend 1 Aeq. H;

für den Sauerstoff 114,4 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{114,4}{8} = 14,3$ oder

in ganzer Zahl 14 Aeq. O.

Sucht man ebenso für das weisse Silbersalz, wieviel Gewichtstheile der anderen Bestandtheile hier mit 2 Aeq. (216 Gewichtstheilen) Silber vereinigt sind, so findet man:

Für den Kohlenstoff: 81,4 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{81,4}{6} = 13,6$
oder 14 Aeq. C;

für den Wasserstoff: 2,1 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{2,1}{1} = 2,1$ oder
2 Aeq. H;

für den Sauerstoff: 113,6 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{113,6}{8} = 14,2$
oder 14 Aeq. O.

Die empirische Formel des gelben Silbersalzes ist somit $C_{14}HAg_3O_{14}$, die des weissen $C_{14}H_2Ag_2O_{14}$, die der freien Säure (da diese nach dem schon oben Bemerkten die doppelte Zahl Aequivalente Wasserstoff als das weisse, die 4fache als das gelbe Silbersalz enthält) $C_{14}H_4O_{14}$. Die nach diesen Formeln theoretisch berechneten Zusammensetzungen sind, verglichen mit den empirisch gefundenen:

	Freie Säure		Weisses Silbersalz		Gelbes Silbersalz	
	berechnet	gefunden.	berechnet	gefunden.	berechnet	gefunden.
Kohlenstoff	42,00	41,7	20,29	19,7	16,12	15,9
Wasserstoff	2,00	2,0	0,48	0,5	0,19	0,2
Sauerstoff	56,00	56,3	27,05	27,5	21,50	21,9
Silber	—	—	52,18	52,3	62,19	62,0

Die Formeln $C_{14}H_4O_{14}$ für die freie Mekonsäure, $C_{14}H_2Ag_2O_{14}$ für das weisse und $C_{14}HAg_3O_{14}$ für das gelbe Silbersalz deuten an, dass die freie Säure in weisses Silbersalz übergeht, indem 2 Aeq. Wasserstoff in ihr durch 2 Aeq. Silber ersetzt werden, und in gelbes Silbersalz, indem 3 Aeq. Wasserstoff in der freien Säure durch 3 Aeq. Silber ersetzt werden. Wenn man der Ansicht ist, in der freien Säure sei bereits Wasser als näherer Bestandtheil enthalten und der Uebergang der freien Säure in ein Salz beruhe auf der Ersetzung dieses Wassers durch ein Oxyd, so wäre die Formel der freien Mekonsäure zu schreiben $C_{14}HO_{11} + 3HO$, die des weissen Silbersalzes $C_{14}HO_{11} + HO, 2AgO$, die des gelben Silbersalzes $C_{14}HO_{11} + 3AgO$; von 3 Aeq. durch Oxyd vertretbaren Wassers, die man nach dieser Betrachtungsweise in der freien Mekonsäure annähme, wären im weissen Silbersalze 2, im gelben Silbersalze alle 3 durch Silberoxyd vertreten.

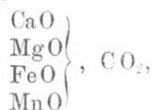
Es kann vorkommen, dass in Verbindungen ein Bestandtheil durch mehrere Substanzen gebildet ist, welche chemisch ähnliche sind und in veränderlichem Verhältniss diesen einen Bestandtheil zusammensetzen. Wir werden später die Substanzen, welche sich als Bestandtheile von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen vertreten können, noch genauer als isomorphe Bestandtheile besprechen. Hier genüge, dass solche Substanzen im Allgemeinen nach gleichem Aequivalentverhältniss der Elemente zusammengesetzt sind oder, wie man es nennt, analoge Aequivalentzusammensetzung haben; es vertreten sich z. B. nach veränderlichem Verhältniss Thonerde Al_2O_3 und Eisenoxyd Fe_2O_3 , ferner Kalk CaO , Magnesia MgO , Eisenoxydul FeO und mehrere andere Basen, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthalten. Die Summe von mehreren solchen Sub-

stanzen verhält sich in Beziehung auf die Zusammensetzung nach Aequivalenten wie ein einziger Bestandtheil; die Summe der in Aequivalentgewichten ausgedrückten Mengen solcher Substanzen giebt die Menge des Bestandtheiles, welchen sie zusammen repräsentiren, in Aequivalenten ausgedrückt.

Mit dem Kalkspath, CaO , CO_2 , haben z. B. nach Krystallform und vielen anderen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mehrere Mineralien, welche ausser Kohlensäure und Kalk noch verschiedene andere Oxyde enthalten. Für ein solches Mineral, den sogenannten Ankerit, wurde z. B. folgende procentische Zusammensetzung gefunden, welcher hier die Berechnung der Quotienten beigelegt ist, die sich durch Division der Aequivalentgewichte der Bestandtheile in die Procentgehalte an denselben ergeben:

	Procent- gehalt.	Aequivalent- gewicht.	Quotient.
Kalk	28,4	28	1,014
Magnesia . .	12,3	20	0,615
Eisenoxydul .	12,3	36	0,342
Manganoxydul	1,9	35,5	0,053
Kohlensäure .	44,4	22	2,018
Summe 99,3			2,024
			2,018 = 2,018

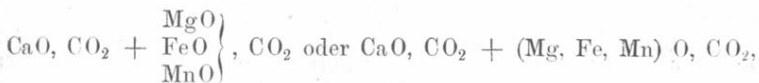
Wenn auch hier die Quotienten für Kalk und Kohlensäure im Verhältniss 1 : 2 stehen, zeigen sich doch bei den Quotienten für die anderen Bestandtheile weder unter sich noch bei Vergleichung mit den zuerst erwähnten einfache Verhältnisse. Diese treten aber sogleich hervor, so wie man sämtliche Basen als Einen Bestandtheil, die Basis des hier vorliegenden kohlensauren Salzes, ausmachend betrachtet. Die Summe aller Quotienten für die Basen, 2,024, ist gleich dem Quotienten für die Kohlensäure, 2,018. Die Formel der Verbindung ist die eines kohlensauren Salzes mit gleichviel Aequivalentgewichten Säure und Basis. Wenn wir durch MeO allgemein eine Basis bezeichnen, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthält, so erhält der Ankerit die Formel MeO , CO_2 , worin MeO durch Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul repräsentirt ist, deren Mengen zusammengenommen Ein Aequivalent Basis geben, welches mit Einem Aequivalent Kohlensäure vereinigt ist. Die Formel einer solchen Verbindung, worin mehrere ähnliche Substanzen zusammen Einen näheren Bestandtheil ausmachen, schreibt man auch oft so, dass man jene Substanzen untereinander setzt; z. B. die des eben besprochenen Minerals:



oder indem man die Metalle, welche hier zusammen wie sonst Ein Metall in eine Basis wirken, hintereinander in eine Klammer setzt:



Im obigen Beispiel macht der Kalk fast genau die Hälfte des Aequivalents Basis aus, welches mit 1 Aeq. Kohlensäure vereinigt ist. Man kann dies andeuten durch die Formeln:



welche die Zusammensetzung jenes Minerals so ausdrücken, als ob in ihm 1 Aeq. kohlensaurer Kalk mit 1 Aeq. eines kohlensauren Salzes vereinigt wäre, in welchem Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul nach veränderlichem Verhältniss zu 1 Aeq. Basis vereinigt sind.

In einer chemischen Verbindung können auch mehrere Bestandtheile durch verschiedene Substanzen repräsentirt sein, welche sich in veränderlichen Verhältnissen vertreten können und zusammen betrachtet werden müssen, damit die Zusammensetzung der Verbindung nach Aequivalentgewichten der Bestandtheile sich ergebe.

Als wesentlich dasselbe Mineral, Granat, sind z. B. Mineralien von Franklin in New-Jersey (Nordamerika) und von Traversella in Piemont erkannt, deren procentische Zusammensetzung indessen sehr verschieden gefunden wurde; die Aehnlichkeit der Eigenschaften findet ihre Erklärung in der gleichen Aequivalentconstitution, welche sich ergibt, wenn man in diesen Mineralien die nach gleichem Aequivalentverhältniss der Elemente zusammengesetzten Substanzen — die Oxyde Me_2O_3 (Thonerde Al_2O_3 und Eisenoxyd Fe_2O_3), und sodann die Oxyde MeO (Kalk CaO , Manganoxydul MnO und Magnesia MgO) — als zusammen je Einen Bestandtheil bildend betrachtet. Die Rechnung ergibt, wenn man durch Division der Aequivalentgewichte in die Procentgehalte die Quotienten sucht und für die Kieselsäure, unter Beibehaltung des früher für das Silicium angenommenen Aequivalentgewichtes $\text{Si} = 21$ (vergl. S. 60), die Formel $= \text{SiO}_3$ und das Aequivalentgewicht $= 45$ setzt:

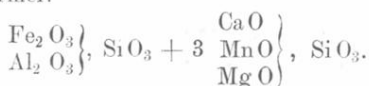
	Aeq.-Gew.	Granat von Franklin:		Granat von Traversella:	
		Procentgehalt	Quotient	Procentgehalt	Quotient
Kieselsäure . . .	45	34,83	0,774 = 0,774	39,99	0,889 = 0,889
Thonerde	51,4	1,12	0,022 } = 0,381	17,98	0,350 } = 0,431
Eisenoxyd	80	28,73		6,45	
Manganoxydul . .	35,5	8,82	0,248	—	—
Kalk	28	24,05	0,859 } = 1,178	32,70	1,168 } = 1,306
Magnesia	20	1,42		2,76	
		98,97		99,88	

Man ersieht jetzt deutlich, dass von Oxyden MeO dreimal so viel nach Aequivalenten in diesen beiden Varietäten Granat enthalten ist, als von Oxyden Me_2O_3 (1,178 ist nahezu das 3fache von 0,381, 1,306 nahezu das 3fache von 0,431) und weiter zeigt es sich, dass von der Kieselsäure nach Aequivalenten das Zweifache hier vorhanden ist, als von Oxyden Me_2O_3 (0,774 ist nahezu das 2fache von 0,381, 0,889 nahezu das 2fache von

0,431). Das Resultat, dass im Granat auf 1 Aeq. Oxyd Me_2O_3 3 Aeq. Oxyd MeO und 2 Aeq. Kieselsäure (SiO_2 , wo $\text{Si} = 21$) enthalten sind, drückt man aus durch die empirische Formel $\text{Me}_2\text{O}_3, 3\text{MeO}, 2\text{SiO}_2$, die man, indem man sich die Kieselsäure gleichmässig auf beiderlei Oxyde vertheilt denkt, auch schreiben kann:



Dass das Oxyd Me_2O_3 nach veränderlichen Verhältnissen von Thonerde und von Eisenoxyd repräsentirt wird, und das Oxyd MeO ebenso von Kalk, Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia, kann man ausdrücken durch die Schreibart der Formel:



Es versteht sich von selbst, dass, wenn man dem Silicium ein anderes Aequivalentgewicht und damit der Kieselsäure eine andere Formel und ein anderes Aequivalentgewicht beilegt (vergl. S. 60 und 69 f.), als im Vorhergehenden geschehen ist, die Formel des Granats selbst eine andere wird. Gibt man, wie dies als das Richtigere zu betrachten, dem Silicium das Aequivalentgewicht $\text{Si} = 14$, der Kieselsäure die Formel SiO_2 und das Aequivalentgewicht 30, so stellt sich die Rechnung:

	Aeq.-Gew.	Granat von Franklin:		Granat von Traversella:	
		Procent-gehalt	Quotient	Procent-gehalt	Quotient
Kieselsäure . . .	30	34,83	1,161 = 1,161	39,99	1,333 = 1,333
Thonerde . . .	51,4	1,12	0,022 } = 0,381	17,98	0,350 }
Eisenoxyd. . .	80	28,73		6,45	0,081 }
Manganoxydul. .	35,5	8,82	0,248	—	—
Kalk	28	24,05	0,859 } = 1,178	32,70	1,168 }
Magnesia	20	1,42		2,76	0,138 }
		98,97		99,88	

Die Quotienten für SiO_2 , Me_2O_3 und MeO verhalten sich bei beiden Granat-Varietäten $= 3 : 1 : 3$ und ergeben somit die empirische Formel $\text{Me}_2\text{O}_3, 3\text{MeO}, 3\text{SiO}_2$. Will man die Formel wiederum so schreiben, dass die Kieselsäure auf beiderlei Oxyde gleichmässig vertheilt sei, so wird sie zu $3(2\text{MeO}, \text{SiO}_2) + 2\text{Me}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$.

Es ist hauptsächlich in der mineralogischen Chemie noch eine andere Rechnungsweise üblich, aus der procentischen Zusammensetzung die Aequivalentformel abzuleiten. Sie gründet sich darauf, dass die zu einer complicirteren Verbindung sich vereinigenden Bestandtheile sehr häufig einen entfernteren Bestandtheil gemeinsam haben (viele Verbindungen z. B. enthalten sauerstoffhaltige Körper, viele Schwefelverbindungen im Mineralreich zwei Schwefelmetalle als nähere Bestandtheile), und dass die Gehalte an

diesem entfernten Bestandtheil (an Sauerstoff z. B. oder an Schwefel) dann in einem einfachen Verhältniss stehen und aus ihrem Verhältniss auf das der näheren Bestandtheile, nach Aequivalenten derselben, geschlossen werden kann. Wir wollen die Art dieser Berechnung für die zuletzt besprochenen Granate durchgehen.

Die Kenntniss der Formel eines näheren Bestandtheils und der Aequivalentgewichte der in ihm enthaltenen Elemente lässt den Gehalt des näheren Bestandtheils an einem entfernteren leicht berechnen. Ist SiO_3 die Formel der Kieselsäure, das Aequivalentgewicht $\text{Si} = 21$ und das Aequivalentgewicht $\text{O} = 8$, so enthalten 45 Gewichtstheile Kieselsäure 24 Sauerstoff, 34,83 Gewichtstheile Kieselsäure (der im Granat von Franklin gefundene Procentgehalt an Kieselsäure) mithin 18,58 Sauerstoff; denselben Sauerstoffgehalt findet man in dieser Kieselsäuremenge, wenn man von der Formel der Kieselsäure SiO_2 und den Aequivalentgewichten $\text{Si} = 14$ und $\text{O} = 8$ ausgeht. In gleicher Weise ist in der folgenden Zusammenstellung für alle Bestandtheile der Sauerstoffgehalt berechnet.

	Granat von Franklin.			Granat von Traversella.		
	Procent- gehalt.	Sauerstoff- gehalt.		Procent- gehalt.	Sauerstoff- gehalt.	
Kieselsäure	34,83	18,58	= 18,58	39,99	21,33	= 21,33
Thonerde	1,12	0,52		17,98	8,39	
Eisenoxyd	28,73	8,62	= 9,14	6,45	1,94	= 10,33
Manganoxydul	8,82	1,99		—	—	
Kalk	24,05	6,87	= 9,43	32,70	9,34	= 10,44
Magnesia	1,42	0,57		2,76	1,10	
	98,97			99,88		

Man sieht hier sogleich, dass die Oxyde Me_2O_3 zusammen so viel Sauerstoff enthalten, wie die Oxyde MeO zusammen, und dass der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure das Zweifache ist. Gleiche Mengen Sauerstoff zeigen aber für Oxyde von der Formel MeO 3 Aequivalente an, im Verhältniss zu 1 Aequivalent eines Oxyds Me_2O_3 (1 Aeq. Me_2O_3 enthält soviel Sauerstoff wie 3 Aeq. MeO), und die zweifache Menge Sauerstoff in der Kieselsäure als in den Oxyden Me_2O_3 zeigt an, dass auf je 1 Aeq. Me_2O_3 2 Aeq. SiO_3 (wenn $\text{Si} = 21$) oder 3 Aeq. SiO_2 (wenn $\text{Si} = 14$) vorhanden sind. So kommt man auch auf diese Weise zu den oben gefundenen Formeln Me_2O_3 , 3 MeO , 2 SiO_3 oder Me_2O_3 , 3 MeO , 3 SiO_2 .

Wie einzelne physikalische Eigenschaften wesentlich dazu benutzt werden können, die Formel einer Verbindung zu bestätigen und ihr Aequivalentgewicht feststellen zu helfen, wird bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den einzelnen physikalischen Eigenschaften besprochen werden.

Die Anwendung der Aequivalentgewichte und der chemischen Formeln zu sogenannten stöchiometrischen Berechnungen ist nun eine sehr einfache Sache. Solche Berechnungen können leicht überall da vorgenommen werden, wo der chemische Vorgang, auf welchen sie sich beziehen, ermittelt und durch chemische Formeln ausdrückbar ist. Ist das Schema eines chemischen Processes gegeben, so braucht man nur an die Stelle der in dem-

selben stehenden Zeichen und Formeln die entsprechenden Gewichtsmengen zu setzen, um die Anhaltspunkte für die Ausführung stöchiometrischer Berechnungen zu haben.

Es gehört hierher die Bestimmung des Aequivalentgewichtes einer Substanz (sei diese eine einfache oder eine zusammengesetzte) durch die Analyse einer Verbindung derselben mit einem anderen Körper, dessen Aequivalentgewicht jedenfalls bekannt sein muss oder als Einheit der Aequivalentgewichte überhaupt angenommen wird. Es ist weiter nothwendig, dass man darüber bereits eine Vorstellung habe oder eine Annahme mache, in welchem Verhältnisse die Bestandtheile in der Verbindung nach Aequivalenten vereinigt sind. Alle Bestimmungen des Aequivalentgewichtes eines Körpers beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Grundlagen: der Analyse einer Verbindung desselben mit einem anderen Körper von bekanntem Aequivalentgewicht, und der Annahme für das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile in dieser Verbindung. Wie schon S. 60 und 69 f. erwähnt wurde, kann in Beziehung auf jede dieser Grundlagen Unsicherheit herrschen; eine noch so weit getriebene Genauigkeit und Sicherheit hinsichtlich Einer der Grundlagen ersetzt nicht, was der anderen etwa daran noch fehlt. Hier haben wir nur zu betrachten, wie man die Aequivalentgewichte berechnet, wenn das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile in den vorkommenden Verbindungen als bekannt angenommen werden kann, und zunächst eine Vorstellung zu geben, wie die Aequivalentgewichtszahlen einiger der wichtigsten Elemente ermittelt wurden.

Die Aequivalentgewichte von Sauerstoff und Kupfer gegen das des Wasserstoffs als Einheit wurden ermittelt durch die Bestimmung, wie viel metallisches Kupfer bei der Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff zurückbleibt und wie viel Wasser hierbei gebildet wird. 100 Gewichtstheile Kupferoxyd hinterliessen bei solchen Bestimmungen 79,85 metallisches Kupfer und es bildeten sich 22,67 Wasser. 100 Kupferoxyd bestehen also aus 79,85 Kupfer und 20,15 Sauerstoff; 22,67 Wasser bestehen aus 20,15 (vom Kupferoxyd abgegebenem) Sauerstoff und 2,52 Wasserstoff. Betrachtet man das Wasser als der Formel H_2O , das Kupferoxyd als der Formel CuO entsprechend zusammengesetzt, so ist der Vorgang: CuO und H_2 geben Cu und H_2O . Man findet durch die Proportionalrechnung:

$$\text{H} : \text{O} = 2,52 : 20,15 = 1 : ?$$

die Menge des im Wasser mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundenen Sauerstoffs, d. i. das Aequivalentgewicht des letzteren, = 8; und dann mit Benutzung der letzteren Zahl durch die Rechnung:

$$\text{O} : \text{Cu} = 20,15 : 79,85 = 8 : ?$$

die Menge des im Kupferoxyd mit 8 Gewichtstheilen oder 1 Aeq. Sauerstoff verbundenen Kupfers, d. i. das Aequivalentgewicht des letzteren, = 31,7.

100 Gewichtstheile chlorsaures Kali hinterliessen bei der Zersetzung durch Erhitzen 60,85 Chlorkalium, verloren also dabei 39,15 Sauerstoff. Das chlorsaure Kali, K_2O , ClO_5 , zerfällt beim Erhitzen zu KCl und 6O . Das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums bestimmt sich, da das Gewicht von $6\text{O} = 6 \cdot 8 = 48$ bekannt ist, durch die Rechnung:

$$6\text{O} : \text{KCl} = 39,15 : 60,85 = 48 : ?$$

= 74,6. — 100 Gewichtstheile Chlorkalium fallen aus Silberlösung 192,35 Chlorsilber; da das Chlorkalium KCl , das Chlorsilber AgCl ist, giebt

1 Aequivalent des ersteren 1 Aequivalent des letzteren, und das Aequivalentgewicht des Chlorsilbers berechnet sich:

$$\text{KCl} : \text{AgCl} = 100 : 192,35 = 74,6 : ?$$

zu 143,5. — Endlich wurde noch bestimmt, dass 100 Gewichtstheile Silber 132,87 Chlorsilber geben; da 1 Aeq. Silber, Ag, in 1 Aeq. Chlorsilber, AgCl, enthalten ist, bestimmt sich das Aequivalentgewicht des Silbers nach der Rechnung:

$$\text{AgCl} : \text{Ag} = 132,87 : 100 = 143,5 : ?$$

zu 108,0.

Es ist hiernach bestimmt das Aequivalentgewicht

des Chlorsilbers	AgCl = 143,5
des Silbers	Ag = 108,0
mithin das des Chlors	Cl = 35,5
und aus dem des Chlorkaliums	KCl = 74,6
das des Kaliums	K = 39,1

Experimental ist bestimmt, dass 100 Gewichtstheile reinen Kohlenstoffs 366,67 Kohlensäure bilden, also 266,67 Sauerstoff aufnehmen. Für die Formel der Kohlensäure CO_2 berechnet sich, da das Aequivalentgewicht O = 8 bekannt ist, nach dem Ansatz

$$2\text{O} : \text{C} = 266,67 : 100 = 16 : ?$$

das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs C = 6.

Das Aequivalentgewicht CO_2 ist dann = 22. Reiner kohlenaurer Kalk hinterlässt bei dem Glühen 56,0 Proc. Kalk, und 44,0 Proc. Kohlensäure entweichen somit. Die Formel des kohlenauren Kalks = CaO, CO_2 angenommen, berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kalks:

$$\text{CO}_2 : \text{CaO} = 44,0 : 56,0 = 22 : ?$$

= 28, und von diesem Aequivalentgewichte für CaO das von O = 8 abgezogen, bleibt das von Ca = 20.

Es sei das Aequivalentgewicht des Baryums Ba = 68,5 und das des Chlors = 35,5 bereits genau bestimmt, das des Chroms noch zu finden. Chlorbaryum, BaCl (mit dem Aequivalentgewicht 104,0), wird durch Einwirkung von chromsaurem Kali zu chromsaurem Baryt, BaO, CrO_3 , und zwar geben 100 Gewichtstheile Chlorbaryum 122,3 chromsauren Baryt. Das Aequivalentgewicht des chromsauren Baryts berechnet sich hiernach:

$$\text{BaCl} : \text{BaO}, \text{CrO}_3 = 100 : 122,3 = 104,0 : ?$$

zu 127,2, und wenn man von diesem Aequivalentgewichte für BaO, CrO_3 das von Ba = 68,5 und von 4 O = 32, zusammen 100,5 abzieht, bleibt Cr = 26,7 für das Aequivalentgewicht des Chroms.

Es ist wohl nicht nöthig, nach diesen und den schon in dem Vorhergehenden mitgetheilten Beispielen auf die Berechnung des Aequivalentgewichtes zusammengesetzter Körper noch weiter einzugehen.

Häufig ist zu berechnen, wieviel von einem Bestandtheile in einer Verbindung enthalten ist. Die Substitution der wirklichen Aequivalentgewichte an die Stelle ihrer Zeichen giebt den richtigen Ansatz. 1,3862 Grm. schwefelsauren Baryts enthalten wieviel Baryt, oder wieviel Schwefelsäure?



$$116,5 : 76,5 = 1,3862 : ? \quad (0,9103 \text{ Baryt})$$



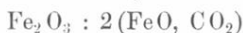
$$116,5 : 40 = 1,3862 : ? \quad (0,4759 \text{ Schwefelsäure}).$$

0,7862 pyrophosphorsaure Magnesia, 2 MgO, PO_5 , enthalten wieviel Magnesia?



$$111 : 40 = 0,7862 : ? \quad (0,2833 \text{ Magnesia}).$$

Auf die Menge eines Bestandtheiles in einer Verbindung schliesst man oft aus der Quantität eines Zersetzungsproductes, das aus jenem Bestandtheile erhalten werden kann. Wieviel kohlensaures Eisenoxydul entspricht 0,385 Eisenoxyd?



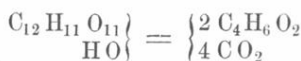
$$80 : 116 = 0,385 : ? \quad (0,558 \text{ kohlensaures Eisenoxydul}).$$

Häufig wird in noch indirecterer Weise geschlossen. — Wieviel Stickstoff ist in einer gewissen Menge einer Substanz enthalten, wenn diese bei dem Glühen mit Natronkalk soviel Ammoniak entwickelt, dass damit eine Quantität Platinchlorid-Chlorammonium entsteht, welche bei dem Glühen 0,1742 Grm. Platin hinterlässt? — 1 Aeq. N giebt 1 Aeq. NH_3 ; 1 Aeq. NH_3 bildet 1 Aeq. $\text{Pt Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{ Cl}$; 1 Aeq. dieses Doppelsalzes hinterlässt 1 Aeq. Pt. Mithin zeigt hier 1 Aeq. Platin geradezu 1 Aeq. Stickstoff an:



$$98,7 : 14 = 0,1742 : ? \quad (0,0247 \text{ Grm. Stickstoff}).$$

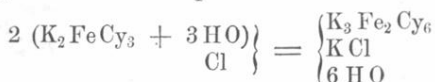
In ganz ähnlicher Weise gestalten sich die Rechnungen, wenn zu finden ist, wieviel von einer Verbindung aus einer gewissen Substanz erhalten werden kann. Wieviel Alkohol kann aus 20,5 Gewichtstheilen Rohrzucker höchstens erhalten werden, wenn vorausgesetzt wird, dass der Rohrzucker bei der Gährung sich nach vorheriger Aufnahme von Wasser entsprechend dem Schema:



zersetzt?

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_{11} & : & 2 \text{ C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2 \\ 171 & : & 92 \end{array} = 20,5 : ? \quad (11,0 \text{ Thle. Alkohol}).$$

1 Gewichtstheil gelbes Blutlaugensalz (krystallisirtes Ferrocyankalium, $\text{K}_2 \text{FeCy}_3 + 3 \text{ H O}$) kann bei Zersetzung mit Chlor wieviel rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, $\text{K}_3 \text{Fe}_2 \text{Cy}_6$) geben ($\text{Cy} = \text{C}_2 \text{N}$)? Die Zersetzung geht vor sich entsprechend dem Schema:



und die Rechnung ist somit:

$$422,4 : 329,3 = 1 : ? \quad (0,780 \text{ Gewichtstheile}).$$

Bei allen solchen stöchiometrischen Rechnungen ist das Verständniss des chemischen Vorganges das Wesentliche, und wenn er klar gefasst wird, ist die Berechnung selbst stets eine leichte Sache.

Die stöchiometrischen Rechnungen gehen natürlich zunächst nur auf Substanzen von einem bestimmten Aequivalentgewicht; auf Körper, welche Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sind, kann man sie nur mittelbar anwenden, doch auch so oft mit grossem Nutzen. — Wie gross ist z. B. die Menge Ammoniak, welche durch 20,2 Cubikcentimeter einer verdünnten Schwefelsäure neutralisirt wird, von welcher im Liter (1000 CC.) 14,85 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten sind? Hier enthält jedes Cubikcentimeter der verdünnten Säure 0,01485 Grm. wasserfreie Schwefelsäure, 20,2 CC. also 0,300 Grm., und nun kann man rechnen:



$$40 : 17 = 0,300 : ? \quad (0,1275 \text{ Grm. Ammoniak}).$$

1 Pfund Chlorammonium kann durch Zersetzung mit Kalk wieviel wässeriges Ammoniak von 0,959 specif. Gewicht bei 16°C., d. h. mit einem Gehalte an 10 Proc. wasserfreiem Ammoniak, geben? Es giebt an wasserfreiem Ammoniak:



$$53,5 : 17 = 1 : ? \quad (0,318 \text{ Pfund Ammoniak}).$$

10 Thle. wasserfreies Ammoniak geben 100 Thle. wässeriges Ammoniak von der obigen Stärke, 0,318 Pfd. also 3,18 Pfd.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, wie auch für Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen stöchiometrische Berechnungen mit Nutzen zu Grunde gelegt werden können und häufig angewendet werden müssen.

In einigen Fällen kann man zweckmässig mehrere Rechnungen zu Einer vereinigen. So z. B. bei den so oft wiederkehrenden Berechnungen des Kohlenstoff- und des Wasserstoffgehaltes aus den Resultaten der Elementaranalyse einer organischen Substanz. — 0,2559 Grm. Alkohol gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4843 Kohlensäure und 0,3018 Wasser. Es lässt sich leicht berechnen, dass 0,4843 Kohlensäure 0,1321 Kohlenstoff und 0,3018 Wasser 0,03353 Wasserstoff entsprechen, und weiter, dass 100 Alkohol also nach dieser Analyse 51,62 Kohlenstoff und 13,10 Wasserstoff enthalten. Aber es lässt sich auch leicht einsehen, dass allgemein in einer durch

Kohlens. ausgedrückten Gewichtsmenge Kohlensäure $\frac{6}{22}$ oder was dasselbe ist $\frac{3}{11}$ *Kohlens.* an Kohlenstoff, in einer durch *Wasser* ausgedrückten

Menge dieser Verbindung $\frac{1}{9}$ *Wasser* an Wasserstoff enthalten sind, und dass, wenn diese Mengen Kohlensäure und Wasser bei der Verbrennung von einer durch *Subst.* ausgedrückten Menge Substanz erhalten wurden, die Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff sich einfach berechnen:

$$\text{Subst.} : \frac{3}{11} \text{ Kohlens.} = 100 : ? \quad \left(\frac{300 \text{ Kohlens.}}{11 \text{ Subst.}} \right)$$

$$\text{Subst.} : \frac{1}{9} \text{ Wasser} = 100 : ? \quad \left(\frac{100 \text{ Wasser}}{9 \text{ Subst.}} \right)$$

D. h. das 300fache der bei einer organischen Analyse erhaltenen Kohlensäure, dividirt durch das 11fache der angewendeten Menge Substanz, giebt den Procentgehalt an Kohlenstoff; das 100fache der erhaltenen Menge Wasser, dividirt durch das 9fache der angewendeten Menge Substanz, giebt den Procentgehalt an Wasserstoff:

$$\frac{300 \times 0,4843}{11 \times 0,2559} = 51,62; \quad \frac{100 \times 0,3018}{9 \times 0,2559} = 13,10.$$

Wenn zwei Körper, welche zusammengemischt sind, bei derselben chemischen Behandlung eine verschiedene Gewichtsveränderung erfahren oder denselben Bestandtheil in verschiedenem Verhältniss in sich enthalten; so kann man durch Ermittlung der Gewichtsveränderung ihrer Mischung bei jener Behandlung, oder des Gehaltes der Mischung an dem gemeinsamen Bestandtheil, darauf schliessen, welche Mengen von ihnen in der Mischung vorhanden sind. Es sind dies die gewöhnlichsten Fälle der s. g. indirecten Analyse.

1 Gewichtstheil Zink giebt, wie sich leicht berechnen lässt, 1,2454 Zinkoxyd, 1 Thl. Kupfer 1,2524 Kupferoxyd. Die Gewichtszunahmen bei der Umwandlung von Zink und Kupfer zu Oxyden sind für beide Metalle so nahe gleich, dass sich aus der Bestimmung, in welchem Verhältniss das Gewicht eines Gemisches derselben bei der Oxydation zunimmt, nicht auf das Mengenverhältniss der Metalle in dem Gemische schliessen lässt. Anderes z. B. bei Zink und Blei. Während 1 Thl. des ersteren 1,2454 Zinkoxyd giebt, giebt 1 Thl. des letzteren nur 1,0772 Bleioxyd; 1 Thl. einer Legirung von Zink und Blei giebt natürlich ein Gemische von Zink- und Bleioxyd in einer Menge, welche zwischen den ziemlich weit unter einander abstehenden Grenzen 1,2454 und 1,0772 liegt und aus deren Betrag auf die Quantitäten Zink und Blei selbst geschlossen werden kann. Je näher die Gewichtszunahme bei der Oxydation der für reines Zink geltenden entspricht, um so mehr herrscht das Zink in der Legirung vor, und je näher die Gewichtszunahme der für reines Blei geltenden entspricht, um so reicher an Blei ist die Legirung; gäbe 1 Thl. solcher Legirung 1,1613 gemischtes Oxyd, so wären, da 1,1613 gerade in der Mitte zwischen 1,2454 und 1,0772 liegt, in der Legirung gleiche Theile Zink und Blei enthalten. Allgemein lässt sich sagen: Wenn A Thle. einer Legirung aus Zink und Blei B gemischtes Oxyd geben, und man bezeichnet die unbekannte Menge des Zinks mit x und die des Bleies mit y , so hat man, da x Zink 1,2454 x Zinkoxyd und y Blei 1,0772 y Bleioxyd geben, die zwei Gleichungen:

$$x + y = A; \quad 1,2454 \cdot x + 1,0772 \cdot y = B,$$

woraus sich x und y leicht ableiten lassen. Wäre z. B. $A = 3,386$, $B = 4,063$ Grm., so ergäbe sich $x = 2,470$ Grm. Zink und $y = 0,916$ Grm. Blei.

Wenn ein A Grm. wiegendes Gemische von Chlorsilber und Bromsilber in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird, so bleibt das Chlorsilber (sein noch unbekanntes Gewicht sei $= x$) unverändert, während das Bromsilber (dessen Gewicht sei $= y$) zu Chlorsilber wird, unter einer Gewichtsveränderung die dem Verhältniss $\text{AgBr} : \text{AgCl}$, d. i. 188 : 143,5 oder 1 : 0,7633 entspricht (aus y Bromsilber werden 0,7633 y Chlorsilber). Werden A

Grm. Gemische von Chlor- und Bromsilber in der angegebenen Weise zu B Grm. reinem Chlorsilber, so hat man die Gleichungen:

$$x + y = A; \quad x + 0,7633 \cdot y = B,$$

aus welchen sich x und y leicht bestimmt. Sei s. z. B. $A = 5,169$, $B = 4,921$, so folgt $x = 4,121$ Chlorsilber, $y = 1,048$ Bromsilber, worin 0,446 Brom. Letzteres, den Bromgehalt in einem Gemische von Chlor- und Bromsilber, erfährt man aus der beim Erhitzen des Gemisches in Chlorgas eintretenden Gewichtsverminderung noch einfacher durch die Betrachtung, dass diese Gewichtsverminderung auf dem Ersatz von je 80 Gewichtsth. Brom (Br) durch 35,5 Gewichtsth. Chlor (Cl) beruht, eine Gewichtsverminderung um $80 - 35,5 = 44,5$ also 80 Brom oder allgemein

eine Gewichtsverminderung D eine $\frac{80}{44,5}$ - oder 1,7978fache Menge Brom anzeigt; im oben angeführten Beispiel ist $D = 0,248$, und $0,248 \times 1,7978 = 0,446$ Brom.

Folgende Beispiele bedürfen nun wohl nicht mehr ausführlicherer Darlegung. Wenn A Gewichtsth. eines Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium bei passender Behandlung mit Schwefelsäure B Gewichtsth. gemischte schwefelsaure Salze geben, so hat man, die Menge des Chlorkaliums $= x$ und die des Chlornatriums $= y$ gesetzt, zur Bestimmung von x und y die beiden Gleichungen:

$$x + y = A; \quad 1,1676 \cdot x + 1,2137 \cdot y = B.$$

Ist z. B. $A = 2,479$, $B = 2,979$, so bestimmt sich $x = 0,644$ und $y = 1,835$. — Wenn ermittelt ist, dass in den A Gewichtstheilen gemischter Chloride C Gewichtstheile Chlor enthalten sind, so hat man die Gleichungen

$$x + y = A; \quad 0,4759 \cdot x + 0,6068 \cdot y = C.$$

Ist z. B. A wiederum $= 2,479$, $C = 1,420$, so bestimmen sich wie vorher $x = 0,644$ und $y = 1,835$.

Bei solchen indirecten analytischen Bestimmungen übt natürlich jede Unsicherheit der dabei in Betracht kommenden Aequivalentgewichte einen grossen Einfluss auf das Endresultat aus. Das letztere ist ausserdem um so unsicherer, je weniger unter einander verschieden die Verhältnisse sind, nach welchen die beiden mit einander gemischten Substanzen bei derselben chemischen Behandlung (Chloride z. B. bei der Umwandlung in schwefelsaure Salze) ihr Gewicht ändern oder einen gemeinsamen Bestandtheil (die Chloride z. B. Chlor) enthalten; es wurde schon in dem zuerst besprochenen Beispiel S. 87 hierauf hingedeutet.

Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen. — Atomistische Theorie.

Die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen hat die Chemiker seit 200 Jahren beschäftigt, ohne dass eine alle Thatsachen in befriedigender Weise umfassende Theorie jetzt vorhanden wäre. Wiederholt glaubte man in früherer Zeit, wo der Kreis der zu erklärenden Thatsachen noch ein beschränkterer war, zu einer solchen Theorie gelangt zu sein, aber spätere Erweiterungen des empirischen Wissens haben die Unzulänglichkeit dieser Theorien, die zur Zeit ihrer Aufstellung allerdings als befriedigende betrachtet werden konnten, nachgewiesen, ohne dass bessere und umfassendere Theorien damit an die Stelle der älteren gesetzt worden wären. Es giebt heutzutage keine Theorie, welche für alle Verwandtschaftserscheinungen eine genügende Erklärung gebe. Häufig aber findet man noch Bruchstücke älterer Theorien, welche im Ganzen sich doch nicht erhalten konnten, zur Erklärung einzelner Thatsachen angewendet. Es kann hier nur Aufgabe sein, die Ansichten über die Verwandtschaft kennen zu lehren, welchen jetzt noch von den Chemikern in der eben angegebenen Weise Beacht geschenkt wird, und auf das Unsichere und Widersprechende aufmerksam zu machen, welches in ihnen liegt.

Seit dem 17ten Jahrhundert hat die Anschauungsweise Vertreter, und namentlich in den letzten 50 Jahren fast allgemeine Aufnahme gefunden, chemische Verbindung beruhe auf inniger Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen verschiedener Substanzen. Diese Theilchen seien so klein, dass sie durch mechanische Mittel nicht mehr einzeln wahrzunehmen seien. (Wie diese Betrachtungsweise später ausgebildet wurde, wird weiter unten bei der Besprechung der atomistischen Theorie erörtert werden.) Die Anziehung gleichartiger Theilchen oder gleichartiger Gruppen verschiedener kleinster Theilchen (d. i. der kleinsten Theilchen zusammengesetzter Körper) mache das aus, was gewöhnlich als Cohäsion bezeichnet wird. Die Anziehung ungleichartiger Theilchen oder ungleichartiger Gruppen von kleinsten Theilchen verschiedener Körper sei das, was als chemische Verwandtschaftskraft bezeichnet wird. Es wurde discutirt, ob wohl diese Anziehung mit der allgemeinen Attraction identisch sei oder nicht, und ob die verschieden grosse Anziehung, welche zwischen verschiedenen

kleinsten Theilchen stattfindet, nicht darauf beruhen könne, dass die Form derselben verschieden sei und bei einzelnen sich die Schwerpunkte bis auf geringere Distanz nähern können und dadurch stärkere Anziehung bewirkt werde, als bei anderen.

Allgemein wird nämlich anerkannt, dass verschiedene chemisch ähnliche Substanzen zu einer und derselben dritten Substanz eine verschiedene grosse Verwandtschaft haben können. Dies ist in der That der einfachste Ausdruck zahlloser empirischer Wahrnehmungen, die ebensowohl bei Zersetzungen durch wägbare Substanzen (bei den Wahlverwandtschaftserscheinungen z. B., vgl. S. 13 ff.), als durch unwägbare Agentien (die Wärme z. B.) gemacht werden. Wenn das Kali die Magnesia aus der Verbindung mit einer Säure verdrängt, wenn das Bleioxydhydrat schon gegen 150° C. wasserfrei wird, während das Kalkhydrat erst bei beginnender Glühhitze das in ihm enthaltene Wasser abgibt, so ist der einfachste Ausdruck für diese Thatfachen, das Kali habe grössere Verwandtschaft zu der Säure als die Magnesia, der Kalk eine grössere Verwandtschaft zum Wasser als das Bleioxyd.

Die Grösse der Verwandtschaft lässt sich nicht absolut messen; man kann die Kraft, mit welcher sich die Mengen Quecksilber und Schwefel, die zusammen ein bestimmtes Gewicht Zinnober bilden, vereinigen und dann in der Verbindung zusammengehalten sind, nicht durch Vergleichung mit einer anderen Kraft bestimmen, etwa mit der Cohäsion einer Substanz auf einem Querschnitte von gewisser Grösse oder mit der Wirkung eines gewissen Gewichtes vergleichen*). Man kann nur über die relative Grösse der Verwandtschaft Betrachtungen anstellen, und auch in dieser Richtung haben die Ansichten verschiedener Forscher zu sehr abweichenden Resultaten geführt.

Meistens schloss man auf die relative Grösse der Verwandtschaften einer und derselben Substanz zu mehreren anderen aus den Zersetzungserscheinungen. Die sogenannten Verwandtschaftstafeln, welchen früher grössere Wichtigkeit wie jetzt beigelegt wurde, geben dafür Beispiele. Solche Verwandtschaftstafeln sind z. B.

für Kalk:	für Schwefelsäure:
Kohlensäure	Thonerde
Salzsäure	Ammoniak
Schwefelsäure	Kalk
Oxalsäure	Kali
	Baryt

Jede Säure in der ersten Tafel wird aus ihrer Verbindung mit Kalk durch jede folgende ausgetrieben, und ebenso jede Basis in der zweiten

*) Vereinzelt und noch nicht zu sicheren Resultaten führend waren die Versuche, auf die Grösse der Verwandtschaft, mit welcher flüchtige Substanzen in Verbindungen (Wasser z. B. in den Verbindungen mit Salzen) gebunden sind, daraus zu schliessen bei welcher Temperatur eine solche Substanz aus der Verbindung entweicht und einer wie hohen Quecksilbersäule dabei die Spannkraft ihres Dampfes das Gleichgewicht hält, d. h. die Verwandtschaft mit dem Druck einer Quecksilbersäule zu vergleichen. Als Maass der chemischen Verwandtschaft hat man auch die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme betrachtet; in einem späteren Abschnitt werden die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen specieller besprochen.

Tafel aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch jede folgende. Man legte den verschiedenen Säuren in der Ordnung, wie sie hier aufgeführt sind, zunehmend grössere Verwandtschaft zum Kalk bei. Da die Verwandtschaftsreihe dieser Säuren im Allgemeinen gegen die verschiedenen Basen eine verschiedene sein kann und für jede Base durch besondere Versuche festgestellt werden muss, und ganz dasselbe für die Verwandtschaftsreihen der Basen zu den Säuren gilt, so ist leicht ersichtlich, dass solche Verwandtschaftstafeln nur ein Ausdruck, nur eine Umschreibung der empirisch festgestellten Zersetzungserscheinungen sind, nicht aber eine Erklärung derselben geben.

Die Verwandtschaftsreihe kann ausserdem Abänderungen erleiden durch das Quantitätsverhältniss der in Berührung kommenden Körper, durch die Art und die Menge des angewendeten Lösungsmittels, durch die Temperatur. In früherer Zeit wurde nur der letztere Umstand beachtet, und man glaubte, nur die Einwirkung bei hohen Temperaturen (ohne Anwendung von Lösungsmitteln, auf sogenanntem trockenen Wege) und die bei niedriger Temperatur (mit Anwendung von Lösungsmitteln, auf sogenanntem nassen Wege) seien zu unterscheiden; für diese zwei verschiedenen Umstände könne die Ordnung in der Verwandtschaftsreihe verschiedener Säuren z. B. zu derselben Basis eine andere sein, aber bei derselben Temperatur sei es etwas ganz Constantes, welche von zwei Säuren die grössere Verwandtschaft zu einer gewissen Basis habe.

Es war namentlich Bergman, welcher um 1780 die Verwandtschaftslehre, wie sie sich durch die Forschungen früher lebender Chemiker und durch seine eigenen gestaltet hatte, in bestimmteren Sätzen formulirte; seine Auffassung ist diejenige, welcher jetzt noch meistens zugestimmt wird, oder wenigstens ist die jetzt am häufigsten noch gebrauchte Ausdrucksweise für Verwandtschaftserscheinungen im Wesentlichen die von ihm befolgte. Als die wichtigsten Punkte seiner Betrachtungsweise mögen folgende genannt werden. — Die Grösse der Verwandtschaft zweier Substanzen zueinander ist unter denselben Umständen (wenn die Einwirkung z. B. auf nassem Wege stattfindet) constant; sie wird namentlich nicht bedingt durch das Mengenverhältniss der aufeinander einwirkenden Körper. Hat z. B. Schwefelsäure zum Kali eine grössere Verwandtschaft als Essigsäure, so ist Kali, in wässriger Lösung mit einer zur Bildung von neutralem Salze hinlänglichen Menge Schwefelsäure und mit Essigsäure in Berührung, nur mit der Schwefelsäure und nicht mit der Essigsäure in Verbindung; eine Vergrösserung der Menge der Essigsäure erhöht die Verwandtschaft derselben zu dem Kali oder ihre Wirkung auf dasselbe nicht, macht die Essigsäure nicht fähig, dem schwefelsauren Kali etwas von der Basis zu entziehen. Die relative Verwandtschaftsgrösse wird durch die Zersetzungserscheinungen empirisch bestimmt. Aus dem, was damals über die Zusammensetzung der neutralen Salze (oft sehr ungenau) bekannt war, folgerte Bergman, es bestehe ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen und ihrem Verbindungsverhältniss zu neutralen Salzen; eine Säure habe zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge bei Bildung eines neutralen Salzes aufnehmen könne, und ebenso habe eine Base zu derjenigen unter mehreren Säuren die grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge neutralisire. Dieser Satz, dessen wir hier

nur als eines der Streitpunkte für entgegengesetzte Ansichten erwähnen, hat sich nicht bestätigt; zur Verdeutlichung von Bergman's Ansicht führen wir an, dass sich z. B. 40 Gewichtstheile wasserfreier Schwefelsäure mit 31 Natron, mit 47,1 Kali und mit 76,5 Baryt zu neutralen Salzen vereinigt, und dass die Verwandtschaft hier allerdings bei der Base als die grössere erscheint, von welcher die grössere Menge aufgenommen wird.

Gegen diese Ansichten wurden im Anfange dieses Jahrhunderts Einwendungen erhoben von Berthollet, und eine andere Theorie der Verwandtschaftserscheinungen aufgestellt, auf welche jetzt auch noch häufig bei der Erklärung chemischer Vorgänge Bezug genommen wird.

Nach Berthollet wirkt bei der Bildung von Verbindungen und der Zersetzung derselben allerdings die Anziehung der kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper, die Verwandtschaft, und es kann diese zwischen den kleinsten Theilchen verschiedener Substanzen eine verschieden grosse sein. Aber grossen Einfluss haben auch die physikalischen Eigenschaften der in Wechselwirkung kommenden oder sich bildenden Substanzen, namentlich die Anziehung der kleinsten Theilchen derselben Substanz (diese bezeichnet er als Cohäsion und betrachtet sie, als ob sie nach der Schwerlöslichkeit bemessen werden könne) und das Bestreben der kleinsten Theilchen einer Substanz, einen möglichst grossen Raum zu erfüllen, d. i. Gas- oder Dampfzustand anzunehmen (letzteres Bestreben bezeichnet Berthollet als Elasticität). Die Verwandtschaft allein könne nur Verbindungen hervorbringen oder theilweise Zersetzungen; vollständige Zersetzung beruhe stets auf der Mitwirkung der Cohäsion oder der Elasticität einer der sich bildenden oder freiwerdenden Substanzen; und diese Eigenschaften wirken nach ihm sogar wesentlich mit bei der Bildung von Verbindungen, z. B. was das Mengenverhältniss der Bestandtheile in denselben betrifft. Cohäsion und Elasticität eines Körpers wirken im Allgemeinen dahin, dass derselbe sich der unmittelbaren Berührung mit anderen Substanzen und damit der chemischen Einwirkung auf dieselben entziehe.

Berthollet vertheidigte ferner die Ansicht, durch die Vermehrung der Menge einer Substanz könne allerdings die chemische Wirkung derselben auf eine andere gesteigert werden; eine grössere Menge einer Substanz mit geringerer Verwandtschaft zu einem gewissen Körper könne denselben Effect oder einen noch grösseren ausüben, wie eine kleinere Menge einer anderen Substanz mit grösserer Verwandtschaft zu diesem Körper. Die chemische Wirkung einer Substanz sei stets proportional dem Producte aus ihrer Masse und ihrer Verwandtschaft zu dem Körper, auf welchen sie zu wirken hat; dieses Product nennt Berthollet die chemische Masse einer Substanz.

In solchen Fällen, wo ein einfacher Körper auf einen zusammengesetzteren einwirkt (den oben S. 13 als Zersetzungen nach einfacher Wahlverwandtschaft bezeichneten Fällen), tritt nach Berthollet niemals durch die Wirkung nur der Verwandtschaft vollständige Zersetzung ein. Wirkt in wässriger Lösung Schwefelsäure auf essigsaures Kali ein, so erfolgt nicht sofort vollständige Ausscheidung der Essigsäure und vollständige Vereinigung alles vorhandenen Kalis mit der in hinlänglicher Menge zugesetzten Schwefelsäure (wie es nach Bergman's Ansichten der Fall sein soll), sondern zunächst theilt sich das Kali unter die beiden Säuren, im Verhältniss der chemischen Massen derselben. Wirken gleichzeitig A Ge-

wichtstheile Schwefelsäure und B Gewichtstheile Essigsäure auf Kali ein, und stehen die Verwandtschaften der Schwefelsäure und der Essigsäure zu dem Kali in dem Verhältniss α zu β , so stehen die Mengen Kali, die mit der Schwefelsäure und mit der Essigsäure in Verbindung sind, im Verhältniss der chemischen Massen der beiden Säuren, d. i. im Verhältniss $A \cdot \alpha$ zu $B \cdot \beta$ (von der ganzen Menge Kali tritt ein durch $\frac{A \cdot \alpha}{A \cdot \alpha + B \cdot \beta}$ ausgedrückter Bruchtheil mit der Schwefelsäure in Verbindung, während ein durch $\frac{B \cdot \beta}{A \cdot \alpha + B \cdot \beta}$ ausgedrückter Bruchtheil mit der Essigsäure verbunden bleibt). Scheidet sich Nichts im unlöslichen oder im gasförmigen Zustande aus, so herrscht jetzt chemisches Gleichgewicht; die Flüssigkeit enthält neben neutralem schwefelsauren Kali freie Schwefelsäure, neben neutralem essigsauren Kali freie Essigsäure. Scheidet sich aber z. B. bei niedriger Temperatur neutrales schwefelsaures Kali aus, so besteht zwischen den drei übrigbleibenden Substanzen nicht mehr Gleichgewicht, sondern die freie Schwefelsäure wird dem noch vorhandenen essigsauren Kali eine neue Menge Kali, im Verhältniss ihrer chemischen Masse zu der vorhandenen Essigsäure, entziehen, und wenn auch diese Menge Kali in Form schwerlöslichen neutralen schwefelsauren Kalis sich ausscheidet und der chemischen Action entzogen wird, wiederholt sich der eben beschriebene Vorgang und die Zersetzung des essigsauren Kalis wird vervollständigt. Oder wenn bei Erwärmen freie Essigsäure sich verflüchtigt, wirken unter den noch vorhandenen Substanzen (freie Schwefelsäure, schwefelsaures Kali, essigsaures Kali) die freie Schwefelsäure und das essigsaure Kali wiederum aufeinander ein, und in diesem Falle kann allmählig durch die Verflüchtigung (die Elasticität) der Essigsäure die Zersetzung des essigsauren Kalis durch Schwefelsäure ebenso vervollständigt werden, wie bei der ersten Betrachtung es durch die Schwerlöslichkeit (Cohäsion) des schwefelsauren Kalis möglich war. — Bei Einwirkung zweier Stoffe auf einen dritten, zu welchem beide Verwandtschaft haben, tritt nach Berthollet immer zunächst Theilung des letzteren unter die beiden ersteren, im Verhältniss ihrer chemischen Massen, ein, und vollständige Zersetzung ist nur durch Mitwirkung von Cohäsion oder Elasticität möglich. Dass der Baryt das schwefelsaure Kali vollständig zerlegt, beruht auf der grossen Cohäsion des entstehenden schwefelsauren Baryts, welcher deshalb in dem Maasse, als er sich bildet, sich ausscheidet und der chemischen Action entzieht; dass die Schwefelsäure aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure vollständig austreibt, beruht auf der Elasticität der Kohlensäure, welche in dem Maasse, wie sie frei wird, entweicht und sich wiederum der chemischen Action entzieht. Bei allen diesen Erscheinungen, bei allen solchen vollständigen Zersetzungen, wo Bergman nur Wirkungen der ungleich grossen Verwandtschaften sah, wirken nach Berthollet die physikalischen Eigenschaften, Cohäsion oder Elasticität, wesentlich mit. Temperaturveränderung kann Zersetzungen, die in wässriger Lösung nur theilweise vor sich gehen, zu vollständigeren werden lassen, indem sie die Cohäsion oder die Elasticität eines der Körper erhöht (bei Temperaturerniedrigung kann einer der Körper, die bei der Zersetzung auftreten, schwer löslich, bei Temperaturerhöhung hingegen flüchtig werden).

Ganz ähnlich deutete Berthollet die Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft. Während nach Bergman's Lehre hier auch die Zersetzungen sofort vollständig vor sich gehen und nur durch die verschiedenen Verwandtschaftsgrößen bewirkt werden, ist nach Berthollet auch hier die Zersetzung, wenn sich Nichts ausscheidet, nur eine theilweise, und wenn sie eine vollständige ist, hat daran die Cohäsion oder die Elasticität eines der Zersetzungsproducte oder Zersetzungseducte entscheidenden Antheil. Wird in wässriger Lösung schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali gemischt und es scheidet sich Nichts ab, so ist jede Säure mit jeder Base vereinigt; die Flüssigkeit enthält schwefelsaures und salpetersaures Kali, schwefelsaures und salpetersaures Natron. — Werden schwefelsaures Natron und salpetersaurer Baryt in wässriger Lösung gemischt, so bilden sich auch zunächst die vier Salze: schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Natron, salpetersaurer Baryt, salpetersaures Natron. Aber der schwefelsaure Baryt scheidet sich sofort ab; die drei übrigen wirken alsdann wiederum aufeinander ein, unter Bildung einer neuen Menge schwefelsauren Baryts, die sich abermals abscheidet, und so kann hier der Vorgang sich wiederholen, bis aller salpetersaure Baryt zersetzt, aller Baryt als schwefelsaurer abgeschieden ist; aber diese vollständige Zersetzung beruht nicht allein auf den ungleichen Größen der Verwandtschaft des Baryts und des Natrons zu der Schwefelsäure und etwa auch zur Salpetersäure, sondern wesentlich auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts.

Krystallisiren ist unlöslich werden von etwas, was vorher gelöst war; das Ausrystallisiren eines Salzes aus einer Flüssigkeit, welche vorher mehrere Salze gelöst enthielt, bringt ganz gleiche Wirkung hervor, wie die in dem eben betrachteten Beispiel durch die Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt hervorgebrachte, nämlich neue Einwirkung der noch gelöst bleibenden Salze. Daraus erklärt sich, dass aus einer Flüssigkeit, welche mehrere Säuren und Basen in Lösung enthält, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Salze ausrystallisiren können, so dass bei Einer Temperatur dieselbe Basis sich zuletzt vorzugsweise mit der einen, bei einer anderen Temperatur sich vorzugsweise mit der anderen Säure vereinigt. In einer wässrigen Lösung, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Natron und Magnesia enthält, finden sich nach Berthollet, so lange sich Nichts ausscheidet, vier Salze vor: das aus Salzsäure und Natron entstehende Chlornatrium; schwefelsaures Natron, welches mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. Glaubersalz in der Auflösung enthalten ist; das aus Salzsäure und Magnesia entstehende Chlormagnesium, welches mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. gewässertes Chlormagnesium in Lösung ist; und endlich schwefelsaure Magnesia, die mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. Bittersalz in Lösung ist. Das Verhältniss der Löslichkeiten dieser Substanzen in Wasser ist bei verschiedenen Temperaturen ein sehr verschiedenes. 100 Wasser lösen

	bei 0° C.	bei 20° C.
Chlornatrium	36	36
Glaubersalz	12	59
Bittersalz	72	135
Gewässertes Chlormagnesium: über	130	über 180

Sehen wir davon ab, dass die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch die Anwesenheit eines anderen Salzes etwas abgeändert werden kann (vgl. S. 30 f.), so begreift es sich nun leicht, weshalb aus einer solchen Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Salze krystallisiren, weshalb bei und unter 0°C. schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium sich zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium zersetzen, während umgekehrt bei 20°C. schwefelsaures Natron und Chlormagnesium sich zu schwefelsaurer Magnesia und Chlornatrium zersetzen. Ist die Flüssigkeit, welche (nach Berthollet's Ansicht) die oben genannten vier Substanzen enthält, so concentrirt, dass sie bei 20°C. etwas ausscheidet, so muss dies das für diese Temperatur schwerlöslichste Salz, Chlornatrium, sein; das chemische Gleichgewicht in der Flüssigkeit ist damit gestört, eine neue Zersetzung unter Bildung von Chlornatrium erfolgt, und bei weiterem Verdunsten von Flüssigkeit bleiben zuletzt nur Krystalle von Chlornatrium und von Bittersalz zurück. Beginnt aber die Ausscheidung erst bei oder unter 0°C. , so scheidet sich das für diese Temperatur schwerlöslichste Salz, das Glaubersalz, aus, und zwischen den noch in Lösung bleibenden Salzen tritt wiederum Zersetzung unter Bildung von schwefelsaurem Natron ein, das sich abermals als Glaubersalz ausscheidet, und diese Vorgänge wiederholen sich, bis fast alles schwefelsaure Natron als Glaubersalz auskrystallisirt ist und die überstehende Flüssigkeit fast nur noch Chlormagnesium enthält. Es ist der Wechsel in der Schwerlöslichkeit, der sogenannten Cohäsion, welcher hier je nach der Temperatur so verschiedenartige Producte aus denselben Säuren und Basen sich bilden lässt.

Für jede vollständige Zersetzung wirkt Cohäsion oder Elasticität mit; je nach der Temperatur kann es der eine oder der andere dieser bedingenden Umstände sein, welcher das Endresultat entscheidet. Sind Salpetersäure, Kohlensäure, Kalk und Ammoniak in Berührung, so bilden sich nach Berthollet stets zuerst die vier möglichen Salze: kohlsaure Kalk, salpetersaurer Kalk, salpetersaures Ammoniak, kohlsaures Ammoniak. Bei niedriger Temperatur und Anwendung von Wasser als Lösungsmittel scheidet sich aber der kohlsaure Kalk sofort ab, und die drei übrigen Salze wirken auf Neue untereinander ein, bis, da der neu entstehende kohlsaure Kalk stets durch Ausscheidung im unlöslichen Zustande sich der chemischen Action entzieht, aller Kalk als kohlsaure Kalk ausgefällt ist und die Flüssigkeit nur noch salpetersaures Ammoniak enthält. Umgekehrt, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur vor sich geht, entweicht das kohlsaure Ammoniak, und in dem Maasse, als dieses sich verflüchtigt, wirken die drei anderen Salze unter Bildung neuer Mengen von kohlsaurem Ammoniak aufeinander ein, bis nur noch salpetersaurer Kalk im Rückstand ist. So erklärt sich das sonderbare Resultat, ein Fall der sogenannten reciproken Verwandtschaft (vgl. S. 18), dass salpetersaurer Kalk und kohlsaures Ammoniak sich in kalter Lösung zu kohlsaurem Kalk und salpetersaurem Ammoniak zersetzen, während diese Zersetzungsproducte gemengt über 100°C. erwärmt sich wiederum zersetzen und die ursprünglichen Salze, salpetersauren Kalk und kohlsaures Ammoniak, regeneriren.

Im Gegensatze zu Bergman's Ansicht, dass die chemische Wirkung einer Substanz, was die Zersetzung einer Verbindung betreffe, nur auf der Grösse ihrer Verwandtschaft zu einem Bestandtheil der Verbindung und

nicht auf ihrer Menge beruhe, lehrte Berthollet, dass bezüglich der chemischen Wirkung einer Substanz das, was ihr an Grösse der Verwandtschaft zu einer anderen abgehe, durch Vermehrung ihrer Menge ersetzt werden könne, da ja die zersetzende Wirkung auf der chemischen Masse, dem Product aus der Verwandtschaftsgrösse und der Quantität, beruhe. Eine schwächere Säure könne einer stärkeren bemerkbare Mengen einer Basis entziehen, wenn man nur die Menge der ersteren im Vergleich zu der der letzteren hinlänglich gross nehme.

Bezüglich der Grösse der Verwandtschaft selbst kam Berthollet zu ganz anderen Schlussfolgerungen, als Bergman (vgl. S. 91 f.). Während Letzterer der Ansicht gewesen war, eine Säure habe zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere Affinität, von welcher sie die grössere Menge bei Bildung einer neutralen Verbindung aufnehme, folgte Berthollet aus seinem Begriff der chemischen Masse, gerade das Umgekehrte habe statt. Die verschiedenen Mengen von Basen, welche dieselbe Menge einer Säure neutralisiren, üben denselben chemischen Effect aus, wirken mit gleicher chemischer Masse. Diese chemische Masse sei allgemein ausgedrückt durch $A \cdot \alpha$, wo A die Menge der Basis, α die Verwandtschaft derselben zu der Säure bezeichnet; je kleiner A ist, desto grösser muss α sein, wenn das Product $A \cdot \alpha$, bei gleichem chemischen Effect, immer gleich gross ist. Berthollet legte der Magnesia eine grössere Verwandtschaft zu den Säuren bei, als dem Kali, und wenn letzteres doch die Magnesia aus ihren Salzen ausscheidet, so sei der Grund in der Schwerlöslichkeit der Magnesia zu suchen.

Endlich stellte Berthollet noch Ansichten auf über die quantitative Zusammensetzung chemischer Verbindungen, deren hier nur kurz zu erwähnen ist, da von ihnen sich in der neueren Auffassung der theoretischen Chemie fast Nichts erhalten hat. Constante Zusammensetzungsverhältnisse nahm er nur selten an; sie finden sich nach ihm bei den neutralen Verbindungen von Säuren und Basen, oder wo die physikalischen Eigenschaften (Cohäsion und Elasticität) einer Verbindung von denen der Bestandtheile ganz abweichend sind (so beim Wasser). Allmählig sich ändernde Zusammensetzungsverhältnisse bei Fortdauer des Gleichartigseins nahm er in vielen Fällen an, wo jetzt die Existenz sprungweise sich ändernder Zusammensetzungsverhältnisse ausser Zweifel gesetzt ist. Um die Elasticität einer gewissen Menge Sauerstoff zu überwinden, bedürfe es der Einwirkung eines gewissen Gewichtes Eisens als eines Minimums; um die Cohäsion einer gewissen Menge Eisen aufzuheben, bedürfe es der Einwirkung einer gewissen Menge Sauerstoffs als eines Minimums; zwischen diesen Grenzverhältnissen können sich nach Berthollet Eisen und Sauerstoff in jedem Verhältniss zu einer gleichartigen Substanz vereinigen.

Die Chemie hat seit der Aufstellung der Berthollet'schen Lehre viele Thatsachen kennen gelernt oder bestätigt, welche mit einzelnen der in dem Vorstehenden dargelegten Ansichten in Einklang stehen, viele aber auch, welche denselben unbedingt widersprechen.

Was Berthollet Cohäsion nennt und als gleichbedeutend mit Schwerlöslichkeit betrachtete, übt gewiss in vielen Fällen einen entscheidenden Einfluss auf die Verbindungs- und Zersetzungsresultate aus. Bewährt hat sich im Allgemeinen der Satz, dass sich zwei in Wasser gelöste Salze jedesmal dann nach doppelter Wahlverwandtschaft zersetzen, wenn das eine der neuen Salze bei der gerade stattfindenden Temperatur weniger löslich

ist, als jedes der beiden ursprünglich angewendeten; niemals zersetzt sich ein unlösliches Salz mit einem löslichen zu zwei löslichen. Aber die Schwerlöslichkeit eines Körpers beruht nicht allein auf dem, was eigentlich als Cohäsion zu bezeichnen ist, sondern auch auf der Verwandtschaft zu der vorhandenen Flüssigkeit. Es ist nicht einzusehen, wie die Kraft, mit welcher die gleichartigen Theilchen eines Körpers zusammenhängen, an sich verschieden sein könne je nach der Natur der umgebenden Flüssigkeit, und doch müsste nach Berthollet's Ansicht einem und demselben in Wasser leichtlöslichen, in Alkohol unlöslichen Salz einmal eine geringere, das andere Mal eine grössere Cohäsion beigelegt werden. Dass die Cohäsion im eigentlichen Sinne des Worts auf die Menge, in welcher sich ein Körper mit einem anderen verbindet, einen so entscheidenden Einfluss ausübe, als es Berthollet annahm, wird ausserdem durch die S. 31 angeführten Erfahrungen bestritten, nach welchen bei dem Uebergang eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand (also bei plötzlicher Aenderung seiner Cohäsion in erheblichem Grade) doch die Löslichkeit keineswegs eine plötzliche Zunahme zeigt.

Berthollet's Ansicht, dass eine vollständige, unter Mitwirkung der sogenannten Cohäsion oder Elasticität hervorgebrachte Zersetzung durch Wahlverwandtschaft das Resultat einer grossen Zahl successiver Vorgänge sei (die sich allerdings möglicherweise in einen kleinen Zeitraum zusammendrängen können) und nicht auf der plötzlichen Verdrängung eines Bestandtheils durch einen anderen beruhe, scheint eine Stütze darin zu finden, dass in der That oft für die Vollendung einer solchen Zersetzung eine längere Zeit nothwendig ist. Nach Zusatz von Weinsäure zu salpetersaurem Kali in wässriger Lösung scheidet sich erst nach längerer Zeit die ganze Menge des entstehenden sauren weinsäuren Kalis ab; auf Zusatz von Schwefelsäure zu der verdünnten Lösung von Kalksalzen ist ebenso die Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk nicht eine plötzliche, sondern eine allmälige, successive.

Mit dieser Ansicht Berthollet's steht in innigster Verbindung die, dass die chemische Wirkung einer Substanz auf eine andere, ausser auf der Grösse der Verwandtschaft zu derselben, auch auf der Menge beruhe, und dass eine Substanz mit kleinerer Verwandtschaft zu einem gewissen Körper diesen von einer anderen, mit grösserer Verwandtschaft zu ihm begabten doch trennen könne, wenn die erstere in überwiegend grosser Menge angewendet werde.

Es ist gewiss, dass ein Ueberschuss eines Zersetzungsmittels oft Wirkungen hervorbringt, welche bei Anwendung einer kleineren Menge desselben gar nicht wahrnehmbar werden, und dass in einzelnen Fällen je nach dem Mengenverhältniss der in Berührung kommenden Substanzen ganz entgegengesetzte Resultate eintreten können (vgl. S. 17). Aber nach Berthollet's Ansicht sollte, wenn Nichts sich unlöslich oder flüchtig abscheidet, eine Säure das Salz einer anderen Säure niemals vollständig zersetzen können, und die schwächste Säure müsste, im Verhältniss ihrer chemischen Masse, dem neutralen Salz einer stärkeren Säure etwas Basis entziehen und etwas von der letzteren Säure frei werden lassen. Oxalsäures Bleioxyd wird indess bei dem Digeriren mit Wasser und so viel Schwefelsäure, als von der vorhandenen Menge Bleioxyd zur Bildung von neutralem Salz aufgenommen werden kann, vollständig zu schwefelsaurem Bleioxyd und freier

Oxalsäure; das Bleioxyd theilt sich nicht unter die beiden Säuren im Verhältniss ihrer chemischen Massen, obgleich die beiden möglichen Salze gleiche Unlöslichkeit in Wasser besitzen und von den beiden Säuren sich bei der Versuchstemperatur Nichts ausscheidet oder verflüchtigt. Selbst in Fällen, wo Alles gelöst bleibt, lässt sich manchmal deutlich ersehen, dass das Berthollet'sche Princip der Wirkung der Körper nach ihren chemischen Massen mindestens nicht allgemein richtig ist; in einer Lösung von schwefelsaurem Kali wird durch Zusatz noch so grosser Mengen von Borsäurelösung keine Spur Schwefelsäure frei, was an der hellrothen Färbung von Lackmustinctur durch die Flüssigkeit erkennbar wäre, während die Lackmustinctur durch eine Flüssigkeit dunkler roth gefärbt wird, welche nur freie Borsäure enthält und mit dieser bei gewöhnlicher Temperatur sogar gesättigt ist.

Ob nach der Mischung der Lösungen zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen, wenn sich nichts ausscheidet, Berthollet's Ansichten gemäss immer vier Salze in Lösung sind, und in welchem Verhältniss, lässt sich bis jetzt kaum empirisch ermitteln; es fehlen meistens die Anhaltspunkte zur Beurtheilung, wie in einer Flüssigkeit die Säuren und Basen zu näheren Bestandtheilen der Lösung aneinander gebunden sind. Als solche Anhaltspunkte hat man z. B. Löslichkeitsverhältnisse und Färbung benutzen wollen, aber die Resultate sind sehr unsicher. Wenn eine gesättigte Lösung von chlorsaurem Kali nach dem Zusatz von Chlornatrium neue Mengen des ersteren lösen kann, so folgt hieraus noch nicht unbedingt, dass bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Chlornatrium in wässriger Lösung Zersetzung zu chlorsaurem Natron und Chlorkalium vor sich gehe (denn auch Wasser, das mit salpetersaurem Bleioxyd gesättigt ist, löst nach Zusatz von salpetersaurem Kali neue Mengen des ersteren Salzes, und hier ist doch an keine Zersetzung zu denken; die Löslichkeit kann überhaupt durch Zusatz anderer Substanzen zum Lösungsmittel abgeändert werden; vergl. S. 30 f.). Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Zusatz einer Lösung von essigsäurem Natron geröthet wird, so ersehen wir hieraus allerdings, dass sich essigsäures Eisenoxyd bildet, aber nicht, ob die gegenseitige Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft sofort vollständig vor sich gehe oder ob in der Flüssigkeit die vier Salze: schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Natron, essigsäures Eisenoxyd und essigsäures Natron, enthalten seien, und in welchem Verhältniss. Man hat auch versucht, darauf, ob in der Lösung zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen vier verschiedene Salze enthalten seien, daraus zu schliessen, in welchen Mengen aus einer solchen Lösung die einzelnen Säuren und Basen sich in überstehendes Wasser verbreiten, da verschiedenen Salzen im Allgemeinen verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. Abtheil. I, S. 122 f.) zukommt; die Resultate solcher, auch nicht sicherer und deshalb hier nur kurz zu erwähnender Versuche scheinen dafür zu sprechen, dass in einer Lösung von zwei Salzen, deren Säuren und deren Basen sich an Stärke nahe kommen, allerdings vier Salze enthalten sind.

Berthollet's Ansicht über die Grösse der Verwandtschaft (Seite 96) ist eben so schwierig zu beweisen wie zu widerlegen. Wenn er bei der Erklärung der Zersetzungserscheinungen nicht nur die Verwandtschaftsgrössen als das Bedingende betrachtet, sondern auch die sogenannte Cohä-

sion und Elasticität der auftretenden Körper, so ist diese Auffassung allerdings in vielen Fällen mit dem, was die Beobachtung ergiebt, ganz in Uebereinstimmung. Salzsäure treibt aus kohlensaurem Kalk nach Berthollet's Ansicht weniger wegen grosser Verwandtschaft des Kalkes zur Salzsäure die Kohlensäure aus, als wegen der Elasticität, der Verflüchtigung der letzteren; und wenn man den Versuch in geschlossenem Raume macht und hier doch die Zersetzung unter einem solchen Druck erfolgt, dass die Kohlensäure (welche sich dann nicht verflüchtigen kann) sich zu tropfbarer verdichtet und eine Schicht über der übrigen Flüssigkeit bildet — so kann man im Einklang mit Berthollet's Lehre sagen, dass hier die Zersetzung deshalb möglich sei, weil auch hier die Kohlensäure sich (als unlösliche Flüssigkeit) stets ausscheide und der chemischen Action entziehe. Wenn Essigsäure aus wässrigem kohlensaurem Kali die Kohlensäure austreibt, so wirkt nach Berthollet's Lehre auch hier nicht eine grössere Verwandtschaft der Essigsäure zum Kali, sondern die stete Verflüchtigung der freiwerdenden Kohlensäure; wenn rückwärts Kohlensäure beim Einleiten in weingeistige Lösung von essigsaurem Kali dieses zersetzt und kohlensaures Kali fällt, so wirkt nach Berthollet's Lehre nicht etwa grössere Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali, sondern der Umstand, dass das kohlen saure Kali in dem Maasse, als es entsteht, sich ausscheidet, da es in der weingeistigen Flüssigkeit unlöslich ist. Mit dieser Erklärungsweise stimmt indess nicht überein, dass z. B. essigsaurer Kalk, in Wasser gelöst, durch eingeleitete Kohlensäure nicht zersetzt wird, obgleich der kohlen saure Kalk hier auch in dem Maasse, als er entstände, sich abscheiden könnte, da er in Wasser unlöslich ist. — Berthollet's Ansicht, dass die Verwandtschaft einer Säure zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere sei, wovon die kleinere Menge hinreicht, eine gewisse Quantität jener Säure zu neutralisiren, führt zu der Folgerung, dass das Kali zu der Schwefelsäure grössere Verwandtschaft habe, als der Baryt, und der Umstand, dass doch der Baryt das Kali aus der Verbindung mit Schwefelsäure verdrängt, wird aus der Schwerlöslichkeit des entstehenden schwefelsauren Baryts erklärt.

Diese Auffassungsweise ist jetzt in vielen Fällen verlassen, und die Bergman'sche Betrachtungsweise dafür angenommen, nach welcher man z. B. hier geradezu grössere Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Baryt als zu dem Kali annimmt. Für die meisten chemischen Vorgänge, bei welchen die Zersetzungen und Verbindungen mit grosser Energie und stets in demselben Sinne vor sich gehen (wo, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die in Betracht kommenden Verwandtschaften sehr ungleich gross sind), giebt man die Erklärung nach den S. 91 dargelegten Ansichten Bergman's, wo dann die sogenannte Erklärung allerdings häufig nur eine Umschreibung des empirisch erkannten Vorganges ist; in solchen Fällen, wo das Resultat der chemischen Einwirkung derselben Substanzen bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne statt hat (in den Fällen der reciproken Verwandtschaft; vergl. Seite 17 f.), benutzt man, wo es geht, die Berthollet'sche Lehre zur Erklärung, und sagt: wenn die in Betracht kommenden Verwandtschaften nahezu gleich gross seien, müsse man allerdings die Eigenschaften der möglicherweise auftretenden Substanzen, nämlich Schwerlöslichkeit und Flüchtigkeit, berücksichtigen. Die Chemie hat gegenwärtig keine

Verwandtschaftstheorie, nach welcher sich alle Erscheinungen consequent erklären liessen; deshalb hilft man sich mit abwechselnder Anwendung von Theorien, die eigentlich sich gegenseitig widersprechen, denn die Grundanschauung in Berthollet's Lehre ist mit der in Bergman's Lehre herrschenden nicht in Uebereinstimmung zu bringen. Dieser jetzige Zustand der Verwandtschaftslehre nöthigte, auf die einzelnen Ansichten, deren man sich zur Erklärung bedient, hier ausführlicher einzugehen, als es nöthig wäre, wenn eine Verwandtschaftstheorie aufgestellt wäre, aus welcher sich alle Thatsachen consequent erklären lassen; und es waren Einzelheiten anzuführen, um zu zeigen, weshalb nicht eine der bis jetzt gegebenen Theorien ausschliesslich benutzt wird. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine genügende Theorie der Verwandtschaft der Berthollet'schen ähnlicher sein wird, als der Bergman'schen, d. h. dass sie ausser der verschiedenen Grösse der Verwandtschaft noch die Eigenschaften der Substanzen, welche auftreten, in Betracht ziehen wird; aber eben so wahrscheinlich ist es auch, dass in der gewöhnlichen Sprachweise der Chemie noch lange die einfachere Bergman'sche Art, chemische Vorgänge aufzufassen, beibehalten werden wird.

Als man erkannt hatte, dass bei der Berührung ungleichartiger Substanzen, der nothwendigen Bedingung chemischer Einwirkung, Elektricität frei wird, und dass durch die Elektricität eine Zerlegung chemischer Verbindungen möglich ist, betrachtete man freie Elektricität nicht nur als etwas die Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen Begleitendes, sondern als etwas den chemischen Vorgängen wesentlich zu Grunde Liegendes. Die elektrochemische Theorie, namentlich in der von Berzelius ihr gegebenen Ausbildung, nahm an, die Verbindungen in festen Verhältnissen entstehen nicht durch eine eigenthümliche Verwandtschaft der kleinsten Theilchen der Bestandtheile zueinander, sondern durch die Anziehung der diesen kleinsten Theilchen anhaftenden Elektricitäten. Im freien Zustande seien die kleinsten Theilchen eines Körpers an entgegengesetzten Stellen mit den entgegengesetzten Elektricitäten beladen, deren eine die vorherrschende sei. Die Körper, für deren kleinste Theilchen man mehr freie positive Elektricität als negative annahm, wurden als elektropositive bezeichnet; die Körper, für welche man das Entgegengesetzte annahm, als elektronegative. Bei den elektropositiven Körpern kann das Verhältniss der freien positiven Elektricität zu der freien negativen ein verschiedenes sein, und man hat unter ihnen elektropositivere von weniger elektropositiven zu unterscheiden; dasselbe gilt für die elektronegativen Körper. Die Mengen der freien Elektricitäten in den kleinsten Theilchen eines Körpers und ihr Verhältniss zueinander können verschieden sein bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verbindung geht nach dieser Ansicht in der Art vor sich, dass sich zwei kleinste Theilchen ungleichartiger Substanzen mit denjenigen Enden zusammenlegen, in welchen entgegengesetzte Elektricitäten frei sind, und dass eine Ausgleichung der letzteren bei der Verbindungstemperatur erfolge; durch die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten werde Wärme frei. In jedem kleinsten Theilchen einer so entstehenden Verbindung seien wiederum im Allgemeinen an entgegengesetzten Stellen die entgegengesetzten Elektricitäten im freien Zustande vorhanden, und Verbindungen können wiederum unter sich Verbindungen in der eben

angedeuteten Art bilden. — Die Zersetzung einer Verbindung durch den elektrischen Strom, welche durch diese Theorie hauptsächlich erklärt werden sollte, beruht hiernach darauf, dass durch die zugeführten freien Elektricitäten jedes kleinste Theilchen der Bestandtheile wieder in den elektrischen Zustand kommt, welcher ihm im freien Zustande eigenthümlich ist, und dass dann ein kleinstes Theilchen eines Bestandtheils von einem Polende (Zuleiter der Elektricität) mit grösserer Kraft angezogen wird, als von einem kleinsten Theilchen des anderen Bestandtheils. Jedes kleinste Theilchen wird dann an demjenigen Polende frei (oder verbindet sich mit der Substanz desselben), welches die entgegengesetzte Elektricität zuführt, als die ist, die in jenem kleinsten Theilchen selbst vorherrscht. Bei der elektrischen Zersetzung von Metalloxyden wird der Sauerstoff an dem positiven Polende, das Metall an dem negativen ausgeschieden, bei der elektrischen Zerlegung von Salzen die Säure an dem positiven, die Base (wenn sie sich unzersetzt ausscheidet) an dem negativen Polende; hierauf gründet sich die Bezeichnung elektronegativer Substanzen für Sauerstoff und ähnliche Körper und für Säuren, elektropositiver Substanzen für Metalle (im Allgemeinen) und für Basen. In jeder Verbindung nach festem Verhältniss sind nach dieser Theorie zwei nähere Bestandtheile enthalten, ein elektropositiver und ein elektronegativer (oder zwei elektropositive, deren einer es aber in höherem Grade ist, als der andere; oder eben so zwei elektronegative).

Diese Theorie, welche eine Zeitlang vielfach angenommen war und noch jetzt Vertreter hat, war hier zu besprechen, weil ihr entlehnte Ausdrücke jetzt noch häufig in der Chemie gebraucht werden. Negative Bestandtheile nennt man noch oft den Sauerstoff, das Chlor und ähnliche Körper, die Säuren und solche Bestandtheile, welche sich vorzugsweise in Säuren finden; positive die Metalle, die Basen und Bestandtheile, welche sich vorzugsweise in Basen finden. Die Anerkennung der Grundlage dieser Benennungen, der elektrochemischen Theorie, ist indess in neuerer Zeit eine viel beschränktere geworden, als früher. Die unbewiesenen Annahmen in dieser Theorie haben dazu ebensowohl beigetragen, als das Unbefriedigende ihrer Erklärungen. Wenn die gewöhnlichere Auffassung der Verwandtschaftswirkungen (vgl. S. 99) weniger eine Erklärung als eine Umschreibung des Thatsächlichen genannt werden kann, gilt dieses in gleichem Grade für die elektrochemische Theorie. Denn auf die elektrochemischen Eigenschaften einer Substanz schloss man fast nur aus den chemischen Vorgängen, und dann liegt in der Annahme jener Eigenschaften nur eine Umschreibung, nicht eine Erklärung dieser Vorgänge; die elektrochemischen Eigenschaften derselben Substanz betrachtete man als veränderlich, wie dieses zur sogenannten Erklärung, richtiger Umschreibung der verschiedenen chemischen Vorgänge, bei welchen sie mitwirkt, erforderlich war. Die Elektricitätslehre ist mit der Chemie in immer innigere Beziehung getreten, aber die elektrochemische Verwandtschaftstheorie hat dabei nicht Befestigung gewonnen. In dem Abschnitte in Abtheil. I, welcher die Elektricitätslehre enthält, wurden bereits die chemischen Wirkungen der Elektricität und gewisse Beziehungen zwischen den chemischen und den elektrischen Eigenschaften der Körper erörtert; hier war auf die elektrochemische Theorie so weit einzugehen, als zum Verständniss der jetzt noch berücksichtigten Ansichten in der Lehre von der Verwandtschaft und der von ihnen entlehnten Benennungen gehört.

Die Lehre von der Verwandtschaft wurde während einiger Zeit hauptsächlich in Hinsicht auf die Regelmässigkeiten bearbeitet, welche sich bei den Verwandtschaftsresultaten in quantitativer Beziehung ergeben. Die Untersuchung der Gesetze, welche die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen regeln und bereits S. 51 ff. betrachtet wurden, trug wesentlich dazu bei, mit der Widerlegung von Berthollet's Ansichten über die Zusammensetzung solcher Verbindungen seine ganze Verwandtschaftslehre bezweifeln zu lassen. Diese Untersuchung führte andererseits dahin, der Ansicht, dass die Verbindungen durch die Aneinanderlagerung kleinster Theilchen verschiedenartiger Körper entstehen, allgemeine Verbreitung zu verschaffen, und sie in Form der atomistischen Theorie bestimmter auszusprechen.

Seit dem Alterthume ist die Frage aufgeworfen und discutirt worden, ob die Materie bis in das Unendliche theilbar sei, oder ob man eine begrenzte Theilbarkeit für dieselbe annehmen müsse. Für die Physik und Chemie ist die Beantwortung dieser Frage in einer anderen, die letztere allerdings nicht ganz erschöpfenden Form von Wichtigkeit geworden, nämlich ob man sich die Theilung eines jeden Körpers bis in das Unendliche fortgesetzt denken könne, ohne dass die den Körper in chemischer und physikalischer Beziehung charakterisirenden Eigenschaften eine Aenderung erleiden. Und diese Betrachtung hängt auf das Innigste damit zusammen, ob man in einem durch Vereinigung ungleichartiger Substanzen entstandenen Körper die Bestandtheile noch als solche enthalten zu denken habe.

Schwefel und Quecksilber geben, nach bestimmtem Verhältniss sich vereinigend, eine Verbindung (den Zinnober), deren Gewicht der Summe der Gewichte der zu ihrer Darstellung verwendeten Substanzen gleich ist. Auf welche Art auch eine Zerlegung dieser Verbindung versucht wird, so erhält man aus derselben immer wieder Quecksilber und Schwefel, und zwar genau die Gewichte dieser beiden Körper, welche zur Darstellung jener Verbindung dienten. Diese Unwandelbarkeit der Bestandtheile einer solchen Verbindung, nach Qualität und Quantität, findet offenbar ihren einfachsten Ausdruck in der Annahme, in dem Zinnober sei noch das Quecksilber als solches und der Schwefel als solcher enthalten; der Zinnober sei nicht bloss ein Körper, welcher unter gewissen Bedingungen Quecksilber und Schwefel sich bilden lassen kann, sondern diese Bestandtheile stecken mit allen ihren wesentlichen Eigenschaften in ihm. Nehmen wir aber dieses an, so müssen wir auch in dem Zinnober den Schwefel und das Quecksilber noch als räumlich unterschieden, als nebeneinander darin befindlich anerkennen, und es folgt dann, dass eine in Gedanken hinlänglich weit fortgesetzte Theilung eines Stückes Zinnober zuletzt Theilchen Zinnober ergeben muss, deren nochmalige Theilung die darin anzunehmenden Bestandtheile, Schwefel und Quecksilber, voneinander trennen, oder wenigstens als Theilungsresultate nicht mehr unveränderten Zinnober ergeben würde. Ein Theilchen eines Körpers, welches nicht mehr als theilbar gedacht werden kann, ohne dass (untereinander oder mit dem der Theilung unterworfenen Körper verglichen) ungleichartige Theilungsstücke entstehen, nennt man ein Atom (wörtlich: ein Untheilbares).

Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd vereinigt sich mit Wasser zu dem blauen Salze, welches krystallisirt als Kupfervitriol bekannt ist. Wenn wir annehmen (und eine andere Annahme erscheint nicht wohl als möglich),

dass in dem Kupfervitriol noch Wasser als solches (nicht etwa bloss die Elemente des Wassers) enthalten sei, so müssen wir auch dem Wasser wie dem damit vereinigten schwefelsauren Kupferoxyd, welche beiden Substanzen sich in dem kleinsten Stückchen Kupfervitriol vorfinden, selbstständige Raumerfüllung zuerkennen und beide als gesondert neben einander liegend betrachten. Eine in Gedanken immer weiter fortgesetzte Theilung eines Stückes Kupfervitriol ergiebt zuletzt Theilchen desselben, die nicht weiter in der Art getheilt werden können, dass die Theilungsstücke noch Kupfervitriol seien, sondern wo die Spaltung die Bestandtheile selbst von einander trennen oder durch einen Bestandtheil hindurch (sofern dessen zusammengesetzte Natur dieses zulässt) gehen muss. Man kommt so wieder auf den Begriff dessen, was man ein Atom eines zusammengesetzten Körpers (hier des Kupfervitriols) nennt: ein insofern kleinstes Theilchen des zusammengesetzten Körpers, als dieses nicht mehr zu noch kleineren Massen desselben Körpers zertheilt gedacht werden kann. Eine ganz ähnliche Betrachtung giebt hier auch den Begriff des Atoms eines der Bestandtheile, da diese in dem eben besprochenen Beispiel selbst zusammengesetzte Substanzen sind. Aber der Begriff eines Atoms einer Substanz, die als Bestandtheil in einer Verbindung enthalten ist, ergiebt sich ausserdem nach der hier dargelegten Betrachtung auch als der kleinste Theil dieser Substanz, welcher in der Verbindung selbstständig Raum erfüllt. Und die letztere Auffassung dessen, was Atom zu nennen, ist auch zulässig für unzerlegbare Substanzen. Unter einem Atom Schwefel oder Quecksilber verstehen wir die kleinsten Mengen dieser Elemente, welche in Verbindungen als Bestandtheile derselben selbstständig raumerfüllend anzunehmen sind; ebenso wie wir uns unter einem Atom schwefelsauren Kupferoxyds oder Wasser die kleinsten Mengen dieser Substanzen denken, welche in Verbindungen noch selbstständig Raum erfüllen, und welche für die letzteren zusammengesetzten Substanzen mit den kleinsten Theilchen identisch sind, die nicht mehr zertheilt werden können, ohne dass eine andere Substanz, als die der Theilung unterworfenen, zum Vorschein käme. Die Frage, ob die Materie bis in das Unendliche theilbar zu denken sei, oder nicht, wird hier nicht entschieden; es wird nicht entschieden, ob ein chemisches Atom eines Elementes noch theilbar, oder wie es theilbar und etwa zusammengesetzt sei; es ergiebt sich nur das Resultat, dass wir kleinste Theilchen, Atome, der unzerlegbaren wie der zerlegbaren Substanzen in dem Sinne anzunehmen haben, dass sich diese nicht weiter ohne Abänderung der chemischen Natur theilen lassen und dass sie die kleinsten Mengen der mit bestimmter chemischer Natur begabten Substanzen repräsentiren, welche in Verbindungen enthalten sein können.

Man sieht leicht ein, dass der Begriff des chemischen Atoms, und damit die ganze atomistische Theorie, wesentlich auf der Vorstellung beruht, dass in den als Verbindungen betrachteten Körpern gewisse einfachere Substanzen, die Bestandtheile, wirklich enthalten sind, fertig gebildet (präexistirend) in ihnen stecken, nicht etwa erst bei der Einwirkung s. g. zersetzender Agentien auf die s. g. Verbindungen neu entstehen. So lange man den Zinnober noch als einen Körper betrachtete, welcher nicht Quecksilber enthalte, sondern nur als einen, welcher unter Umständen theilweise zu Quecksilber werden könne, so lange man die Ansicht hatte, es sei möglich, dass Zinnober auch Silber geben, dass Quecksilber durch die Ueber-

führung desselben in Zinnober und weitere Behandlung des letzteren zu Silber umgewandelt werden könne, so lange die Präexistenz dessen, was man Bestandtheile von Verbindungen nennt, in den letztern nicht anerkannt war: so lange fehlte der atomistischen Theorie in der Chemie die Grundlage, auf welcher sie jetzt als eine nicht zu entbehrende Betrachtungsweise dasteht, und allen Untersuchungen darüber, wie ein gewisser Körper zusammengesetzt sei, der sichere Boden. In dem Maasse, wie die Fortexistenz von Substanzen in Verbindungen, in welche sie eingehen, mehr und mehr anerkannt wurde und die Kenntniss der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Körper mehr und mehr sich entwickelte, hat die atomistische Theorie, für die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen überhaupt und namentlich für die Auffassung der stöchiometrischen Gesetze, in der Chemie immer festeren Fuss gefasst. Die Präexistenz von Bestandtheilen — unzerlegbaren oder selbst zusammengesetzten Substanzen — in Verbindungen ist nicht denkbar, wenn man nicht zugleich annimmt, dass diese Bestandtheile in den Verbindungen gesondert Raum erfüllen, und hierauf beruht die Betrachtung, dass ein zusammengesetzter Körper nicht bis ins Unendliche theilbar sein kann zu Theilungsstücken, welche noch mit ihm gleichartig sind, hierauf der Begriff eines Atoms eines zusammengesetzten Körpers. Müssen wir aber für die überwiegend grosse Mehrzahl der Fälle, wo bei der Untersuchung der verschiedenen Arten Materie sich diese als zusammengesetzt erweist, annehmen, dass sie aus Atomen in dem jetzt erläuterten Sinne des Worts besteht, so ist dies für die kleine Zahl von Fällen, wo unsere jetzigen Hülfsmittel den Nachweis des Zusammengesetztseins noch nicht erlaubten, (d. h. für die s. g. Elemente) auch anzunehmen. Für alle Substanzen aber, unzerlegbare wie zerlegbare, welche als Bestandtheile in chemische Verbindungen eingehen, führt die von jener Grundlage ausgehende Betrachtung zu dem Begriff des Atoms, dass darunter die kleinste Menge des Körpers zu verstehen ist, welche noch in Verbindungen für sich Raum erfüllen kann und deshalb noch als Bestandtheil einer Verbindung denkbar ist. — Ein Atom einer Verbindung kann unmittelbar aus elementaren Atomen zusammengesetzt sein (Verbindungen erster Ordnung; vergl. S. 5). Ein Atom einer Verbindung kann auch aus zusammengesetzten Atomen zusammengefügt sein (Verbindungen höherer Ordnung); d. h. zusammengesetzte Substanzen können in ihr als präexistirend anzunehmen sein. Welche zusammengesetzte Substanzen in einer Verbindung als präexistirend anzunehmen seien, kann mit grösserer Sicherheit bekannt und deshalb mit mehr Uebereinstimmung angenommen sein (wie z. B. dass Wasser und schwefelsaures Kupferoxyd die Bestandtheile des Kupfervitriols sind), oder mit geringerer Sicherheit erforscht und von verschiedenen Chemikern deshalb in sehr verschiedener Weise angenommen sein (was für die meisten chemischen Verbindungen der Fall ist). Aber selbst wenn man nicht gewiss weiss, welche Bestandtheile in zusammengesetzteren Verbindungen die präexistirenden sind, kann man wissen, dass zusammengesetzte Bestandtheile in ihnen präexistiren. Es ist dies der Fall bei den später noch zu besprechenden s. g. isomeren Verbindungen, welche durch Zusammentreten derselben chemischen Elemente nach demselben Gewichtsverhältniss derselben entstehen und doch unter dem Einfluss der nämlichen chemischen Agentien ganz verschiedene Körper als Zersetzungsproducte auftreten lassen; die Existenz

und das Verhalten solcher Verbindungen lässt sich nicht begreifen noch erklären, wenn man nicht in ihnen nähere Bestandtheile bereits als präexistirend annimmt; mit der Annahme präexistirender Bestandtheile in solchen Verbindungen ist aber wieder die Beilegung gesonderter Raumerfüllung an erstere und damit die Folgerung von zusammengesetzten Atomen als Bestandtheilen zusammengesetzterer Verbindungen nothwendig verbunden.

Die Betrachtung der chemischen Eigenschaften führt uns zu dem Schlusse, die Theilbarkeit der Materie sei insofern begrenzt, als bei Fortsetzung der Theilung über eine gewisse Grenze die chemische Gleichartigkeit der Theilungsergebnisse unter sich und mit dem der Theilung Unterworfenen aufhört; die Betrachtung physikalischer Eigenschaften führt uns zu demselben Schluss. Ausdehnung durch die Wärme ist z. B. nur insofern denkbar, als wir uns an der Materie distincte Theilchen oder Stellen denken, welche der Entfernung voneinander fähig sind. Wir können uns ein Stück Kupfer, welches diese Eigenschaft zeigt, 'mehr und mehr zertheilt denken, und an den Theilungsergebnissen immer noch distincte Theilchen, die der Entfernung voneinander fähig sind; aber durch Fortsetzung der Theilung in Gedanken kommen wir zu einer Grenze, wo die Theilungsergebnisse nicht mehr dieselbe Eigenschaft haben, wie das der Theilung Unterworfenen, wo nämlich die durch weitere Theilung zu erhaltenden Theilungsstücke nicht mehr Ausdehnung zeigen können. Die Betrachtung vieler physikalischer Eigenschaften führt zu dem Schluss, es seien auch Atome im physikalischen Sinne anzunehmen: Theilchen der Materie, welche nicht mehr getheilt gedacht werden können, ohne dass die Theilungsergebnisse unter sich und im Vergleich mit dem der Theilung Unterworfenen physikalisch ungleichartig sind.

Es liegt kein Grund vor, von vornherein das chemische Atom und das physikalische für ein und dasselbe zu halten. Denkbar ist, dass bei der Theilung eines physikalischen Atoms die Theilungsstücke zwar nicht mehr die physikalischen, aber doch noch die chemischen Eigenschaften des der Theilung Unterworfenen haben. Denkbar ist auch, dass die den verschiedenen physikalischen Eigenschaften als Grundlage dienenden Theilchen in einem Falle aus mehr, in anderen aus weniger chemischen Atomen bestehen können, oder in dem ersteren Falle selbst wieder Vereinigungen der in den letzteren wirksamen Theilchen sind. Auf diese Betrachtungen einzugehen, ist indessen hier noch nicht der Ort, wo nur eine Vorstellung davon gegeben werden soll, welche Ansicht über die atomistische Constitution der Körper jetzt die im Allgemeinen angenommene ist.

Die Körper zeigen Ausdehnbarkeit, namentlich durch Zuführung von Wärme, und Zusammendrückbarkeit, wobei Wärme frei wird. Die Einwirkung der Wärme lässt, indem sie einen Körper aus dem einen in einen anderen Aggregatzustand überführt, viele physikalische Eigenschaften sich ändern; die chemischen Eigenschaften bleiben dabei im Allgemeinen unverändert. Man nimmt zur Erklärung dieses Verhaltens an, die Zusammendrückung und die Ausdehnung beruhe nicht auf einer Aenderung des Volums der Atome selbst, sondern auf einer Aenderung der Grösse der Zwischenräume zwischen ihnen, in welchen man sich die Wärme wirksam und gleichsam räumlich angehäuft denkt. Zuführung von Wärme, Vermehrung der zwischen den Atomen bereits befindlichen, lässt die Atome sich

weiter voneinander entfernen; man betrachtet die Wärme als die repulsiv, die Atome voneinander abstossend wirkende Kraft, und die Anziehung der Atome untereinander als die dieser Repulsion entgegenwirkende Kraft. Jedes Atom denkt man sich mit Wärme umkleidet oder nach dem gewöhnlichen Ausdruck mit einer Wärmesphäre umgeben.

Nach der atomistischen Theorie besteht also jeder Körper aus Atomen, d. i. kleinsten Theilchen, die nicht ohne Abänderung der chemischen Eigenschaften oder Entstehen von ungleichartigen Substanzen getheilt werden können; diese sind mit Wärmesphären umgeben. Die einzelnen Atome ziehen sich an; die zwischen ihnen gelagerte Wärme wirkt dahin, sie voneinander zu entfernen. Je weiter die Atome desselben Körpers voneinander abstehen, um so schwächer ist ihre Anziehung aufeinander. Zufuhr von Wärme lässt die Wärmesphären sich erweitern, die Atome sich weiter voneinander entfernen. Bei grösserem Uebergewichte der Attraction der Atome über die Repulsion durch die Wärme, so dass die Entfernung der Atome sowohl wie auch ihre Lage zu einander eine bestimmte ist, erscheint der Körper als fester; bei geringerem Uebergewicht der Attraction der Atome über die Repulsion durch die Wärme, so dass zwar die Entfernung der Atome, aber nicht mehr ihre Lage zu einander eine bestimmte (eins um das andere beweglich) ist, erscheint der Körper als flüssiger; bei Uebergewicht der Repulsion endlich erfüllt ein Körper jeden ihm dargebotenen Raum vollständig und gleichmässig, oder erscheint er als gasförmiger. — Die Atome selbst können zusammengesetzt sein und sind es meistens; die in Einem zusammengesetzten Atome enthaltenen elementaren (oder überhaupt zusammensetzenden) Atome sind von Einer Wärmesphäre umgeben. Man kann den Unterschied der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen und der nach festen Verhältnissen so auffassen, dass in den ersteren ebenso wie in den Mischungen von Gasen die Atome der Bestandtheile noch mit ihren Wärmesphären umgeben enthalten sind, während in den letzteren die Bestandtheile zu zusammengesetzteren Atomen vereinigt sind und jedes solche zusammengesetztere Atom von Einer Wärmesphäre umkleidet ist. (In einer Lösung nach veränderlichem Verhältniss von Chlornatrium und Wasser hätte man sich jedes Chlornatriumatom mit besonderer Wärmesphäre und ebenso jedes Wasseratom mit besonderer Wärmesphäre zu denken; in der Verbindung nach festem Verhältniss von Chlor und Natrium ist jedes Atom als Chlor und Natrium innerhalb Einer Wärmesphäre enthaltend zu denken. In einer Mischung von Chlorgas und Wasserstoffgas ist jedes Chloratom und jedes Wasserstoffatom von einer besonderen Wärmesphäre umgeben; in dem Chlorwasserstoffgas, einer Verbindung nach festem Verhältniss, ist innerhalb jeder Wärmesphäre ein aus Chlor und Wasserstoff zusammengesetztes Atom enthalten.) Es kann deswegen auch nicht von Einem Atom einer Verbindung nach veränderlichem Verhältniss die Rede sein, gerade weil in einer solchen die Atome der Bestandtheile getrennt, nicht zu zusammengesetzten Atomen vereinigt sind.

Die atomistische Theorie kam bei den Chemikern in allgemeine Aufnahme, als die Regelmässigkeiten in Betreff der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen nachgewiesen wurden und diese ihren einfachsten Ausdruck in der Sprache der atomistischen Theorie fanden. In der That schliesst die Eine Annahme, chemische Verbindung

nach festen Verhältnissen beruhe auf der Aneinanderlagerung der Atome der Bestandtheile nach einfachen Verhältnissen, im Wesentlichen alle jene Regelmässigkeiten als Folgerungen ein. Verbindet sich vorzugsweise häufig 1 At. des einen Bestandtheils mit 1 At. des anderen, oder 1 des einen mit 2 oder 3 des anderen, oder 2 des einen mit 3 oder 5 oder 7 des anderen u. s. f., so heisst dies nichts Anderes, als dass die Verbindung zweier Bestandtheile im Verhältniss gewisser Gewichte oder einfacher Multiplen derselben erfolgt; diese Gewichte sind hier die relativen Gewichte der Atome und diese wurden als mit denjenigen übereinkommend betrachtet, welche oben (S. 51 ff.) als Aequivalentgewichte besprochen wurden. Wenn sich mit 1 At. eines Körpers 1 oder 2 oder 3 oder 4 u. s. w., oder mit 2 At. eines Körpers 3 oder 5 oder 7 eines anderen verbinden können, so heisst dies, dass in diesen Verbindungen auf eine und dieselbe Menge des einen Bestandtheils solche Mengen des anderen kommen, welche unter sich in einfachen Verhältnissen stehen (das Gesetz der multiplen Proportionen; vergl. S. 64). Wenn zwei Körper ähnliche Verbindungen mit derselben dritten Substanz bilden können, so kommen in diesen auf eine gewisse Anzahl Atome der letzteren Substanz gleichviel Atome der beiden ersteren Körper; das Verhältniss der Atomgewichte dieser Körper muss dann allgemein ihr Aequivalentverhältniss sein und dieses selbst ein ebenso constantes, wie jenes Verhältniss der Atomgewichte. Der S. 65 als empirisch gefunden hingestellte Satz, dass das Aequivalentgewicht einer Verbindung die Summe der Aequivalentgewichte der Bestandtheile ist, findet dann seine einfache Erklärung, wenn man das Verhältniss der Aequivalentgewichte als das der Atomgewichte betrachtet; es leuchtet von selbst ein, dass das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms die Summe der in ihm enthaltenen einfacheren Atome ist. So giebt die atomistische Theorie in der That einen sehr einfachen Ausdruck für die wichtigsten stöchiometrischen Gesetze ab, und diese selbst wurden sogar in grösserer Allgemeinheit zuerst in der Sprache der atomistischen Theorie aufgestellt, indem man geradezu als Atomgewichte bezeichnete, was oben als Aequivalentgewichte besprochen wurde.

Die Auffassung, die Gewichte der sich nach festen Verhältnissen verbindenden Substanzen auf Atomgewichte derselben bezogen zu betrachten, schliesst nicht ein, die absolute Grösse der letzteren zu kennen; das Gewicht eines einzelnen Atoms eines Körpers nach absoluten Gewichtseinheiten (Grammen z. B.) anzugeben, ist unmöglich. Ein einzelnes Atom ist nicht darstellbar, nicht wahrnehmbar; was unsere Sinne wahrnehmen können, sind immer Aggregate vieler Atome. Aber in einer solchen Ansammlung vieler Atome kann man auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen ungleichartigen schliessen, wenn Annahmen zu Grunde liegen, nach welchem Zahlenverhältniss die ungleichartigen Atome vereinigt seien. Nimmt man im Wasser gleichviel Atome Sauerstoff und Wasserstoff an, so folgt aus der Thatsache, dass der Sauerstoffgehalt des Wassers 8mal grösser ist als der Wasserstoffgehalt, auch, dass das Gewicht des einzelnen Sauerstoffatoms das 8fache betrage von dem Gewichte des einzelnen Wasserstoffatoms. Die Atomgewichte sind ebenso relative Zahlen, wie die Aequivalentgewichte, und beide Ausdrücke werden oft als ganz gleichbedeutend gebraucht; der Ausdruck Aequivalentgewicht ist indess unabhängiger von einer bestimmten Ansicht über das Wesen der Materie, während der Ausdruck Atomgewicht eine bestimmte Ansicht in dieser Beziehung

einschliesst. So gleichbedeutend werden gewöhnlich diese Ausdrücke genommen, dass wir in Beziehung auf die Feststellung der Atomgewichte der Elemente vorläufig ganz auf das S. 54 ff. Gesagte verweisen können, und dass die S. 63 gegebene Aequivalentgewichtstabelle eben so häufig auch als Atomgewichtstabelle bezeichnet wird. Das Atomgewichtsverhältniss bei chemisch-ähnlichen Substanzen als mit dem Aequivalentgewichtsverhältniss übereinstimmend zu betrachten, ist der Ausdruck der einfachsten und nächstliegenden Annahme: dass in äquivalenten Gewichtsmengen solcher Substanzen gleichviel Atome enthalten seien. Das Aequivalentgewichtsverhältniss zweier Substanzen überhaupt wird aber oft geradezu als das Atomgewichtsverhältniss derselben betrachtet, und der Ausdruck, wieviel Aequivalentgewichte von Bestandtheilen sich zu einem Aequivalentgewicht einer Verbindung vereinigt haben, häufig geradezu als die atomistische Formel bezeichnet *). Es ist jetzt schon zu erinnern, dass dies keineswegs allgemein richtig und zulässig ist; für Elemente sowohl als für Verbindungen kann das Verhältniss der Atomgewichte ein anderes sein, als das der Aequivalentgewichte.

Es wurde schon S. 61 f. besprochen, dass bei einzelnen Elementen das Aequivalentgewicht, bezogen auf das eines anderen Elements als Einheit, keine constante Zahl ist, d. h. dass einzelnen Elementen in verschiedenen Arten von Verbindungen verschiedene Aequivalentgewichte zukommen können; man sieht leicht ein, dass bei solchen Elementen, wenn man ihnen Eine Zahl als Atomgewicht beilegt, dies nicht immer mit dem Aequivalentgewicht gleichbedeutend sein kann. Aber auch für andere Elemente, deren Aequivalenzverhältniss ein constantes ist, nimmt man in neuerer Zeit das Verhältniss der Aequivalentgewichte nicht immer als das Verhältniss der Atomgewichte. Es lässt sich jedoch erst im letzten Abschnitt dieses Buchs, wenn noch andere zum Aequivalent- oder Atomgewicht in Beziehung stehende Eigenschaften besprochen sind, erörtern, aus welchen Gründen viele Chemiker z. B. für Sauerstoff und Chlor das Verhältniss der Aequivalentgewichte nicht als das der Atomgewichte betrachten, während für viele andere Elemente — Chlor und Brom z. B., Chlor und Wasserstoff, Kalium und Natrium u. a. — beide Verhältnisse als gleichbedeutend genommen werden.

Auch für Verbindungen sind die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht keineswegs stets so gleichbedeutend, wie dies oft vorausgesetzt wird. Nimmt man bei den Elementen Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend an, und dafür die S. 63 angegebenen Zahlen, so ist die atomistische Formel des Eisenoxyduls = FeO , die des Eisenoxyds = Fe_2O_3 . Diese Formeln repräsentiren nach der gewöhnlichen An-

*) Wenn man die Atomgewichte an die Stelle der Aequivalentgewichte bei Betrachtung chemischer Verbindungen setzen will, so ist es selbstverständlich, dass von Bruchtheilen der Atome, welche in dem S. 102 ff. bestimmter ausgesprochenen Sinne als untheilbar zu betrachten sind, keine Rede sein kann. Man kann wohl sagen, mit 1 Aeq. einer Basis sei in einer Verbindung 1 Aeq. einer Säure, in einer anderen Verbindung $\frac{1}{2}$ Aeq. derselben Säure verbunden, aber nicht, mit 1 Atom eines Körpers sei $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Atom eines anderen vereinigt. Wo solche Ausdrücke vorkommen, liegt eine Verwechslung von Atomgewicht und Aequivalentgewicht zu Grunde, oder der Ausdruck soll nur ein Verhältniss nach Atomgewichten angeben (1 At. A mit $\frac{1}{2}$ At. B verbunden soll bedeuten, dass in der Verbindung halb so viel Atome B als Atome A angenommen werden).

nahme die Atomgewichte von Eisenoxydul und Eisenoxyd, aber keineswegs die Aequivalentgewichte dieser beiden Basen. Die durch Fe_2O_3 ausgedrückte Menge Eisenoxyd verbindet sich im Allgemeinen mit einer dreimal so grossen Menge einer Säure, wie die durch FeO ausgedrückte Menge Eisenoxydul; zur Abscheidung der durch Fe_2O_3 ausgedrückten Menge Eisenoxyd aus salzartigen Verbindungen ist deshalb in der Regel die dreifache Menge Kali nothwendig, als zur Abscheidung der durch FeO ausgedrückten Menge Eisenoxydul. Fe_2O_3 ist mit 3 KO äquivalent, FeO mit KO. Wenn wir die durch 1 Atomgew. FeO oder 1 Atomgew. KO ausgedrückten Mengen dieser Basen 1 Aeq. derselben nennen, so entspricht die durch Fe_2O_3 , 1 Atomgew. Eisenoxyd, ausgedrückte Menge des letzteren Körpers 3 Aeq.

Das Atomgewicht der wasserfreien Salpetersäure wird gewöhnlich durch die Formel NO_5 , das der wasserfreien Phosphorsäure durch die Formel PO_5 ausgedrückt. Auch diese Gewichte drücken nicht äquivalente Mengen beider Säuren aus. Die durch NO_5 gegebene Menge Salpetersäure kann im Allgemeinen 1 Aeq. einer Basis (die Quantitäten Ca O, KO, Na O z. B.) in Verbindung aufnehmen, die durch PO_5 gegebene Menge gewöhnlicher Phosphorsäure die 3fache Menge (3 Aeq. solcher Basen verbinden sich mit PO_5). Wenn wir die durch 1 Atomgewicht Salpetersäure, NO_5 , ausgedrückte Menge dieser Säure 1 Aequivalent nennen, so entspricht die durch 1 Atomgewicht gewöhnlicher Phosphorsäure, PO_5 , ausgedrückte Menge der letzteren Säure 3 Aequivalenten.

Diese Beispiele mögen vorerst genügen zu zeigen, dass ein Unterschied zwischen Atomgewichts- und Aequivalentgewichtsverhältniss statt haben kann. Nur bei Körpern, die sich in jeder Beziehung ganz analog verhalten, sind beide Begriffe stets gleichbedeutend. Die gewöhnlich angenommenen atomistischen Formeln können für analog constituirte Verbindungen das Aequivalentverhältniss richtig ausdrücken, für Verbindungen von nicht analoger Constitution nicht; während die durch die gewöhnlich angenommenen Atomgewichte $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$ Eisenoxyd und $\text{FeO} = 36$ Eisenoxydul ausgedrückten Mengen beider Substanzen nicht äquivalente Quantitäten sind, sind die durch $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$ Eisenoxyd und $\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,4$ Thonerde ausgedrückten Mengen dieser Substanzen äquivalente Quantitäten, und ebenso unter sich die durch $\text{FeO} = 36$ Eisenoxydul und $\text{MgO} = 20$ Magnesia ausgedrückten Mengen der letzteren Substanzen. — Der Umstand, dass das Atomgewicht eines Körpers keineswegs stets mit dem Aequivalentgewicht desselben identisch ist, erschwert allerdings eine genaue Bestimmung des ersteren; und darüber, welches Atomgewicht einem Körper oder einer Verbindung eigentlich beizulegen sei, sind auch die Chemiker viel mehr verschiedener Ansicht, als bezüglich des Aequivalentverhältnisses zweier Substanzen. Welche Hülfsmittel für die Bestimmung der Atomgewichtsverhältnisse sonst noch versucht wurden und zu welchen Resultaten diese Versuche führten, wird im Folgenden namentlich bei der Darlegung der Beziehungen erörtert, welche zwischen dem Aequivalentgewicht einerseits und dem specifischen Gewicht von Gasen oder Dämpfen und der specifischen Wärme andererseits nachgewiesen sind. Eine deutlichere Einsicht, wie jetzt viele Chemiker die Begriffe Aequivalentgewicht und Atomgewicht unterscheiden und selbst noch einen dritten verwandten, den des Moleculargewichtes, zufügen, kann erst im letzten Abschnitt gege-

ben werden. Für das bessere Verständniss von Einigem, was schon vorher zu erwähnen ist, dürfte aber zweckmässig hier die Besprechung eines Versuches vorausgehen, den Unterschied zwischen Atomgewichts- und Aequivalentgewichtsverhältniss zu beseitigen, welcher nach der gewöhnlichen Schreibart der Formeln statthaben kann.

In einzelnen Fällen nämlich, wo nach den gewöhnlichen Formeln die Atomgewichte zweier Verbindungen nicht die Aequivalentgewichte derselben repräsentiren, sondern Ein Atomgewicht eines Körpers mehreren Aequivalenten entspricht, hat man versucht, Uebereinstimmung für Atomgewicht und Aequivalentgewicht dadurch hervorzubringen, dass man demselben Elemente in Einer Art von Verbindungen ein anderes Atom- oder Aequivalentgewicht beilegte, als in einer anderen. Wird z. B. die Formel des schwefelsauren Eisenoxys, $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$, auf 1 Aeq. Schwefelsäure reducirt, d. h. durch 3 dividirt, so wird sie $\text{Fe}_{\frac{2}{3}}\text{O}, \text{SO}_3$. Diese Formel ist als atomistische in dieser Form unzulässig, da in einer atomistischen Formel nicht $\frac{2}{3}$ eines Atomes figuriren können. Nimmt man aber an, es gebe ausser dem Eisen Fe mit dem Atom- oder Aequivalentgewichte 28, welches durch Verbindung mit Sauerstoff nach gleichen Atomen das Eisenoxydul FeO erzeugt, noch eine Art Eisen fe von $\frac{2}{3}$ so grossem Atomgewichte (also vom Atomgewichte $\frac{2}{3} \cdot 28 = 18,7$), so könnte dieses durch Verbindung mit Sauerstoff nach gleichen Atomen allerdings 1 Atomgewicht Eisenoxyd, feO , bilden, und bei dieser Formel des Eisenoxys wäre 1 Atomgewicht desselben 1 Aequivalent entsprechend; dem schwefelsauren Eisenoxydul, FeO, SO_3 , entspräche das schwefelsaure Eisenoxyd mit der Formel feO, SO_3 , es wären FeO und feO äquivalent und zur Abscheidung von feO aus seinen Salzen ist ebenso viel Kali nothwendig (die zur Verbindung mit SO_3 z. B. nothwendige Menge), als zur Abscheidung von FeO aus seinen Salzen. Eine solche Annahme verschiedener Atomgewichte für dasselbe Metall widerspricht nicht dem Gesetze der multiplen Proportionen, wenn man festhält, dass diese verschiedenen Atomgewichte in einfachen Verhältnissen zueinander stehen; jene Annahme ist dann nur ein anderer Ausdruck dieses Gesetzes, welches sich eben so wohl ausspricht, wenn man sagt, mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff (O) seien im Eisenoxydul 28 Gewichtstheile Eisen (Fe) verbunden, im Eisenoxyd aber 18,7 Gewichtstheile Eisen (fe) und diese Mengen verhalten sich wie 3 zu 2, als wenn man sagt, auf dieselbe Menge Eisen kommen im Eisenoxydul und im Eisenoxyd Mengen Sauerstoff, die sich verhalten wie 1 zu $\frac{3}{2}$ oder wie 2 zu 3.

Die Annahme verschiedener Aequivalentgewichte für das Eisen (und ebenso für einige andere Metalle) in seinen verschiedenen Verbindungen beruht, wie schon S. 61 f. dargelegt wurde, auf etwas Thatsächlichem, darauf nämlich, dass die nämliche Menge desselben Körpers in der That durch verschiedene Mengen Eisen in Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter gebracht werden können, d. h. dass verschiedene Mengen Eisen unter sich und mit derselben Menge eines anderen Metalls äquivalent sind. Dieselbe Menge Sauerstoff (8 Gewichtstheile) kann z. B. durch 39,1 Gewichtstheile Kalium (zu Kali), durch 32,6 Gewichtstheile Zink (zu Zinkoxyd), durch 28 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenoxydul) und durch 18,7 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenoxyd) zu einer salzbildungsfähigen Base gebunden werden; mit 39,1 Gewichtstheilen Kalium, und also auch unter sich, sind 28 Gewichtstheile Eisen im Oxydul und 18,7 Gewichtstheile Ei-

sen im Oxyd eben so äquivalent, wie 32,6 Gewichtstheile Zink. 35,5 Gewichtstheile Chlor werden, wie durch 39,1 Gewichtstheile Kalium (zu Chlorkalium) oder 32,6 Gewichtstheile Zink (zu Chlorzink), durch 28 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenchlorür) und durch 18,7 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenchlorid) zu einer salzartigen Verbindung gebunden. 28 Gewichtstheile Eisen üben in den Verbindungen FeO und FeCl (dem Oxydul und dem Chlorür) in der That denselben chemischen Effect aus, wie 18,7 Eisen in den Verbindungen feO und feCl (dem Oxyd und dem Chlorid); 28 Gewichtsth. Eisen Fe sind äquivalent mit 18,7 Gewichtsth. Eisen fe .

In ganz ähnlicher Weise und auf gleiche Gründe gestützt bezeichnet man manchmal die mit O (8 Gewichtsth. Sauerstoff) im Kupferoxydul verbundene Menge Kupfer (63,4 Gewichtsth.) mit cu , die im Kupferoxyd damit verbundene (31,7 Gewichtsth.) mit Cu ; oder die mit O (8 Gewichtsth. Sauerstoff) im Quecksilberoxydul verbundene Menge Quecksilber (200 Gewichtsth.) mit hg , die im Quecksilberoxyd damit verbundene (100 Gewichtsth.) mit Hg , und verfährt in ähnlicher Weise bei anderen Metallen. Es werden alsdann die Formeln des Kupferoxyduls cuO ($= \text{Cu}_2\text{O}$), des Kupferchlorürs cuCl ($= \text{Cu}_2\text{Cl}$), des sogenannten Halb-Schwefelkupfers cuS ($= \text{Cu}_2\text{S}$) geschrieben.

Diese Betrachtungsweise, demselben Metalle in seinen verschiedenen basischen Oxyden verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte beizulegen, widerstrebt allerdings der Vorstellung, dass das Atom- oder Aequivalentgewicht eines Elementes etwas für dasselbe Wesentliches und Unveränderliches sein müsse. Man muss indessen erwägen, dass sich wirklich die Lösungen von Eisenoxyd und von Eisenoxydul in Beziehung auf Reagentien so verschieden verhalten, wie wenn sie zwei verschiedene Metalle enthielten; nur lässt sich das in der Oxydlösung enthaltene leicht zu dem in der Oxydullösung enthaltenen umwandeln, und umgekehrt. Auch wenn man die Möglichkeit anerkennt, dass demselben Elemente verschiedene Atomgewichte zukommen können, ist die Vorstellung beizubehalten, dass das Atomgewicht eines Elements, so lange dieses in derselben Weise functionirt oder dasselbe Verhalten zeigt, eine unveränderliche Grösse sei. Dafür, dass das Atomgewicht für dasselbe Element verschieden gross sein kann, lässt sich eine theoretische Vorstellung gewinnen durch die Annahme, das chemische Atom auch eines Elements bestehe aus noch kleineren, unter sich gleichartigen Theilchen; in welcher Menge diese in einem Atom eines Elements enthalten seien, ist unbekannt, aber es wäre anzunehmen, dass $\frac{3}{2}$ mal so viel solcher allerkleinsten Theilchen, als zur Bildung eines chemischen Atoms Eisen fe zusammentreten, zur Bildung eines chemischen Atoms Eisen Fe sich vereinigen. — Die Annahme von Formeln, welche auf der Beilegung verschiedener Atom- oder Aequivalentgewichte an dasselbe Element beruhen (feO z. B. für Eisenoxyd neben FeO für Eisenoxydul) befördert oft die Uebersicht über verschiedene Classen von Verbindungen. Es gelingt indessen mittelst dieser Betrachtungsweise nicht, oder ist doch noch nicht durchgeführt, für alle Verbindungen die Atomgewichte mit den Aequivalentgewichten übereinstimmend zu machen, und deshalb erschien es hier genügend, das Princip dieser Betrachtungsweise an einem Beispiel zu erläutern. Wir kommen darauf später nochmals zurück.

Ein Blick auf die Atomgewichte, welche den unzerlegbaren Körpern gewöhnlich beigelegt werden (vergl. die Tabelle S. 63), zeigt, dass mitun-

ter einfache Beziehungen zwischen diesen Zahlen mindestens annähernd existiren.

Viele Atomgewichte sind Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs, welchem letzteren Körper unter allen bekannten das kleinste Atomgewicht zukommt. Es ist lange als Streitfrage behandelt worden, ob überhaupt die Atomgewichte der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, oder nicht. Die Frage, ob diese Regelmässigkeit (welche oft als der Prout'sche Satz bezeichnet wird) allgemein stattfinde oder nicht, ist mit Betrachtungen über die Natur der Materie, wie diese sich in den verschiedenen Elementen zeigt, in Verbindung gebracht worden. Man hat es nämlich als möglich betrachtet, dass die wägbare Grundlage der Materie in allen Elementen dieselbe sei, aber in verschiedenen Zuständen der Anhäufung, d. h. dass die chemischen Atome der verschiedenen Elemente aus verschiedenen Mengen identischer allerkleinster Theilchen derselben Urmaterie bestehen; in diesem Falle, und wenn diese verschiedenen Mengen unter einander in einfachen Zahlenverhältnissen stehen, wären einfache Beziehungen der Atomgewichte der verschiedenen Elemente und namentlich, dass sie alle Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Zahl seien, zu erwarten. Nach dieser Betrachtungsweise denkt man sich die verschiedenen Elemente etwa den verschiedenen Kohlenwasserstoffen vergleichbar, welche alle dasselbe Wägbare, nämlich 6 mal so viel Kohlenstoff als Wasserstoff, in sich enthalten: Aethylen C_4H_4 (Atomgewicht 28), Propylen C_6H_6 (A.-G. 42), Butylen C_8H_8 (A.-G. 56), Amylen $C_{10}H_{10}$ (A.-G. 70) u. s. w. Es sind diese Kohlenwasserstoffe nach ihren physikalischen Eigenschaften wie nach ihrem chemischen Verhalten ganz bestimmt von einander verschiedene Körper; die Atomgewichte aller dieser Kohlenwasserstoffe, in deren Atom dieselben elementaren Atome in dem nämlichen Verhältniss aber in verschiedener absoluter Anzahl eingehen und welche ein Beispiel der später noch besonders zu besprechenden polymeren Verbindungen abgeben, sind Multipla nach ganzen Zahlen von derselben Zahl, nämlich von 14. Als polymeren Körpern vergleichbar oder als polymere Zustände einer und derselben Materie wollte man die verschiedenen s. g. Elemente betrachten und glaubte ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Annahme darin sehen zu dürfen, ob die Atomgewichte aller Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von derselben Zahl seien, namentlich von dem kleinsten Atomgewicht, dem des Wasserstoffs. Die genauesten experimentalen Bestimmungen haben für eine Anzahl von Elementen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Calcium, Natrium z. B.) es fast ausser Zweifel gesetzt, dass ihre Atomgewichte in der That Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sind; aber für eine nicht geringe Zahl (Baryum, Blei, Chlor, Kalium, Kupfer, Strontium z. B.) ist dies bestimmt nicht der Fall, und für wieder andere ist es noch ganz unsicher, ob ihre Atomgewichte nur nahezu oder genau solche Multipla von dem des Wasserstoffs sind. Der früher (von Prout) aufgestellte Satz, dass die Atomgewichte aller Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, ist in dieser Allgemeinheit bestimmt unrichtig, aber die eben dargelegte theoretische Betrachtung wird dadurch an sich nicht widerlegt, sofern die Zahl, von welcher die Atomgewichte aller Elemente Multipla sein sollen, auch eine kleinere als das Atomgewicht des Wasserstoffs sein kann. Man hat in der That als diese Zahl die Hälfte

und dann selbst das Viertel des Atomgewichts des Wasserstoffs setzen wollen, aber es lässt sich für eine so kleine Zahl wie die letztere nicht mehr mit Sicherheit ermitteln, ob die (niemals absolut genau sondern nur innerhalb einer gewissen Annäherung zu bestimmenden) Atomgewichte aller anderen Elemente wirklich Multipla nach ganzen Zahlen von ihr seien oder nicht. Für die Elemente, deren Atomgewichte solche Multipla von dem des Wasserstoffs sind, lässt sich keine Erklärung geben, weshalb dies gerade für sie zutrifft. Unentschieden ist es auch, ob etwa die Atomgewichte für Eine Gruppe von Elementen solche Multipla von dem des Wasserstoffs, für andere Gruppen hingegen Multipla von anderen Zahlen seien.

Bei vielen chemisch ähnlichen Elementen findet sich annähernde Gleichheit der Atomgewichte, oder einfache Verhältnisse oder gleiche Differenzen zwischen denselben. So haben Platin (A.-G. 98,7), Osmium (99,6) und Iridium (99) fast genau dasselbe Atomgewicht; ebenso Palladium (53,3), Rhodium (52,2) und Ruthenium (52,2); ferner Kobalt (29,5) und Nickel (29,5), Eisen (28) und Mangan (27,5). Genau oder annähernd stehen in einfachen Verhältnissen die Atomgewichte von Sauerstoff (8), Schwefel (16), Selen (39,7) und Tellur (64). Die Differenz der Atomgewichte von Chlor (35,5) und Brom (80) ist nahezu dieselbe wie die von Brom (80) und Jod (127); ebenso, wie das Atomgewicht des Broms nahezu das arithmetische Mittel ist von denen des Chlors und des Jods, ist auch das des Arsens (75) nahezu das Mittel von denen des Phosphors (31) und des Antimons (122), das des Selens (39,7) von denen des Schwefels (16) und des Tellurs (64), das des Strontiums (43,8) von denen des Calciums (20) und des Baryums (68,5), das des Natriums (23) von denen des Lithiums (7) und des Kaliums (39,1). Differenzen, welche unter sich gleich sind oder nahezu in einfachen Verhältnissen stehen, zeigen Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur oder Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum:

	O = 8	S = 16	Se = 39,7	Te = 64
Diff:	8	31,7 = 4 · 8	24,3 = 3 · 8	
	Mg = 12	Ca = 20	Sr = 43,8	Ba = 68,5
Diff:	8	23,8 = 3 · 8	24,7 = 3 · 8	

Gleiche oder sich sehr nahe kommende Differenzen zeigen sich, wenn man die Atomgewichte von Fluor, Chlor, Brom, Jod mit denen von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon oder die von Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Blei, mit denen von Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Osmium vergleicht, für je zwei übereinanderstehende Körper in folgender Zusammenstellung:

Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	
Mg = 12	Ca = 20	Sr = 43,8	Ba = 68,5	Pb = 103,5
O = 8	S = 16	Se = 39,7	Te = 64	Os = 99,6

Ein innerer Grund solcher fast stets nur annähernd sich zeigender Regelmässigkeiten ist noch nicht ermittelt worden. Für keine von den Ansichten, die in dieser Beziehung ausgesprochen worden sind, ist auch nur eine Wahrscheinlichkeit, dass sie richtig sei, nachgewiesen.

Ungleiche Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung.

Man glaubte lange Zeit, Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung müssten auch gleiche Eigenschaften, chemische sowohl als physikalische, haben. Man hat später aber viele Fälle erkannt, welche die Unrichtigkeit dieser Ansicht darthun. Substanzen von derselben Zusammensetzung und im Wesentlichen von demselben chemischen Verhalten können verschiedene physikalische Eigenschaften haben; Substanzen von ganz gleicher procentischer Zusammensetzung können ganz verschiedene chemische Eigenschaften zeigen.

Eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne des Wortes kann, bei unveränderter Zusammensetzung, sich mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zeigen, je nachdem sie krystallinisch oder nicht krystallinisch ist; den letzteren Zustand bezeichnet man gewöhnlich als amorph sein. Einer amorphen Substanz fehlt nicht nur die äussere wesentliche regelmässige Form, welche ausgebildete Krystalle leicht als Krystalle erkennen lässt (vergl. Abtheil. I., S. 7), sondern selbst ihre kleinsten Theile zeigen auch keine Spur von krystallinischer Textur. Man darf nicht Aggregate kleiner krystallinischer Theilchen, wie sie z. B. in einem Stück Kalkstein, in längere Zeit aufbewahrtem Stängenschwefel nachweisbar sind, mit einer wirklich amorphen Substanz verwechseln.

Viele Substanzen kennt man nur in dem krystallinischen, andere nur in dem amorphen Zustande; manche Körper lassen sich, bei unveränderter Zusammensetzung, in jedem dieser beiden Zustände darstellen. Den krystallinischen Zustand nimmt ein solcher Körper vorzugsweise dann an, wenn er langsamer fest wird, so dass seine Theilchen sich regelmässig geordnet aneinander legen können; den amorphen nimmt er vorzugsweise beim raschen Festwerden an. Schwefel, nach starkem Erhitzen durch Eingiessen in Wasser rasch abgekühlt, wird zu einer zähen amorphen Masse; bei langsamem Abkühlen von geschmolzenem Schwefel entstehen Krystalle. Rohrzucker erstarrt nach dem Schmelzen zu einer amorphen Masse, während er bei langsamer Ausscheidung aus Lösungen Krystalle bildet. Schwefel-

antimon, SbS_3 , wird nach dem Schmelzen bei langsamerem Abkühlen zu einer krystallinischen, dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerze ähnlichen dunklen Masse, bei sehr raschem Abkühlen zu einer amorphen, in dünnen Schichten und nach dem Pulvern rothen Substanz, welche mit dem aus Antimonoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelantimon übereinkommt.

Ausser der äusserlichen Begrenzung, welche bei krystallinischen Körpern (mindestens bei den sie zusammensetzenden Theilen) eine regelmässige und wesentliche, bei den amorphen Körpern hingegen immer eine zufällige Form ist, zeigen sich für beide Arten von Zuständen noch folgende Unterschiede. Krystallinische Substanzen zeigen häufig Spaltbarkeit und im Zusammenhange damit blättrigen Bruch; amorphe Substanzen zeigen nach allen Richtungen gleiche Cohäsion und, wie Glas, muschligen Bruch. — Krystallinische Substanzen brechen, wenn die Krystallform nicht dem regulären Systeme angehört, das Licht doppelt; amorphe Substanzen brechen es (wenn nicht ihre Theilchen durch einseitigen Druck in Einer Richtung sich genähert werden) einfach. — Krystallinische Substanzen zeigen gewöhnlich bei einer bestimmten Temperatur einen plötzlichen Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, einen bestimmten Schmelzpunkt; amorphe Substanzen zeigen häufig einen allmäligen Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, zunehmende Erweichung vor dem Schmelzen. In dem amorphen Zustande schmilzt dieselbe Substanz gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur als in dem krystallinischen; krystallisirter Rohrzucker schmilzt z. B. erst bei 160°C ., amorpher bei 90° bis 100°C . (Seltener kommt das Umgekehrte vor; der als krystallinisch betrachtete gewöhnliche gelbe Phosphor schmilzt bei 45°C ., der als amorph betrachtete rothe Phosphor bleibt noch bei 240°C . fest, und bei stärkerem Erhitzen giebt er überdestillirenden gewöhnlichen Phosphor.) — Die Härte ist im Allgemeinen für den krystallinischen Zustand grösser als für den amorphen. Krystallisirter Schwefel ist ungleich härter als der weiche und zähe amorphe; ein krystallisirtes kieselsäurehaltiges Mineral ist gewöhnlich härter, als die durch Schmelzen und rasches Abkühlen daraus zu erhaltende glasartige Masse. Doch auch hier zeigen sich Ausnahmen: die glasartige (amorphe) arsenige Säure z. B. ist etwas härter, als die krystallinische. — Die Farbe ist häufig verschieden. Das durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft oder eines salpetersauren Salzes erhaltene krystallinische Quecksilberoxyd ist roth; das durch Fällung der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes durch Alkali erhaltene amorphe ist gelb. Das aus Quecksilberoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff oder lösliche Schwefelmetalle gefällte amorphe Schwefelquecksilber ist schwarz, das krystallinische (der Zinnober) roth. Der krystallinische Schwefel ist gelb, der amorphe hyacinthroth.

In dem amorphen und in dem krystallinischen Zustande zeigt derselbe Körper, bei gleicher Zusammensetzung, in der Hauptsache gleiches chemisches Verhalten; in beiden Zuständen giebt er bei Einwirkung derselben Substanzen dieselben Producte oder Zersetzungsresultate. Aber in den beiden Zuständen widersteht er oft mit sehr verschiedener Kraft der Einwirkung chemischer Agentien. Gewöhnlich wird er im amorphen Zustande leichter durch dieselben angegriffen, als im krystallisirten. Amorpher kohlensaurer Kalk, wie er bei Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur zuerst ausgeschieden wird, ist in Wasser

merklich löslich; wenn er krystallinisch geworden, ist er in Wasser unlöslich. Mehrere krystallinische Mineralien (z. B. Axinit, Vesuvian, Grossular u. a.) widerstehen der Einwirkung der Salzsäure oder werden durch dieselbe doch nur sehr unvollkommen zersetzt, während die aus ihnen durch Schmelzen zu erhaltenden amorphen Massen durch diese Säure leicht und vollständig zersetzt werden. Umgekehrt werden Verbindungen, welche in dem amorphen Zustande leicht zersetzbar durch Säuren sind, durch Hitze und damit erfolgte Umwandlung in den krystallinischen Zustand schwer löslich in Säuren. Gadolinit (eine amorphe Verbindung von Kieselerde mit Cer-oxydul, Yttererde, Eisenoxydul u. a.) löst sich leicht in Salzsäure, nach dem Erhitzen aber nur langsam und sehr unvollständig. Chromoxyd und Eisenoxyd lösen sich in dem amorphen Zustande, wie sie durch Fällen aus ihren Auflösungen und vorsichtiges Entwässern erhalten werden können, leicht in Säuren; in dem krystallinischen Zustande hingegen, in welchen sie auch durch starkes Erhitzen gebracht werden können, nur langsam oder nur in den stärksten Säuren. Die krystallisirte Kieselsäure löst sich kaum in kochendem wässrigem Kali, die aus kieselsauren Verbindungen abgeschiedene (amorphe) Kieselsäure viel leichter. Gelbes (amorphes) Quecksilberoxyd wird durch eine Lösung von Oxalsäure schnell in oxalsaures Salz verwandelt, rothes (krystallinisches) davon selbst bei Siedehitze nicht verändert. — Einzelne Substanzen widerstehen umgekehrt der Einwirkung derselben chemischen Agentien mehr im amorphen, als im krystallinischen Zustande. Krystallinischer Schwefel löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, amorpher ist darin unlöslich. Der rothe, als amorph betrachtete Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann dadurch von beigemischtem gelbem (als krystallinisch betrachtetem) Phosphor, welcher sich in Schwefelkohlenstoff leicht löst, getrennt werden; der rothe Phosphor verbindet sich bei Temperaturen noch nicht mit Sauerstoff, bei welchen der gelbe Phosphor sich schon rasch oxydirt (rother Phosphor muss bis gegen 260°C . erhitzt werden, um an der Luft im Dunklen zu leuchten).

In dem krystallinischen Zustande hat ein Körper ein anderes specifisches Gewicht als in dem amorphen; d. h. gleiche Volume derselben Substanz schliessen verschiedene Gewichtsmengen von ihr ein, je nachdem sie sich in dem krystallinischen oder in dem amorphen Zustande befindet. Meistens gehört dem krystallinischen Zustande das grössere specifische Gewicht an. Das specifische Gewicht des krystallinischen Schwefelantimons SbS_3 ist $= 4,7$, das des amorphen $= 4,3$; das des krystallinischen Schwefels $= 1,98$ bis $2,07$, das des amorphen $= 1,96$; das des krystallinischen (durch langsames Abkühlen nach dem Schmelzen erhaltenen) Selens $= 4,8$, das des amorphen (durch Fällen aus der Lösung oder durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen erhaltenen) $= 4,3$. Der Phosphor macht auch hier wieder eine Ausnahme, sofern das specifische Gewicht des gelben, als krystallinisch betrachteten kleiner ist ($= 1,83$), als das des rothen, als amorph betrachteten (letzteres ist $= 1,96$).

Häufig tritt mit der Zeit ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ein, ohne dass der Körper dazwischen aufhört, fest zu sein. Manchmal zeigt sich dieser Uebergang schon bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal erst bei erhöhter. Aber auch in solchen Fällen, wo ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zu-

stand schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, kann dieser Vorgang durch Erwärmen sehr beschleunigt werden. Der durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkwasser in der Kälte ausgeschiedene amorphe kohlen-saure Kalk wird bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, beim Erwärmen rascher krystallinisch. Glasiger (amorpher) Zucker wird mit der Zeit weiss und undurchsichtig zu einem Aggregat von Zuckerkrystallen; dasselbe zeigt sich bei der glasartigen arsenigen Säure. Amorpher Schwefel wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwa 95°C. rasch zu krystallisirtem Schwefel. Glas, längere Zeit bei einer Temperatur erhalten, bei welcher es eben erweicht, wird krystallinisch, zu sogenanntem Réaumur'schen Porzellan. — Nicht nur die Wärme, sondern auch mechanische Einwirkungen und die Berührung mit gewissen Substanzen befördern oft den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Es scheint hierher das allmälige Auftreten deutlicher krystallinischer Textur zu gehören, welche sich bei sehr häufig und stark erschüttertem Eisen (Axen der Eisenbahnwagen, länger gebrauchten Gewehrläufen) zeigt. Bei Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur allmähig aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen, scheint manchmal schon Berührung und Druck mit einem festen Körper diesen Uebergang zu befördern. Wie die Berührung mit einer anderen Substanz überhaupt einen solchen Uebergang befördern kann, ersieht man am Schwefelquecksilber; das durch Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxydlösungen gefällte amorphe (schwarze) Schwefelquecksilber wird in Berührung mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu krystallinischem (rothem) Schwefelquecksilber.

Bei dem Uebergange einer Substanz aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand tritt häufig Entwicklung von Wärme oder von Licht ein. — Das Freiwerden von Wärme ist nicht bemerkbar, wenn der Uebergang während langer Zeit nur sehr allmähig erfolgt, weil dann während einer gewissen Zeit zu wenig Wärme frei wird, um deutliche Effecte hervorbringen zu können; es zeigt sich deutlicher, wenn der Uebergang durch begünstigende Umstände — angemessene Temperaturerhöhung z. B., oder Vergrößerung der Oberfläche, von welcher aus der Uebergang gewöhnlich statt hat — auf einen kürzeren Zeitraum zusammengedrängt wird. Amorpher Schwefel wird bei einer Temperatur von 93°C. rasch in krystallinischen umgewandelt, und die Temperatur des Schwefels steigt dabei bis zu 110°C.; amorphes Selen wird bei etwa 100°C. rasch krystallinisch und ein davon umgebenes Thermometer steigt dabei auf 210° bis 215°C.; Zucker, nach dem Schmelzen bei 38°C., während er noch zähe ist, zu feinen Fäden ausgezogen, wird jetzt rasch krystallinisch, unter Erhöhung der Temperatur bis auf 80°C. — Licht- und Wärmeentwicklung zeigen der Gadolinit, das Chromoxyd und ähnliche Körper, wenn sie durch Erhitzen aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeführt werden; im Momente des Ueberganges, wenn die von Aussen zugeführte Wärme noch kein Glühen bewirken kann, zeigt sich das sogenannte Erglimmen. Lichtentwicklung zeigt sich in dem Augenblicke, wo aus einer Lösung amorpher arseniger Säure in heisser Salzsäure sich bei dem Erkalten krystallinische arsenige Säure abscheidet. Schwefelsaures Kali kann für sich (auch bei raschem Abkühlen des geschmolzenen) nur krystallinisch erhalten werden, und bei der Bildung von Krystallen aus einer wässrigen Lösung desselben zeigt

sich keine Lichtentwicklung; aber durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron lässt sich eine amorphe Masse erhalten, deren Lösung in heissem Wasser bei dem Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Kali abscheidet, und hier ist die Bildung der Krystalle von Lichtentwicklung begleitet.

Im Vorhergehenden ergab es sich, dass derselbe Körper (wenn wir die Identität nach der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten im Allgemeinen bemessen) verschiedene Eigenschaften haben kann, je nachdem er amorph oder krystallinisch ist. Aber auch im krystallinischen Zustande kann ein und derselbe Körper verschiedene Eigenschaften haben; er kann wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen und im Zusammenhange damit in sehr vielen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen.

Ein Körper kann sehr viele Krystallgestalten zeigen, welche man dann nicht als wesentlich verschieden betrachtet, wenn sie sämtlich demselben Krystallsysteme angehören und nach den krystallographischen Gesetzen aufeinander zurückführbar sind, und wenn sie auch insofern sich als übereinstimmende erweisen, dass man aus allen durch Spaltung eine und dieselbe Form erhält. So werden die so verschiedenen Formen des Kalkspaths, von welchen einige in den Fig. 3, 4 und 5 abgebildet sind, nicht als wesentlich verschiedene betrachtet, sofern sie alle dem hexagonalen Systeme

Fig. 3.

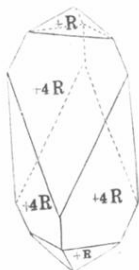


Fig. 4.

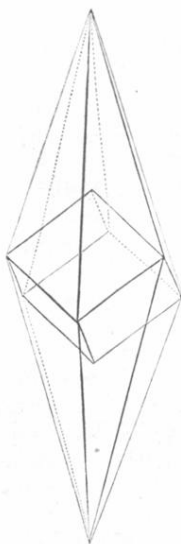


Fig. 5.

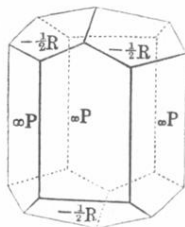
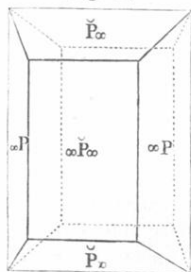


Fig. 6.



angehören, alle von demselben Rhomboëder einfach ableitbar sind, und auch alle Kalkspathvarietäten, die in diesen Formen vorkommen, durch Spaltung dasselbe (in das Scalenöder Fig. 4 eingezeichnete) Rhomboëder ergeben. Ausserdem haben alle diese Kalkspathvarietäten dasselbe

spezifische Gewicht, dieselbe Härte, dieselben optischen Eigenschaften u.s.w. — Anders ist es mit dem Arragonit, welcher, in chemischer Beziehung mit dem Kalkspath identisch, gleichfalls der Formel CaO, CO_2 entsprechend zusammengesetzt ist. Eine seiner gewöhnlichsten Formen ist in Fig. 6 dargestellt. Seine Krystalle sind nicht wie die des Kalkspaths nach drei in Einer Ebene

liegenden und unter Winkeln von 60° zueinander geneigten Richtungen gleichartig und nach einer darauf rechtwinkelig stehenden ungleichartig ausgebildet (sie gehören nicht dem hexagonalen System an), sondern sie zeigen Ausbildung nach drei zueinander rechtwinkelligen, sämtlich ungleichartigen Axen (sie gehören dem rhombischen System an). Aus einem Arragonitkrystall kann man kein Rhomboëder durch Spaltung erhalten, sondern an ihm ist deutliche Spaltbarkeit nur in Einer Richtung, parallel den Flächen ∞P . Der Arragonit ist auch härter als der Kalkspath, ist in Beziehung auf seine optischen Eigenschaften von diesem verschieden (Arragonit ist optisch-zweiaxig, Kalkspath optisch-einaxig), hat ein anderes spezifisches Gewicht.

Ein solches Vorkommen wesentlich verschiedener Krystallformen bei derselben chemischen Zusammensetzung zeigt sich bei nicht wenigen Substanzen. So krystallisirt

Fig. 7.

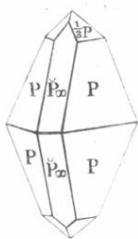
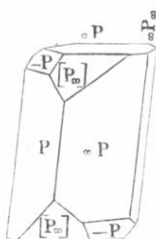


Fig. 8.



der Schwefel aus seinen Auflösungen gewöhnlich in rhombischen Formen, der in Fig. 7 dargestellten z. B. (auch der natürlich vorkommende Schwefel zeigt diese Krystallformen); an diesen Krystallen zeigt sich unvollkommene Spaltbarkeit in der Richtung der Flächen P und ∞P (wel-

che letzteren die Seitenkanten der Pyramide P abstumpfen würden). Bei dem langsamen Abkühlen von geschmolzenem Schwefel bilden sich hingegen monoklinometrische Krystalle von der in Fig. 8 dargestellten Form; diese Krystalle sind spaltbar parallel den Flächen OP und ∞P . — Mit derselben Zusammensetzung, SbO_3 , krystallisirt das Antimonoxyd bald (natürlich vorkommend als Weisspiessglanzerz) in rhombischen Formen, ähnlich Fig. 9, welche parallel den Flächen ∞P sehr leicht spalt-

Fig. 9.

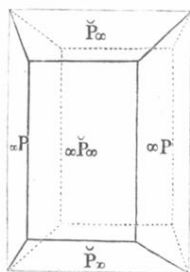
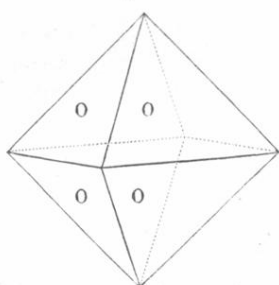


Fig. 10.



bar sind, bald (natürlich vorkommend als Senarmonit) in regulären Formen wie Fig. 10, und es zeigt dann Spaltbarkeit parallel den Flächen O. In denselben zwei wesentlich verschiedenen Formen krystallisirt die ähnlich zusammengesetzte arsenige Säure AsO_3 . — Jodquecksilber, HgJ , kann in quadratischen Krystallen (Pyramiden oder Prismen) und in rhombischen

Tafeln krystallisiren. Und noch viele andere Beispiele sind dafür bekannt, dass derselben chemischen Zusammensetzung zwei wesentlich verschiedene Krystallformen angehören können; man nennt solche Substanzen, für welche dieses nachgewiesen ist, dimorphe (zweigestaltige).

Es kann der Fall sein, dass die zweierlei wesentlich verschiedenen Krystallformen einer dimorphen Substanz demselben Krystallsystem angehören; dann sind sie aber nicht nach den krystallographischen Gesetzen aufeinander beziehbar, und die Eigenschaften, die mit der Krystallform zusammenhängen, sind bei beiden verschieden. Wir betrachten ein Beispiel an der Titansäure, welche ausserdem einen Beleg dafür abgibt, dass derselben chemischen Zusammensetzung sogar mehr als zwei wesentlich verschiedene Krystallformen entsprechen können. Die Titansäure kommt in der Natur vor als Rutil, als Anatas und als Brookit (Arkansit). Die Krystalle des Rutils sind quadratisch und im Allgemeinen ausgebildet wie es Fig. 11 zeigt; es lassen sich an ihnen Spaltungsflächen hervorbringen, welche den Flächen des quadratischen Prismas ∞P parallel sind, und ausserdem noch solche, welche die Kanten dieses Prismas gerade abstumpfen (letztere Spaltungsrichtungen entsprechen den Flächen des zweiten quadratischen Prismas $\infty P\infty$). Die Krystalle des Anatas sind gleichfalls quadratisch, gewöhnlich von der in Fig. 12 dargestellten Form, aber an ihnen zeigen sich keine

Fig. 11.

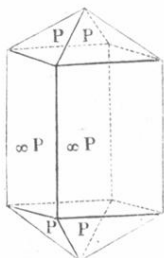
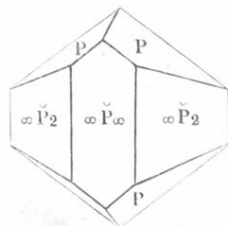


Fig. 12.



Fig. 13.



Spaltungsrichtungen, welche ein quadratisches Prisma ergäben, sondern höchst vollkommene Spaltbarkeit findet sich parallel den Flächen P. Die Krystalle des Brookits (Arkansits) endlich sind rhombisch, oft von der in Fig. 13 dargestellten Form; sie sind nicht nur wesentlich unterschieden von den quadratischen Formen der Titansäure, sondern letztere (die Form des Rutils und die des Anatas) auch unter sich, obgleich sie demselben Krystallsystem angehören; die Titansäure ist trimorph.

Man muss darin vorsichtig sein, einer Substanz Dimorphismus oder Trimorphismus beizulegen, damit man nicht Formen, welche wesentlich zusammengehörig sind und nur wegen verschiedenartiger Ausbildung oder unregelmässiger Verzerrung schwierig als solche erkannt werden, für wesentlich verschiedene halte. Zur Erkennung wirklich dimorpher Substanzen dient oft als schätzbares Hülfsmittel der Umstand, dass eine solche Substanz bei wesentlich verschiedenen Krystallformen überhaupt verschiedene Eigenschaften hat.

Für die Formen verschiedener Krystallsysteme sind verschiedene optische Eigenschaften (einfache oder doppelte Strahlenbrechung; Einaxigkeit oder Zweiaxigkeit bei doppeltbrechenden Krystallen) charakteristisch. Die Härte ist für die zweierlei Zustände einer dimorphen Substanz im Allgemeinen eine verschiedene; ebenso die Farbe. Der rhombische Schwefel ist heller gelb, der monoklinometrische dunkler gelb. Das quadratisch

krystallisirte Jodquecksilber ist scharlachroth, das rhombisch krystallisirte ist citronengelb.

Das specifische Gewicht einer dimorphen Substanz ist bei wesentlich verschiedenen Krystallformen ein verschiedenes. Der kohlensaure Kalk hat z. B. als Kalkspath das specifische Gewicht 2,72, der Arragonit 2,93; das specifische Gewicht des monoklinometrischen Schwefels ist = 1,98, das des rhombischen = 2,07; das specifische Gewicht des rhombischen Antimonoxyds ist = 5,5 bis 5,6, das des regulären ist = 5,2 bis 5,3. Die Titansäure hat in jeder ihrer drei wesentlich verschiedenen Krystallformen ein anderes specifisches Gewicht: als Anatas 3,89, als Rutil 4,25, als Brookit 4,15.

Auch die chemischen Eigenschaften scheinen für dieselbe dimorphe Substanz in ihren verschiedenen Zuständen nicht immer ganz dieselben zu sein; doch ist in dieser Beziehung nur Weniges mit einiger Sicherheit ermittelt, da für die Erkenntniss des chemischen Verhaltens Aufhebung des festen Zustandes (Lösung) erforderlich ist und hiermit in den meisten Fällen eine Aufhebung der Verschiedenheiten, welche sich an wesentlich verschiedene Krystallform knüpfen, verbunden zu sein scheint. Einzelne Fälle, welche hierher gehören, sind folgende. Der Zusammensetzung $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ entspricht gewöhnlich rhombische Krystallform (die des Bittersalzes), und das so krystallisirte Salz verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei dem Abkühlen heiss gesättigter Lösung von schwefelsaurer Magnesia bei abgehaltener Luft scheidet sich manchmal ein Salz von ganz derselben Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedener (rhombodrischer) Krystallform aus, dessen Krystalle an der Luft undurchsichtig werden; das letztere Salz ist viel löslicher in Wasser als das ebenso zusammengesetzte gewöhnliche Bittersalz. Chlormangan bildet zweierlei Krystalle, welche denselben Wassergehalt, $\text{MnCl} + 4 \text{HO}$, aber wesentlich verschiedene Form und Löslichkeit besitzen. Ebenso scheint es zwei Salze von der Zusammensetzung $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 7 \text{HO}$ zu geben, deren Krystallform und Löslichkeit in Wasser eine ganz verschiedene ist. Auf das chemische Verhalten einer eigenthümlichen Art dimorpher Substanzen kommen wir S. 134 f. zurück.

Ob eine dimorphe Substanz den einen oder den anderen der wesentlich verschiedenen krystallinischen Zustände annehme, hängt von verschiedenen Umständen ab. Namentlich hat die Wärme hierauf einen grossen Einfluss. Schwefel nimmt bei höherer Temperatur (bei seinem Schmelzpunkt) fest werdend monoklinometrische, bei gewöhnlicher Temperatur (aus Auflösungen krystallisirend) gewöhnlich rhombische Krystallform an. — Aus einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser bilden sich bei dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 100°C . mikroskopische Krystalle in der Form (und mit den anderen Eigenschaften, dem specifischen Gewicht z. B.) des Arragonits, bei gewöhnlicher Temperatur hingegen solche in der Form des Kalkspaths. Werden siedende Lösungen von Chlorcalcium und von kohlensaurem Ammoniak gemischt, so scheidet sich der kohlensaure Kalk in der Form des Arragonits aus; bei Mischung derselben Lösungen in der Kälte scheidet sich flockiger (amorpher) kohlensaurer Kalk aus, welcher bei einigem Verweilen in der überstehenden Flüssigkeit zu Krystallen von der Form des Kalkspaths wird. Wenn auch, ob der kohlensaure Kalk in der Form des Kalkspaths oder des Arragonits krystallisirt, nicht ausschliesslich von der Temperatur abhängt, sondern

auch die Verdünnung der Flüssigkeit, in welcher die Abscheidung stattfindet, der Gehalt derselben an noch anderen Substanzen u. a. Einfluss ausübt, so steht doch fest, dass niedrigere Temperatur die Krystallisation des kohlensauren Kalks in der Form des Kalkspaths, höhere (etwa 100°C. betragende) die Krystallisation in der Form des Arragonits begünstigt. — Das quadratische (rothe) Jodquecksilber bildet sich bei dem Krystallisiren aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, vielleicht auch bei sehr langsamem Sublimiren bei möglichst niedrig gehaltener Wärme; aber bei stärkerer Hitze sublimirt es zu rhombischen (gelben) Krystallen.

Nicht bloss die Temperatur, bei welcher eine Substanz krystallisirt, kann auf die Krystallform Einfluss haben, sondern auch die Wärme, welche man vorher auf die Substanz einwirken liess. Eine Auflösung von krystallisirtem Schwefel in irgend einem Lösungsmittel giebt bei dem Verdunsten des letzteren oder beim Abkühlen rhombische Schwefelkrystalle. Aber aus einer Lösung von Schwefel, welcher vorher über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesen war, in Schwefelkohlenstoff scheiden sich manchmal auch monoklinometrische Krystalle aus, und ebensolche Krystalle giebt die Lösung von amorphem (durch starkes Erhitzen und rasches Abkühlen dargestelltem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem) Schwefel in Chloroform, Aether oder Alkohol. — In einer durch Eindampfen in der Hitze übersättigten Lösung von Chlormangan bilden sich bei ruhigem Stehen derselben bei 0 bis 6°C. manchmal monoklinometrische Krystalle $\text{MnCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, die an die Luft gebracht bald durch ihre ganze Masse hindurch undurchsichtig werden; aus einer gewöhnlichen Chlormanganlösung hingegen scheiden sich beim Verdunsten oder Abkühlen derselben Krystalle von derselben Zusammensetzung aus, welche zwar auch monoklinometrische aber von der der vorhergehenden Krystalle wesentlich verschiedene Form besitzen, und an der Luft eine solche Umwandlung nicht zeigen.

Auch Beimischungen in der Lösung üben manchmal einen Einfluss darauf aus, welche von den zwei wesentlich verschiedenen Formen einer dimorphen Substanz diese bei dem Krystallisiren annimmt. Arsenige Säure krystallisirt z. B. bei dem Abkühlen der heiss bereiteten Lösung in Wasser oder Salzsäure in regulären Formen (Octaëdern); wird aber arsenige Säure mit Kali bis zur Sättigung des letzteren gekocht und mit dieser Flüssigkeit eine wässrige Lösung bereitet, so scheidet sich aus dieser allmählig arsenige Säure in rhombischen Formen (mit vorherrschenden Prismenflächen; vergl. S. 119) aus.

Unter den im Vorstehenden hervorgehobenen Thatfachen deuten mehrere darauf hin, dass bei dimorphen Substanzen jede der Formen einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten Temperaturumfang vorzugsweise entspreche; und damit steht in Einklang, dass durch Temperaturveränderung häufig ein Uebergang aus der einen Krystallform in die andere veranlasst wird. Monoklinometrische Krystalle von Schwefel, durch Erstarren des geschmolzenen Schwefels oder durch Krystallisiren aus Lösungen erhalten, werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählig undurchsichtig und zu einem bröckligen Aggregat kleiner rhombischer Krystalle. Ein Arragonitkrystall wird bei dem Erhitzen plötzlich, nach allen Richtungen zerspringend, zu einem Pulver kleiner Kalkspathkrystalle. Quadratisches (rothes) Jodquecksilber wird bei dem Erhitzen zu rhombischem (gelbem), und das letztere bei gewöhnlicher Temperatur allmählig wieder zu quadratischem. —

Die Umwandlung aus dem einen krystallinischen Zustand in den anderen geht hierbei gewöhnlich von der Oberfläche aus, und sie vollendet sich um so rascher, je grösser die Oberfläche ist. Dickere Krystalle von monoklinometrischem Schwefel halten sich länger unverändert, als eine gleich schwere Menge kleiner Krystalle. Die Umwandlung wird befördert durch mechanische Einflüsse, Erschütterung oder Berührung; so befördert jede Erschütterung den Uebergang des monoklinometrischen Schwefels in rhombischen, und an jedem gelben Krystall von rhombischem Jodquecksilber tritt auf Berührung mit einem festen Körper Röthung (Annahme der quadratischen Krystallform) an der Berührungsstelle ein und pflanzt sich von ihr aus durch den ganzen Krystall fort. — Das Licht scheint solche Umwandlung gleichfalls befördern zu können. — Die Berührung mit gewissen Flüssigkeiten kann endlich noch in der Art einwirken, dass sie den Uebergang aus einer Krystallform in eine wesentlich davon verschiedene einleitet oder befördert. Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk in Arragonitform, welcher durch Vermischen siedendheisser Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak erhalten wird, geht, mit der überstehenden Flüssigkeit noch nach dem Erkalten derselben längere Zeit in Berührung gelassen, allmählig in Krystalle von der Kalkspathform über. Monoklinometrischer Schwefel, welcher für sich in gewöhnlicher Temperatur nur langsam die rhombische Krystallform annimmt, erleidet diese Umwandlung augenblicklich, wenn er mit einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zusammengebracht wird.

Der Uebergang aus einem in einen anderen krystallinischen Zustand ist manchmal so rasch, und durch kein bis jetzt bekanntes Mittel zu verhindern, dass eine genaue Untersuchung einer dimorphen Substanz in dem einen ihrer Zustände sehr erschwert sein kann. Das Jodquecksilber scheidet sich bei der Fällung von Quecksilberoxydsalzen durch Jodkalium im ersten Augenblick gelb aus (mit rhombischer Krystallform), aber im nächsten Augenblick wird es roth (nimmt es die quadratische Form an); hier ist indess durch Anwendung höherer Temperatur ein Mittel gegeben, das gelbe Jodquecksilber in grösseren Krystallen, die etwas mehr Dauer haben, darzustellen. Aber bei dem salpetersauren Kali z. B. ist der eine der beiden Zustände, in welchen es sich zeigen kann, kaum genau zu untersuchen. Bei dem Verdunsten eines Tropfens seiner Lösung unter dem Mikroskop bemerkt man die Ausscheidung rhombischer Krystalle (ganz von der Form des Arragonits) und rhomboëdrischer (dem Spaltungsrhomboëder des Kalkspaths sehr ähnlicher) Krystalle, aber allmählig lösen sich die letzteren wieder auf und zuletzt bleiben nur die rhombischen Formen; bei Berührung eines rhomboëdrischen Krystalls mit einem rhombischen wird der erstere sogleich trübe, und die in ihm enthaltene Substanz geht in den Zustand der rhombischen Krystallform über. Bei dem salpetersauren Kali konnte bisher nur die rhombische Krystallform (die gewöhnliche), nicht die rhomboëdrische genauer untersucht werden. — Für einzelne Substanzen kann man mit grosser Sicherheit sagen, dass sie dimorphe sind, ohne dass es bis jetzt noch gelang, sie in einer der beiden ihnen beizulegenden Krystallformen wirklich zu erhalten. Wo in dem folgenden Abschnitt der Isodimorphismus zu betrachten ist, wird ausführlicher erörtert, auf welche Betrachtungen sich solche Schlussfolgerungen stützen.

Der Uebergang einer Krystallform in eine andere ist im Allgemeinen

von Temperaturveränderung, Bindung oder Freiwerden von Wärme, begleitet. Erfolgt der Uebergang nur langsam, so ist der Wärmeeffect nicht wahrnehmbar; aber wenn der Uebergang beschleunigt wird, ist die Wärmewirkung manchmal deutlich hervortretend. Bei dem Uebergang des Schwefels aus der monoklinometrischen in die rhombische Krystallform wird so viel Wärme frei, dass sie die Temperatur der angewendeten Menge Schwefel um 12°C . erhöhen kann. Wird für eine etwas grössere Menge des rhombischen (gelben) Jodquecksilbers der Uebergang in die quadratische (rothe) Form durch Umrühren und Drücken mit einem Draht rasch eingeleitet, so lässt sich eine mehrere Grade betragende Temperaturerhöhung nachweisen. Auch bei der Umwandlung von Arragonit in Kalkspath findet Freiwerden von Wärme statt.

Man hat wiederholt, durch annähernde Uebereinstimmung einzelner Winkel an den wesentlich verschiedenen Krystallformen einer dimorphen Substanz veranlasst, gesucht, solche Formen krystallographisch aufeinander zu beziehen, und die eine Form gleichsam als eine symmetrische, unter bestimmten Umständen sich immer in derselben Weise zeigende Verzerrung oder unvollständige Ausbildung der anderen Form zu betrachten. Es ist in dieser Hinsicht zu erinnern, dass eine solche Zurückführung der einen Form auf eine andere — selbst wenn sie genügender gelänge, als dies bis jetzt der Fall war — die Annahme verschiedener Zustände einer dimorphen Substanz nicht aufhebt, denn diese beruhen nicht bloss auf den Krystallformen, sondern auch auf der Verschiedenheit vieler anderer Eigenschaften. Sollte sich auch geometrisch die Krystallform des Arragonits als eine Verzerrung einer Kalkspathform u. s. w. betrachten lassen, so würde damit der Unterschied beider Substanzen in der Härte, dem specifischen Gewichte, der Ausdehnung durch die Wärme u. s. w. nicht beseitigt.

Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche mit dem Amorph- oder Krystallinischsein, oder mit dem Auftreten in dimorphen Zuständen zusammenhängen, können sich an einer und derselben Substanz zeigen; an einem und demselben Körper im chemischen Sinne des Wortes kann Amorphismus und Dimorphismus beobachtet werden. So an dem Schwefel, welcher amorph, rhombisch krystallisirt oder monoklinometrisch krystallisirt verschiedene Eigenschaften hat; so an dem Kohlenstoff, welcher sowohl dimorph (regulär krystallisirt als Diamant, hexagonal krystallisirt als Graphit) als auch amorph (in der schwarzen Kohle) auftritt. Als auf was beruhend man diese Verschiedenheiten aufzufassen hat, wird weiter unten (S. 128 ff.) besprochen.

Bei den im Vorhergehenden betrachteten Fällen zeigte es sich, dass bei gleicher Zusammensetzung und Gleichsein der wesentlichsten chemischen Eigenschaften Verschiedenheiten namentlich in physikalischen Eigenschaften sich zeigen können, je nachdem eine Substanz amorph oder krystallinisch ist; oder wenn sie krystallisirt ist, je nachdem sie Eine oder eine andere von der ersteren wesentlich verschiedene Krystallform hat. Es giebt andere Fälle, wo Substanzen bei gleicher Zusammensetzung wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften haben, so dass sie von dem chemischen Gesichtspunkt aus als ganz verschiedene Körper zu betrachten sind. Man nennt solche Substanzen isomere Körper.

Isomere Körper im weiteren Sinne des Wortes sind solche, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, d. h. nicht bloss in Beziehung auf Löslichkeit oder die Lebhaftigkeit der Einwirkung auf andere Substanzen sich unterscheiden, sondern in den Reactionen, den Verbindungen mit anderen Körpern und den Zersetzungsresultaten sich ganz verschieden verhalten. Dieselbe atomistische Formel PO_5 , und damit dieselbe procentische Zusammensetzung, gehört nach der älteren Betrachtungsweise der Säuren und Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und der Metaphosphorsäure an, und von letzterer selbst sind wieder mehrere Varietäten zu unterscheiden; es ist bekannt, dass die Reactionen dieser Säuren ganz verschieden sind, wie auch ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen (1 Atom gewöhnlicher Phosphorsäure sättigt 3, 1 Atom Pyrophosphorsäure sättigt 2, 1 Atom Metaphosphorsäure sättigt 1 Atom einer Basis RO , z. B. KO oder CaO). Dieselbe Zusammensetzung — mit 54,55 Procent Kohlenstoff, 9,09 Procent Wasserstoff und 36,36 Procent Sauerstoff — gehört der sich als eine starke Säure verhaltenden Buttersäure (wenn diese für sich möglichst entwässert ist) und dem Essigäther, einer neutralen Flüssigkeit, an; die erstere giebt bei Einwirkung von Alkalien buttersaure Salze, der letztere Weingeist und essigsäure Salze.

Die isomeren Verbindungen im weiteren Sinne des Wortes theilt man ein in metamere, in polymere, und in isomere im engeren Sinne des Wortes.

Metamere Körper nennt man solche, welche gleiche empirische Formel, aber verschiedene rationelle Formeln haben; d. h. solche Körper, deren zusammengesetzte Atome dieselbe Zahl derselben elementaren Atome enthalten, aber in verschiedener Weise zu näheren Bestandtheilen der zusammengesetzten Atome vereinigt*). Die gleiche empirische Formel bei den metameren Körpern bringt natürlich auch mit sich, dass ihr Atomgewicht dasselbe ist.

Basisch-schwefligsaures Quecksilberoxyd und einfach-schwefelsaures Quecksilberoxydul haben dieselbe empirische Formel Hg_2SO_4 , aber den

*) Isomere oder metamere Substanzen nennt man nur Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, nicht aber Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, welche indessen, wie auch Mischungen von Gasen, gleichfalls bei gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen können, je nachdem die elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind. So können zwei wässrige Lösungen, die eine von NaO , $\text{SO}_3 + 7\text{HO}$ und die andere von NaO , $\text{SO}_3 + 10\text{HO}$, bei gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben (diese beiden Hydrate des schwefelsauren Natrons sind die S. 35 mit A und B bezeichneten); so können zwei wässrige Lösungen von gleicher Elementarzusammensetzung existiren, deren eine neben Lösungswasser pyrophosphorsaures Natron 2NaO , PO_5 , die andere gewöhnlich phosphorsaures Natron 2NaO , HO , PO_5 enthält, und welche beide ganz verschiedene Reactionen zeigen; oder, da Alkohol $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ und Aether $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ sich in ihren Formeln nur um die Elemente des Wassers unterscheiden, sind Flüssigkeiten von gleicher Elementarzusammensetzung möglich, deren eine neben Wasser nur Alkohol, die andere Wasser, Alkohol und Aether, die dritte Wasser und Aether enthält. Ebenso können zwei Gasmischungen, z. B. die eine Kohlenoxyd mit Sauerstoff und die andere Kohlensäure mit Sauerstoff, oder die eine schweflige Säure nebst Sauerstoff und die andere den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure nebst Sauerstoff enthaltend, existiren, welche bei gleicher Elementarzusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften haben.

Reactionen nach betrachtet man die Constitution beider Körper ausgedrückt durch die verschiedenen rationellen Formeln 2HgO , SO_2 und Hg_2O , SO_3 .

Die Zusammensetzung des Cinchonins wird durch die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ dargestellt; bei Behandlung dieser Base mit einem Ueberschuss einer Wasserstoffsäure bildet sich ein Salz, welches auf die durch jene Formel ausgedrückte Menge Cinchonin 2 Aeq. Säure enthält; bei Behandlung mit überschüssiger Salzsäure z. B. das krystallisirbare salzsaure Salz $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, 2 HCl. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf dieses Salz treten 2 Cl oder 2 Br an die Stelle von 2 H in dem Cinchonin; es bildet sich das salzsaure Salz von Chlorcinchonin $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ oder von Bromcinchonin $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$; durch Fällung der Lösungen dieser Salze mit Ammoniak kann man das Chlorcinchonin und das Bromcinchonin im freien Zustande erhalten. Durch Behandlung des so dargestellten Chlorcinchonins mit Bromwasserstoffsäure und des Bromcinchonins mit Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) erhält man nun zwei krystallisirbare Salze von derselben empirischen Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$, aber ganz verschiedenem chemischen Verhalten; das bromwasserstoffsäure Chlorcinchonin mit der rationellen Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 2 HBr giebt z. B. bei Einwirkung von Ammoniak Bromammonium und freies Chlorcinchonin, das chlorwasserstoffsäure Bromcinchonin mit der rationellen Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 2 HCl giebt hingegen bei der Einwirkung von Ammoniak Chlorammonium und freies Bromcinchonin.

Dieselbe Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ gehört der Buttersäure, dem essigsauren Aethyl und dem propionsauren Methyl an. Die Buttersäure ist von den zwei letzteren neutralen Substanzen ganz verschieden; aber soviel Aehnlichkeit auch diese beiden letzteren Körper in ihren physikalischen Eigenschaften haben, sind sie doch in chemischer Beziehung ganz verschieden, denn das essigsäure Aethyl giebt bei Einwirkung von Alkalien essigsäure Salze (mit 4 At. C) und Weingeist (mit 4 At. C), das propionsäure Methyl unter denselben Umständen propionsäure Salze (mit 6 At. C) und Holzgeist (mit 2 At. C); die Buttersäure giebt unter denselben Umständen buttersäure Salze (mit 8 At. C) und Wasser. Man muss anerkennen, dass in der Buttersäure ein näherer Bestandtheil enthalten ist, welcher 8 At. Kohlenstoff in sich enthält; in dem essigsauren Aethyl ein näherer Bestandtheil mit 4 At. Kohlenstoff neben einem anderen, welcher gleichfalls 4 At. Kohlenstoff in sich enthält; in dem propionsauren Methyl endlich ein näherer Bestandtheil mit 6 At. Kohlenstoff neben einem anderen mit 2 At. Kohlenstoff. Welcher unter den mancherlei Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen man auch folgt, muss dieses in den angenommenen rationellen Formeln ausgedrückt sein, dass die 8 At. Kohlenstoff, die 8 At. Wasserstoff und die 4 At. Sauerstoff in der für sich möglichst entwässerten Buttersäure, dem essigsauren Aethyl und dem propionsauren Methyl in verschiedener Weise zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind; mag man dieses nun ausdrücken durch die Formeln

	Buttersäure.	Essigs. Aethyl.	Propions. Methyl.
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3, \text{HO}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
oder	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	$\text{C}_4 \begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ (\text{C}_4\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{O}_4$	$\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_3) \end{smallmatrix} \text{O}_4$
oder	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \left. \begin{smallmatrix} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \left. \begin{smallmatrix} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \left. \begin{smallmatrix} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$

oder welcher sonst unter den mancherlei Ansichten der neueren Zeit man den Vorzug giebt. Auf die Gründe, welche jede dieser verschiedenen Schreibweisen für sich geltend macht, kommen wir in dem Abschnitt über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zurück.

Die metameren Substanzen haben gleiches Atomgewicht; sie unterscheiden sich dadurch von den polymeren Substanzen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Atomgewicht haben. Die zusammengesetzten Atome der polymeren Substanzen enthalten dieselben elementaren Atome in demselben Verhältniss, aber in verschiedener absoluter Anzahl. Das Atom des Aldehyds wird ausgedrückt durch $C_4H_4O_2$, das der möglichst entwässerten Buttersäure durch $C_8H_8O_4$, d. i. das Zweifache der ersteren Formel. Beide haben genau dieselbe procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Atomgewichte; sie sind polymer. Das Atomgewicht jeder dieser beiden Substanzen ist durch die Entstehung oder die Verbindungsproducte verbürgt; das Aldehyd entsteht aus Weingeist $C_4H_6O_2$ und giebt bei der Oxydation Essigsäure $C_4H_4O_4$; das Atomgewicht der Buttersäure ist nach der Zusammensetzung der buttersauren Salze mit grosser Sicherheit festgestellt. — Es giebt eine sehr grosse Zahl Kohlenwasserstoffe, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung (85,7 Procent Kohlenstoff und 14,3 Procent Wasserstoff) die grösste Ungleichartigkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen; sie haben Formeln und Atomgewichte, welche zueinander in einfachen Verhältnissen stehen: das Aethylen oder ölbildende Gas C_4H_4 , das Propylen C_6H_6 , das Butylen C_8H_8 , das Amylen $C_{10}H_{10}$ u. s. f. Die durch diese Formeln ausgedrückten Mengen derselben verbinden sich mit 2 At. Chlor oder 2 At. Brom; das Aethylen C_4H_4 giebt bei Einwirkung auf Schwefelsäure Aethylätherschwefelsäure, durch deren Zersetzung sich Weingeist $C_4H_6O_2$ darstellen lässt, während das Propylen C_6H_6 mit Schwefelsäure Propylätherschwefelsäure bildet, die bei ihrer Zersetzung Propylalkohol $C_6H_8O_2$ giebt. Nach ihrem chemischen Verhalten, nach den Einwirkungsproducten, welche sie geben, kommen also allerdings diesen Kohlenwasserstoffen verschiedene Formeln und verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte zu.

Die isomeren Körper im engeren Sinne des Wortes sind solche, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung gleiches Atomgewicht und gleiche empirische Formel haben, ohne dass die Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften durch Beilegung verschiedener rationeller Formeln erklärt werden könnten. Die Phosphorsäure hat nach der älteren Betrachtungsweise als gewöhnliche, als Pyro- und als Metaphosphorsäure die Formel PO_5 . Viele flüchtige Oele, welche nach der Formel $C_{20}H_{16}$ zusammengesetzt sind, zeigen sich nicht nur nach physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Einwirkung auf das polarisirte Licht z. B.) verschieden, sondern auch in chemischer Beziehung, z. B. hinsichtlich ihrer Verbindung mit Chlorwasserstoff. Es ist für die isomeren Körper im engeren Sinne des Wortes am wenigsten gelungen, eine befriedigende Erklärung ihres verschiedenen chemischen Verhaltens zu geben; aber mit dem Vorschreiten der Wissenschaft vermindert sich auch mehr und mehr die Zahl der Fälle, welche man dahin rechnet. Für manche Substanzen, welche man sonst als isomer im engeren Sinne des Wortes betrachtete, hat man nach-

gewiesen, dass sie im Verhältniss metamerer oder polymerer Verbindungen zu einander stehen, und für noch andere Thatsachen sind an die Stelle der früheren Auffassungen neuere getreten, nach welchen die Annahme solcher isomerer Substanzen ganz wegfällt; wir besprechen z. B. im letzten Abschnitt, welchen Ansichten jetzt vielfach der Vorzug gegeben wird vor der älteren Betrachtungsweise, nach welcher letzteren in den Verbindungen der gewöhnlichen, der Pyro- und der Metaphosphorsäure wasserfreie Säuren von derselben Zusammensetzung und demselben Atomgewicht, PO_5 , angenommen wurden, und damit die Existenz von drei wasserfreien Säuren PO_5 , welche isomer im engeren Sinne des Wortes seien.

Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche sich bei Körpern von gleicher Zusammensetzung zeigen können, sind entweder der Art, dass hauptsächlich in den physikalischen Eigenschaften Unterschiede hervortreten, oder der Art, dass das ganze chemische Verhalten ein anderes ist. Man unterscheidet häufig die ersteren Fälle als solche, wo eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne sich in mehreren Modificationen zeige; die letzteren als solche, wo die Existenz isomerer Verbindungen, vom chemischen Gesichtspunkte aus zu unterscheidender Substanzen, sich kund thue. Man unterscheidet z. B. den Kalkspath und den Arragonit als wesentlich verschieden krystallisirte Modificationen des kohlen sauren Kalks, man unterscheidet die amorphe Modification des Schwefels von der krystallinischen, der rhombischen und der monoklinometrischen Modification des Schwefels; aber man nimmt hier immer, im chemischen Sinne, dieselbe Substanz in den verschiedenen Modificationen an. Im Gegensatz dazu betrachtet man Buttersäure, essigsäures Aethyl und propionsäures Methyl oder Aethylen und Amylen nicht als blosse Modificationen einer und derselben chemischen Substanz, sondern als wesentlich verschiedene chemische Substanzen. Dieser Unterscheidung der Modificationen Eines Körpers von mehreren isomeren Substanzen liegt eine jetzt noch vielfach angenommene Ansicht über die Ursache der beiden Arten von Verschiedenheiten zu Grunde: dass nämlich die verschiedenen Modificationen eines und desselben Körpers aus ganz gleichartig beschaffenen Atomen bestehen, die nur in verschiedener Weise zusammengelagert seien, während isomere Verbindungen ungleichartig beschaffene Atome (die z. B. bei gleichem Gewicht die elementaren Atome anders geordnet in sich enthalten, oder die ungleich schwer seien) in sich enthalten. Es ist indessen diese Betrachtung für die theoretische Auffassung der Modificationen noch keine ausreichende, sondern auch die Wärmemengen, welche sich für die verschiedenen Zustände eines und desselben Körpers in ihm befinden, müssen berücksichtigt werden.

Man nimmt an, bei blossen Modificationen derselben Substanz seien die Atome ganz gleichartig (in den zusammengesetzten Atomen einer Verbindung seien z. B. bei den verschiedenen Modificationen derselben die elementaren Atome ganz in derselben Weise zu näheren Bestandtheilen gruppirt); nur in der Art der Anordnung der Atome, wie diese aneinander gelagert sind, sei ein Unterschied. Bei amorphem Zucker seien z. B. die Atome ohne bestimmte Ordnung aneinander liegend, bei krystallisirtem seien dieselben Atome nach bestimmtem Symmetriegesetz regelmässig aneinander gelagert. Dieselben Atome von kohlen saurem Kalk können, nach

Einem oder nach einem anderen Symmetriegesetz sich aneinander lagernd, rhombische Krystalle von Arragonit oder rhomboëdrische von Kalkspath hervorbringen. Bei regelloser Aneinanderlagerung der Atome, wie sie im amorphen Zustande anzunehmen sei, werde der Raum weniger vollständig erfüllt, als bei regelmässiger Aneinanderfügung, im krystallinischen Zustande; daher das geringere specifische Gewicht, welches im Allgemeinen der amorphen Modification eines Körpers im Vergleich mit der krystallinischen zukommt. Diese geringere Dichtigkeit der amorphen Modification lasse sie auch der Einwirkung chemischer Agentien im Allgemeinen geringeren Widerstand entgegensetzen, als es bei der krystallinischen der Fall ist. — Bei den isomeren Substanzen habe man hingegen innerhalb der einzelnen Atome schon Verschiedenheiten anzunehmen, wie dieselben elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen des zusammengesetzten Atoms gruppiert seien, oder wie dieselben elementaren Atome zwar in demselben Verhältniss aber in verschiedener absoluter Anzahl zur Bildung des zusammengesetzten Atoms zusammentreten. In einem Atome basisch-schwefligsauren Quecksilberoxyds sei z. B. eine andere, etwa durch 2HgO , SO_2 auszudrückende Gruppierung der elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen des zusammengesetzten Atoms anzunehmen, als in einem Atom des metameren schwefelsauren Quecksilberoxyduls Hg_2O , SO_3 . In einem Atom Aethylen C_4H_4 sei die absolute Anzahl der hier zusammengetretenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome eine andere, als in einem Atome des polymeren Amylens $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$.

Nach dieser Betrachtungsweise wäre bei den blossen Modificationen die Art der Aneinanderlagerung der Atome das Ursächliche für alle Verschiedenheiten, welche bei den Modificationen derselben Substanz wahrgenommen werden. Diese Auffassung giebt ein gutes Bild für viele hierhergehörige Thatsachen ab, und findet in manchen anderen Erfahrungen eine Stütze. Die geringere Dichtigkeit, welche ein amorpher Körper im Vergleich mit einem krystallisirten hat, kann man sich allerdings als die Einwirkung chemischer Agentien unterstützend denken; es ist bekannt, dass eine Aufhebung des Zusammenhangs grösserer Theile eines Körpers, ja die blosse Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit desselben Körpers ihn in Beziehung auf die chemische Einwirkung anderer Körper wesentlich verändern kann (das nämliche Mineral wird manchmal fein gepulvert von Salzsäure vollständig zersetzt, welche auf grössere Stücke desselben nur wenig einwirkt; Glas, welches mit polirter Oberfläche der Einwirkung von Kalilauge widersteht, wird bei matter Oberfläche bald von derselben angegriffen). Aber nach dieser Auffassung müssten mit der Aufhebung der Aneinanderlagerung der Atome im festen Zustande, mit der Ueberführung einer Substanz aus dem letzteren in den flüssigen, auch alle Ungleichartigkeiten aufhören, durch welche sich blosse Modificationen derselben Substanz unterscheiden. Dies ist aber, wenn auch oft, doch keineswegs stets der Fall; amorphe arsenige Säure ist noch in der salzsauren Lösung von der krystallinischen verschieden, sofern erstere bei dem Krystallisiren Licht entwickelt, letztere aber nicht; mit dem schwefelsauren Kali ist dasselbe der Fall; verschieden krystallisirte Modificationen eines und desselben Salzes können verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen (vgl. S. 121), also noch in dieser Lösung verschieden sein. Hiernach erscheint es allerdings als möglich, dass das rothe Jodquecksilber als solches und das gelbe Jodquecksilber als solches sublimirt werden können, d. h. dass der Unter-

schied beider Modificationen auch noch im Dampfzustande fort dauert. Diese Thatsachen zeigen, dass das Amorph- oder Krystallinischsein, oder das Krystallisiren in einer oder der anderen von mehreren wesentlich verschiedenen Formen nicht die Ursache ist von den Verschiedenheiten in anderen Eigenschaften derselben Substanz, sondern nur eine von den vielfachen Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche bei gleicher Zusammensetzung existiren können.

Diese Verschiedenheiten hängen mit den ungleichen Mengen Wärme zusammen, welche derselbe Körper, auch für den nämlichen Aggregatzustand, bei derselben Temperatur in sich enthalten kann. Dass amorpher Schwefel, amorphes Selen bei derselben Temperatur mehr Wärme in sich enthalten, als krystallisirter Schwefel und krystallisirtes Selen, geht aus dem Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand hervor (vgl. S. 117). Dass in den verschiedenen krystallinischen Modificationen des Schwefels, des Jodquecksilbers u. a. verschiedene Mengen Wärme gebunden sind, geht ebenso aus den Wärmewirkungen bei der Umwandlung einer Modification in eine andere hervor (vergl. S. 124). Dass rother amorpher Phosphor weniger Wärme in sich enthält, als gelber krystallinischer bei derselben Temperatur, erhellt daraus, dass der rothe bei Verbindung mit Sauerstoff zu Phosphorsäure weniger Wärme entwickelt als eine gleiche Menge des gelben; dass der Arragonit mehr Wärme gebunden enthält als der Kalkspath, hat man daraus ersehen, dass der erstere bei Einwirkung auf überschüssige Salzsäure mehr Wärme frei werden lässt als ein gleiches Gewicht des letzteren (vgl. den Abschnitt über Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen). Für die verschiedenen Modificationen desselben festen Körpers hat man somit, ausser der ungleichen Lagerung der Atome, auch den ungleichen Gehalt an gebundener Wärme zu beachten, und die ungleichen Eigenschaften der verschiedenen Modificationen, darunter auch ob eine Substanz im amorphen oder krystallinischen Zustand oder in Einer oder einer anderen wesentlich verschiedenen Krystallform auf trete, als durch diesen ungleichen Gehalt an gebundener Wärme bedingt zu betrachten; man hat anzunehmen, dass die ungleichen Mengen gebundener Wärme, welche die Atome umkleidend die verschiedenen Modificationen eines festen Körpers bedingen, den Atomen auch noch nach Aufhebung des festen Zustands, z. B. in Lösungen des Körpers, zukommen können, und dass hierauf die oben (S. 129) angeführten Thatsachen, wonach ein und derselbe Körper selbst in seinen Lösungen in verschiedenen Modificationen enthalten sein kann, beruhen. Gewöhnlich ist in der amorphen Modification mehr gebundene Wärme enthalten, als in der krystallinischen (so bei Schwefel, Selen, Zucker u. a.), aber auch das Gegentheil zeigt sich (im rothen amorphen Phosphor ist weniger gebundene Wärme enthalten, als im gelben krystallinischen). In der Regel ist die Modification, welche die grössere Menge gebundene Wärme enthält, sei sie die amorphe oder die krystallinische, die specifisch leichtere und die der Einwirkung chemischer Agentien weniger Widerstand bietende. Darüber, was die Aufnahme verschiedener Mengen gebundener Wärme bedingt, ist Nichts Sicheres festgestellt; in vielen Fällen wird durch längeres starkes Erhitzen die Aufnahme einer grösseren Menge Wärme bedingt, die bei nachherigem raschem Erkalten gebunden bleiben kann (Darstellung der meisten amorphen Substanzen), während in einzelnen Fällen Temperaturerhöhung das

Austreten von Wärme, die bisher gebunden war, und damit den Uebergang aus einer Modification in eine andere begünstigt (rascherer Uebergang der amorphen Modification des Schwefels in die krystallinische) oder bedingt (Umwandlung des gelben in rothen Phosphor).

Einige Chemiker haben die verschiedenen Modificationen von Verbindungen mit den verschiedenen Modificationen der darin enthaltenen Elemente in Beziehung zu bringen gesucht. Wir haben hier zunächst, wie dasselbe Element ungleiche Eigenschaften zeigen kann, noch etwas vollständiger zu betrachten, als dies im Vorhergehenden geschehen konnte.

Die Eigenschaften desselben Elements können verschieden sein, je nachdem dasselbe im amorphen oder im krystallinischen Zustand oder in verschiedenen dimorphen Zuständen auftritt; Beispiele hierfür sind im Vorhergehenden (S. 114 ff.) gegeben. Die Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten solcher verschiedener Modificationen eines Elements können sehr ungleich sein; der rothe und der gelbe Phosphor z. B. zeigen eine grössere Verschiedenheit des Verhaltens, als dies die verschiedenen Modificationen des Schwefels thun. Die Verschiedenheiten der Eigenschaften desselben Elements in seinen verschiedenen Modificationen im festen Zustand erklärt man gewöhnlich aus der ungleichen Lagerung der Atome; richtiger, wie oben erinnert wurde, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der verschiedenen Mengen gebundener Wärme. Von einer verschiedenartigen Lagerung gleichartiger Atome kann indessen bei gasförmigen Elementen nicht wohl die Rede sein; aber auch für solche kennt man das Statt-haben ungleicher Eigenschaften. Durch die fortgesetzte Einwirkung elektrischer Funken wird der geruchlose, aus feuchtem Jodkalium das Jod nicht abscheidende, feuchtes Silber nicht oxydirende gewöhnliche Sauerstoff zu einer stark riechenden Gasart, welche sofort Jod aus feuchtem Jodkalium ausscheidet und feuchtes Silber oxydirt; auch durch andere Mittel lässt sich s. g. activer Sauerstoff oder Ozon darstellen, dessen Verhalten, namentlich was die Fähigkeit Verbindungen einzugehen und Zersetzungen zu bewirken betrifft, von dem des gewöhnlichen (inactiven) Sauerstoffs ganz verschieden ist, und einige Thatsachen haben selbst Anlass gegeben, verschiedene Arten des activen Sauerstoffs zu unterscheiden. Das bei Abschluss des Sonnenlichtes bereitete und aufbewahrte Chlorgas verbindet sich nach dem Mischen mit Wasserstoffgas im Dunklen nicht mit demselben, aber durch Einwirkung des Sonnenlichtes soll (welche Angabe jedoch bestritten ist) das Chlorgas das Vermögen erhalten, sich dann auch im Dunklen mit Wasserstoff alsbald zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Darüber, worauf solche Verschiedenheiten bei gasförmigen Elementen beruhen, hat man noch weniger bestimmte Vorstellungen, als über das Auftreten verschiedener Zustände bei demselben festen Körper. Es kann bei einem gasförmigen Element denkbarer Weise die Menge der in den verschiedenen Zuständen gebundenen Wärme eine ungleiche sein (so soll das unter Abschluss des Sonnenlichtes dargestellte und aufbewahrte Chlorgas bei der Einwirkung auf wässriges Kali weniger Wärme frei werden lassen, als das vorher von der Sonne bestrahlt gewesene Chlorgas). Es ist denkbar, dass die Atome desselben Elementes in den verschiedenen Zuständen desselben im Verhältniss polymerer Substanzen zu einander stehen, in dem gewöhnlichen inactiven und in dem activen Sauerstoff z. B. verschiedene Mengen allerkleinster Sauerstofftheilchen sich

zu einem chemischen Atome vereinigt finden und das Atomgewicht des Sauerstoffs in der einen Modification somit nicht gleich dem des Sauerstoffs in der anderen Modification ist, sondern nur in einem einfachen Verhältniss dazu steht, worüber zu entscheiden indessen jetzt noch genügende Anhaltspunkte fehlen. Aber denkbar ist allerdings, und zwar für alle Aggregatzustände, dass, wenn für ein Element verschiedene, durch ungleiches Verhalten bestimmt charakterisirte Zustände *A* und *B* bekannt sind, der Uebergang aus einer Modification *A* in eine andere *B* auf der Verschmelzung von mehreren At. *A* zu Einem At. *B* oder auf dem Zerfallen Eines At. *A* zu mehreren At. *B* beruhen kann, oder auch dass 2 At. *A* dabei zu 3 At. *B* u. a. werden (vgl. in dieser Beziehung auch das über die Beilegung verschiedener Atomgewichte an dasselbe Element S. 111 Erörterte).

Das Statthaben solcher verschiedener Zustände bei derselben elementaren Substanz ist als Allotropie (ungleichartige Beschaffenheit) bezeichnet worden. Viele Chemiker sind nun der Ansicht, dass solche verschiedene Zustände nicht nur für ein Element im freien Zustande desselben, sondern auch für es noch in seinen Verbindungen existiren können. Es wird angenommen, dass die verschiedenen allotropischen Modificationen desselben Elementes, nach dem nämlichen Verhältniss sich mit anderen Elementen vereinigend, Verbindungen von gleicher quantitativer Zusammensetzung hervorbringen können, welche sich wegen der ungleichen qualitativen Zusammensetzung (wegen des Gehaltes der einen Verbindung an der einen Modification eines Elementes, der anderen Verbindung an der anderen Modification desselben Elementes) physikalisch und chemisch verschieden verhalten. Und die aus diesem Grunde sich verschieden verhaltenden Verbindungen von gleicher quantitativer Zusammensetzung betrachtet man wiederum als fähig, als Bestandtheile in complicirtere Verbindungen einzugehen, welche in entsprechender Weise, wegen des Gehaltes an verschiedenen Modificationen desselben Bestandtheils, ungleiches Verhalten zeigen können.

So kannte man z. B. das Silicium schon vor längerer Zeit in verschiedenen Zuständen*): das durch Reduction des Fluorsiliciums mittelst Kalium erhaltene als einen leicht entzündlichen, in Flusssäure leicht löslichen Körper und das geglühte Silicium als einen fast unentzündlichen und in Flusssäure unlöslichen Körper. Man kannte auch verschiedene Modificationen der Kieselsäure (vgl. S. 116) und glaubte diese durch die Annahme zu erklären, in der in wässrigem Kali löslichen (amorphen) Kieselsäure sei das leicht verbrennbare und leicht lösliche Silicium, und in der unlöslichen (krystallisirten) Kieselsäure sei das schwer verbrennbare und schwer lösliche Silicium enthalten. Und für die Silicate wiederum nahm man an, in ihnen sei, je nachdem sie durch Säuren leicht oder nicht zersetzt werden, die eine oder die andere Art von Kieselsäure und damit auch von Silicium enthalten. — Man kennt für das Chrom verschiedene Zustände; man hat

*) Man hat früher diese beiden Zustände des Siliciums als den amorphen und den krystallinischen betrachtet. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dass das stärker geglühte Silicium auch als amorphes zu betrachten ist, aber wohl als dichteres, und dass es zu dem leicht entzündlichen Silicium etwa in derselben Beziehung steht, wie schwer verbrennliche dichte amorphe Kohle zu leicht verbrennlicher lockerer. Aber auch wirklich krystallinische Modificationen des Siliciums, welche unter denen der Kohle dem Graphit und dem Diamant vergleichbar sind, sind dargestellt worden.

es als ein leicht oxydirbares Pulver und in schwer oxydirbaren Krystallen erhalten. Als auf dem Gehalt an verschiedenen allotropischen Modificationen des Chroms beruhend hat man nun die Existenz eines in Wasser leichtlöslichen und eines unlöslichen Chromchlorids (beide sind Cr_2Cl_3) oder die Existenz eines in Säuren löslichen (des ungeglühten) und eines unlöslichen (des geglühten) Chromoxyds betrachtet, und die Existenz verschiedener Arten von Chromoxydsalzen, die sich u. a. durch die violette oder grüne Farbe ihrer Lösungen unterscheiden, wiederum als beruhend auf dem Gehalt an verschiedenen Modificationen des Chromoxyds.

Damit, dass dasselbe Element in seinen verschiedenen Modificationen chemische Verbindungen bilden könne, hat man, wie hier erwähnt sein mag, noch manche andere Thatsachen in Beziehung zu bringen gesucht. So z. B. das verschiedene Verhalten von Hyperoxyden bei Einwirkung von wässriger Salzsäure: dass Manganhyperoxyd hierbei Chlor frei werden, Baryumhyperoxyd hingegen Wasserstoffhyperoxyd entstehen lässt; man hat dafür den Ausdruck gegeben, dass der Sauerstoff theilweise in dem Manganhyperoxyd in einer anderen allotropischen Modification enthalten sei, als in dem Baryumhyperoxyd. So hat man für den Schwefel, welcher in Verbindungen bald als s. g. negativer (vgl. S. 101) Bestandtheil (so z. B. in den Schwefelmetallen), bald als s. g. positiver Bestandtheil (so z. B. in den Verbindungen mit Sauerstoff) angenommen wird, die Ansicht ausgesprochen, im ersteren Falle sei er in den Verbindungen als krystallinischer, im letzteren Falle als amorpher Schwefel enthalten. Aber zu sicheren Resultaten ist man bezüglich dieser Anschauungen noch nicht gekommen.

Nach den verschiedenen Betrachtungsweisen, welche im Vorhergehenden dargelegt wurden, wären folgende Fälle zu unterscheiden, wo bei gleicher Zusammensetzung Verschiedenheit in den Eigenschaften sich zeigen könne: 1) Allotropische Zustände bei Elementen, wo die Verschiedenheit in den Eigenschaften damit zusammenhängen kann, dass den verschiedenen Zuständen ungleiche Mengen gebundener Wärme oder verschiedene Atomgewichte zukommen. 2) Modificationen derselben Substanz, beruhend auf verschiedener Aneinanderlagerung der Atome derselben und dem Gehalt an ungleichen Mengen gebundener Wärme. 3) Modificationen derselben Substanz, deren Existenz darauf beruht, dass sie denselben Bestandtheil in verschiedenen allotropischen Zuständen in sich enthalten. 4) Isomerie im engeren Sinne des Wortes bei Verbindungen von gleichem Atomgewichte, wo eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung nicht anzunehmen ist und auch die Anhaltspunkte mangeln, einen Gehalt an demselben Bestandtheil in allotropischen Zuständen anzunehmen; für diesen Fall fehlt jede Erklärung. 5) Polymerie bei Verbindungen von ungleichem Atomgewichte. 6) Metamerie bei Verbindungen von gleichem Atomgewicht aber verschiedenen näheren Bestandtheilen. Manchmal kann es unsicher sein, zu welchem unter mehreren Fällen (namentlich den unter 2), 3) und 4) aufgezählten) das Vorkommen verschiedener Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung zu rechnen sei; die Unterscheidung der blossen Modificationen einer und derselben Substanz im chemischen Sinne von isomeren Verbindungen, chemisch verschiedenen Substanzen, ist manchmal unsicher, wie denn die Theorie der Lehre von den Modificationen und von der Isomerie überhaupt sich noch keineswegs zu solcher Sicherheit

und Einfachheit ausgebildet hat, dass alle hierhergehörigen Fälle mit einiger Bestimmtheit zu classificiren und zu deuten wären.

Zu den Schwierigkeiten, diese Lehre fester zu begründen, sind in der letzteren Zeit noch neue gekommen: die Erkenntniss der Existenz der s. g. optisch verschiedenen Modificationen. Es sind dies Körper von gleicher Zusammensetzung, welche bei einer grossen Uebereinstimmung in allen übrigen Eigenschaften sich hauptsächlich durch die verschiedenartige Einwirkung auf das polarisirte Licht unterscheiden. Man nennt mit Recht optisch verschiedene Substanzen von gleicher Zusammensetzung dann Modificationen derselben Substanz, wenn ihr chemisches Verhalten ein ganz gleiches ist, sie somit nur als physikalisch verschiedene und nicht als chemisch verschiedene Körper aufzufassen sind; solche Modificationen zeigen krystallisirt auch bezüglich des Auftretens und der Lage einzelner hemiëdrischer Flächen Verschiedenheiten, sie krystallisiren in nicht congruenten hemiëdrischen Formen (vgl. S. 39 ff. der Abtheilung I); man kann das Statthaben solcher Modificationen als einen eigenthümlichen Fall von Dimorphismus betrachten. Chlorsaures Natron z. B. krystallisirt in den auf S. 39 der Abtheilung I in Fig. 116 und 117 dargestellten beiden Formen, welche nicht congruente hemiëdrische sind, und wirkt in ihnen auf die Polarisationsebene des Lichtes verschieden, sie in ganz entgegengesetztem Sinne drehend, ein; die Auflösung der beiden Arten von Krystallen zeigt indessen keinen Unterschied, und man betrachtet auch das chlorsaure Natron in jeder dieser beiden Arten von Krystallen als eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne. Ebenso betrachtet man die Kieselsäure im Quarz stets als dieselbe Substanz im chemischen Sinne, mag der Quarz nun die in Fig. 128 oder Fig. 129 auf Seite 43 der Abtheilung I dargestellte Form haben, welche beiden Formen wiederum nicht congruente hemiëdrische sind und, wie schon länger bekannt, eine ganz verschiedene Eigenschaft auf das polarisirte Licht ausüben. — Aber die optisch-rechtsdrehende und die optisch-linksdrehende Weinsäure und die entsprechenden Salze dieser beiden Säuren, für welche die Darstellung aus der Traubensäure und die Uebereinstimmung der Krystallformen bis auf die Lage einzelner hemiëdrischer Flächen S. 44 ff. der Abtheilung I besprochen wurde, betrachtet man nicht als Modificationen einer und derselben Substanz im chemischen Sinn, sondern als chemisch verschiedene Körper; in Lösung verhalten sie sich optisch verschieden, und auch chemisch. Einzeln betrachtet ist zwar das chemische Verhalten der optisch-rechtsdrehenden Säure im Allgemeinen übereinstimmend mit dem der optisch-linksdrehenden, aber bei dem Zusammenbringen der zwei Arten von Weinsäure entsteht eine ganz eigenthümliche Säure, die Traubensäure. Man kann hier die Unterschiede nicht bloss von einer verschiedenen Anordnung der sonst gleichen Atome in der rechtsdrehenden und in der linksdrehenden Weinsäure und den entsprechenden Salzen beider Säuren ableiten, da nicht bloss die Krystallform (das Product der Anordnung der Atome im festen Zustande) constante Verschiedenheit zeigt, sondern auch noch in den Lösungen Unterschiede bestimmt wahrnehmbar sind und das chemische Verhalten zu gewissen Substanzen ein bestimmt verschiedenes ist*). — Die Unterscheidung optisch-entgegenge-

*) Die rechtsdrehende und die linksdrehende Weinsäure bilden mit optisch unwirksamen Substanzen nach denselben Zusammensetzungsverhältnissen Verbindungen, welche

setzt wirkender oder optisch wirksamer und optisch unwirksamer (die Polarisationssebene des Lichtes drehender und sie nicht drehender) Substanzen von gleicher Zusammensetzung ist für die Chemie von grosser Wichtigkeit geworden, aber schwierig ist es oft, für solche, oft ganz allgemein als optisch verschiedene Modificationen bezeichnete, Substanzen anzugeben, ob sie wirklich als Modificationen Einer Substanz oder als chemisch zu unterscheidende isomere Substanzen zu betrachten seien. Für die eben angeführten Beispiele ist dieses weniger zweifelhaft; wohl aber für manche unter den S. 127 erwähnten Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{16}$, oder für die Varietäten des Amylalkohols, deren eine optisch unwirksam und die andere optisch wirksam ist, bei grosser Uebereinstimmung der übrigen physikalischen und der wesentlichen chemischen Eigenschaften, oder für die bis jetzt nur durch die optische Wirksamkeit oder Unwirksamkeit unterschiedenen Varietäten der Capronsäure u. a. Wo für zwei solche Substanzen eine charakteristische Verschiedenheit im chemischen Verhalten nicht nachgewiesen ist, betrachtet man sie gewöhnlich als blosse Varietäten oder Modificationen Einer Substanz im chemischen Sinne des Worts.

bezüglich der chemischen und der physikalischen Eigenschaften — mit Ausnahme des Auftretens der hemiëdrischen Flächen und der Richtung, in welcher sie in Lösungen die Polarisationssebene des Lichtes drehen — übereinstimmen. Mit optisch wirksamen Substanzen bilden aber jene beiden Arten Weinsäure Verbindungen, welche viel grössere Verschiedenheit zeigen. Das linksdrehend-weinsäure Cinchonin ist viel schwerlöslicher in Wasser als das rechtsdrehend-weinsäure; das saure rechtsdrehend-weinsäure Cinchonin krystallisirt mit anderem Wassergehalt und zeigt andere Löslichkeitsverhältnisse, als das linksdrehend-weinsäure; die rechtsdrehende Weinsäure bildet mit Asparagin eine leicht krystallisirende Verbindung, während die linksdrehende Weinsäure sich nicht mit Asparagin zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen lässt; u. s. w.
