

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

Ueber die Atom- und Moleculargewichte der Körper und die rationelle
Constitution der chemischen Verbindungen

Ueber die Atom- und Moleculargewichte der Körper und die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen.

Die Chemie kann mit grosser Sicherheit angeben, aus welchen unzerlegbaren Substanzen und nach welchem Mengenverhältniss derselben eine Verbindung zusammengesetzt ist. Aber weniger Uebereinstimmung unter den Chemikern herrscht in Beziehung darauf, welche Formeln den Verbindungen beizulegen seien. Oft sich widersprechend waren die Ansichten, welche Formeln, sofern diese der Ausdruck von Gewichtsmengen sind, den verschiedenen Verbindungen zu geben seien, um Quantitäten von diesen zu repräsentiren, welche wirklich unter sich vergleichbar seien; und die Unsicherheit bezüglich dieser Quantitäten — der Zahlen für die wahren Atomgewichte der Körper, wie man sich lange ausdrückte — erstreckte sich auch auf unzerlegbare Substanzen. Doch selbst bei den Verbindungen, bezüglich deren man es weniger in Frage stellte, welche und wieviel elementare Atome zu Einem Atom der Verbindung zusammentreten, war und ist in noch einer Beziehung grosse Unsicherheit herrschend, nämlich darüber: wie man sich die elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen des Atoms der Verbindung gruppirt zu denken und dies in der Formel der Verbindung auszudrücken habe; als Untersuchung über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen bezeichnet man die Behandlung der Frage, welche näheren Bestandtheile man in den verschiedenen chemischen Verbindungen annehmen soll.

Die Beschäftigung mit den beiden eben angegebenen und im Folgenden eingehender zu erörternden Gegenständen war für die Chemiker eine unabweisliche.

Wenn man die Zeichen der Elemente die S. 63 beigesetzten (Aequivalentgewichte angegebenden oder als solche conventionell angenommenen) Gewichtsmengen bedeuten lässt, so ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung der krystallisirbaren Essigsäure die Formel CHO , für die Zusammensetzung des gewöhnlichen Alkohols die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Beide Formeln betrachtet man nicht als die den genannten Substanzen zukom-

menden, die Atomgewichte derselben im Verhältniss zu den Atomgewichten anderer Substanzen ausdrückenden. Nicht die durch die Formel CHO , sondern die durch das Vierfache dieser Formel, nämlich $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ausgedrückte Menge krystallisirbarer Essigsäure ist es, welche mit den durch die einfachsten Formeln: NO_5 für wasserfreie oder NHO_6 für möglichst concentrirte Salpetersäure, oder ClH für Chlorwasserstoffsäure ausgedrückten Mengen dieser Substanzen äquivalent ist oder die durch die einfachste Formel KO ausgedrückte Menge Kali neutralisirt. Man betrachtet nicht die das Zusammensetzungsverhältniss am Einfachsten angegebende Formel CHO als den wahren Ausdruck für die Essigsäure gebend, welche Menge von ihr mit den durch die Formeln anderer Verbindungen repräsentirten Mengen der letzteren vergleichbar sei, sondern die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ als diesen Ausdruck, das wahre Atomgewicht abgebend; nicht die erstere sondern die letztere Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ zeigt die Beziehungen der krystallisirbaren Essigsäure zu den wasserfreien essigsäuren Salzen, deren allgemeine Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{MeO}$ (wo $\text{Me} = 1 \text{ Aeq. Metall}$) ist. Und ebenso giebt nicht die Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ sondern das Doppelte derselben, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, den Ausdruck für die Menge Alkohol, welche mit der durch ClH ausgedrückten Menge Chlorwasserstoffsäure zur Bildung von Chloräthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ in Wechselwirkung tritt, oder welche Jodäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{J}$ (dessen Zusammensetzung sich, wie die des Chloräthyls, durch keine einfachere Formel ausdrücken lässt) oder Essigsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (welche Formel eben für diese Säure festgestellt wurde) entstehen lässt.

Diese Beispiele, wie viele andere, zeigen, dass die als Symbole der chemischen Verbindungen anzunehmenden Formeln nicht immer diejenigen sind, welche den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung abgeben. Es geht dies namentlich auch noch aus der Existenz der polymeren Substanzen hervor: dass es Körper giebt, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung und also auch bei gleichem einfachstem Ausdruck für ihr Zusammensetzungsverhältniss ganz verschiedene Eigenschaften haben, und von welchen, wenn sie mit denselben Substanzen in Verbindung treten, verschiedene Mengen chemisch gleichwerthig sind und überhaupt sich als vergleichbar erweisen (vergl. S. 127). — Darüber aber, welche Formeln als Ausdruck richtig vergleichbarer Mengen der Verbindung anzunehmen seien oder die richtigen Atomgewichte ausdrücken, haben sich in vielen Fällen verschiedene Chemiker in widersprechender Weise entschieden.

Die Betrachtung der chemischen Verbindungen, die Classification und Benennung derselben kann sich aber auch nicht lediglich darauf gründen, aus welchen Elementen und nach welchem Verhältniss eine Verbindung zusammengesetzt ist, selbst wenn in der eben besprochenen Beziehung kein Zweifel über die Formel, als empirischen Ausdruck der Zusammensetzung und des Atomgewichtes, herrscht. Die in chemischer Beziehung ebenso wichtige Eigenschaft einer Verbindung, welches nämlich ihr Verhalten zu anderen Substanzen ist, führt stets wieder darauf hin, in den meisten Verbindungen nähere Bestandtheile anzunehmen, zu welchen die Elemente gruppirt seien. Die Existenz der metameren Verbindungen — von Körpern, welche aus den nämlichen Elementen in demselben Verhältniss zusammengesetzt sind und doch bei Einwirkung anderer Substanzen ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen (vergl. S. 125 f.) — zwingt, nicht allein die

elementare Zusammensetzung der Verbindungen zu betrachten, sondern nähere Bestandtheile in ihnen anzunehmen, welche eigentlich das chemische Verhalten bedingen. Mit der Annahme der atomistischen Theorie in der Chemie, mit dem Gebrauche der chemischen Formeln, welche die Ansichten über die Gruppierung der elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen einer Verbindung klarer darzulegen gestatten, war noch mehr Anlass für die Chemiker gegeben, sich mit Betrachtungen über diesen Gegenstand, über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zu beschäftigen.

Es ist gewiss, dass in den meisten chemischen Verbindungen nicht alle elementaren Atome sich mit gleich grosser Kraft anziehen; die Existenz der metameren Verbindungen, an welche eben schon erinnert wurde, legt hierfür das bestimmteste Zeugniß ab. Darin, die Atomgruppen zu ermitteln, welche innerhalb einer Verbindung durch vorzugsweise grosse Anziehung zusammengehalten werden, besteht, was wir die Erforschung der rationellen Constitution der Verbindung nennen. Als Anhaltspunkte für diese Forschungen benutzt man die Beobachtungen, aus welchen Substanzen eine Verbindung sich bildet, zu welchen Atomgruppen sie bei Zersetzungen zerfällt, mit welchen anderen Substanzen, über deren rationelle Constitution man bereits zu bestimmteren Resultaten gekommen ist, sie Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten zeigt.

Aber diese Anhaltspunkte genügen nicht, die Frage über die rationelle Constitution mit Sicherheit beantworten zu lassen. Die Bildung einer Verbindung durch unmittelbare Vereinigung zweier Substanzen zeigt z. B. noch nicht an, dass die letzteren auch die näheren Bestandtheile der ersten sind. Wenn aus Manganhyperoxyd und schwefliger Säure sich unterschwefelsaures Manganoxydul bildet ($\text{MnO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{MnO}, \text{S}_2\text{O}_5$), so hat man deswegen doch nicht in dieser Verbindung jene Substanzen als nähere Bestandtheile anzunehmen. Wenn schweflige Säure und Bleihyperoxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd zusammentreten ($\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbO}, \text{SO}_3$), so rechtfertigt dieses noch nicht, in dieser Verbindung jene Substanzen als nähere Bestandtheile anzunehmen. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen, die Zersetzungen, welche sie durch die Einwirkung anderer Körper erleiden, sprechen gegen solche Annahmen; dem chemischen Verhalten und nicht den eben angeführten Bildungsweisen dieser Verbindungen trägt man Rechnung, wenn man, wie es während langer Zeit Seitens aller Chemiker geschah, in dem unterschwefelsauren Manganoxydul oder dem schwefelsauren Bleioxyd die durch diese Benennungen angedeuteten näheren Bestandtheile voraussetzt. — Aber auch die Zersetzungserscheinungen geben nur unsicher und oft widersprechend Antwort auf die Frage, welche Bestandtheile man als nähere in einer Verbindung anzunehmen habe. Während die Bildungsweise und viele Zersetzungen das oxalsaure Silberoxyd dieser Benennung gemäss als $\text{AgO}, \text{C}_2\text{O}_3$ betrachten liessen, gab die Zerlegung dieser Verbindung zu Silber und Kohlensäure bei dem Erhitzen einzelnen Chemikern Anlass, sie als $\text{Ag}, 2\text{CO}_2$ anzusehen. Bei mehreren Zersetzungen der Essigsäure, in deren Atom wir 4 At. Kohlenstoff annehmen, (z. B. der durch Chlor bewirkten) bleibt aller Kohlenstoff zusammen und geht in Eins der entstehenden Zersetzungsproducte über; bei der Zersetzung durch Hitze in Gegenwart starker Basen wird aber $\frac{1}{4}$ des Kohlenstoffgehaltes der Essigsäure zu Kohlensäure und $\frac{3}{4}$ bleiben in dem sich bilden-

den Aceton zusammen; bei der Elektrolyse der Essigsäure scheidet sich die Hälfte ihres Kohlenstoffgehaltes als Methyl, die andere Hälfte aber in der Form von Kohlensäure ab. Solche sich widersprechende Resultate machen es schwierig, zu entscheiden, ob in der Essigsäure alle Kohlenstoffatome in einem einzigen näheren Bestandtheil enthalten seien, oder, wenn in mehreren, nach welchem Verhältniss sie in diesen vertheilt seien.

Wenn es gewiss ist, dass mindestens in den meisten chemischen Verbindungen die elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind, und dass die in einem solchen näheren Bestandtheile enthaltenen Atome durch grössere Anziehung zusammengehalten werden, als die zwischen ihnen und den Atomen eines anderen näheren Bestandtheils wirkende ist, — so ist es auch ebenso gewiss, dass sich die verschiedenen Anziehungen, welche innerhalb einer chemischen Verbindung wirksam sind, durch Untersuchungen, welche nur das chemische Verhalten der Verbindung zum Gegenstand haben, niemals ungestört erforschen lassen werden. Bei jeder chemischen Zersetzung machen sich die innerhalb der bisher bestehenden Verbindung wirksamen Anziehungen und die zwischen den Atomen dieser Verbindung und denen der einwirkenden Substanz zugleich geltend; die Zersetzungsergebnisse beruhen nicht allein auf den Anziehungen innerhalb der Verbindung, welche zersetzt wird, sondern auch auf den von aussen einwirkenden Anziehungen, und je nachdem diese bei Anwendung verschiedener zersetzender Substanzen verschieden sind, können andere Zersetzungsproducte auftreten, und in den Zersetzungsproducten die elementaren Atome der zersetzten Verbindung anders gruppirt sein, als es innerhalb der Verbindung, so lange diese bestand, der Fall war. Auch ohne die Einwirkung einer wägbaren Substanz können, z. B. unter dem Einflusse erhöhter Temperatur oder von Elektrizität, die Anziehungen innerhalb einer Verbindung durchaus andere werden, als sie in der Verbindung bei dem Bestehen derselben sind; die Zersetzung kann mehr als eine blosser Spaltung der näheren Bestandtheile sein, sie kann auf der Bildung von Substanzen beruhen, welche als solche nicht in der Verbindung enthalten waren, und in einem solchen Falle lehren die Zersetzungsproducte Nichts darüber, in welcher Weise die elementaren Atome in der Verbindung, während des Bestehens derselben, zu näheren Bestandtheilen gruppirt waren.

So ist das, was sich über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen sagen lässt, nicht etwas mit Bestimmtheit Beweisbares, sondern es besteht in Hypothesen, deren Werth sich danach abmisst, in wiefern sie zweckentsprechend sind. Die Annahmen für die rationelle Constitution der Verbindungen sollen das chemische Verhalten derselben möglichst einfach repräsentiren; für Verbindungen von ähnlichem chemischen Verhalten soll sich dieses in der Annahme ähnlicher rationaler Constitution für sie ausdrücken; die Bildungs- und Zersetzungserscheinungen sollen sich aus den Annahmen für die rationelle Constitution ungezwungen erklären lassen. Aber diese Erscheinungen leiten nicht alle zu derselben Annahme für die rationelle Constitution einer Verbindung. Je nachdem man die eine oder die andere Bildungs- oder Zersetzungserscheinung als vorzugsweise wichtig betrachtet, kann man zu einem anderen Resultate in Beziehung darauf kommen, welche Atomgruppen man als nähere Bestandtheile einer Verbindung betrachten soll. Je nachdem man unter den chemischen Eigenschaften der einen oder der anderen grössere Bedeutsamkeit beilegt, kann man unter

mehreren Verbindungen eine bald mit der einen, bald mit der anderen chemisch ähnlicher finden, und zu verschiedenen Ansichten darüber gelangen, welchen unter mehreren Verbindungen ähnliche rationelle Constitution beizulegen sei. Je nachdem für eine Verbindung neue Bildungs- oder Zersetzungserscheinungen nachgewiesen werden, je nachdem man neue Beziehungen zwischen ihr und anderen Substanzen auffindet, können die Ansichten über die rationelle Constitution derselben Verbindung andere werden. Wenn auch einige, in der Wahl von Annahmen näherer Bestandtheile etwas beschränkende Grundsätze öfters aufgestellt wurden: dass z. B. die Annahme solcher Substanzen als näherer Bestandtheile eine wahrscheinlichere sei, die wirklich darstellbar sind, die Annahme hypothetischer (nicht darstellbarer) Bestandtheile aber weniger wahrscheinlich; dass solche nähere Bestandtheile mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen seien, in welche sich eine Verbindung nicht nur zerlegen lässt, sondern aus welchen sie auch wieder dargestellt werden kann, u. a. — so reicht dies doch nicht hin, eine gewisse Willkür in den Ansichten über die rationelle Constitution auszuschliessen, und die stricte Anwendung jener Grundsätze kam ausserdem oft in Conflict mit dem ebenso bestimmt aufgestellten Principe, chemisch ähnlichen Verbindungen sei ähnliche rationelle Constitution beizulegen. So ist das Forschen nach der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen zu wenig mehr gekommen, als zu Hypothesen, unter welchen sich oft widersprechende finden, deren jede doch Gründe für sich geltend machen kann. So unentbehrlich die rationellen Formeln sind, um uns das Verständniss des chemischen Verhaltens einer Verbindung zu erläutern, so unsicher sind dieselben in vielen Beziehungen. Sie drücken nicht eine sichere Erkenntniss aus, wie die Atome in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind, sondern nur Hypothesen, welche das chemische Verhalten für die meisten und wichtigsten unter den beobachteten Fällen veranschaulichen helfen, indem sie die Atomgruppen, welche bei chemischen Vorgängen vorzugsweise häufig unverändert bleiben, als nähere Bestandtheile annehmen, oder indem sie die Aehnlichkeit des Verhaltens mehrerer Verbindungen durch den Ausdruck von Aehnlichkeit in der Art, wie angenommene Bestandtheile zusammengefügt sind, versinnlichen.

Es kann hiernach nicht wundern, dass die Ansichten über die rationelle Constitution vieler Verbindungen häufig gewechselt haben. Eine Ansicht nach der anderen ist aufgestellt worden, und mehrere dieser Ansichten haben grosse Verbreitung gefunden und sich, wenn auch nicht in dem ursprünglichen Umfang, doch theilweise erhalten. Den verschiedenen Ansichten gemäss hat das Princip der chemischen Nomenclatur gewechselt; doch wurden häufig Benennungen beibehalten, welche auf früher aufgestellten und später mindestens theilweise beseitigten Ansichten beruhten. Benennungen, welche früher wirklich eine allgemein angenommene Ansicht über die näheren Bestandtheile von Verbindungen aussprachen, sind später für viele Chemiker zu rein conventionellen Bezeichnungen geworden, deren Bedeutung man nicht wörtlich nehmen dürfe. Die chemische Nomenclatur zeigt uns jetzt Denkmale der verschiedenen Ansichten, welche hinsichtlich der rationellen Constitution der Verbindungen aufgestellt wurden; auch von bezweifelte oder geradezu verlassenen Ansichten herrührende Benennungen sind vielfach beibehalten worden.

Es ist kaum möglich, auch nur die wichtigsten unter den Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen erschöpfender darzustellen, ohne auf Einzelheiten in einer Weise einzugehen, welche die Grenzen dieses Lehrbuches weit überschreiten liesse. Die Ansichten über die rationelle Constitution der meisten Verbindungen werden zweckmässiger in den Lehrbüchern der speciellen Chemie besprochen, wo die Eigenschaften der betreffenden Substanzen abgehandelt werden und die Anhaltspunkte gegeben sind, um beurtheilen zu lassen, was jede der verschiedenen Ansichten für die Erklärung der Entstehung und des chemischen Verhaltens der Verbindungen leistet. Hier kann kaum mehr als ein Ueberblick gegeben werden über die Ansichten bezüglich der Constitution einiger Classen von Körpern, sofern diese Ansichten der Art, wie die chemischen Formeln geschrieben wurden und werden, und der Nomenclatur vieler Verbindungen zu Grunde liegen. Die Kenntniss der Ansichten, welche zu ihrer Zeit von einer grösseren Zahl von Chemikern als maassgebende betrachtet wurden, ist nöthig für das Verständniss der zu verschiedenen Zeiten geschriebenen, jetzt noch wichtigen chemischen Schriften, und für das Verständniss der neueren Betrachtungsweisen, die sich aus den älteren durch allmälige Umgestaltung und Entwicklung derselben herausgebildet haben. Es ist hier für die wichtigsten Ansichten darzulegen, auf welche Beweise gestützt und mit welchem Recht sie in Geltung kamen, und auf welchen Grund hin ihnen später andere Ansichten zur Seite gestellt oder entgegen gesetzt wurden, um den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Ansichten klar zu machen, welche bezüglich der Constitution der Verbindungen leitende waren. — Zugleich hiermit betrachten wir in allgemeinerer Weise die Ansichten über das Atomgewicht von Verbindungen, und wie die Untersuchungen hierüber — für Verbindungen und dann auch für unzerlegbare Körper — das Atomgewicht vom Aequivalentgewicht unterscheiden und ferner den Begriff des Moleculargewichts aufstellen liessen. Mit den Forschungen über die rationelle Constitution von Verbindungen ging in vielen Fällen die, welche Atomgewichte — zunächst in dem S. 253 f. besprochenen Sinne — ihnen beizulegen seien, Hand in Hand; die Betrachtung, wie die elementaren Atome in einem Atom einer Verbindung gruppirt sind, schliesst die Betrachtung ein, wieviel elementare Atome zu einem Atom der Verbindung zusammengetreten sind.

Drei Anhaltspunkte, wie schon in dem Vorstehenden erinnert wurde, benutzte man hauptsächlich, die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen in bestimmter Weise zu erfassen: 1) dass die Ansichten über die rationelle Constitution das chemische Verhalten der Körper repräsentiren und dass namentlich ähnlichen chemischen Verbindungen eine ähnliche Constitution beizulegen sei; 2) dass die Annahme hypothetischer näherer Bestandtheile weniger Wahrscheinlichkeit für sich habe, als die von darstellbaren; 3) dass in einer Verbindung solche nähere Bestandtheile mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen seien, welche nicht nur als Zer-

setzungsproducte auftreten, sondern aus welchen die ursprüngliche Verbindung auch wieder zusammengesetzt werden kann. Die Wichtigkeit, welche man jedem dieser Anhaltspunkte im Vergleich zu den übrigen zu verschiedenen Zeiten beilegte, war eine sehr verschiedene.

Es sind namentlich die Säuren und die Salze, bezüglich deren rationeller Constitution bald dem einen, bald dem anderen dieser Anhaltspunkte die grössere Wichtigkeit beigelegt wurde; die Betrachtung, wie für diese Substanzen die Ansichten über die rationelle Constitution wechselten, lehrt zugleich das Wichtigste von dem kennen, was überhaupt an Theorien über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen nacheinander zu allgemeiner Geltung gelangte, und bildet die passendste Einleitung zu einem Ueberblick, welche Anschauungsweisen für die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt wurden; denn auf dem Felde der organischen Chemie sind in der letzten Zeit vorzugsweise die Vortheile jeder einzelnen Anschauungsweise geltend zu machen versucht worden.

Den Ausgangspunkt für die Ansichten über die Constitution der Salze bilden die Vorstellungen, welche man während der Zeit hatte, wo die Phlogistontheorie die allgemein angenommene war. Damals, etwa bis zum Jahre 1770, betrachtete man den Schwefel als aus Schwefelsäure und Phlogiston, den Phosphor als aus Phosphorsäure und Phlogiston, das Blei als aus Bleikalk (Bleioxyd) und Phlogiston bestehend. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bleikalk galten nicht nur als unzerlegte, sondern auch als einfachere Körper, als chemische Elemente; ebenso das Kali. So wenig wie jetzt es in Frage steht, dass in dem Schwefelblei Schwefel und Blei, in dem Bleioxyd Blei und Sauerstoff die unmittelbar die Verbindung zusammensetzenden Bestandtheile sind, so wenig zweifelhaft war es damals, dass in dem, was wir jetzt phosphorsaures Bleioxyd nennen, Phosphorsäure und Bleikalk, und dass in dem schwefelsauren Kali Schwefelsäure und Kali die näheren Bestandtheile seien. Diese Ansicht, dass in den Salzen im Allgemeinen eine Säure und eine Basis die näheren Bestandtheile seien, war damals die einzig mögliche und deshalb unbestreitbare; sie hat sich von Generation zu Generation unter den Chemikern vererbt, und noch jetzt, nach gänzlicher Umgestaltung der Grundlagen, auf welchen die Geltung dieser Ansicht ursprünglich beruhte, ist sie in der gewöhnlichen Sprache der Chemie und bei der Darlegung der Grundbegriffe dieser Wissenschaft die maassgebende.

Diese Ansicht entsprach auch in jener früheren Zeit allen Anforderungen, die man bezüglich der chemischen Constitution stellen kann. Sie erklärte das chemische Verhalten der Salze, z. B. bei den wechselseitigen Zersetzungen derselben, vortrefflich; sie legte allen den sich ähnlich verhaltenden Verbindungen, die wir jetzt noch als Salze bezeichnen, eine ähnliche Constitution bei. Sie supponirte keine hypothetischen Bestandtheile, wenn auch früher einzelne der Bestandtheile der Salze nicht im ganz reinen Zustande, sondern nur in wässriger Lösung darstellbar waren (so z. B. früher die Schwefelsäure, wie bis vor wenig Jahren die Salpetersäure). Die angenommenen Bestandtheile waren solche, die man als Zersetzungsproducte, direct für sich oder in Verbindung mit anderen Körpern, aus den Salzen erhalten, und aus welchen man auch die Salze wieder direct oder indirect

darstellen konnte: Die Zerlegung des kohlen-sauren Kalks zu Kalk und Kohlensäure bei dem Erhitzen, die Zerlegung des phosphorsauren Ammoniaks unter denselben Umständen, und die Wiederherstellung der ursprünglichen Salze durch die Vereinigung der durch die Hitze getrennten Bestandtheile sind Beispiele dafür, auf welche thatsächlich erscheinenden Be-weise sich jene Ansicht stützen konnte.

Der Beibehaltung dieser Ansicht schien zunächst Nichts im Wege zu stehen, als man (um 1780) die chemische Natur des Sauerstoffs genauer erforschte und seinen Antheil an vielen der wichtigsten chemischen Vorgänge erkannte. Man beharrte dabei, Säuren und Basen als die näheren Bestandtheile der Salze zu betrachten; nur die Berichtigung verschaffte sich Geltung, dass diese beiden, früher für unzerlegbare Substanzen gehaltenen Bestandtheile sauerstoffhaltig seien. Für viele Säuren wurde ein Gehalt an Sauerstoff nachgewiesen, was auch diesem Körper seine Benennung zu Theil werden liess; und die Erkenntniss, in allen Basen sei Sauerstoff enthalten, fand bald ihre Bestätigung darin, dass bisher unzerlegte Basen, die Alkalien und Erden, wirklich als Oxyde von Metallen nachgewiesen wurden. — Wie bei dem Verbrennungsprocess, schien auch bei der Bildung der wichtigsten zusammengesetzten chemischen Agentien, der Säuren und der Basen, der Sauerstoff die Hauptrolle zu spielen. Gegen das Ende des vorigen und in dem Anfange dieses Jahrhunderts schien der Sauerstoff in der That das wichtigste chemische Element zu sein, und man kann sagen, dass die wissenschaftliche Chemie damals sich fast in einer Monographie des Sauerstoffs concentrirte.

Dass die Salze zwei sauerstoffhaltige Substanzen als nähere Bestandtheile in sich enthalten, schien sich aber noch besonders zu bestätigen, als die stöchiometrischen Gesetze erkannt wurden. Das constante und einfache Verhältniss zwischen den Sauerstoffgehalten der Säure und der Basis eines neutralen Salzes (vergl. S. 54) schien in sehr bestimmter Weise dafür zu sprechen, dass die Annahme dieser Substanzen als näherer Bestandtheile der Salze eine naturgemässe sei. Dass man dasselbe Verhältniss der Sauerstoffgehalte in der Säure und im Wasser bei vielen für sich möglichst entwässerten Säuren, den s. g. Säurehydraten, wiederfand, führte dann dazu, in diesen Hydraten Wasser als die Stelle einer Basis vertretend, als basisches Wasser, anzunehmen.

Auf diese Art bildeten sich folgende Ansichten aus. — Alle Säuren enthalten Sauerstoff; in ihnen ist Sauerstoff als der eine Bestandtheil mit einem elementaren oder einem zusammengesetzten Körper, dem Radical der Säure, als dem anderen Bestandtheil verbunden. Einige Säuren sind im reinen Zustande als wasserfreie Säuren darstellbar (so die Schwefelsäure SO_3), andere nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen; aber auch auf die Zusammensetzung der letzteren Säuren im wasserfreien Zustande kann man aus der Zusammensetzung ihrer wasserfreien Salze schliessen. Man kannte z. B. nicht die Salpetersäure im wasserfreien Zustande, aber da man in den salpetersauren Salzen neben der Basis Stickstoff und Sauerstoff im Atomgewichtsverhältniss NO_5 hat, wurde letztere Formel als die der wasserfreien Salpetersäure angenommen und die für sich möglichst entwässerte Salpetersäure als HO, NO_5 betrachtet, gleichsam als ein Salz, dessen Basis Wasser sei. Eben solches basisches Wasser — Wasser, das mit Säuren verbunden als Basis functionire und, unter Bildung von eigent-

lichen Salzen, der Vertretung durch Metalloxyde fähig sei — nahm man z. B. in der für sich möglichst entwässerten Essigsäure $C_4H_4O_4$ an, und betrachtete ihre rationelle Constitution als durch die Formel $HO, C_4H_3O_3$ ausgedrückt. — Salze entstehen durch die Vereinigung einer wasserfreien Säure mit einer Basis oder durch Vertretung des basischen Wassers in einem Säurehydrat durch eine Basis. Alle Salze sind binäre Verbindungen und enthalten als nähere Bestandtheile zwei sauerstoffhaltige Körper, die Säure und die Basis. Ein gewisses Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säure zu dem der Basis, welches für verschiedene Säuren ein verschiedenes sein kann, bedingt, welche Salze als die neutralen oder normalen zu betrachten seien; jenes Verhältniss ist das, bei welchem die Säure und eine in ihrer Art ungefähr gleich starke Base ein wirklich neutral reagirendes Salz bilden. So ist bei den neutralen oder normalen Salzen der Salpetersäure das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säure zu dem der Basis wie 5 zu 1, bei denen der Schwefelsäure oder der Essigsäure wie 3 zu 1, bei denen der Kohlensäure wie 2 zu 1, u. s. w. Saure und basische Salze haben qualitativ dieselbe Zusammensetzung wie die neutralen; sie enthalten dieselben näheren Bestandtheile, nur in einem anderen Mengenverhältniss.

Der grosse Vortheil, welchen diese Betrachtungsweise insofern bot, als sie allen Säuren und ebenso allen Salzen dieselbe chemische Constitution beilegte, war indessen theilweise nur äusserlich dadurch erlangt, dass man in einzelnen Fällen Annahmen machte, welche dieser Betrachtungsweise entsprachen, ohne dazu thatsächliche Berechtigung zu haben. Dass die Säuren sauerstoffhaltig sind und die Salze eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile einschliessen, konnte für viele hierhergehörige Substanzen als ein Ausdruck des thatsächlich Gefundenen betrachtet werden; dieselben Sätze glaubte man aber dann für alle Säuren und für alle Salze als bewiesene allgemeine Wahrheiten betrachten und darauf hin Annahmen machen zu dürfen, welche der experimentalen Bestätigung entbehrten. In den s. g. salzsauren, in den flusssäuren u. a. Salzen, in welchen ein Sauerstoffgehalt schlechterdings nicht nachweisbar war, nahm man gleichwohl eine sauerstoffhaltige Säure und ein Oxyd als Basis an. Für die salzsauren Verbindungen wollen wir hier anführen, zu welchen Ansichten man hinsichtlich ihrer kam. Die jetzt als Chlormetalle bezeichneten Verbindungen galten als salzsaure Metalloxyde, und die in ihnen enthaltene Salzsäure als die Sauerstoffverbindung eines noch nicht isolirten Radicals, des Muriums. Man glaubte in 1 Aeq. der wasserfrei gedachten Salzsäure 2 Aeq. Sauerstoff annehmen zu müssen; dem Murium legte man das Aequivalentgewicht $Mu = 11,5$ bei, der (für sich nicht darstellbaren) hypothetischen wasserfreien Salzsäure die Formel MuO_2 , dem salzsauren Gas die Formel HO, MuO_2 und eine ähnliche Constitution wie dem Salpetersäurehydrat HO, NO_5 oder dem Schwefelsäurehydrat HO, SO_3 , den salzsauren Salzen im Allgemeinen die Constitution MeO, MuO_2 . Was wir jetzt als Chlorblei $PbCl$ betrachten, galt damals als salzsaures Bleioxyd PbO, MuO_2 , dem salpetersauren Bleioxyd PbO, NO_5 vergleichbar; was wir jetzt als basisches Chlorblei mit der Formel $PbCl, 2 PbO$ betrachten, galt damals als basisch-salzsaures Bleioxyd $3 PbO, MuO_2$, dem basisch-salpetersauren Bleioxyd $3 PbO, NO_5$ vergleichbar. Das Wasser, welches bei Einwirkung von Bleioxyd auf salzsaures Gas frei wird, galt für aus der letzteren, als ein Hydrat betrachteten Verbindung ausgeschiedenes

($\text{PbO} + \text{HO}$, $\text{MuO}_2 = \text{PbO}$, $\text{MuO}_2 + \text{HO}$), ebenso wie das bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Salpetersäurehydrat oder auf Schwefelsäurehydrat freier werdende Wasser. Das Chlor liess sich als Salzsäurehydrat (salzsaures Gas) *minus* Wasserstoff betrachten (HO , $\text{MuO}_2 - \text{H} = \text{MuO}_3$), als eine höhere Oxydationsstufe des Muriums; was wir jetzt Säuren des Chlors nennen, als noch höhere Oxydationsstufen des Muriums.

Unzweifelhaft boten diese Ansichten den Vortheil, für eine grosse Zahl chemisch-ähnlicher Körper wirklich eine ähnliche rationelle Constitution anzunehmen, und für eine grosse Zahl ähnlicher chemischer Vorgänge analoge Erklärungen zu geben. Diesen Vortheil hatten die Chemiker im Auge, welche lange noch an dieser Ansicht festhielten, nachdem bereits die jetzt fast allgemein angenommene Betrachtungsweise aufgestellt war und grossen Beifall gefunden hatte; auf diesen Vortheil legen die wenigen Chemiker der neueren Zeit grosses Gewicht, die sich noch nicht davon lossagen, das s. g. Chlorblei müsse ähnlich constituirt sein wie das salpetersaure Bleioxyd und eine sauerstoffhaltige Säure und ein Oxyd enthalten*). — Wenn wir aber für jene Ansichten die vortheilhafte Eigenschaft anerkennen müssen, dass sie Körpern, die sich chemisch ähnlich verhalten, ähnliche Constitution zuschrieben, so ist doch auch zu erinnern, dass sie Körpern von sehr unähnlichem chemischem Verhalten ähnliche Constitution beilegte. Dahin gehört z. B., dass die als erste Oxydationsstufe des Muriums, MuO_2 (im hypothetisch-wasserfreien Zustande), betrachtete Salzsäure eine starke Säure ist, das als zweite Oxydationsstufe, MuO_3 , betrachtete Chlor nicht die Eigenschaften einer Säure zeigt, die noch höheren Oxydationsstufen (die jetzt als Säuren des Chlors betrachteten Verbindungen) wiederum saure Eigenschaften besitzen. Aber auch Körpern, die sich in vielen Beziehungen chemisch ähnlich verhalten, konnte nach jenen Ansichten nicht immer ähnliche Constitution beigelegt werden, so z. B. nicht den Verbindungen des Fluors im Vergleich mit jenen des Chlors**).

*) Dafür, dass das s. g. Brom eine höhere Oxydationsstufe, die s. g. Bromwasserstoffsäure das Hydrat einer niedrigeren Oxydationsstufe eines unbekanntes Radicals sei, ist in neuerer Zeit namentlich Eine Thatfache angeführt worden, deren Erklärung allerdings nach den herrschenden Ansichten nicht in gleich einfacher Weise gegeben werden kann: Wasserstoffhyperoxyd wird unter Sauerstoffentwicklung, wie durch Blei- oder Manganhyperoxyd unter Bildung niedrigerer Oxydationsstufen dieser Metalle, so auch durch Brom unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt.

**) In den s. g. salzsauren Metalloxyden (den Chlormetallen) nahm man früher 3 Aeq. Sauerstoff an, von welchen 1 in der Basis, 2 in der Säure enthalten seien. In den s. g. flusssauren Salzen (den Fluormetallen) kann man so viel Sauerstoff nicht annehmen; mit 1 Aeq. Metall (1 Aeq. = 20 Gewichtstheilen Calcium z. B. im Flusspath) sind darin, wie sich mit Sicherheit ermitteln lässt, nur 19 Gewichtstheile anderer Substanz verbunden, während 3 Aeq. Sauerstoff $3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen entsprechen. Die Chemiker, welche jetzt noch Chlor, Brom u. s. w. als sauerstoffhaltige Körper betrachten, nehmen darin 2 Aeq. Sauerstoff an, schreiben die Formel des Chlors $= \text{MuO}_2$ (wo $\text{Mu} = 19,5$), des salzsauren Gases MuO , HO ; Chlor, Brom u. s. w. hätten dann eine der des Wasserstoffhyperoxyds analoge Zusammensetzung. In den s. g. flusssauren Salzen selbst nur 2 Aeq. Sauerstoff, 1 in der Säure und 1 in der Basis anzunehmen, darf in sofern als unwahrscheinliche Vermuthung bezeichnet werden, als dann dem Radicale der hypothetischen sauerstoffhaltigen Flusssäure das Aequivalentgewicht 3 zukäme ($19 - 2 \cdot 8 = 3$) und ein Aequivalentgewicht von so seltener Niedrigkeit, wenn auch nicht unmöglich, doch wenig wahrscheinlich ist. Würde ein dem Chlor oder Brom

Es waren indess weniger diese Mängel der früheren Ansichten, welche eine andere Betrachtungsweise zur allgemeiner angenommenen werden liessen, als der Umstand, dass die Chemiker später (einzelne seit 1810, fast alle etwa seit 1820) einem anderen Anhaltspunkt, als dem bisher fast ausschliesslich benutzten, überwiegende Wichtigkeit beilegte. Während bis dahin als oberster Grundsatz für die Beurtheilung der rationellen Constitution festgehalten worden war: Verbindungen von ähnlichem chemischem Verhalten sei ähnliche Constitution beizulegen, kam nun ein anderer der oben (S. 258) angeführten Grundsätze zur vorzugsweisen Geltung: die Annahme hypothetischer näherer Bestandtheile habe weniger Wahrscheinlichkeit für sich, als die von darstellbaren. Die Nichtdarstellbarkeit des Muriums und der wasserfreien Salzsäure MuO_2 , die Unmöglichkeit, in dem Chlor und in den sogenannten salzsauren Salzen einen Gehalt an Sauerstoff direct nachzuweisen, liessen allmählig der jetzt noch angenommenen Ansicht über die Constitution der Chlormetalle und des salzsauren Gases den Vorzug geben und von der früheren Ansicht absteigen, in jedem Salze müssten zwei sauerstoffhaltige nähere Bestandtheile, in jeder Säure Sauerstoff enthalten sein. Es kam noch hinzu, dass auch andere Säuren (der Cyanwasserstoff z. B.) und andere den s. g. Chlormetallen sich ähnlich verhaltende Salze (die Cyanmetalle) bekannt wurden, in welchen kein Sauerstoff enthalten ist. Und noch mehrere andere Betrachtungen, auf welche hier nicht näher einzugehen ist, unterstützten die Ansicht, in dem salzsauren Gas, in den bisher als salzsaure Salze bezeichneten Verbindungen, in dem Chlor, und in allen diesen Körpern analogen Substanzen, sei ein Gehalt an Sauerstoff nicht anzunehmen.

Mit der Aufnahme dieser Ansicht (der sogenannten chloristischen Theorie) in der Chemie, mit der Anerkennung von sogenannten salzbildenden Elementen, welche durch ihre Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze hervorbringen, ging die bisherige Uebereinstimmung verloren, wie die rationelle Constitution der Säuren und der Salze aufzufassen sei. Man hatte nun, wie es jetzt noch gewöhnlich geschieht, Sauerstoffsäuren von Wasserstoffsäuren zu unterscheiden, sauerstoffhaltige Salze von sauerstofffreien oder sogenannten Haloidsalzen. Einzelne Salze hatte man als Verbindungen erster Ordnung, aus einem Metall und einem sogenannten salzbildenden Körper bestehend zu betrachten; andere, den vorhergehenden im chemischen Verhalten höchst ähnliche, als Verbindungen zweiter Ordnung, die eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile einschliessen. Die Betrachtungsweise der sauren und der basischen Salze gestaltete sich ebenso widersprechend; während man in den einen, den sauren und den basischen Sauerstoffsalzen, dieselben Bestandtheile annahm, wie in dem neutralen Salze, musste man in den sauren und den basischen Haloidsalzen neutrales Haloidsalz als den einen, eine Wasserstoffsäure oder ein Oxyd als den anderen näheren Bestandtheil annehmen (im sauren Fluorkalium z. B. neutrales Fluorkalium und Fluorwasserstoff; im basischen Chlorblei neutrales Chlorblei und Bleioxyd). Diese Widersprüche liessen verschiedene Versuche machen, sie auszugleichen und

analoger Körper entdeckt, dessen Aequivalentgewicht kleiner als 16 wäre, so wäre es natürlich unmöglich, auch die von ihm gebildeten Salze als aus einer hypothetischen sauerstoffhaltigen Säure und sauerstoffhaltiger Basis bestehend zu betrachten.

eine Ansicht über die Constitution der Säuren und der Salze aufzustellen, welche für alle chemisch ähnlichen Körper auch wirklich analoge rationelle Constitution ergebe.

Von solchen Versuchen erwähnen wir hier nur Eines, da auf ihn manchmal noch Bezug genommen wird, und mit ihm die Aufstellung anderer wichtiger Betrachtungen im engsten Zusammenhange steht. Es ist dies die (nach vereinzelt früheren Andeutungen hauptsächlich gegen 1840 in allgemeinerer Weise versuchte) Aufstellung der Ansicht, welche häufig als Wasserstoffsäuretheorie oder (weniger passend) Binartheorie der Säuren und Salze bezeichnet wurde.

Die Analogie, welche unläugbar zwischen den sogenannten Säurehydraten und den Wasserstoffsäuren, zwischen den sauerstoffhaltigen Salzen und den Haloidsalzen besteht, hatte früher die letzteren als den ersteren ähnlich constituirt betrachten lassen. Man versuchte, nachdem die Existenz der Wasserstoffsäuren und der Haloidsalze allgemein angenommen war, umgekehrt nun die Hydrate der Sauerstoffsäuren als den Wasserstoffsäuren, die sauerstoffhaltigen Salze als den Haloidsalzen analog constituirt zu betrachten. Wie in dem Chlorwasserstoff HCl , dem Cyanwasserstoff $\text{H}(\text{C}_2\text{N})$ Wasserstoff den einen näheren Bestandtheil ausmache, so auch in dem sogenannten Schwefelsäurehydrat, welches nicht als HO, SO_3 , sondern als $\text{H}(\text{SO}_4)$ zu betrachten sei, so auch in dem sogenannten Salpetersäurehydrat, welches nicht als HO, NO_5 , sondern als $\text{H}(\text{NO}_6)$ zu betrachten sei, u. s. w. Wie das Chlorblei als PbCl , so sei das sogenannte schwefelsaure Bleioxyd als $\text{Pb}(\text{SO}_4)$, das salpetersaure Bleioxyd als $\text{Pb}(\text{NO}_6)$, das essigsäure Silberoxyd als $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)$ zu betrachten. Wie das Zink aus Salzsäure Wasserstoff entwickle, indem es an die Stelle des Wasserstoffs in dem Chlorwasserstoff trete ($\text{Zn} + \text{HCl} = \text{ZnCl} + \text{H}$), so sei auch die Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung des Zinks auf wässrige Schwefelsäure aufzufassen*), wo gleichfalls das Zink einfach an die Stelle des Wasserstoffs in dem gewöhnlich als Schwefelsäurehydrat bezeichneten, richtiger als eine Wasserstoffsäure $\text{H}(\text{SO}_4)$ aufzufassenden Körper trete ($\text{Zn} + \text{H}(\text{SO}_4) = \text{Zn}(\text{SO}_4) + \text{H}$). Es gebe nur Wasserstoffsäuren, solche mit unzerlegbarem Radical (dem in ihnen mit dem Wasserstoff vereinigten Körper) und solche mit zusammengesetztem Radical, das (wie in dem Cyanwasserstoff $\text{H}(\text{C}_2\text{N})$ z. B.) sauerstofffrei oder (wie in dem sogenannten Schwefelsäurehydrat $\text{H}(\text{SO}_4)$, oder dem sogenannten Salpetersäurehydrat $\text{H}(\text{NO}_6)$ oder dem sogenannten Essigsäurehydrat $\text{H}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)$ z. B.) sauerstoffhaltig sein könne. Säuren waren nach dieser Betrachtungsweise Verbindungen mit einem Gehalt an basischem Wasserstoff, d. h. an solchem, welcher der Vertretung durch Metalle fähig ist. Wasserfreie Sauerstoffsäuren in dem bisherigen Sinne des Wortes wurden von dieser Betrachtungsweise nicht anerkannt, sofern die sogenannten wasserfreien Säuren, die wasserfreie Schwefelsäure SO_3 z. B., oder die wasserfreie Kohlensäure CO_2 , für sich

*) Es wurde mit Recht als ein Vorzug der neueren Betrachtungsweise hervorgehoben, dass sie diesen Vorgang nach den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen erklären kann und nicht, wie die ältere Betrachtungsweise, eine eigenthümliche und unbegreifliche Art der Verwandtschaftsausserung, die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft (vergl. S. 16), zur Erklärung annehmen muss.

nicht sauer reagiren, sondern nur bei Mitwirkung von Wasser, wo aber eine Zerlegung des letzteren und die Bildung einer Wasserstoffsäure ($\text{SO}_3 + \text{HO} = \text{H}(\text{SO}_4)$ z. B.) anzunehmen sei.

Diese Betrachtungsweise bot allerdings den Vortheil, wieder für viele analoge Verbindungen ähnliche rationelle Constitution anzunehmen. Die Hypothese, dass die Atomgruppe (SO_4) sich wie ein sogenanntes salzbildendes Element, dem Chlor oder Cyan ähnlich, verhalte, giebt z. B. folgenden analogen Verbindungen, denen nach der gewöhnlichen Schreibweise sehr verschiedene Formeln beigelegt wurden, ganz analoge Formeln; es wäre zu betrachten:

HO,	SO_3 als	$\text{H}(\text{SO}_4)$,	analog mit	H Cl
Hg_2O ,	SO_3 „	$\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$	„	Hg_2Cl
FeO ,	SO_3 „	$\text{Fe}(\text{SO}_4)$	„	Fe Cl
Fe_2O_3 ,	3SO_3 „	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	„	Fe_2Cl_3

Ebenso wird die übersichtliche Betrachtung elektrolytischer Vorgänge in einfachster Weise erleichtert, wenn man sich in sogenannten Säurehydraten und Sauerstoffsalzen eine sauerstoffhaltige Atomgruppe, in dem Schwefelsäurehydrat und den schwefelsauren Salzen z. B. SO_4 , als den einen näheren (elektro-negativen) Bestandtheil denkt (vergl. in Abtheilung I. bei Elektrochemie). Die Elektrizitätsmenge, welche die durch HO ausgedrückte Menge (1 Aeq.) Wasser zu H und O, die durch PbCl ausgedrückte Menge (1 Aeq.) Chlorblei zu Pb und Cl zerlegt, lässt bei der Elektrolyse der durch NaO, SO_3 ausgedrückten Menge (1 Aeq.) schwefelsaures Natron, welches sich in wässriger Lösung befindet, nicht bloss NaO und SO_3 frei werden, sondern am negativen Polende neben NaO auch H, am positiven Polende neben SO_3 auch noch O. Andere s. g. Sauerstoffsalze der Alkalien und Erden verhalten sich ebenso; bei der Elektrolyse derselben in wässriger Lösung zersetzt gleichfalls anscheinend der elektrische Strom, welcher 1 Aeq. Wasser oder 1 Aeq. eines Haloidsalzes zersetzt, 1 Aeq. des s. g. Sauerstoffsalzes und 1 Aeq. Wasser. Diese Zersetzung, welche unerklärlich ist, wenn man für die sauerstoffhaltigen Salze annimmt, dass sie Oxyd und Säure als nähere Bestandtheile in sich enthalten, erklärt sich im Gegentheil sehr einfach, wenn man diese Salze als den Haloidsalzen analog constituirt — die schwefelsauren Salze z. B. nicht als MeO , SO_3 sondern als $\text{Me}(\text{SO}_4)$ — betrachtet. Die Zersetzung von $\text{Me}(\text{SO}_4)$ wäre dann ganz der von PbCl vergleichbar: durch den Strom, welcher PbCl zu Pb und Cl zersetzt, wird $\text{Me}(\text{SO}_4)$ zu Me und (SO_4) zersetzt, aber letzteres, am positiven Polende sich ausscheidend, zerfällt, wenn es hier keinen Körper vorfindet, mit welchem es sich sofort verbinden kann, zu SO_3 und O, während andererseits das am negativen Pole sich ausscheidende Me, wenn es ein Wasser zersetzendes Metall ist, durch Zersetzung von HO MeO sich bilden und H sich entwickeln lässt. (Bei der Zersetzung von NaCl in wässriger Lösung wird ganz entsprechend, während am positiven Pole Cl frei wird, am negativen Pol zwar zunächst Na, dann aber durch Zersetzung von HO NaO neben H ausgeschieden.) Die Zersetzung des, des Bestehens für sich unfähigen, negativen näheren Bestandtheils in sauerstoffhaltigen Salzen, z. B. in $\text{Me}(\text{SO}_4)$, wenn derselbe bei der Elektrolyse der in Wasser gelösten Salze keinen Körper (kein geeignetes Metall als positives Polende) zur sofortigen Verbindung vorfindet — z. B. die von

SO_4 zu SO_3 und O —, ist ganz entsprechend derjenigen, welche der positive Bestandtheil des als $(\text{NH}_4) \text{Cl}$ betrachteten Chlorammoniums bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung erleidet, wenn das am negativen Polende sich ausscheidende NH_4 hier nicht einen zu sofortiger Verbindung (wie Quecksilber zur Bildung von Ammoniumamalgam) geeigneten Körper vorfindet; NH_4 zerfällt alsdann zu NH_3 und H .

Der allgemeineren Annahme dieser Betrachtungsweise, welche unter den S. 258 angeführten Grundsätzen dem ersten zu entsprechen suchte, stand indessen im Wege, dass sie dem zweiten nicht entsprach; dass nämlich nach ihr eine Menge von Atomgruppen, welche sich den sogenannten salzbildenden Elementen ähnlich verhalten sollen, anzunehmen waren, ohne dass diese Atomgruppen für sich darstellbar sind. In den schwefelsauren Salzen war eine solche Atomgruppe SO_4 , in den salpetersauren Salzen die Atomgruppe NO_6 , in den kohlen-sauren Salzen die Atomgruppe CO_3 u. s. w. als näherer Bestandtheil vorauszusetzen, ohne dass solche Verbindungen als wirklich existirend durch die Darstellung derselben im freien Zustand nachzuweisen gewesen wären*). — Schwierig durchführbar erschien die neue Betrachtungsweise auch, sofern für einzelne Salze weder die Atomgruppe, die in ihnen mit Metall verbunden anzunehmen wäre, noch die Wasserstoffverbindung derselben (die eigentliche Säure) für sich bekannt ist; so wäre z. B. in den kohlen-sauren Salzen ein näherer Bestandtheil (CO_3) anzunehmen, für welchen man auch nicht die Wasserstoffverbindung $\text{H}(\text{CO}_3)$ (nach der gewöhnlichen Betrachtungsweise ein Kohlensäurehydrat, HO, CO_2) kennt; so in den chromsauren Salzen ein Radical (CrO_4), für welches gleichfalls die Wasserstoffverbindung $\text{H}(\text{CrO}_4)$ (nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise ein Chromsäurehydrat, HO, CrO_3) nicht sicher bekannt ist.

Die Betrachtungsweise, welche alle Säuren als Wasserstoffsäuren und alle neutralen Salze als Verbindungen von Metallen mit salzbildenden Körpern auffassen wollte, schien ausserdem ihrem Zweck, chemisch ähnlichen Körpern analoge Constitution beizulegen, nicht allgemein entsprechen zu können. Wenn es ihr auch für einzelne Substanzen gelang, und z. B. für Chlorkalium und das so ähnliche salpetersaure Kali die Formeln KCl und $\text{K}(\text{NO}_6)$ die Aehnlichkeit wirklich durch Annahme analoger Constitution besser repräsentiren, als die Formeln KCl und KO, NO_5 , so liegt doch nicht für alle unter sich ähnlichen Verbindungen der Vortheil so auf der Seite jener neu vorgeschlagenen Betrachtungsweise. Die andere Ansicht, nach welcher Salze mit sauerstoffhaltiger Säure und sauerstoffhaltiger Base als näheren Bestandtheilen existiren, schloss solche Salze durch eine

*) Man hat früher bei der Bekämpfung dieser Betrachtungsweise Gewicht darauf gelegt, dass überhaupt solche sauerstoffhaltige Atomgruppen, wie sie hiernach als mit Metallen zu Salzen vereinigt anzunehmen wären, nicht für sich darstellbar seien. Später erst erkannte man, dass in der That eine sauerstoffhaltige Atomgruppe, die sogenannte Untersalpetersäure, NO_4 , sich in vielen Beziehungen den sogenannten salzbildenden Elementen äusserst ähnlich verhält, z. B. wie das Chlor oder Brom sich gegen sehr viele organische Verbindungen verhält und in diesen Wasserstoff substituiren kann. In der Untersalpetersäure scheint eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche sich wie ein salzbildendes Element verhält, allerdings für sich darstellbar zu sein. Es wäre die Untersalpetersäure das in den sogenannten salpetrigsauren Salzen mit Metall Verbundene, und für diese Salze dürfte die Ansicht, sie seien den Haloid-salzen analog constituirt und (wenn R ein Metall bedeutet) als $\text{R}(\text{NO}_4)$ zu betrachten, in der That grosse Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Reihe von Uebergängen in befriedigender Weise an die Verbindungen zweier Oxyde an, in welchen diese letzteren als nähere Bestandtheile angenommen werden müssen (sie verglich z. B. nach einander KO , NO_5 ; KO , AsO_5 ; KO , AsO_3 ; KO , Al_2O_3); sie gab einen einfacheren Ueberblick über viele saure und basische Salze in ihren Beziehungen unter sich und zu den neutralen Salzen (für die chromsauren Salze z. B.*), für die verschiedenen Salze der Kieselsäure u. a.), über viele sauerstoffhaltige Salze und entsprechende Verbindungen, welche Schwefel an der Stelle von Sauerstoff in den ersteren enthalten, u. s. w. — Jede dieser beiden Betrachtungsweisen bewährte für einzelne Fälle sich als entsprechender, und da die später vorgeschlagene sogenannte Wasserstoffsäuren- oder Binartheorie die bereits eingebürgerte, Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren und Sauerstoff- und Haloidsalze unterscheidende Lehre nicht in allen Fällen mit Vortheil ersetzen konnte, so behielt man die letztere bei, und jetzt noch erkennen, wenigstens in der Art, wie sie die chemischen Formeln schreiben, die meisten Chemiker zwei Arten von Säuren an: Sauerstoffsäuren, welche geradezu durch Vereinigung mit Oxyden Salze bilden, und Wasserstoffsäuren, welche durch Aufnahme eines Metalls an der Stelle von Wasserstoff (oder durch Vereinigung mit Oxyden unter Ausscheidung von Wasser) Salze bilden, — und zwei Arten von Salzen: Salze, welche eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile enthalten, und Salze, welche ein Metall als den einen näheren Bestandtheil neben einem (chemisch unzerlegbaren oder zusammengesetzten) salzbildenden Körper als dem anderen näheren Bestandtheil enthalten.

Mit der in dem Vorhergehenden besprochenen Ansicht, alle wahren Säuren seien Wasserstoffsäuren und ihr Uebergang in Salze beruhe auf der Vertretung von Wasserstoff durch Metall, stand eine andere Betrachtungsweise in Zusammenhang, deren wesentlicher Inhalt indessen auch unabhängig von jener Ansicht eine feste Stelle in dem Gebiet der theoretischen Chemie in Anspruch nehmen konnte. Es war dies die Lehre von den mehrbasischen Säuren.

In früherer Zeit war stets anerkannt worden, jedes als neutral oder normal zu betrachtende Salz enthalte auf 1 Atom oder Aequivalent Säure 1 Atom oder Aequivalent Basis RO . Für die Säuren und die Basen waren die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichbedeutend.

Es waren indessen seit 1828 verschiedene Thatsachen festgestellt worden, welche zunächst für die Phosphorsäure zu einer Beschränkung dieser Ansicht hinführten. Man erkannte, dass unter der bisherigen allgemeinen Benennung „Phosphorsäure“ verschieden reagirende Substanzen zusammengefasst worden waren. Man lernte die jetzt als gewöhnliche

*) Für das s. g. neutrale und das saure chromsaure Kali schienen z. B. die Formeln KO , CrO_3 und KO , 2CrO_3 die gegenseitigen Beziehungen gut auszudrücken, besser als die diesen Verbindungen nach der Binartheorie zukommenden Formeln $\text{K}(\text{CrO}_4)$ und $\text{K}(\text{CrO}_4) + \text{CrO}_3$. Denn wenn man dem schwefelsauren Kali die Formel $\text{K}(\text{SO}_4)$ beilegte, kam dem isomorphen chromsauren Kali die Formel $\text{K}(\text{CrO}_4)$ zu und dann dem sauren Salz die Formel $\text{K}(\text{CrO}_4) + \text{CrO}_3$, für welche letztere sich allerdings anführen liess, dass Verbindungen von wasserfreier Chromsäure und Haloidsalzen nachgewiesener Maassen existiren, wie denn z. B. eine Verbindung $\text{KCl} + 2\text{CrO}_3$ bekannt ist.

Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bezeichneten Substanzen voneinander zu unterscheiden. Die Reactionen dieser drei Substanzen (wir erinnern hier nur daran, dass die wässrige Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure und die der Pyrophosphorsäure Eiweisslösung nicht fällt, die Lösung der Metaphosphorsäure aber Eiweisslösung stark fällt; dass die Lösung eines gewöhnlich-phosphorsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, die Lösung eines pyrophosphorsauren Alkalis aber mit demselben Reagens einen weissen Niederschlag giebt) sind so verschieden, wie es sonst nur bei ganz verschiedenen Säuren der Fall ist, obgleich nach der Sauerstoffsäuretheorie in den Salzen dieser drei Substanzen dieselbe wasserfreie Phosphorsäure PO_5 anzunehmen war. Die Reactionen der Salze dieser Substanzen sind verschieden, wie die von Salzen ganz verschiedener Säuren, nicht etwa wie die eines basischen, des neutralen und eines sauren Salzes derselben Säure. Eine Lösung des gewöhnlichen (officinellen) phosphorsauren Natrons giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $3 AgO, PO_5$, nach vorhergegangenem Glühen aber einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $2 AgO, PO_5$, obgleich in dem ungeglühten und in dem geglühten phosphorsauren Natron das Verhältniss der Basis zur Säure (2 Atome NaO auf 1 Atom PO_5) ganz dasselbe ist. Man erkannte 1833, dass diese Verschiedenheiten auch der Phosphorsäure im nicht an salzbildungsfähige Basen gebundenen Zustand, in wässriger Lösung, zukommen können, und dass dann, welche Reactionen die Phosphorsäure zeigt, abhängt von der Menge des mit ihr nach festem Verhältniss verbundenen Wassers; dass z. B. das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure auf 1 Atom PO_5 3 Atome HO , das Hydrat der Pyrophosphorsäure auf 1 Atom PO_5 2 Atome HO , das Hydrat der Metaphosphorsäure auf 1 Atom PO_5 1 Atom HO nach festem Verhältniss gebunden enthält; ferner, dass dieses inniger gebundene Wasser, welches ohne Aenderung der Reactionen nicht ausgetrieben werden kann und dessen Menge (wieviel Atome von ihm mit 1 Atom PO_5 fester verbunden sind) somit die Reactionen der Phosphorsäure im freien Zustande bedingt, ohne Aenderung der Reactionen durch eigentliche Basen (Alkalien, Erden oder Oxyde schwerer Metalle) ersetzt werden kann. Man erkannte, dass, wenn man das inniger gebundene Wasser selbst als die Rolle einer Basis spielend betrachtet, die Zahl der mit 1 Atom PO_5 zu fester chemischer Verbindung vereinigten Atome Basis es ist, welche bedingt, ob die Phosphorsäure als gewöhnliche oder als Pyrophosphorsäure oder als Metaphosphorsäure vorhanden ist. Bezeichnet man als Hydrat jeder dieser Säuren die innige Verbindung derselben mit soviel (dem Minimum an) Wasser, dass die charakteristischen Reactionen jeder Säure eben noch vorhanden sind, so hat man für die Hydrate und die Salze der drei Säuren folgendes Schema, in welchem RO eine eigentliche Basis bedeutet:

	Gewöhnliche Phosphorsäure.	Pyrophosphor- säure.	Metaphosphor- säure.
Hydrat	$PO_5, (3 HO)$	$PO_5, (2 HO)$	$PO_5, (HO)$
Salze	$PO_5, (RO, 2 HO)$	$PO_5, (RO, HO)$	$PO_5, (RO)$
	$PO_5, (2 RO, HO)$	$PO_5, (2 RO)$	
	$PO_5, (3 RO)$		

Das Eingeklammerte bedeute immer das mit PO_5 inniger Vereinigte, die Basis im weiteren Sinne des Worts, welche durch eigentliche Basis (RO) und durch Wasser (HO) repräsentirt sein kann. So lange gewöhnliche Phosphorsäure als solche, mit den sie auszeichnenden Reactionen, existirt, sind mit 1 Atom PO_5 3 Atome Basis innig verbunden; so lange Pyrophosphorsäure als solche, mit den für sie charakteristischen Reactionen, existirt, sind mit 1 Atom PO_5 2 Atome Basis innig verbunden; so lange Metaphosphorsäure als solche, mit den ihr eigenthümlichen Reactionen, existirt, ist mit 1 Atom PO_5 nur 1 Atom Basis in inniger Verbindung. Es ist hier von besonderer Wichtigkeit, zu beachten, dass es nicht darauf ankommt, wieviel Basis mit PO_5 überhaupt zusammen, z. B. in Lösung ist, sondern darauf, wieviel Basis sich mit PO_5 in inniger Verbindung nach festem Verhältniss befindet; man muss berücksichtigen, dass ein und derselbe Körper in einer Flüssigkeit theilweise mit einem anderen Körper zu einer Verbindung nach festem Verhältniss, theilweise mit dieser Verbindung nach veränderlichem Verhältniss verbunden sein kann. Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Salz PO_5 , (2 RO) in beliebig viel Wasser reagirt ganz anders, enthält ein anderes Salz, als eine Lösung des gewöhnlich-phosphorsauren Natrons PO_5 , (2 RO, HO); eine wässrige Lösung des metaphosphorsauren Salzes PO_5 , (RO) reagirt ganz anders, als eine Lösung des pyrophosphorsauren Salzes PO_5 , (RO, HO), und von beiden verschieden verhält sich, weil ein anderes Salz enthaltend, eine Lösung von gewöhnlich-phosphorsaurem Natron PO_5 , (RO, 2 HO). Ein metaphosphorsaures Salz PO_5 , (RO) geht, mit weniger oder mehr von einer eigentlichen Basis RO (ätzendem Alkali z. B.) versetzt, keineswegs sofort in pyrophosphorsaures Salz PO_5 , (2 RO) oder gewöhnlich-phosphorsaures Salz PO_5 , (3 RO) über, so wenig wie pyrophosphorsaures Salz PO_5 (2 RO) durch Zusatz von Basis RO sofort zu gewöhnlich-phosphorsaurem Salz PO_5 , (3 RO) wird; ob phosphorsaures Salz im Allgemeinen die Phosphorsäure als gewöhnliche oder als Pyrophosphorsäure oder als Metaphosphorsäure enthält, wird nicht dadurch bedingt, wieviel Basis mit 1 Atom PO_5 überhaupt zusammen (in Lösung z. B.) ist, sondern dadurch, wieviel Basis damit nach bestimmtem Verhältniss innig verbunden ist. Durch Erhitzen oder Eindampfen eines metaphosphorsauren Salzes PO_5 , (RO) oder eines pyrophosphorsauren Salzes PO_5 , (2 RO) mit hinlänglich viel Basis kann allerdings eine neue Menge derselben in innige Verbindung gebracht und gewöhnlich-phosphorsaures Salz PO_5 , (3 RO) gebildet werden.

Nach dieser Erkenntniss ergab es sich von selbst, dass man die gewöhnliche Phosphorsäure als dreibasische, die Pyrophosphorsäure als zweibasische, die Metaphosphorsäure als einbasische Phosphorsäure bezeichnete.

Nach der Sauerstoffsäuretheorie war somit die Existenz von drei Phosphorsäuren anzunehmen, welche alle dieselbe Zusammensetzung PO_5 bei sehr verschiedenen Eigenschaften haben, sofern sie nicht nur verschiedene Reactionen zeigen, sondern sich auch nach verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu normalen Salzen verbinden. In der gewöhnlichen Phosphorsäure war das erste Beispiel gegeben, dass eine Säure existiren kann, von welcher 1 Atomgewicht nicht mit 1, sondern mit 3 Aeq. Basis normale Salze bildet; ebenso an der Pyrophosphorsäure das erste Beispiel einer zweibasischen Säure. Bei der gewöhnlichen Phosphorsäure und bei der Pyrophosphorsäure ist das Atomgewicht verschieden von dem Aequivalent-

gewicht; 1 Atomgewicht gewöhnliche Phosphorsäure PO_5 braucht zur Bildung ihrer normalen Salze 3 Aequivalente Basis, 1 Atomgewicht Pyrophosphorsäure braucht zur Bildung ihrer normalen Salze 2 Aeq. Basis, während 1 Atomgewicht Salpetersäure oder 1 Atomgewicht Essigsäure u. a. für die Bildung ihrer normalen Salze nur 1 Aeq. Basis nöthig hat. Setzt man bei Salpetersäure oder Essigsäure Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend, so ist 1 Atomgewicht gewöhnliche Phosphorsäure mit 3, 1 Atomgewicht Pyrophosphorsäure mit 2 Atomgewichten oder Aequivalenten Salpetersäure oder Essigsäure äquivalent. — Bei Beibehaltung der Sauerstoffsäuretheorie ist bis jetzt noch kein Ausweg bekannt geworden, wie man für diese Phosphorsäuren die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht wieder identisch machen könne. Es ist z. B. nicht thunlich, einen ähnlichen Weg zu verfolgen, wie der ist, welcher für die Identificirung dieser Begriffe bei verschiedenen salzbildungsfähigen Oxyden desselben Metalls als ein möglicher versucht wurde (vergl. S. 110). Wegen des Sauerstoffgehalts der Säure (O_5) lässt sich die Formel der gewöhnlich-phosphorsauren Salze PO_5 , ($3 RO$) nicht drittheilen, die Formel der pyrophosphorsauren Salze PO_5 , ($2 RO$) nicht halbiren; es ist damit der Weg abgeschnitten, um etwa die Atomgewichte des in diesen Salzen enthaltenen Phosphors verschieden unter sich und anders, als das Atomgewicht des in den metaphosphorsauren Salzen PO_5 , (RO) und anderen Phosphorverbindungen enthaltenen Phosphors, anzunehmen und den verschiedenen Phosphorsäuren verschiedene Formeln beizulegen. Die Formeln der gewöhnlich-phosphorsauren und der pyrophosphorsauren Salze lassen sich unmöglich so schreiben, dass in ihnen auf 1 Aeq. Basis eine als 1 Atom Phosphorsäure zu betrachtende Menge dieser Säure enthalten wäre. Diese Säuren lassen sich mit anderen Worten in keiner Weise als einbasische Säuren, von welchen 1 Atomgewicht oder Aequivalent mit 1 Atomgewicht oder Aequivalent Basis normale Salze bildet, betrachten; es bleibt ausserdem unerklärt, weshalb diese Säuren unter sich und von der Metaphosphorsäure verschieden sind.

Nach der Wasserstoffsäuretheorie, welcher zufolge jede Säure (das sogenannte Hydrat) eine Wasserstoffverbindung ist und der Uebergang der Säure in Salz auf dem Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff beruht, erschien hingegen eine Deutung dieser Thatsachen als möglich. Nach dieser Theorie können, so gut als Säuren existiren, welche in 1 Atom 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren (basischen) Wasserstoffs enthalten, auch Säuren existiren, in deren Atom 2 oder mehr Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten sind; letztere Säuren wären dann mehrbasische Säuren. Die verschiedenen Phosphorsäuren und ihre Salze hätte man dieser Betrachtungsweise gemäss aufzufassen (wenn R Metall bedeutet):

	Freie Säuren (s. g. Hydrate)	Salze		
Gewöhnliche Phosphorsäure	$(PO_5) \begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$	$(PO_5) \begin{Bmatrix} H \\ H \\ R \end{Bmatrix}$	$(PO_5) \begin{Bmatrix} H \\ R \\ R \end{Bmatrix}$	$(PO_5) \begin{Bmatrix} R \\ R \\ R \end{Bmatrix}$
Pyrophosphorsäure	$(PO_7) \begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix}$	$(PO_7) \begin{Bmatrix} H \\ R \end{Bmatrix}$	$(PO_7) \begin{Bmatrix} R \\ R \end{Bmatrix}$	
Metaphosphorsäure	$(PO_6) H$		$(PO_6) R$	

Die verschiedenen Reactionen dieser Säuren wären erklärt, da in ihnen verschiedene salzbildende Atomgruppen als nähere Bestandtheile (in der gewöhnlichen Phosphorsäure PO_8 , in der Pyrophosphorsäure PO_7 , in der Metaphosphorsäure PO_6) anzunehmen wären. Die verschiedene Zusammensetzung der Salze wäre erklärt, da in den freien Säuren ungleiche Mengen basischen Wasserstoffs (in der gewöhnlichen Phosphorsäure 3, in der Pyrophosphorsäure 2, in der Metaphosphorsäure 1 Aeq.) enthalten wären. Der Uebergang einer Säure in die andere erschien erklärbar; wenn z. B. das

gewöhnliche phosphorsaure Natron (PO_8) $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Na} \text{ geglüht wird, tritt eine Zer-} \\ \text{Na} \end{array} \right.$

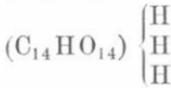
setzung ein, 1 Aeq. Sauerstoff aus der salzbildenden Atomgruppe entweicht mit dem noch vorhandenen Aequivalent basischen Wasserstoffs als Wasser und es entsteht das pyrophosphorsaure Salz (PO_7) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{Na} \end{array} \right.$, welches eine nach der Zusammensetzung wie nach den Reactionen ganz verschiedene salzbildende Atomgruppe als näheren Bestandtheil enthält.

So bildete sich 1838 und in den folgenden Jahren die Ansicht aus: Säuren können existiren, die im freien Zustande (wenn es sauerstoffhaltige Säuren sind, nach der Sprache der Sauerstoffsäuretheorie als Hydrate) mehr als 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren oder basischen Wasserstoffs neben einem salzbildenden (einfachen oder zusammengesetzten) Körper als dem anderen näheren Bestandtheil enthalten; solche Säuren sind mehrbasische Säuren.

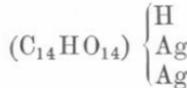
Wesentlich wurde diese Ansicht und die Anerkennung mehrbasischer Säuren überhaupt unterstützt dadurch, dass Einzelnes, was bei den Phosphorsäuren zur Erkenntniss der Existenz mehrbasischer Säuren hinleitete, auch bei organischen Säuren wiedergefunden wurde. Für die möglichst getrocknete Mekonsäure, deren Zusammensetzung wie die ihrer Silbersalze S. 76 ff. besprochen wurde, ergab sich als empirische Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_{14}$, und für das weisse Silbersalz $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_{14}$, für das gelbe $\text{C}_{14}\text{HAg}_3\text{O}_{14}$; ein an Silber (auf dieselbe Menge Kohlenstoff in der Säure bezogen) reicheres Silbersalz lässt sich nicht darstellen. Will man nach der Sauerstoffsäuretheorie die möglichst getrocknete Säure als ein Hydrat betrachten, dessen Wassergehalt durch Metalloxyd ersetzbar ist, so muss man die Formel desselben $\text{C}_{14}\text{HO}_{11}$, 3 HO schreiben, die Formeln der Silbersalze $\text{C}_{14}\text{HO}_{11}$, HO, 2 AgO und $\text{C}_{14}\text{HO}_{11}$, 3 AgO; man muss in dem möglichst getrockneten Säurehydrat 3 Aeq. durch Oxyd vertretbares (basisches) Wasser annehmen. Es gelingt auch hier nicht, in wahrscheinlicher Weise Formeln aufzustellen, nach welchen für die Mekonsäure Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichbedeutend wären, oder nach welchen in den normalen Salzen auf 1 Atom oder Aequivalent Säure (diese hypothetisch-wasserfrei genommen) 1 Atom oder Aequivalent Basis käme. Wollte man das weisse Silbersalz als das normale betrachten, so liesse sich die empirische Formel $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_{14}$ allerdings auch halb so gross, = C_7HAgO_7 , schreiben und nach der Sauerstoffsäuretheorie sich daraus die rationelle Formel C_7HO_6 , AgO construiren, und der für sich möglichst getrockneten freien Säure käme dann consequent die Formel C_7HO_6 , HO zu; aber für das gelbe Silbersalz liesse sich nun keine Formel aufstellen, da man die für es gefundene empirische Formel $\text{C}_{14}\text{HAg}_3\text{O}_{14}$, in welcher 1 H und 3 Ag vor-

kommen, nicht halbiren kann. Die Mekonsäure musste man als dreibasische Säure betrachten; nach der Sauerstoffsäuretheorie musste man in ihr im freien (sogenannten Hydrat-) Zustande 3 Aeq. basisches Wasser anerkennen; nach der Wasserstoffsäuretheorie nahm man, als Erklärung oder Umschreibung der Thatsache dass sie dreibasisch ist, in ihr in diesem Zustande 3 Aequivalente basischen Wasserstoffs an neben einer salzbildenden Atomgruppe, die in ihr als näherer Bestandtheil enthalten sei:

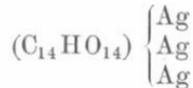
Freie Mekonsäure
(s. g. Hydrat)



Weisses
Silbersalz



Gelbes
Silbersalz



Die Existenz eines Silbersalzes von der Zusammensetzung

$(C_{14}H_2O_{14}) \begin{cases} H \\ H \\ Ag \end{cases}$ kann nicht zweifelhaft sein; dasselbe wurde zwar noch

nicht dargestellt, aber entsprechend zusammengesetzte Salze mit einem anderen Metall sind bekannt, welche z. B. Kalium oder Natrium oder Calcium an der Stelle des Silbers in der zuletzt geschriebenen Formel enthalten.

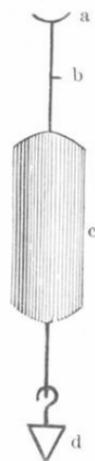
Die Citronensäure hat für sich möglichst getrocknet eine der Formel $C_6H_4O_7$ oder $C_{12}H_8O_{14}$ entsprechende Zusammensetzung. Fällt man überschüssiges einfach-essigsäures Bleioxyd durch Citronensäure mit gewissen Vorsichtsmaassregeln, dass der Niederschlag kein essigsäures Bleioxyd zurückhält, so hat dieser lufttrocken eine Zusammensetzung, die man durch die empirischen Formeln $C_4H_2PbO_5$ oder $C_{12}H_6Pb_3O_{15}$ ausdrücken kann. Man nahm früher die erstere Formel an und schrieb sie der Sauerstoffsäuretheorie entsprechend $C_4H_2O_4, PbO$, wonach in diesem Salz auf 1 Atom oder Aequivalent hypothetisch-wasserfreie Citronensäure $C_4H_2O_4$ 1 Atom oder Aequivalent Bleioxyd enthalten wäre. Unter Voraussetzung dieser Formel für die hypothetisch-wasserfreie Citronensäure musste man der für sich möglichst getrockneten freien Säure die wenig wahrscheinliche Formel $3 C_4H_2O_4, 2 HO (= C_{12}H_8O_{14})$ beilegen. Aber noch mehr: das Bleisalz verliert bei $120^\circ C.$ ohne Zersetzung der darin enthaltenen Säure noch Wasser und seine Zusammensetzung ist dann $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$, welche Formel sich nicht etwa durch Division mit 3 vereinfachen lässt, und das Silbersalz hat selbst bei wenig erhöhter Temperatur getrocknet die entsprechende Zusammensetzung $C_{12}H_5Ag_3O_{14}$. Hieraus ergibt sich, dass man die Formel der getrockneten freien Citronensäure $C_{12}H_8O_{14}$ schreiben und sie als eine dreibasische Säure betrachten muss; nach der Sauerstoffsäuretheorie ist ihre rationelle Formel $C_{12}H_5O_{11}, 3 HO$ zu schreiben und sind in ihr 3 Aeq. basisches Wasser anzunehmen, welche in den Salzen theilweise oder ganz durch Metalloxyd vertreten sind; nach der Wasser-

stoffsäuretheorie hat man ihre rationelle Formel = $(C_{12}H_5O_{14}) \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$

zu setzen und als nähere Bestandtheile eine salzbildende Atomgruppe $C_{12}H_5O_{14}$ und 3 Aequivalente basischen Wasserstoff anzunehmen, welche letzteren in den Salzen ganz oder theilweise durch Metall ersetzt sind. In

die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mittelst des 'Nicholson'schen Aräometers, Fig. 294. Ein hohler Körper *c* von Blech

Fig. 294.



oder Glas trägt oben an einem Stiele eine Marke *b* und einen kleinen Teller *a*, unten einen kleinen schweren Eimer *d*. Der Schwerpunkt des Instrumentes ist so tief gelegt, dass das Instrument in Wasser getaucht stets, auch wenn bei *a* mässig beschwert, aufrecht schwimmt. Unbeschwert sinkt der Körper *c* nicht ganz in Wasser ein; es sei das Auflegen von *A* Gewichtseinheiten auf den Teller nöthig, das Instrument bis zur Marke *b* einsinken zu lassen. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Substanz legt man (nach Wegnahme des Gewichtes *A*) auf den Teller die Substanz und so viel Gewicht, *B* Gewichtseinheiten, dass das Instrument bis zur Marke *b* eingetaucht schwimmt; bringt dann die Substanz in den Eimer *d*, und muss nun noch *C* Gewichtseinheiten auf den Teller legen, damit das Instrument wieder bis zur Marke *b* eintauche. Es ist das Gewicht der Substanz = $A - B$; der Gewichtsverlust derselben in Wasser, = dem Gewichte eines gleichen

Volums Wasser, = C , das specifische Gewicht = $\frac{A - B}{C}$.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mittelst des Aräometers ist wenig genau und bietet höchstens Vortheile, wo das Compendiöse des Apparates in Anschlag kommt, z. B. auf Reisen für die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Mineralien. Die vorher angeführten Verfahrungsweisen geben genauere Resultate, haben aber auch in manchen Beziehungen Nachtheile. Selten hat man feste Körper in solchen Stücken, die ganz dicht und doch gross genug sind, um sich unmittelbar an ein Haar oder einen dünnen Draht gehängt zur Bestimmung des specif. Gewichtes verwenden zu lassen. Bei Anwendung eines Eimers wird, wie er auch gestaltet sei, durch den Widerstand der Flüssigkeit gegen die Bewegung in derselben die Genauigkeit der Wage beeinträchtigt. An guten Wagen ist das Abnehmen und Wechseln der Wagschaalen möglichst zu vermeiden, und die Gehäuse der Wagen bieten selten Raum, das Einbringen der Substanz oder des Eimers in die Flüssigkeit und das Herausnehmen, das Anhängen des Drahtes an das Häkchen u. s. w. bequem vorzunehmen. Ausserdem ist hier stets die Flüssigkeit, in welcher der Gewichtsverlust bestimmt wird, der Luft mit grosser Oberfläche ausgesetzt, und sie kann (Alkohol z. B. durch Wasseranziehung) bald sich verändern und selbst ein anderes specifisches Gewicht annehmen. Ein anderes Verfahren, welches diese Mängel nicht theilt, ist deshalb gewöhnlich vorzuziehen.

Wenn man in einem Gefässe genau eine bestimmte Menge, *A* Gewichtstheile, Wasser abgrenzen kann, bei Anwesenheit von *B* Gewichtstheilen eines festen Körpers in dem Gefäss aber nur noch *a* Gewichtstheile Wasser in dasselbe hineingehen, so erfüllt offenbar der feste Körper so viel Raum, wie $A - a$ Gewichtstheile Wasser (sein Volum verhindert $A - a$ Gewichtstheile Wasser am Hineingehen in das Gefäss); die Gewichte gleicher Volume des festen Körpers und des Wassers verhalten sich wie *B* zu $A - a$, und das specifische Gewicht des ersten ist = $\frac{B}{A - a}$.

Man wendet gewöhnlich Gefässe von der Form Fig. 295 an, Glasfläschchen mit so weitem Halse, dass die Substanz, deren specifisches Gewicht zu bestimmen ist, in grobe Stückchen zerkleinert sich bequem hineinbringen lässt, und mit genau passendem eingeschlifftem Glasstöpsel. Den Glasstöpsel lässt man gewöhnlich aus einer dicken Thermometer- röhre bestehen, so dass bei Erwärmung der Flüssigkeit in dem geschlossenen Gefässe ein Theil derselben durch die feine Oeffnung des Stöpsels austreten kann; man kann auch dem massiven Stöpsel an der Seite eine feine Furche in der Richtung seiner Axe geben, welche leichter offen zu halten ist als die feine Oeffnung in einem Stücke Thermometer- röhre, die sich durch ein feines Körnchen einer festen Substanz leicht verstopft. —

Fig. 295.



Andere Formen des Gefässes kommen manchmal noch in Anwendung. Die in Fig. 296 dargestellte eignet sich sehr gut für zerkleinerte feste Körper; die Form Fig. 297 (wo eine aufgeschliffene Glasplatte die Stelle des Glasstöpsels vertritt) dient häufig für Mineralien, von welchen oft ein einzelner

Fig. 296.



Fig. 297.

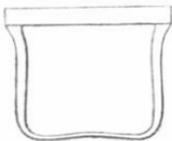
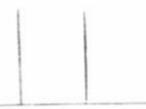


Fig. 298.



Fig. 299.



nicht zu zerkleinernder Krystall auf sein specifisches Gewicht zu untersuchen ist; einen Apparat wie Fig. 298 wendet man zweckmässig an, wenn man den zu untersuchenden festen Körpern die Gestalt von Cylindern geben kann (der Stöpsel muss namentlich hier mit grösster Sorgfalt eingeschliffen sein, um immer genau gleich tief in das Glas hineinzugehen; bei dem Wägen stellt man den Cylinder in das Blech- Stativ, Fig. 299, gesteckt auf die Wage). Das genaue Abgrenzen einer constanten Menge Wasser gelingt am Leichtesten mit

einem Apparate, wie Fig. 296; mehr Uebung ist nöthig, um mit den Apparaten Fig. 297 und Fig. 298 ebenso genaue Resultate zu erhalten. Die Resultate fallen genauer aus, wenn der Raum der Gefässe möglichst von der zu untersuchenden festen Substanz erfüllt wird, und es ist deshalb vortheilhaft, mehrere solcher Gläschen zu haben, um immer eines anwenden zu können, das von der vorhandenen Menge fester Substanz möglichst ausgefüllt werde.

Für jedes Gläschen wird das absolute Gewicht bestimmt und ermittelt, wieviel Wasser es bei eingesetztem Stöpsel (oder bei Fig. 297 bei aufgesetzter Deckplatte) fasst. Das Gläschen wird mit destillirtem Wasser ganz gefüllt und der Stöpsel mit mässigem Druck eingesetzt; leicht bleibt eine Luftblase an dem unteren Theile des Stöpsels, was sich vermeiden lässt, wenn

man den Stöpsel vorher einige Zeit in Wasser liegen liess, so dass seine Oberfläche vollständig benetzt ist. Das Gläschen wird rasch mittelst Fliesspapier vollständig abgetrocknet und dabei, um Temperaturveränderung des eingeschlossenen Wassers zu vermeiden, stets nur oben am Halse angefasst. Bei verschiedenen Temperaturen fasst ein Gläschen verschiedene Gewichte Wasser. Man bestimmt für mehrere Temperaturen dieses Gewicht, so dass man aus diesen Bestimmungen auf das Gewicht für die zwischenliegenden Temperaturen und jede vorkommende Versuchstemperatur schliessen kann; es ist anzurathen, diese Bestimmungen möglichst zu vervielfachen, weil man bei ihnen leicht eine Controle für die Genauigkeit der Resultate hat und die Handhabung des Apparates am Besten kennen lernt. In dem Gläschen selbst wägt man die Substanz, deren specifisches Gewicht ermittelt werden soll; nach dem nachherigen Uebergiessen der Substanz mit Wasser kann durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Kochen die anhängende und in den Zwischenräumen enthaltene Luft leicht ausgetrieben werden; bei Gläschen von der Form Fig. 296 oder 298 bewirkt man dies oft passender dadurch, dass man einen Korkstöpsel mit eingesetztem Glasröhrchen aufsteckt, welches mittelst einer Cautschukröhre mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden ist, und mittelst einiger Kolbenstösse die Luft über dem Wasser verdünnt. Dann wird das Gläschen (nach Kochen, erst wenn wieder abgekühlt) mit Wasser vollständig gefüllt und nach eingesetztem Stöpsel abgetrocknet und gewogen. Als die Temperatur des Wassers im Gläschen betrachtet man gewöhnlich die der umgebenden Luft; genauer erfährt man sie bei Gläschen von der Form Fig. 296 oder 298, wenn man sie in eine Schaafe mit Wasser stellt, so dass dieses sie bis in die Nähe des ausgeschliffenen Theils (am Halse) umgiebt; ein in das umgebende Wasser eintauchendes Thermometer giebt die Temperatur desselben an; man setzt den Stöpsel auf, trocknet den herausragenden Theil des Gläschens mittelst Fliesspapier ab, nimmt nun erst das Gläschen aus dem umgebenden Wasser und trocknet den übrigen Theil seiner Oberfläche. Zweckmässig lässt man das umgebende Wasser einige Grade (etwa 2° bis 5°) wärmer sein, als die Lufttemperatur ist, damit beim Abtrocknen sich das Wasser im Gläschen zusammenziehe und nicht etwas davon durch die feine Röhre oder die Furche des Stöpsels austrete.

Wenige Beispiele werden das Gesagte veranschaulichen. Man habe bestimmt:

- 1) 14,382 Grm., Gewicht des Gläschens (leer und trocken);
- 2) 25,627 Grm., Gewicht des Gläschens, mit Wasser bei 22° C. gefüllt;
- 3) 34,603 Grm., Gewicht des (wieder getrockneten) Gläschens mit Flussspathstücken;
- 4) 39,473 Grm., Gewicht des Gläschens mit Flussspath und Wasser bei 22° C. gefüllt.

Aus 1) und 3) folgt das absolute Gewicht des Flussspaths = 20,221 Grm.; aus 1) und 2) das Gewicht des das leere Gläschen füllenden Wassers = 11,245 Grm., aus 3) und 4) das Gewicht des das theilweise mit Flussspath gefüllte Gläschen füllenden Wassers = 4,870 Grm. Der Flussspath erfüllt somit soviel Raum, wie $11,245 - 4,870 = 6,375$ Grm. Wasser, und sein specif. Gewicht ist $= \frac{20,221}{6,375} = 3,172$, gegen Wasser von 22° C. als Einheit.

Es ist leicht einzusehen, wie bei Versuchen mit Substanzen, die nicht in Berührung mit der Luft gewogen werden dürfen, verfahren wird (die Substanz wird, aus einer sie schützenden Flüssigkeit herausgenommen, rasch abgetrocknet und in das theilweise mit einer solchen Flüssigkeit gefüllte Gläschen gebracht), und wie bei Substanzen, für welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine andere Flüssigkeit angewendet werden muss. Beispielsweise möge die Bestimmung des specif. Gewichtes des Kaliums in Steinöl von 0,758 specif. Gewicht (bei der Versuchstemperatur) angeführt werden:

- 1) 14,320 Grm., Gewicht des leeren Gläschens;
- 2) 22,784 Grm., Gewicht des mit Steinöl vollständig gefüllten Gläschens;
- 3) 17,852 Grm., Gewicht des mit Steinöl theilweise gefüllten Gläschens;
- 4) 20,428 Grm., Gewicht des die vorhergehende Menge Steinöl und einige Kaliumstücke enthaltenden Gläschens;
- 5) 23,103 Grm., Gewicht des Gläschens mit den Kaliumstücken und mit Steinöl vollständig gefüllt.

Aus 3) und 4) folgt das absolute Gewicht des Kaliums = 2,576 Grm.; nach 1) und 2) fasst das Gläschen leer 8,464 Grm. Steinöl; Gläschen und Kalium wiegen zusammen $14,320 + 2,576 = 16,896$ Grm., und dies Gewicht von 5) abgezogen giebt 6,207 als das Gewicht, welches das Gläschen nach dem Einbringen des Kaliums noch an Steinöl fasst. Das Kalium nimmt also denselben Raum ein, wie $8,464 - 6,207 = 2,257$ Grm. Steinöl, und sein specifisches Gewicht ist $\frac{2,576}{2,257} = 1,141$ gegen das des Steinöls als Einheit, und $= 1,141 \times 0,758 = 0,865$ bezogen auf das des Wassers (bei der Versuchstemperatur) als Einheit.

Den wissenschaftlichen Anforderungen an eine Angabe des specifischen Gewichtes ist genügt, wenn dasselbe für irgend eine Temperatur, gegen das des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit, richtig bestimmt ist. Will man — um Resultate, die bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurden, vergleichbarer zu machen — jede Angabe auf das specifische Gewicht des Wassers bei 0° (der gewöhnlich angenommenen Normaltemperatur) als Einheit reduciren, so hat man die zuerst gefundene Zahl einfach mit dem specifischen Gewichte des Wassers für die Beobachtungstemperatur (das bei 0° = 1 gesetzt) zu multipliciren oder, da das specifische Gewicht dem Volum umgekehrt proportional ist, durch das Volum des Wassers für die Beobachtungstemperatur (das bei 0° = 1 gesetzt) zu dividiren; die S. 179 mitgetheilte Tabelle bietet hierfür die nöthigen Data. Die durch diese Reduction bewirkte Aenderung der Angabe ist meistens nicht bedeutend. War z. B. das specif. Gewicht des Zinns bei 12°C. = 7,3074 gegen das von Wasser bei 12°C. als Einheit gefunden, so ist es bei 12°C., gegen das von Wasser bei 0° als Einheit, $= \frac{7,3074}{1,00031} = 7,3051$. Selten sind die Bestimmungen des specifischen Gewichtes fester Körper so genau oder für so von der mittleren Temperatur verschiedene Temperaturen ausgeführt, dass eine solche Reduction anzubringen wäre.

Selten auch nur werden diese Bestimmungen mit solcher Genauigkeit

ausgeführt, dass für die dabei vorkommenden Wägungen die Reduction auf den leeren Raum (vergl. S. 263) anzubringen wäre. Die Vernachlässigung dieser Reduction lässt das specifische Gewicht der schwereren Körper, die verhältnissmässig weniger Gewichtsverlust beim Wägen in der Luft erleiden, zu gross erscheinen. Eine nur annähernd richtige, aber meistens hinreichende Correction lässt sich in folgender Weise leicht anbringen. Man habe z. B. gefunden für Blei und Wasser das Verhältniss der specif. Gewichte uncorrectirt wie 11,325 zu 1. Hiernach wöge in der Luft 1 Cubikcentimeter Blei 11,325 Grm., derselbe Raum Wasser 1 Grm. Aber im luftleeren Raume würde jede dieser Mengen um das Gewicht Eines Cubikcentimeters Luft mehr wiegen. Dieses Gewicht (es lässt sich aus der S. 305 gegebenen Tabelle für die bei dem Versuche stattgehabte Lufttemperatur entnehmen; andere Umstände, den Barometerstand z. B. zu berücksichtigen, ist meistens unnöthig) zu beiden Zahlen zuaddirt, giebt das berichtigte Verhältniss der Gewichte gleicher Volume Blei und Wasser, das dann neuerdings auf das specif. Gewicht des Wassers = 1 zu reduciren ist. Wäre z. B. die Versuchstemperatur 20° C. gewesen, so wäre, da das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft hier 0,0012 beträgt, das Verhältniss der auf den leeren Raum corrigirten Gewichte in dem eben angeführten Beispiel wie 11,3262 zu 1,0012, oder das corrigirte specif. Gewicht des Bleies

$$= \frac{11,3262}{1,0012} = 11,313.$$

Alle solche Correctionen haben nur dann einen Sinn, wenn ihr Einfluss auf das Endresultat bedeutender ist, als die durch Versuchsfehler bedingte Unsicherheit desselben. Man muss sich immer, durch Wiederholung der Versuche unter etwas geänderten Umständen (z. B. durch Anwendung verschiedener Mengen des festen Körpers) von der Grösse dieser Unsicherheit überzeugen, ehe man versucht, solche feinere Correctionen anzuwenden.

Hat man von einer Substanz nur wenige kleine Stücke, so lässt sich das specifische Gewicht derselben manchmal vortheilhaft so bestimmen, dass man (z. B. durch Zusatz von Weingeist oder von einem Salz zu Wasser) zwei die Substanz nicht angreifende Flüssigkeiten von nahezu gleichem specifischen Gewichte aufsucht, in deren einer jene Substanz untersinkt, während sie auf der anderen schwimmt; ihr specifisches Gewicht liegt dann zwischen dem der beiden Flüssigkeiten.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten lassen sich am Einfachsten, unmittelbar durch Vergleichung der Gewichte gleicher Volume derselben, bestimmen. Das S. 274 (Fig. 295) beschriebene Stöpselgläschen giebt das gewöhnlich angewendete Mittel ab, gleiche Volume von Wasser und der anderen zu untersuchenden Substanz abzugrenzen und ihr Gewicht ermitteln zu lassen. Es wird leer und dann einmal mit Wasser, das anderemal mit der anderen Flüssigkeit bei derselben Temperatur vollständig gefüllt und sorgfältig abgetrocknet gewogen; durch Division des Gewichtes des Wassers in das Gewicht der anderen Flüssigkeit erhält man das specifische Gewicht der letzteren für die Versuchstemperatur.

Die Gewichtsbestimmungen:

- 1) 8,395 Grm. für das leere Gläschen;
- 2) 13,786 Grm. für das mit Wasser bei 16° C. gefüllte Gläschen;
- 3) 12,690 Grm. für das (nach Entfernung alles Wassers) mit Alkohol bei 16° C. gefüllte Gläschen

geben aus 1) und 2) das Gewicht des Wassers = 5,391, aus 1) und 3) das Gewicht eines gleichen Volums Alkohol = 4,295, und das specif. Gewicht des untersuchten Alkohols ist hiernach bei 16° C., bezogen auf das des Wassers bei 16° C. als Einheit, = $\frac{4,295}{5,391} = 0,7967$.

Solche Gläschen, wie Fig. 295 (S. 274) abgebildet, lassen sich leicht mit telst eines kleinen Trichters füllen, und nach dem Gebrauche reinigen und (durch Erwärmen, Einstecken eines Glasröhrchens und Aussaugen) trocknen. Als Versuchstemperatur wird auch hier meist die der umgebenden Luft genommen; leicht wird indess die Flüssigkeit im Gläschen durch Berührung desselben mit der Hand etwas wärmer, oder, wenn eine flüchtige Flüssigkeit untersucht wird und beim Einsetzen des Stöpsels überläuft, durch Verdunstung derselben etwas kälter. Für genaue Bestimmungen eignet sich die in Fig. 300 dargestellte Vorrichtung, welche sich durch Anblasen einer Kugel an eine Glasröhre, Verengen der letzteren an einer Stelle durch Ausziehen, und Einschleifen eines Stöpsels (dieser braucht nicht genau eingeschliffen zu sein) leicht herstellen lässt. An der verengten Stelle ist rechtwinklig zur Axe der Röhre mit dem Diamant ein Strich gezogen; bis an diesen stellt man die Flüssigkeit jedesmal ein, während die Kugel und ein Theil der Röhre in Wasser tauchen, dessen Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer angegeben wird. Das Füllen des Gläschens bewerkstelligt man einfach mittelst eines feinen Trichters, den man sich durch Ausziehen einer Glasröhre leicht darstellt. Das Entleeren führt man mittelst desselben Trichters *a* aus, in welchen sich eine Cautschukpipette *b* mittelst eines Korkes *c* einsetzen lässt (Fig. 302), und dann durch Erwärmen des

Fig. 300.

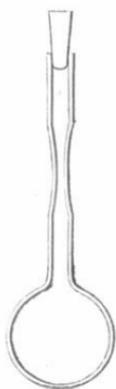


Fig. 301.



Fig. 302.



ausgezogenen Glasstabes, die überschüssige Menge Flüssigkeit wegnimmt;

Gläschens, mit der Mündung nach unten. Das Gläschen hängt man an den Haken, welcher sich an chemischen Wagen unter der Aufhängevorrichtung einer Wagschaale befindet, mittelst eines Drahtes, Fig. 301, in dessen untere Krümmung man den verengten Theil der Glasröhre einsteckt. Das Einstellen der Flüssigkeit auf den Strich bewirkt man, indem man mittelst eines gedrehten Streifens Fliesspapier, zuletzt mittelst eines fein

dann wird der leere Raum der Röhre mittelst eines Streifens Fliesspapier getrocknet, der Stöpsel aufgesetzt (welcher hier nur das Verdunsten von Flüssigkeit während der Wägung verhütet) und das Gewicht des abgetrockneten Gläschens ermittelt. Das Austrocknen des Inneren eines solchen Gläschens wird am Zweckmässigsten durch längeres Erhitzen in einem aus Blech zusammengebogenen und mit einem eben solchen Deckel bedeckten Kästchen, mittelst einer untergestellten Gas- oder Weingeistlampe, bewerkstelligt. — Für jedes solcher Gläschen, die leicht anzufertigen sind, auch bei kleinen Mengen Flüssigkeit noch genaue Resultate geben und nichts von dieser durch Ueberlaufen verloren gehen lassen, bestimmt man durch einige Versuche das Gewicht des bei verschiedenen Temperaturen sie bis zum Strich erfüllenden Wassers, damit man später für jeden Versuch, wo das specifische Gewicht einer anderen Flüssigkeit bestimmt werden soll, leicht entnehmen kann, mit welchem Gewicht Wasser man das für eine gewisse Temperatur gefundene Gewicht der anderen Flüssigkeit vergleichen soll.

Nach dem Principe, die Gewichte gleicher Volume verschiedener Flüssigkeiten unmittelbar zu vergleichen, werden die meisten Bestimmungen des specifischen Gewichtes bei wissenschaftlichen Untersuchungen ausgeführt*). Es mag hier gleich Einiges über die Correction der Resultate auf den leeren Raum und die Berücksichtigung der Temperatur angeführt werden.

Durch Abwägen gleicher Volume einer Flüssigkeit und Wasser in der Luft erhält man die absoluten Gewichte (G und G_1) etwas zu klein, nämlich um das Gewicht der verdrängten Luft (n). Die durch Wägungen in der Luft unmittelbar gefundenen Gewichte (G und G_1) stehen um so näher in demselben Verhältniss zu einander, wie die auf den luftleeren Raum reducirten ($G + n$ und $G_1 + n$), je weniger sie von einander verschieden sind, d. h. je näher das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit mit dem des Wassers übereinstimmt. Nur wenige Flüssigkeiten haben ein von dem des Wassers so verschiedenes specifisches Gewicht, dass die Bestimmung dieser Eigenschaft aus den auf den luftleeren Raum reducirten Gewichten sich erheblich anders ergäbe, als aus den durch die Wägungen in der Luft unmittelbar gegebenen. Wo das specifische Gewicht einer Flüssigkeit mit grosser Schärfe zu bestimmen ist, genügt statt einer Reduction der einzelnen Wägungen auf dem luftleeren Raume im Allgemeinen dieselbe Correction, welche S. 277 besprochen wurde. Es sei z. B. durch Wägungen in der Luft, bei 20^0 C. Lufttemperatur, gefunden, dass das ein Gläschen mit engem Halse bis zu einem Strich an demselben bei 0^0 C. füllende Quecksilber 58,965 Grm. wiegt, das denselben Raum bei 0^0 füllende Wasser 4,332 Grm. Das specif. Gewicht des Quecksilbers bei

*) Auf diesem Princip beruht auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit in der Art, dass man ermittelt, wieviel (in Grm.) ein bekanntes Volum (nach Cubikcentimetern) einer Flüssigkeit wiegt, oder welches Volum ein bekanntes Gewicht einer Flüssigkeit einnimmt; es wird hier 1 Cubikcentimeter Wasser = 1 Grm. gesetzt. Findet man, dass (aus einer Messpipette in ein auf der Wage vorher tarirtes Glas gelaufene) 20 CC. einer Flüssigkeit 23,68 Grm. wiegen, so ist das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit = 1,184. Findet man, dass 10 Grm. einer Flüssigkeit in einem in Cubikcentimeter und Bruchtheile derselben eingetheilten Glaszylinder 12,5 CC. erfüllen, so ist das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit = 0,800.

0° ist hiernach, gegen das des Wassers bei 0° C. als Einheit, = 13,611. Es wiegt nach dieser Bestimmung 1 Cubikcentimeter Quecksilber in der Luft 13,611 Grm., ein gleiches Volum Wasser 1 Grm.; im luftleeren Raume wären beide Gewichte um das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft von 20° C., nämlich um 0,0012 Grm. grösser, und das Verhältniss der auf den luftleeren Raum berichtigten Gewichte somit

$$\frac{13,611 + 0,0012}{1 + 0,0012} = 13,596;$$

letztere Zahl, giebt das wahre specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers bei 0° als Einheit. — Wenn allgemein S das aus Wägungen in der Luft unmittelbar abgeleitete, auf das des Wassers als Einheit bezogene specifische Gewicht einer Flüssigkeit und n das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft bei der Lufttemperatur der Wägungen ist, so ist das für den luftleeren Raum berichtigte specif. Gewicht = $\frac{S + n}{1 + n}$; der Werth von n lässt sich aus der S. 305 gegebenen Tabelle leicht entnehmen.

Das Wasser dehnt sich durch Erwärmen, namentlich innerhalb der Temperaturen, bei welchen Bestimmungen des specifischen Gewichtes gewöhnlich angestellt werden, viel weniger aus, als fast alle anderen Flüssigkeiten, und bei verschiedenen Temperaturen ist deshalb das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume Wasser und einer anderen Flüssigkeit ein verschiedenes (vergl. S. 266). Um die für verschiedene Temperaturen gefundenen und immer auf Wasser von denselben Temperaturen als Einheit bezogenen specifischen Gewichte auf Eine Temperatur (z. B. 0° C.) reduciren zu können, ist die Kenntniss der Ausdehnung des Wassers und der anderen Flüssigkeit nöthig. Erstere ist S. 179 angegeben, letztere nur für eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten ermittelt und im Allgemeinen bei jeder Flüssigkeit eine andere. Ist v_t das Volum des Wassers bei t° , V_t das Volum der anderen Flüssigkeit, um deren specifisches Gewicht es sich gerade handelt, auch bei t° (beide Volume bezogen auf das bei 0° C. als Einheit), S_t das für die Temperatur t° für die letztere Flüssigkeit gefundene, auf das von Wasser von t° als Einheit bezogene specif. Gewicht, so ist das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit bei t° , bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit, = $\frac{S_t}{v_t}$ und das specif. Gewicht der Flüssigkeit bei 0° , bezogen auf das des Wassers bei 0° als Einheit, = $\frac{S_t \cdot V_t}{v_t}$.

Es sei z. B. die Uebereinstimmung zweier Bestimmungen des specif. Gewichtes des Alkohols zu beurtheilen, dessen Ausdehnung S. 176 angegeben ist. Eine Bestimmung ergab $S_t = 0,809$ bei 5° C., eine andere 0,7996 bei 15° C. Werden aus den Ausdehnungstabellen die Zahlenwerthe für V_t und v_t in die letzte Formel gesucht, so erhält man das specif. Gewicht des Alkohols bei 0° C., bezogen auf das des Wassers bei 0° C.:

$$\text{aus der ersten Bestimmung} = \frac{0,809 \cdot 1,0053}{0,9999} = 0,8134,$$

$$\text{aus der zweiten Bestimmung} = \frac{0,7996 \cdot 1,0162}{1,0007} = 0,8120.$$

Ausser dem im Vorhergehenden besprochenen Verfahren, das spe-

cifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, findet noch eine andere Methode Anwendung, welche sich darauf gründet, dass ein Körper in eine Flüssigkeit tauchend von seinem Gewichte gerade so viel verliert, als ein gleich grosses Volum der Flüssigkeit wiegt. Die Gewichtsverluste, welche ein und derselbe Körper beim Wägen in zwei verschiedenen Flüssigkeiten zeigt, drücken also die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten aus, und stehen im Verhältnisse der specifischen Gewichte derselben. Verliert ein Körper in Wasser G , in einer anderen Flüssigkeit G_1 an Gewicht, so ist das specifische Gewicht der letzteren, bezogen auf das des Wassers als Einheit, $= \frac{G_1}{G}$. Als eintauchenden Körper wählt man gewöhn-

lich ein massives Stück Glas oder ein mittelst Quecksilber beschwertes und zugeschmolzenes Glasgefäss; man hängt ihn an das Häkchen der kürzer hängenden Wagschaale an der hydrostatischen Wage S. 268. Den Gewichtsverlust ermittelt man, indem man 1) den Körper erst in der Luft, dann in Flüssigkeit tauchend wiegt, oder 2) indem man ihn in der Luft hängend nur tarirt und dann, wenn er in Flüssigkeit taucht, so viel Gewicht in die kürzer hängende Wagschaale legt, dass das Gleichgewicht hergestellt wird.

- 1) Ein Glaskörper wog in der Luft 13,895 Grm., in Wasser tauchend 9,724, in Terpentinöl tauchend 10,225 Grm. Specif. Gewicht des Terpentinöls $= \frac{13,895 - 10,225}{13,895 - 9,724} = \frac{3,670}{4,171} = 0,880$.

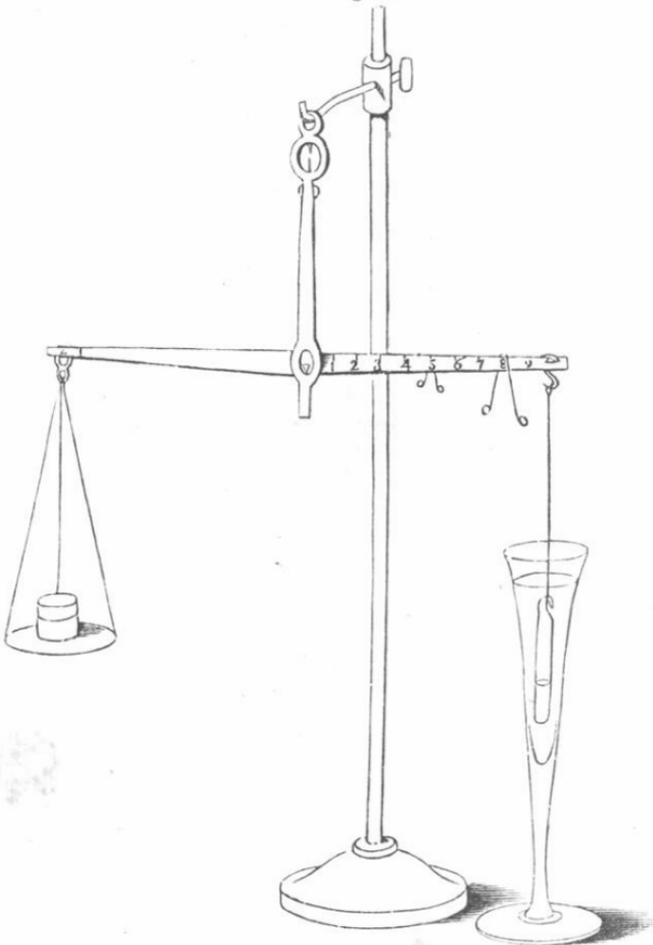
- 2) Ein Glaskörper wurde in der Luft schwebend ins Gleichgewicht tarirt. Beim Eintauchen desselben in Wasser mussten in die kürzer hängende Wagschaale 4,171, beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure 7,153 Grm. zugelegt werden, um das Gleichgewicht herzustellen. Specifisches Gewicht der Säure $= \frac{7,153}{4,171} = 1,715$.

Zum Zwecke genauerer Bestimmungen muss man den Gewichtsverlust des Glaskörpers in Wasser für jede Versuchstemperatur kennen; er ist bei verschiedenen Temperaturen ein etwas verschiedener, wegen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme und der Ausdehnung des Glaskörpers selbst. — Die nach dieser Methode sich bestimmenden specifischen Gewichte werden für die Temperatur und auf den luftleeren Raum gerade so reducirt, wie dies S. 279 f. angegeben ist.

Arbeitet man stets bei nahezu derselben Temperatur (etwa zwischen 10° und 20° C.), so dass sich der Gewichtsverlust des Glaskörpers in Wasser annähernd als stets gleich gross betrachten lässt, so kann dieses Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes in folgender Weise sehr vereinfacht werden. An einer hinreichend empfindlichen Wage (Fig. 303 a. f. S.) ist der eine Arm des Balkens zwischen der mittleren Schneide und der Schneide am Ende in 10 gleiche Theile getheilt, und am Ende desselben hängt mittelst eines feinen Platindrahtes ein mit Quecksilber beschwerter Glaskörper, welchem (in der Luft schwebend) die auf der Wagschaale liegende Tara das Gleichgewicht hält. Um, wenn der Glaskörper (wie in der Figur) in eine Flüssigkeit taucht, das Gleichgewicht der Wage herzustellen, dient ein gebogener, auf dem Wagebalken verschiebbarer Draht (in der Figur der grössere), dessen Gewicht dem Gewichtsverluste

des Glaskörpers in reinem Wasser genau gleich ist. Man sieht leicht, dass beim Eintauchen des Glaskörpers in eine Flüssigkeit, die specifisch leichter ist als Wasser, der Draht näher dem Mittelpunkte des Wagebalkens hängen muss, um das Gleichgewicht herzustellen; seine Stelle auf der Theilung des Balkens zeigt dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit an. Um die zweite Decimalstelle nicht bloss durch Schätzung der Stellung des Drahtes zwischen zwei Theilstrichen zu haben, und selbst auf die dritte schliessen zu können, wendet man noch einen anderen Draht an (den kleineren), dessen Gewicht genau Ein Zehnthel von dem des grösseren ist. Die Stellung der Drähte, wie in Fig. 303, würde ein specifisches Gewicht der Flüssigkeit $= 0,850$ anzeigen. Bei Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht zwischen 1 und 2 liegt, hängt man noch einen Draht, dessen Gewicht dem des grösseren genau gleich ist, an den Haken, an welchem der Glaskörper befestigt ist; bei Flüssigkeiten vom specifischen Gewichte 2 bis 3 hängt man

Fig. 303.



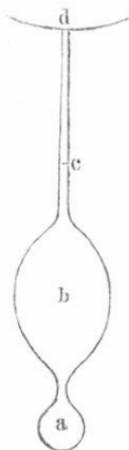
an derselben Stelle zwei solche Drähte auf, und vollendet mit dem einen schwereren und dem 10mal leichteren Drahte auf dem getheilten Arme des

Balkens die Herstellung des Gleichgewichtes. Die Wägungen gehen bei Anwendung dieses Apparates rasch vor sich; der Glaskörper kann auch geradezu in Glasgefäße, Flaschen z. B., eingesenkt werden, welche die auf ihr specifisches Gewicht zu prüfende Flüssigkeit enthalten.

Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit frei schwimmend nicht völlig untersinkt, so wiegt das von dem eingesunkenen (unter dem Spiegel der Flüssigkeit befindlichen) Theile verdrängte Volum der Flüssigkeit so viel, wie der ganze schwimmende Körper (vergl. Seite 107). In einer specifisch schwereren Flüssigkeit muss deshalb der ganze schwimmende Körper schwerer sein, damit ein bestimmtes Volum desselben (3 Cubikcentimeter z. B.) einsinke; bei stets gleichem Gewichte des schwimmenden Körpers wird der von ihm in einer specifisch schwereren Flüssigkeit einsinkende Theil kleiner sein, als der in einer specifisch leichteren einsinkende. Auf diesen Sätzen beruht die Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst der Aräometer, schwimmender Körper von veränderlichem Gewichte (Gewichtsaräometer) oder unveränderlichem Gewichte (Scalenaräometer).

Bei den Gewichtsaräometern verändert man das Gewicht eines schwimmenden Körpers, bis derselbe genau bis zu einer Marke in die Flüssigkeit einsinkt; immer wiegt dann das Volum der Flüssigkeit, welches dem Volum des eingesunkenen Theils (unter der Marke) gleich ist, so viel wie der ganze schwimmende Körper. Die Gewichte des schwimmenden Körpers, mit welchen er in verschiedenen Flüssigkeiten bis zu der Marke einsinkt, geben die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten, d. h. sie stehen im Verhältniss der specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten. Als Gewichtsaräometer kann man das in Fig. 294 (S. 273) abgebildete Aräometer benutzen; häufiger wendet man eine aus Glas geblasene Vorrichtung, etwa von der in Fig. 304 dargestellten Form an: einen hohlen

Fig. 304.



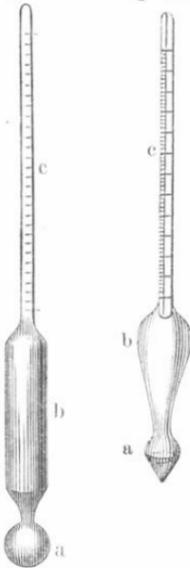
Glaskörper *b*, welcher unten in *a* mit einer passenden Menge Quecksilber beschwert ist, so dass er stets aufrecht schwimmt, und oben einen dünnen Hals mit einer Marke *c* und einer Schale *d* hat (weniger zerbrechlich ist das Instrument, wenn an der Stelle des gläsernen Halses ein Platindraht an den Glaskörper angeschmolzen ist). Man bestimmt ein für allemal das Gewicht des Instrumentes *P*, sodann wie viel Gewicht (*G*) man auf die Schale legen muss, damit es in reinem Wasser schwimmend bis zur Marke einsinke, und wie viel Gewicht (*G*₁) aufgelegt werden muss, damit es in der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zur Marke einsinke; die Gewichte gleicher Volume Wasser und der anderen Flüssigkeiten sind dann *P* + *G* und *P* + *G*₁, und das specifische Gewicht der letzteren = $\frac{P + G_1}{P + G}$. Das leere

Aräometer wiege z. B. 20,852 Grm.; damit es in Wasser bis zur Marke einsinke, ist das Auflegen von 7,842, damit es in wässerigem Weingeist bis zur Marke einsinke, ist das Auflegen von 3,108 Grm. nöthig; das specifische Gewicht des wässerigen Weingeistes ist dann

$$= \frac{20,852 + 3,108}{20,852 + 7,842} = 0,835.$$

Ein schwimmender Körper von unveränderlichem Gewichte sinkt in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte ungleich tief ein, nämlich immer so tief, dass das Gewicht der durch den eingesunkenen Theil verdrängten Flüssigkeit so viel wiegt, wie der ganze schwimmende Körper. Die Scalenaräometer sind solche schwimmende Körper von unveränderlichem Gewichte, aus deren mehr oder weniger tiefem Einsinken bei dem Schwimmen in einer Flüssigkeit auf das specifische Gewicht der letzteren geschlossen wird. Sie haben, aus Glas angefertigt, die in Fig. 305 und 306 dargestellte Einrichtung. Ein hohler Körper *b* trägt

Fig. 305. Fig. 306.



einen stärker beschwerten Theil *a* und einen dünnen Hals *c*; durch die stärkere Beschwerung des Theiles *a* ist der Schwerpunkt des ganzen Instrumentes so tief herabgebracht, dass es stets aufrecht schwimmt; in den Hals *c* ist die auf Papier gezeichnete Scale eingeschoben, und das Instrument ist dann oben verschlossen. Man erkennt leicht, dass das Aräometer um so kleinere Unterschiede des specifischen Gewichtes angeben wird, je dünner der Hals im Verhältniss zu den Dimensionen des ganzen Instrumentes ist. Ein Aräometer, welches für Flüssigkeiten von grösserem und von kleinerem specifischen Gewichte, als das des Wassers, brauchbar sein soll, muss in reinem Wasser etwa bis zur Mitte des Halses einsinken. Um hinreichende Genauigkeit (ein hinlänglich grosses Stück Scale für einen bestimmten Unterschied der specifischen Gewichte) zu erhalten, ohne den Hals des Aräometers allzu lang machen zu müssen, wendet man gewöhnlich für Flüssigkeiten, die specifisch schwerer sind als Wasser, andere Aräometer an, als für die leichteren.

Die ersteren Instrumente macht man so schwer, dass sie in reinem Wasser bis nahe zu dem oberen Ende des Halses einsinken; die für leichtere Flüssigkeiten bestimmten Aräometer macht man so schwer, dass sie im Wasser bis nahe zu dem unteren Ende des Halses einsinken.

Bei den gewöhnlich gebrauchten Scalenaräometern stehen die Grade der Scale, bis zu welchen sie in verschiedenen Flüssigkeiten schwimmend einsinken, in keiner anderen Beziehung zu den specifischen Gewichten dieser Flüssigkeiten, als einer empirisch aufzusuchenden. Von solchen Aräometern mit empirischer Scale sind namentlich die nach Baumé, Cartier und Beck häufig angewendet.

Bei den Aräometern nach Baumé (Fig. 307 u. 308) soll das für Flüssigkeiten von kleinerem specifischen Gewichte als Wasser bestimmte so graduirt sein, dass der Punkt der Scale, bis zu welchem das Instrument in einer Lösung von 1 Thl. Chlornatrium in 9 Thln. Wasser einsinkt, mit 0, der Punkt der Scale, bis zu welchem das Instrument in reinem Wasser einsinkt, mit 10 bezeichnet wird; der Raum der Scale zwischen diesen Punkten wird in 10 gleiche Grade getheilt, und solche nach oben noch so weit die Scale reicht aufgetragen. An dem für Flüssigkeiten von grösserem specifischen Gewichte, als das des Wassers, bestimmten Aräometer soll der Punkt 0 der Scale der sein, bis zu welchem das

Instrument in reinem Wasser einsinkt; der Punkt, bis zu welchem das Instrument in einer Lösung von 15 Thln. Chlornatrium in 85 Thln. Wasser

Fig. 307. Aräometer von Baumé 1. für Flüssigkeiten leichter als Wasser.
 Fig. 308. Aräometer von Baumé 2. für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.



einsinkt, soll mit 15 bezeichnet sein, und solche gleiche Grade, wie deren 15 zwischen die beiden erwähnten Punkte gehen, werden noch so viele, als der Raum der Scale erlaubt, nach unten aufgetragen. Die Versuchstemperatur soll die mittlere (eigentlich 17,5° C.) sein. — Auf den beiden Aräometern ist somit dasselbe specifische Gewicht (das des Wassers) mit ungleichen Zahlen bezeichnet; auf dem einen zeigt eine grössere Gradzahl eine specifisch leichtere, auf dem anderen eine specifisch schwerere Flüssigkeit an. Eine Angabe nach °B. (Graden Baumé) ist nur dann brauchbar, wenn es selbstverständlich oder ausdrücklich gesagt ist, ob sie sich auf das Aräometer für leichtere oder auf das für schwerere Flüssigkeiten bezieht.

Bei Cartier's nur für leichtere Flüssigkeiten, als Wasser, bestimmter Aräometerscale stimmt der Punkt 22

mit dem auf Baumé's Aräometer überein, aber auf dem ersteren ist von diesem Punkte aus auf- und abwärts der Raum der Scale, welcher 16 Graden nach Baumé entspricht, in 15 Theile getheilt.

An Beck's Aräometerscale ist der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Wasser einsinkt, mit 0, der Punkt, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specifischem Gewichte einsinkt, mit 30 bezeichnet, und solche Grade, wie deren 30 zwischen jene beide Punkte gehen, auf- und abwärts aufgetragen. Gewöhnlich ist auch hier die Scale auf zwei Instrumente vertheilt, deren eines für schwerere, das andere für leichtere Flüssigkeiten, als Wasser, bestimmt ist. Auch hier muss für jede Angabe nach Aräometergraden bekannt sein, ob sie auf eine Flüssigkeit von geringerem oder von grösserem specifischen Gewichte, als das des Wassers, geht.

Man hat wiederholt bestimmt, welchen specifischen Gewichten die einzelnen Grade dieser Aräometerscalen entsprechen, aber verschiedene Forscher haben ziemlich abweichende Resultate erhalten. In derselben Flüssigkeit sinken auch gewöhnlich verschiedene Aräometer, die doch angeblich in derselben Weise graduirt sein sollen, bis zu merklich verschiedenen Stellen der Scalen ein. Deshalb sind alle Angaben des specifischen Gewichtes, nach Graden einer dieser Aräometerscalen ausgedrückt, etwas unsicher.

Folgende Tabellen zeigen, welche specifischen Gewichte gewöhnlich mit den verschiedenen Graden der genannten Scalen als übereinstimmend betrachtet werden.

Tabelle I.
für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

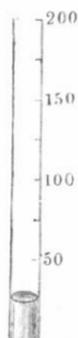
Gr.	Baumé	Cartier	Beck	Gr.	Baumé	Cartier	Beck
70	—	—	0,7083	34	0,854	0,850	0,8333
69	—	—	0,7112	33	0,859	0,855	0,8374
68	—	—	0,7142	32	0,864	0,861	0,8415
67	—	—	0,7173	31	0,869	0,866	0,8457
66	—	—	0,7203	30	0,875	0,872	0,8500
65	—	—	0,7234	29	0,881	0,878	0,8542
64	—	—	0,7265	28	0,886	0,883	0,8585
63	—	—	0,7296	27	0,892	0,889	0,8629
62	—	—	0,7328	26	0,897	0,895	0,8673
61	—	—	0,7359	25	0,903	0,901	0,8717
60	0,744	—	0,7391	24	0,909	0,907	0,8762
59	—	—	0,7423	23	0,915	0,914	0,8808
58	—	—	0,7456	22	0,921	0,921	0,8854
57	—	—	0,7489	21	0,927	0,927	0,8900
56	—	—	0,7522	20	0,933	0,934	0,8947
55	0,763	—	0,7556	19	0,939	0,941	0,8994
54	—	—	0,7589	18	0,946	0,948	0,9042
53	—	—	0,7623	17	0,952	0,955	0,9090
52	—	—	0,7658	16	0,959	0,962	0,9139
51	—	—	0,7692	15	0,965	0,969	0,9189
50	0,784	—	0,7727	14	0,972	0,976	0,9239
49	0,788	—	0,7763	13	0,979	—	0,9289
48	0,792	—	0,7799	12	0,986	—	0,9340
47	0,795	—	0,7834	11	0,992	—	0,9392
46	0,799	—	0,7871	10	1,000	—	0,9444
45	0,803	—	0,7907	9	—	—	0,9497
44	0,807	—	0,7944	8	—	—	0,9550
43	0,811	—	0,7981	7	—	—	0,9604
42	0,816	—	0,8018	6	—	—	0,9659
41	0,820	—	0,8061	5	—	—	0,9714
40	0,824	—	0,8095	4	—	—	0,9770
39	0,829	0,824	0,8133	3	—	—	0,9826
38	0,834	0,829	0,8173	2	—	—	0,9883
37	0,839	0,834	0,8212	1	—	—	0,9941
36	0,844	0,839	0,8252	0	—	—	1,0000
35	0,849	0,845	0,8292				

T a b e l l e II.
für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Gr.	Baumé	Beck	Gr.	Baumé	Beck
0	1,000	1,0000	37	1,337	1,2782
1	1,007	1,0059	38	1,349	1,2879
2	1,014	1,0119	39	1,361	1,2977
3	1,020	1,0180	40	1,375	1,3077
4	1,028	1,0241	41	1,388	1,3178
5	1,034	1,0303	42	1,401	1,3281
6	1,041	1,0366	43	1,414	1,3386
7	1,049	1,0429	44	1,428	1,3492
8	1,057	1,0494	45	1,442	1,3600
9	1,064	1,0559	46	1,456	1,3710
10	1,072	1,0625	47	1,470	1,3821
11	1,080	1,0692	48	1,485	1,3934
12	1,088	1,0759	49	1,500	1,4050
13	1,096	1,0828	50	1,515	1,4167
14	1,104	1,0897	51	1,531	1,4286
15	1,113	1,0968	52	1,546	1,4407
16	1,121	1,1039	53	1,562	1,4530
17	1,130	1,1111	54	1,578	1,4655
18	1,138	1,1184	55	1,596	1,4783
19	1,147	1,1258	56	1,615	1,4912
20	1,157	1,1333	57	1,634	1,5044
21	1,166	1,1409	58	1,653	1,5179
22	1,176	1,1486	59	1,671	1,5315
23	1,185	1,1565	60	1,690	1,5454
24	1,195	1,1644	61	1,709	1,5596
25	1,205	1,1724	62	1,729	1,5741
26	1,215	1,1806	63	1,750	1,5888
27	1,225	1,1888	64	1,771	1,6038
28	1,235	1,1972	65	1,793	1,6190
29	1,245	1,2057	66	1,815	1,6346
30	1,256	1,2143	67	1,839	1,6505
31	1,267	1,2230	68	1,864	1,6667
32	1,278	1,2319	69	1,885	1,6832
33	1,289	1,2409	70	1,909	1,7000
34	1,300	1,2500	71	1,935	—
35	1,312	1,2593	72	1,960	—
36	1,324	1,2687			

Unter den Aräometern mit rationeller Scale, wo die Angaben der Scale in einer wesentlichen, und nicht bloss willkürlichen und conventionellen, Beziehung zu den specifischen Gewichten stehen, ist das einfachste und empfehlenswertheste das Gay-Lussac'sche Volumeter. Das

Fig. 309.



Princip dieses Instrumentes wird aus Folgendem klar. Sei ein cylindrisches, unten verschlossenes Glasrohr (Fig. 309) in gleiche Theile getheilt und mit so viel Quecksilber beschwert, dass es aufrecht schwimmend in Wasser bis zu dem Theilstriche 100 eintaucht; es ist dann das Gewicht des von 100 Volumtheilen verdrängten Wassers gleich dem Gewichte des Rohres sammt dem Quecksilber. Sinkt der Apparat in einer anderen Flüssigkeit schwimmend bis zum Theilstrich 80 ein, so zeigt dies, dass das Gewicht der von 80 Volumtheilen verdrängten Flüssigkeit auch gleich ist dem Gewichte des Rohres sammt dem Quecksilber, oder, dass 80 Volumtheile der letzteren Flüssigkeit eben so viel wiegen, wie 100 Volumtheile Wasser; wird das Gewicht von 100 Volumtheilen Wasser = 1

gesetzt, so ist das von 80 Volumtheilen der anderen Flüssigkeit auch = 1, das von 100 Volumtheilen derselben also = $\frac{100}{80} = 1,25$,

und letztere Zahl auch das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit. Sinkt derselbe Apparat, bei unverändertem Gewichte, in einer Flüssigkeit bis zu dem Theilstriche 120 ein, so wiegen von dieser Flüssigkeit 120 Volumtheile so viel, wie 100 Volumtheile Wasser, oder das specifische Gewicht

der ersteren Flüssigkeit ist = $\frac{100}{120} = 0,833$. Allgemein ist das speci-

fische Gewicht einer Flüssigkeit, in welcher der Apparat bis zu der Stelle y der Scale einsinkt, = $\frac{100}{y}$.

Um nach diesem Principe, welches aus den Angaben einer in gleiche Theile getheilten Scale leicht und sicher das specifische Gewicht abzuleiten gestattet, ein empfindliches Aräometer zu construiren, muss die Scalentröhre im Vergleich zu dem ganzen Instrumente lang und dünn sein, damit

z. B. $\frac{1}{100}$ von der Räumlichkeit, welche bei dem Schwimmen des Instru-

mentes in Wasser untersinkt, auf der Scale eine ansehnliche Länge einnehme. Man giebt dem Instrumente eine Form, wie sie Fig. 310 darstellt, und bestimmt die Scale desselben in folgender Weise. Den Punkt der Scalentröhre (welche cylindrisch sein muss), bis zu welchem es in reinem Wasser schwimmt, bezeichnet man mit 100; den, bis zu welchem es in verdünnter Schwefelsäure von 1,25 specif. Gewicht einsinkt, dem oben Angeführten entsprechend mit 80, theilt den Zwischenraum zwischen diesen Punkten in 20 gleiche Theile und setzt dieselbe Eintheilung nach unten und nach oben fort. Gewöhnlich wendet man zwei Volumeter an: eines für die Flüssigkeiten von grösserem specifischen Gewichte als das des Wassers, welches in Wasser schwimmend bis nahe am oberen Ende des Halses eintaucht und in der angegebenen Weise graduirt wird, und eines für Flüssigkeiten von kleinerem specifischen Gewichte als das des Wassers, welches in Wasser schwimmend bis nahezu an das untere Ende des Halses

säure (der s. g. Acetylsäure) Nichts gemeinsam hat; und der Verbindung $C_4H_2Cl_2$, deren Entstehung auch S. 292 angegeben ist und welcher gerade ihrer Entstehungsweise nach diese Formel auch wirklich zukommt, gab man die halbirte Formel, C_2HCl , und betrachtete sie als Chlorformyl, obwohl sie, was ihr chemisches Verhalten betrifft, in gar keiner näheren Beziehung zu der Ameisensäure (der s. g. Formylsäure) steht. — Dieser Betrachtungsweise, wie die als Radicale zu bezeichnenden Atomgruppen in den organischen Verbindungen zu erkennen seien, stand die andere entgegen: als Radical sei zu betrachten, was in Verbindungen, welche offenbar zusammengehören, nämlich in einander umgewandelt werden können und Gemeinsames in dem Verhalten zeigen, wirklich gemeinsam, als die in allen diesen Verbindungen in der That eingeschlossene Atomgruppe, enthalten sei. Ein Beispiel dafür giebt, was eben bezüglich der Annahme eines Radicals Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ erörtert wurde. — Die erstere dieser Betrachtungsweisen schnitt gemäss den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie, ohne auf das Verhalten der Verbindungen massgebende Rücksicht zu nehmen, durch die Formeln derselben hindurch und betrachtete das neben entschieden elektronegativen Elementen (Sauerstoff, Chlor z. B.) Stehende geradezu als den elektropositiven Bestandtheil, als ein elektropositives Radical, ebenso wie umgekehrt neben elektropositiven Elementen, Kalium oder Zink z. B., sich ein elektronegatives, dem Chlor vergleichbares zusammengesetztes Radical, das Cyan, in einer Verbindung vorfinden könne. Die andere Betrachtungsweise liess, ohne die elektrochemische Theorie im Allgemeinen zu verwerfen, doch das chemische Verhalten der Verbindungen für die Annahme der Radicale in ihnen maassgebender sein; sie stellte danach, wie Verbindungen bezüglich ihres Uebergangs in einander als zusammengehörig erschienen, die, in welchen dasselbe Radical zu vermuthen war, zusammen, und kam zu der Formulirung dieses Radicals in der Weise, dass sie von den Formeln jener Verbindungen Alles, was in ihnen wechselt, abzog, so dass als Formel des Radicals das Gemeinsame, und zwar Alles Gemeinsame, übrig blieb.

In der Art, wie im Vorstehenden angegeben wurde, hatte sich die Radicaltheorie bis etwa zum Jahre 1835 entwickelt. — So unbestreitbar der Nutzen war, welchen die Wissenschaft von der Radicaltheorie zog, indem diese eine grosse Menge von organischen Verbindungen in der einfachsten Weise, nach dem Muster der unorganischen Verbindungen, classificiren konnte, so erhoben sich doch auch Zweifel an ihrer Zulässigkeit. Diese Zweifel stützten sich theilweise darauf, dass die Mehrzahl der angenommenen zusammengesetzten Radicale nicht für sich dargestellt war; als später Substanzen von der Zusammensetzung einiger früher nur hypothetisch erschlossener Radicale wirklich dargestellt wurden, vermisse man an ihnen das chemische Verhalten, die Verbindungsfähigkeit mit anderen Körpern, die man von ihnen erwartet hatte. Man machte ferner der Radicaltheorie den Einwurf, dass die organischen Verbindungen nicht das chemische Verhalten zeigen, welches die ihnen beigelegte Constitution doch andeute; so z. B., dass viele Verbindungen von Chlor mit Alkoholradicalen (Aethyl, Methyl u. a.) nicht sofort, den unorganischen Chlorverbindungen entsprechend, durch Silbersalze zerlegt werden, dass Aether bei seiner Lösung in Wasser nicht sofort Alkohol bilde, u. a. — Die meisten früher gemachten Einwürfe waren nicht stichhaltig. Die Verbindungsfähigkeit eines Elementes ist nicht etwas unter allen Umständen in gleicher Weise sich

Aeusserndes (Phosphor in der rothen Modification geht unter Umständen Verbindungen nicht ein, unter welchen gewöhnlicher Phosphor leicht Verbindungen bildet; Antimon, welches durch Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur so leicht angegriffen wird, bleibt in Berührung mit flüssigem Chlor bei sehr niedriger Temperatur unverändert); daraus, dass eine als Radical betrachtete Verbindung im freien Zustand abgeschieden dann nicht ganz in der Weise Verbindungen eingehe, wie man es vermuthet hatte, war nicht sofort der Schluss zu ziehen, sie sei überhaupt unfähig, Verbindungen zu bilden. Zudem wurde eine Gruppe metallhaltiger Körper bekannt, welche, obgleich sehr zusammengesetzt, doch das Verhalten unzerlegbarer Körper vollkommen nachahmen und unzweifelhaft als zusammengesetzte Radicale betrachtet werden können; der am Frühesten nachgewiesene dieser Körper, Kakodyl $C_4 H_6 As = Kd$, bildet z. B. ein Oxyd $Kd O$, eine Säure $Kd O_3$, HO (im freien Zustand), Chlorverbindungen $Kd Cl$ und $Kd Cl_3$, Schwefelverbindungen $Kd S$, $Kd S_2$ und $Kd S_3$, und diese Verbindungen verhalten sich in den meisten Beziehungen wie solche, die an der Stelle von Kd ein unzerlegbares Metall enthalten. In Beziehung darauf, dass die organischen Verbindungen nicht immer diejenigen Zerlegungen bei Einwirkung anderer Körper ergeben, welche man an den entsprechenden unorganischen Verbindungen zu sehen gewohnt war, ist zu beachten, dass auch aus einigen unorganischen Chlorverbindungen das Chlor durch Silberlösung und aus einigen schwefelsäurehaltigen Verbindungen diese Säure durch Barytlösung nicht oder nur unvollständig ausgefällt wird. Der Einwurf, dass bei der Lösung gewisser organischer Substanzen in Wasser nicht sofort die von der Radicaltheorie als Hydrate der ersteren betrachteten Substanzen entstehen, beruhte auf der Vernachlässigung des im Vorhergehenden wiederholt (S. 32 und S. 269) hervorgehobenen Umstandes, dass ein Unterschied darin liegt, ob ein Körper sich mit Wasser nach veränderlichen Verhältnissen oder inniger nach bestimmten Proportionen verbindet, und bei demselben Körper Beides stattfinden kann.

Ein gewichtigerer Einwurf gegen die Radicaltheorie war die Behauptung, die erstere sei überhaupt unzureichend, die organischen Verbindungen befriedigend zu classificiren und die Analogien in ihrem Verhalten auszudrücken. Namentlich von 1834 an wurden zur Unterstützung dieser Behauptung Thatsachen zusammengestellt; auf die Anführung einiger derselben und die theoretischen Folgerungen, die man daraus zog, ist in dem Folgenden etwas genauer einzugehen.

Die Radicaltheorie hatte bei ihrer Ausbildung bis dahin sich im Wesentlichen der elektrochemischen Ansicht (vergl. S. 100 f.) angeschlossen. Dieser Ansicht entsprechend wurden alle Verbindungen, die organischen wie die unorganischen, als binäre betrachtet, als zwei nähere Bestandtheile, einen elektropositiveren und einen elektronegativeren, einschliessend; dem Qualitativen der Elemente, ob diese elektropositivere oder elektronegativere seien, wurde, wie schon S. 289 Erinnerung fand, von vielen Chemikern eine überwiegende Bedeutsamkeit für die Beurtheilung der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen beigelegt. Wenn auch z. B. einzelne Chemiker die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale annahmen (vergl. S. 288), läugneten andere, gerade auf die elektrochemischen Ansichten gestützt, dass der so elektronegative Sauerstoff sich mit Kohlenstoff und Wasser-

stoff zu einem wie ein Element sich verhaltenden Körper, zu einem als Radical functionirenden Atomencomplex vereinigen könne. Die letzteren Chemiker betrachteten im Allgemeinen alle einfacheren sauerstoffhaltigen organischen Substanzen als Oxyde, den darin enthaltenen Sauerstoff geradezu als den negativen, den Rest von Bestandtheilen (Kohlenstoff und Wasserstoff) als den positiven näheren Bestandtheil. Das in einer Verbindung enthaltene Chlor wurde im Allgemeinen als ein näherer, als der elektro-negative Bestandtheil betrachtet. Von dem Chlor glaubte man, dass es nur einen gleichfalls elektronegativen Körper in organischen Verbindungen vertreten könne, den Sauerstoff z. B.; Sauerstoff und Chlor gemeinsam enthaltende organische Verbindungen betrachtete man als Oxychloride, den Sauerstoff und das Chlor in ihnen als gemeinsam den elektronegativen Bestandtheil bildend. Wasserstoff und Chlor wurden aber als elektrochemisch so entgegengesetzte Substanzen angesehen, dass eine Vertretung derselben untereinander, mit Beibehaltung des chemischen Charakters der Verbindung, als unmöglich erschien.

Es wurden nun, in rasch zunehmender Menge, Thatsachen bekannt, welche darlegten, dass Chlor, Brom und ähnliche Elemente, wie auch zusammengesetzte Körper, den Wasserstoff organischer Verbindungen vertreten können, ohne dass der chemische Charakter derselben dabei so verändert wird, wie es nach der Auffassung der Radicaltheorie von dem Gesichtspunkt der elektrochemischen Ansichten aus zu erwarten gewesen wäre.

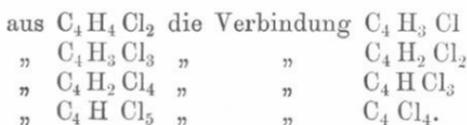
Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Essigsäure $C_4H_4O_4$ im directen Sonnenlicht werden 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Chlor ersetzt; es entsteht eine neue Säure, die Trichloressigsäure $C_4Cl_3HO_4$. Diese Säure verhält sich der Essigsäure in vielen Beziehungen ähnlich. $C_4Cl_3HO_4$ sättigt dieselbe Menge Basis wie $C_4H_4O_4$. Bei der Zersetzung beider Säuren durch dieselben Agentien bilden sich in vielen Fällen analoge Producte; bei der Zersetzung durch überschüssiges Alkali zerfällt z. B. die Essigsäure zu $2CO_2$ und C_2H_4 (Sumpfgas), die Trichloressigsäure zu $2CO_2$ und C_2HCl_3 (Chloroform, das sich als Sumpfgas betrachten lässt, in welchem 3 H durch 3 Cl ersetzt sind). Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird endlich die Trichloressigsäure wiederum zu gewöhnlicher Essigsäure umgewandelt. — Dass das Chlor in der Trichloressigsäure und der (durch Chlor vertretbare) Wasserstoff in der gewöhnlichen Essigsäure, der diesen Elementen beigelegten Unähnlichkeit in elektrochemischer Beziehung ungeachtet, eine ähnliche Rolle bezüglich der Constitution dieser Verbindungen spielen, sofern diese Verbindungen selbst sich in so hohem Grade analog verhalten, ist unzweifelhaft.

In der durch Vereinigung von Chlor mit Aethylen (dem s. g. ölbildenden Gas) C_4H_4 entstehenden Verbindung $C_4H_4Cl_2$, dem Chloräthylen (dem s. g. Oel des ölbildenden Gases), kann, in dem Maasse als die Einwirkung des Chlors fortgesetzt und durch Sonnenlicht unterstützt wird, ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt werden. Es entstehen nacheinander die Verbindungen:



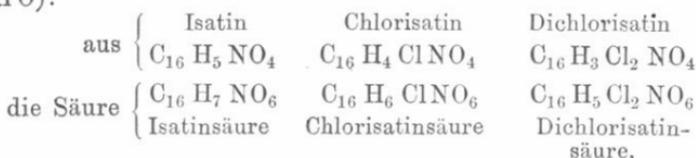
bis sich zuletzt C_4Cl_6 bildet. Diese Verbindungen verhalten sich keineswegs wie solche, die etwa die ganze Menge des Chlors als den einen und den Rest der darin enthaltenen Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) als

den anderen näheren Bestandtheil enthalten, sondern 1 At. Chlor ist in ihnen allen in anderer Weise enthalten, als die anderen Chloratome, und die letzteren fungiren, was die Zersetzungen betrifft, ähnlich wie Wasserstoff. Aus allen, eben in Eine Reihe zusammengestellten Verbindungen, sie mögen wenig oder viel Chloratome enthalten, wird z. B. durch die Einwirkung alkoholischer Kalilösung 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor, unter Bildung von Chlorkalium, ausgeschieden und es bleibt eine Verbindung, die auf 4 At. Kohlenstoff 4 At. Anderes, durch Wasserstoff und Chlor in wechselndem Verhältniss Repräsentirtes enthält. In dieser Weise entsteht

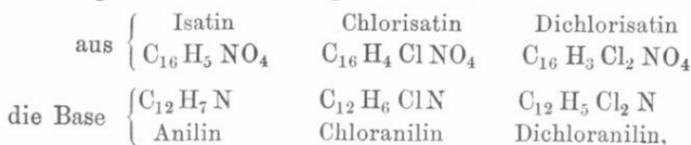


Das Gemeinsame in der Zusammensetzung der letzteren Zersetzungsproducte, der Umstand, dass die darin mit 4 At. Kohlenstoff verbunden bleibenden 4 At. anderer Substanzen in wechselnden Verhältnissen aus Wasserstoff und aus Chlor bestehen können, zeigt, dass Wasserstoff und Chlor allerdings in ähnlicher Weise in einer organischen Verbindung enthalten sein oder dass sie sich ohne Aenderung wesentlicher Eigenschaften der Verbindungen vertreten können.

Das durch Oxydation des Indigblaus mittelst Salpetersäure oder Chromsäure entstehende Isatin $C_{16}H_5NO_4$ wird durch Einwirkung von wässrigem Chlor zu Chlorisatin $C_{16}H_4ClNO_4$; dieses bildet sich auch bei Einwirkung von wässrigem Chlor auf Indigblau, zugleich mit Dichlorisatin $C_{16}H_3Cl_2NO_4$. Das Isatin und die genannten chlorhaltigen Verbindungen, welche 1 oder 2 At. Wasserstoff des Isatins durch Chlor ersetzt enthalten, verhalten sich nun in vielen Beziehungen ganz analog. Durch Einwirkung von heissem wässrigem Kali z. B. entsteht (unter Aufnahme der Elemente von 2 HO):



welche Säuren sich mit dem Kali (die Isatinsäure z. B. zu $KO, C_{16}H_6NO_5$) vereinigen. — Bei Destillation mit Kalihydrat entsteht (unter gleichzeitiger Zersetzung von 4 HO, Bildung von 4 CO_2 und Freiwerden von 2 H):



und das Chloranilin — Anilin, in welchem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist — hat, des Eintretens des als elektronegativer betrachteten Chlors ungeachtet, noch basische Eigenschaften.

Solche Thatsachen lehrten, dass in einer Verbindung Wasserstoff durch Chlor, und ebenso durch diesem ähnliche Elemente, vertreten werden kann,

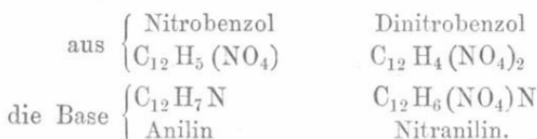
ohne dass die Haupteigenschaften der Verbindung dadurch abgeändert werden. Substitutionsproducte nannte man die aus einer Verbindung durch solche Vertretungen sich ableitenden Substanzen, und schenkte vorzugsweise Beachtung dem Umstand, dass die Substitutionsproducte häufig noch die Haupteigenschaften der ursprünglichen Verbindung haben; unter Haupteigenschaften verstand man den chemischen Charakter im Allgemeinen (sauren oder basischen z. B.) und die Zersetzungsarten (dass Zersetzung durch dieselben Agentien — z. B. die Einwirkung von Alkalien auf Essigsäure und Chloressigsäure, oder auf Isatin, Chlorisatin und Dichlorisatin, in den oben angegebenen Weisen — analoge Producte ergibt).

Solche Substitutionsproducte entstehen nun nicht allein bei der Vertretung eines Elementes durch ein anderes Element (des Wasserstoffs durch Chlor, Brom o. a.), sondern auch bei Vertretung eines Elementes durch eine Atomgruppe.

Bei der Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Benzol $C_{12}H_6$ entsteht Brombenzol $C_{12}H_5Br$. Das letztere verhält sich nicht dem ersteren gegenüber wie eine Verbindung, welche Brom als den einen näheren Bestandtheil enthält, sondern als eine analoge Verbindung; das Benzol und das Brombenzol erleiden z. B. bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von rauchender Schwefelsäure dieselbe Abänderung der Zusammensetzung; es entstehen hierbei

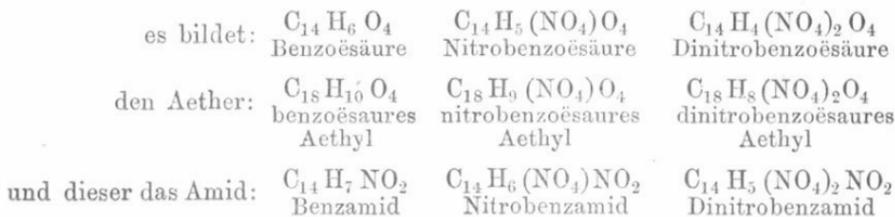
	$C_{12}H_6$	$C_{12}H_5Br$
aus	Benzol	Brombenzol
	$C_{12}H_5NO_4$	$C_{12}H_4BrNO_4$
	Nitrobenzol	Nitrobrombenzol
oder	$C_{12}H_6S_2O_6$	$C_{12}H_5BrS_2O_6$
	Sulfophenylsäure	Sulfobromphenylsäure

Aus dem Benzol $C_{12}H_6$ entsteht durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure das Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$. So wenig das Brombenzol im Vergleich mit dem Benzol den Charakter eines Bromids (eines das Brom als einen näheren Bestandtheil in sich enthaltenden Körpers) zeigt, so wenig zeigt das Nitrobenzol ein Verhalten, welches berechtigte, es als Sauerstoff einerseits und Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu dem zweiten näheren Bestandtheil vereinigt andererseits enthaltend zu betrachten. Das Nitrobenzol stellt sich im Gegentheil in gewissen Beziehungen dem Benzol selbst an die Seite; es lässt sich betrachten als durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff in diesem durch 1 At. Untersalpetersäure NO_4 entstanden, d. i. als $C_{12}H_5(NO_4)$. Es ist auch wieder solcher Abänderung der Zusammensetzung fähig, wie die, durch welche das Benzol zu Nitrobenzol wird; durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird es zu Dinitrobenzol $C_{12}H_4N_2O_8 = C_{12}H_4(NO_4)_2$. Nitrobenzol und Dinitrobenzol — zwei bezüglich des Sauerstoffgehaltes so ganz verschiedene Körper, welche aber als analoge Verbindungen dastehen, wenn man die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure anerkennt — zeigen in mehrfacher Beziehung analoges Verhalten. So z. B. entstehen bei Einwirkung von 6 At. Schwefelwasserstoff auf 1 At. Nitrobenzol oder Dinitrobenzol (unter gleichzeitiger Bildung von 4 HO und Ausscheidung von 6 S) Basen:



Das Nitranilin — Anilin, in welchem 1 At. H durch NO_4 vertreten ist — zeigt noch den basischen Charakter des Anilins.

Aus der übergrossen Zahl von Beweisen, welche für die Substitution unter Beibehaltung des chemischen Charakters bekannt geworden sind, möge noch Ein Beispiel angeführt werden. Die Benzoëssäure $C_{14}H_6O_4$ wird in dem thierischen Organismus zu Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$, und als letztere in dem Harn ausgeschieden. Durch Kochen der Benzoëssäure mit rauchender Salpetersäure wird in ihr 1 At. H durch 1 At. NO_4 ersetzt und es entsteht die Nitrobenzoëssäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$. Diese hat noch in dem Grade den chemischen Charakter der Benzoëssäure, dass sie in dem Organismus dieselbe Umwandlung erleidet; nach dem Genuss von Nitrobenzoëssäure wird im Harn Nitrohippursäure $C_{18}H_8(NO_4)NO_6$ ausgeschieden. — Die Nitrobenzoëssäure $C_{14}H_5NO_8 = C_{14}H_5(NO_4)O_4$ hat, ihres ungleich grösseren Sauerstoffgehaltes ungeachtet, noch den chemischen Charakter der Benzoëssäure $C_{14}H_6O_4$, und dasselbe gilt sogar noch für die Dinitrobenzoëssäure $C_{14}H_4N_2O_{12} = C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$, welche bei der Einwirkung einer warmen Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Benzoëssäure entsteht. Die drei Säuren geben mit Alkohol in gleicher Weise Aether, und die so entstehenden Aetherarten geben bei Einwirkung von Ammoniak in gleicher Weise Amide:



Die Erkenntniss, dass die Haupteigenschaften einer Verbindung noch fortbestehen können, wenn ein in die Zusammensetzung derselben eingehendes Element auch theilweise oder ganz durch ein anderes Element oder durch eine wie ein solches sich verhaltende Atomgruppe ersetzt wird, leitete zu einer der bis dahin in Geltung gewesenen Radicaltheorie entgegengesetzten Ansicht über die Constitution und Classification der organischen Verbindungen. Wie schon bemerkt, hatte die Radicaltheorie bis dahin die Sprache der elektrochemischen Theorie angenommen, alle organischen Verbindungen als aus zwei näheren Bestandtheilen bestehend hingestellt, und jeden dieser, wenn er zerlegbar war, wiederum als binär zusammengesetzt betrachtet; es war der qualitativen Natur, dem sogenannten elektrochemischen Charakter der Elemente ein so grosser Einfluss beigelegt worden, dass man im Allgemeinen annahm, wenn in einer ein organisches Radical enthaltenden Verbindung Chlor oder ein ähnlicher Körper an die Stelle von Wasserstoff im Radical trete, werde nothwendig die bisherige Gruppierung der Atome aufgehoben und eine neue Art Verbindung, mit einem ganz andersartig constituirten Radical, bilde sich. Die Erkenntniss der

Substitutionen mit Beibehaltung der chemischen Haupteigenschaften, wofür oben einige Beispiele gegeben wurden, liess von solchen Ansichten abgehen; aber als diese Erkenntniss kam, glaubte man von einigen Seiten zuerst dadurch die ganze Radicaltheorie in Frage gestellt, während doch nur die Ausdrucksweise, in welcher sich die Radicaltheorie bis dahin bewegt hatte, zu berichtigen und der Begriff des organischen Radicals zu erweitern war. — Das Eigentliche der Radicaltheorie — die Einsicht, dass Atomgruppen sich wie chemisch-unzerlegbare Körper bezüglich der Bildung von Verbindungen und bei Zersetzungen derselben verhalten können — war allerdings fast nur in der Sprache der elektrochemischen Ansichten ausgedrückt worden und die Erkenntniss, dass innerhalb einer Verbindung (und also auch innerhalb eines darin enthaltenen Radicals) Substitution des Wasserstoffes durch andere Körper möglich ist, war verhüllt geblieben. Diese Erkenntniss selbst, welche einen wesentlichen Punkt der bis dahin gehegten elektrochemischen Ansichten berichtigte, liess nun zunächst Alles mit elektrochemischen Ansichten in Verbindung Gebrachte bestreiten.

Mit der Begründung der Substitutionstheorie, welche an und für sich nur die eben erwähnte Erkenntniss umfasste, ging Hand in Hand die Bestreitung, dass die Verbindungen, namentlich die organischen, überhaupt binär (aus zwei näheren Bestandtheilen) zusammengesetzt seien, und namentlich, dass sie sich als binäre aus den bisher angenommenen Radicalen zusammensetzen; mit dem Nachweis, dass die neugefundenen Thatsachen den bis dahin gehegten Ansichten über den Einfluss der elektrochemischen Natur der Elemente auf das Verhalten ihrer Verbindungen widersprechen, glaubte man auch den Beweis geliefert, dass das chemische Verhalten der Verbindungen überhaupt nicht auf der Qualität der darin enthaltenen elementaren Atome, sondern auf der Zahl und der Anordnung derselben beruhe. Auf diese Kriterien hin — die Zahl der in 1 Atom einer Verbindung enthaltenen Atome und die Anordnung derselben, welche letztere man aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen zu beurtheilen versuchte — wollte man eine Eintheilung der organischen Verbindungen nach sogenannten Typen gründen, die, entsprechend wie in den beschreibenden Naturwissenschaften, für die einzelnen chemischen Substanzen als Arten angebe, welchen von ihnen solche Aehnlichkeit zukomme, dass sie zu demselben Geschlechte zu rechnen seien, und für die einzelnen Geschlechter von Verbindungen wiederum, welche von ihnen zu derselben Classe oder Familie zu zählen seien. Die organischen Verbindungen sollten, je nach der Anzahl der in 1 Atomgewicht derselben enthaltenen elementaren Atome, in Gruppen getheilt werden, die als Moleculartypen oder mechanische Typen (dem Begriffe der Classen oder Familien entsprechend) bezeichnet wurden; die innerhalb eines und desselben Molecular- oder mechanischen Typus ähnlichen chemischen Charakter zeigenden Verbindungen wurden als zu demselben chemischen Typus (dem Begriff des Geschlechtes entsprechend) gehörig betrachtet, und innerhalb desselben chemischen Typus sollten die einzelnen Verbindungen (als Arten) unterschieden werden. — Jede Verbindung sei als Eine Gruppierung von Atomen zu betrachten, nicht aber (wie es früher und namentlich im Geist der elektrochemischen Ansichten angenommen worden war) als etwas aus zwei Bestandtheilen, die wiederum binär gegliedert sein könnten, Zusammengefügtes. Jede Verbindung sei Ein Bauwerk, aus den elementaren Atomen als Bausteinen zusammengefügt,

und während die Glieder eines Molecular- oder mechanischen Typus dadurch charakterisirt seien, dass in ihre Construction eine gleich grosse Anzahl von Bausteinen eingehe, seien die Glieder desselben chemischen Typus nicht nur aus gleichviel Bausteinen, sondern auch in ähnlicher Anordnung der letzteren construirt; die Glieder desselben chemischen Typus seien ähnliche Bauwerke, nicht in Zahl, Form und Anordnung der Bausteine, sondern nur durch theilweise Verschiedenheit des Materials unterschieden. — Zu demselben Molecular- oder mechanischen Typus wurden z. B. gerechnet:

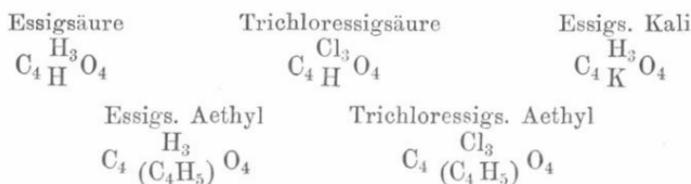
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$
Trichloressigsäure . . .	$C_4 Cl_3 H O_4$
Alkohol	$C_4 H_6 O_2$
Mercaptan	$C_4 H_6 S_2$;

die beiden ersteren Substanzen gehören auch zu einem und demselben chemischen Typus, und ebenso die beiden letzteren zu einem und demselben, aber von dem vorhergehenden verschiedenen chemischen Typus.

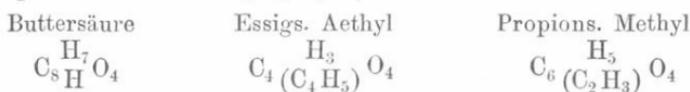
Die Classification nach Typen stellte allerdings viele organische Verbindungen (namentlich durch Substitution voneinander sich ableitende), die nach ihren Eigenschaften unzweifelhaft als sich nahe stehende zu betrachten sind, gut zusammen, besser als dies für die Radicaltheorie, auf dem Standpunkte, wo sich diese früher befand, möglich war. Aber viele ebenso gewiss sich nahe stehende Verbindungen, deren ähnliches chemisches Verhalten in der Classification nach der Radicaltheorie sehr genügende Darstellung fand, kämen nach der eben dargelegten älteren Typentheorie weit auseinander. Wenn die letztere einerseits die Analogie der Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ und der Trichloressigsäure $C_4 Cl_3 H O_4$ gut repräsentirte, sofern diese Säuren in demselben chemischen Typus Platz fanden, musste sie andererseits so analoge Säuren wie die Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$, Essigsäure $C_4 H_4 O_4$, Buttersäure $C_8 H_8 O_4$ u. s. w. in ganz verschiedene Moleculartypen vertheilen und weit auseinanderstellen; für die Analogie dieser Säuren, oder der unter sich so ähnliches Verhalten zeigenden Alkohole (des Holzgeistes $C_2 H_4 O_2$, des Weingeistes $C_4 H_6 O_2$, der im Kartoffelfuselöl enthaltenen Alkoholart $C_{10} H_{12} O_2$) u. a., bot die Classification nach der älteren Typentheorie keinen so einfachen Ausdruck als die Radicaltheorie, welche diese Säuren oder diese Alkohole als gleichartig constituirte Verbindungen ähnlicher Radicale auffasste.

Ebenso unthunlich, wie die Durchführung der Eintheilung der organischen Verbindungen nach Moleculartypen und nach chemischen Typen, war die Verwerfung des Begriffs eines organischen Radicals. Dass Atomgruppen bezüglich der Bildung von Verbindungen sich wie unzerlegbare Körper verhalten können, dass die Anwesenheit solcher Atomgruppen bei der Betrachtung der Constitution und bei der Classification der Verbindungen zu beachten und nicht etwa nur die Anzahl der in einem Atom einer Verbindung enthaltenen elementaren Atome zu berücksichtigen sei, war unzweifelhaft. Dass in 1 Atom Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ 24 und in 1 Atom Nitrobenzoësäure $C_{14} H_5 N O_5$ 28 elementare Atome enthalten sind, konnte nicht hindern, beide als demselben Typus angehörig zu betrachten; man musste in letzterer, als $C_{14} H_5 (NO_4) O_4$ betrachtet, die Untersalpetersäure NO_4 als Wasserstoff vertretend, als die Rolle eines Elementes spielend betrachten. Wenn Essigsäure als $C_4 H_4 O_4$ und essigsaurer Salz als $C_4 H_3 Me O_4$ (wo Me, Metall, Wasserstoff der Säure substituirt) zusammengestellt wurden,

stellte sich der Essigäther $C_8H_8O_4$ von selbst nicht etwa zu einem anderen Moleculartypus, sondern in denselben Typus wie die vorhergehenden Verbindungen als essigsäures Aethyl $C_4H_3(C_4H_5)O_4$; die Annahme der Alkoholradicale war kaum abzuweisen. — Auch ein Eingehen auf die Frage, wie die innere Constitution der Verbindungen sei, lag für die Typentheorie nahe; die mehr äusserlichen Kriterien, wieviel elementare Atome in 1 Atom einer Verbindung enthalten seien und welches der chemische Charakter der letzteren im Allgemeinen sei, waren für die Betrachtung und Darlegung der Beziehungen, in welchen die verschiedenen Verbindungen zueinander stehen, nicht ausreichend. In der Essigsäure $C_4H_4O_4$ können unter Beibehaltung des Charakters als Säure nur 3 Atome Wasserstoff durch andere Körper (Chlor z. B.) ersetzt werden; bei Bildung von Salzen wird in ihr nur 1 Atom Wasserstoff (durch Metall) ersetzt. Hierin lag Grund, den unter Beibehaltung des sauren Charakters ersetzbaren Wasserstoff von dem bei der Salzbildung durch ein Metall, bei der Aetherbildung durch ein Alkoholradical ersetzt werdenden in den Formeln zu unterscheiden; die Schreibart der Formeln:



lag nahe und war nöthig, um die chemische Verschiedenheit isomerer Körper auszudrücken, z. B. der isomeren Verbindungen von der gemeinsamen empirischen Formel $C_8H_8O_4$:



Die Vortheile der Radicaltheorie mit denen der Typentheorie für die Classification der organischen Verbindungen zu verbinden, wurde indess in umfassenderer Weise und mit grösserem Erfolg erst später versucht, als die Existenz zusammengesetzter Radicale wieder unbestritten dastand, neue Erfahrungen die Ansichten über die anzunehmenden organischen Radicale erweitert hatten und der Begriff der chemischen Typen selbst vereinfacht wurde. Der jetzt versuchten Verschmelzung der Radical- und der Typentheorie ging ein anderer Versuch voraus, die organischen Verbindungen bezüglich ihrer Constitution zu betrachten und zu classificiren, welcher die Annahme nicht darstellbarer organischer Radicale möglichst vermeiden und die Constitution der organischen Verbindungen von bekannten Körpern, und nicht von hypothetischen Radicalen, ausgehend darlegen wollte. In der sogenannten Kerntheorie wurde dies versucht: als Leitpunkte für die Classification möglichst einfache aber darstellbare organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, zu nehmen, welche gleichsam die Kerne abgeben, an die sich andere Substanzen bei der Bildung zusammengesetzterer Verbindungen anlagern. Den Kernen selbst wurde die Fähigkeit, dass ohne Aenderung ihrer Verbindbarkeit mit den anderen Substanzen der darin enthaltene

Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen vertreten werden könne, beigelegt; den verschiedenen Kernen wurde analoges Verhalten oder die Fähigkeit beigelegt, in derselben Weise andere Substanzen an sich anlagern zu lassen und so analoge Verbindungen zu bilden. Auf diese Art wurde in zweierlei Richtung die Uebersichtlichkeit über chemisch-ähnliche Verbindungen gewahrt: über die Verbindungen, die aus einem gewissen Kern und aus den daraus durch Substitution abgeleiteten Kernen in derselben Weise entstehen, und über die, welche aus verschieden viel elementare Atome in sich enthaltenden Kernen in derselben Weise entstehen. In einer Reihe von Verbindungen, die sich von dem Holzgeist und der Ameisensäure ableiten, wurde z. B. der Kohlenwasserstoff C_2H_2 , in einer Reihe von Verbindungen, die sich von dem Weingeist und der Essigsäure ableiten, der Kohlenwasserstoff C_4H_4 als Kern angenommen; das Anlagern von 2 O an einen Kern bedinge die Entstehung aldehydartiger Substanzen, das Anlagern von 4 O die von Säuren, das Anlagern von 2 H und 2 O die von alkoholartigen Substanzen u. s. w.; in den Kernen sei Wasserstoff durch andere Körper (Chlor oder Untersalpetersäure oder Metall z. B.) substituierbar. Eine Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffe (die Existenz organischer Radicale) wurde weniger angenommen, wohl aber in ausgedehnterem Maasse für die Erklärung der Bildung und der Constitution zusammengesetzterer Verbindungen der schon früher in der Wissenschaft aufgestellte Begriff der Paarung zu Hülfe genommen: dass nämlich organische mit anderen organischen oder unorganischen Substanzen, unter Ausscheidung von Wasser, Verbindungen eingehen können, welche die charakteristischen Eigenschaften jeder der zusammengetretenen Substanzen nicht mehr zeigen, aber doch bei gewissen Zersetzungen (Spaltungen) unter Wiederaufnahme der Elemente des Wassers die zusammengetretenen Substanzen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehende wieder ergeben können. — Wir gehen hier auf eine ausführlichere Darlegung der Kerntheorie und der auf sie gestützten Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen nicht näher ein; späteren Versuchen, die Constitution der Verbindungen zu betrachten und diese zu classificiren, gegenüber haben sich diese Ansichten als weniger einfach und zweckentsprechend herausgestellt, und was der Kerntheorie früher als eigenthümlicher Vortheil für die übersichtliche Betrachtung ganzer Reihen von Verbindungen zukam, ist, mindestens grösstentheils, in die Resultate dieser späteren Versuche mit übergegangen.

Für diese späteren Versuche war es wesentlich unterstützend, dass mit dem Vorschreiten der Wissenschaft neue Anhaltspunkte zur Feststellung der Formeln der Verbindungen sich ergaben.

Für die überwiegend grosse Mehrzahl organischer Verbindungen nahm man wahr, dass (stets die in diesem Buche bisher gebrauchten Atomgewichte der Elemente vorausgesetzt) ihre Formeln nur gerade Anzahlen Kohlenstoffatome enthalten; dass auch die Summen der darin enthaltenen Wasserstoff-, Chlor-, Jod-, Brom-, Untersalpetersäure-, Stickstoff- und Metallatome gerade Zahlen sind; dass endlich die Anzahlen der darin enthaltenen Atome Sauerstoff und Schwefel gerade Zahlen sind. Diese, häufig als das Gesetz der paaren Atomzahlen bezeichneten, Regelmässigkeiten, deren Prüfung mehrfach, wo früher aufgestellte Formeln ihnen zu wider-

sprechen schienen, zur Berichtigung dieser Formeln leitete, gaben in manchen Fällen Anlass, die Formeln (durch Verdoppelung der bisher gebräuchlichen z. B.) so anzunehmen, dass diese ihnen entsprechen. Auf die theoretische Bedeutung dieser Gesetzmässigkeiten kommen wir später zurück.

Für die überwiegend grosse Mehrzahl organischer Verbindungen ergab sich auch, dass sie im Dampfzustande Condensation auf 4 Volume (vergl. S. 164) zeigen, und man benutzte auch dies als Anhaltspunkt, die Formeln von Verbindungen festzustellen, nämlich sie so anzunehmen, dass sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen.

Es ist beachtungswerth, dass die Formeln, welche mit der letzteren Regelmässigkeit in Uebereinstimmung stehen, auch mit der ersteren in Einklang sind. Die früher für das Aceton angenommene Formel C_3H_6O entsprach z. B. keiner der genannten Regelmässigkeiten; die jetzt dafür angenommene $C_6H_{10}O_2$ entspricht beiden. Die Formel des Aethers muss nicht C_4H_8O , sondern verdoppelt, $C_8H_{16}O_2$, geschrieben werden, wenn sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen soll, und die letztere (auch nach gewissen Bildungsweisen des Aethers wahrscheinlichere) Formel, nicht die erstere, genügt dem Gesetze der paaren Atomzahlen. Für die aus dem Amylalkohol $C_{10}H_{22}O_2$ durch eine Reihe von Operationen zu erhaltende, als Amyl bezeichnete Verbindung erschien es als zweifelhaft, ob ihre Formel $C_{10}H_{22}$ oder $C_{20}H_{44}$ zu schreiben sei; die letztere, nicht die erstere, entspricht einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume und genügt gleichzeitig dem Gesetz der paaren Atomzahlen.

Eine weitere Stütze für die Feststellung der Formeln fand man in den Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften. Bei analogen Körpern, deren Formeln eine Reihe gleichmässiger verschiedener Glieder bilden, fand man vielfach, dass auch gewisse physikalische Eigenschaften derselben Glieder regelmässiger Reihen sind. Es gab dies, wenn über die Formeln einiger solcher Verbindungen kein Zweifel war, einen Anhaltspunkt, die streitige Formel einer anderen Verbindung, deren Eigenschaften ihr unter den ersteren ihren Platz anwiesen, festzusetzen.

Die Formel des gewöhnlichen Aethers wurde zuerst C_4H_8O geschrieben und für diesen Körper angenommen, er entstehe aus dem Alkohol $C_4H_8O_2$ einfach durch das Austreten von 1 At. Wasser (HO) oder der Elemente desselben; Entsprechendes wurde, nachdem noch andere Alkoholarten bekannt geworden waren, für die aus diesen in gleicher Weise sich ableitenden s. g. einfachen Aetherarten angenommen. Dafür indessen, dass die Formel des Aethers richtiger verdoppelt, $C_8H_{16}O_2$ geschrieben werde, sprach, was man später bezüglich der Condensation des Dampfes organischer Verbindungen und der Gesetze der paaren Atomzahlen erkannte (vergl. oben). Es sprach dafür, den gewöhnlichen Aether als $C_8H_{16}O_2$ und als aus dem Alkohol $C_4H_8O_2$ durch das Eintreten von 1 At. Aethyl an die Stelle von 1 At. Wasserstoff entstehend zu betrachten, die Erkenntniss neuer Bildungsweisen desselben: dass z. B. die aus Alkohol und Kalium darzustellende Verbindung $C_4H_7KO_2$ mit Jodäthyl C_4H_9J Jodkalium und Aether giebt; und dass der hierbei entstehende Aether wirklich durch $C_8H_{16}O_2$ und nicht durch $2C_4H_8O$ auszudrücken sei, wurde durch den Nachweis dargethan, dass bei der Behandlung der Verbindung $C_4H_7KO_2$

mit Jodmethyl $C_2 H_3 J$ nicht etwa neben Jodkalium zwei Aetherarten, Aethyläther $C_4 H_5 O$ und Methyläther $C_2 H_3 O$, getrennt entstehen, sondern Eine Aetherart, der s. g. Methyläthyläther, entsteht, welcher eine andere Formel als $C_6 H_8 O_2$ nicht beigelegt werden kann. Dass aber wirklich die s. g. einfachen Aetherarten (wie der aus dem Aethylalkohol darzustellende Athyläther und der in analoger Weise aus dem Butyl- oder dem Amylalkohol entstehende Butyl- oder Amyläther) mit den s. g. gemischten Aetherarten (wie z. B. der Methyläthyläther) in Eine Reihe zu stellen, nicht aber erstere als einfachere Verbindungen den letzteren als complicirteren gegenüber zu stellen sind, geht daraus hervor, dass alle diese Verbindungen sich bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften in Eine Reihe stellen. So z. B. bezüglich der Siedepunkte; es ergibt sich, man mag die ersteren (wenn man ihnen die verdoppelten Formeln beilegt) oder die letzteren Verbindungen unter sich oder beide untereinander vergleichen, für den Mehrgehalt der Formel an $x C_2 H_2$ ein Höherliegen des Siedepunkts um nahezu $x \cdot 24^\circ$. Und ebenso bezüglich der Dampfdichte; einen Mehrgehalt der Formel an $x C_2 H_2$ entspricht ein Grössersein der Dampfdichte um $x \cdot 0,485$.

Es siedet:		Dampfdichte:
der Methyläther ($C_2 H_3 O$ o. $C_4 H_6 O_2$?)	bei ungefähr — $20^\circ C.$	1,59
„ Methyläthyläther ($C_6 H_8 O_2$)	„ „ + 10	2,08
„ Aethyläther ($C_4 H_5 O$ o. $C_8 H_{10} O_2$?) bei 34	2,56
„ Aethylbutyläther ($C_{12} H_{14} O_2$)	bei ungefähr 80	3,53
„ Amyläther ($C_{10} H_{11} O$ o. $C_{20} H_{22} O_2$?)	„ „ 175	5,47

Ebenso konnte dafür, wie die Formeln der s. g. Alkoholradicale für den freien Zustand derselben zu schreiben seien, dass die Formel des freien Amyls $C_{20} H_{22}$ (und nicht $C_{10} H_{11}$) und ebenso die Formel des aus dem Butylalkohol $C_8 H_{10} O_2$ erhaltenen freien Butyls $C_{16} H_{18}$ (und nicht $C_8 H_9$) sei, kaum mehr ein Zweifel herrschen, als Verbindungen, in welche verschiedene Radicale bei ihrem Freiwerden gleichzeitig eingehen, dargestellt und untersucht waren, denen nur die unten angegebenen Formeln beigelegt werden können und mit welchen doch nach allen Eigenschaften das Butyl und das Amyl in Eine Reihe gehören:

	Siedepunkt	Spec. Gew. bei $0^\circ C.$	Dampfdichte
Aethyl-Butyl $C_{12} H_{14}$	$62^\circ C.$	0,701	2,97
Aethyl-Amyl $C_{14} H_{16}$	85	0,707	3,46
Butyl $C_{16} H_{18}$	109	0,706	3,94
Butyl-Amyl $C_{18} H_{20}$	132	0,725	4,42
Amyl $C_{20} H_{22}$	156	0,741	4,91

Dass man zu dem Resultate kam, die s. g. Alkoholradicale wie Aethyl, Butyl, Amyl u. a. in dem freien Zustand und die als Aethyl-Butyl, Aethyl-Amyl u. s. w. bezeichneten Substanzen seien nicht Verbindungen verschiedener sondern Verbindungen derselben Ordnung, war von grosser Wichtigkeit für die Erkenntniss, dass das Atomgewicht eines Körpers im freien Zustand von dem Aequivalentgewicht, mit welchem er in Verbindungen eingeht, verschieden sein kann, und dass, wie zwei Aequivalente verschiedener Körper sich zu einem Atom einer Verbindung vereinigen können (z. B. 1 Aeq. Aethyl $C_4 H_5$ mit 1 Aeq. Amyl $C_{10} H_{11}$ zu 1 Atom Aethyl-Amyl $C_{14} H_{16}$),

so auch zwei Aequivalente desselben Körpers zu 1 Atom dieses Körpers wie derselbe im freien Zustande existirt (1 Aeq. Amyl $C_{10}H_{11}$ z. B. mit 1 Aeq. Amyl $C_{10}H_{11}$ zu 1 Atom Amyl $C_{20}H_{22}$ im freien Zustand). Wir kommen darauf, wie die Begriffe Aequivalentgewicht und Atomgewicht schärfer unterschieden wurden und noch die weitere Unterscheidung des Begriffs Moleculargewicht gemacht wurde, am Ende dieses Abschnitts (S. 352) noch ausführlicher zurück.

Für die Feststellung der Formeln wie für die Erkenntniss der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften war ferner die Wahrnehmung von grösster Wichtigkeit, dass Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten einen hohen Grad von Analogie zeigen, häufig um gleichviel Kohlenstoff- und Wasserstoffatome verschiedene Formeln besitzen. Man nannte solche Verbindungen, die bei analogem Verhalten um $x C_2 H_2$ differirende Formeln haben, homologe Substanzen. Je geringer bei solchen Substanzen die Differenz der Formeln ist, um so geringer sind auch die Unterschiede in den Eigenschaften; je grösser die Differenz der Formeln oder der Abstand ist, welcher zwei Glieder homologer Substanzen in derselben Reihe voneinander trennt, eine um so grössere Verschiedenheit zeigt sich auch in den Eigenschaften, so dass zwei weit auseinanderstehende Glieder derselben Reihe für sich betrachtet gänzliche Ungleichheit der Eigenschaften ergeben können (aus den folgenden Beispielen z. B. die Ameisensäure verglichen mit der Stearinsäure), während die Beachtung der zwischenstehenden Glieder einen allmäligen Uebergang zwischen den so verschiedenartigen Eigenschaften und einen deutlichen Zusammenhang in den Eigenschaften aller Glieder nachweist. — Für solche Reihen homologer Substanzen geben einige Beispiele ab:

die Säuren:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$
.
Palmitinsäure	$C_{32} H_{32} O_4$
Stearinsäure	$C_{36} H_{36} O_4$

die Alkohole:

Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$
Weingeist	$C_4 H_6 O_2$
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$
Caproylalkohol	$C_{12} H_{14} O_2$
.
Aethal	$C_{32} H_{34} O_2$

die Kohlenwasserstoffe:

Aethylen	$C_4 H_4$
Propylen	$C_6 H_6$
Butylen	$C_8 H_8$
Amylen	$C_{10} H_{10}$
Caproylen	$C_{12} H_{12}$

die Basen:

Anilin	$C_{12} H_7 N$
Toluidin	$C_{14} H_9 N$
Xylidin	$C_{16} H_{11} N$
Cumidin	$C_{18} H_{13} N$
Cymidin	$C_{20} H_{15} N$

Welche einfachen Beziehungen zwischen einzelnen physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung für die Glieder solcher Reihen statt haben, wurde schon S. 189 f. und 202 ff. besprochen. — Für die Uebersicht der organischen Verbindungen wurde die Classification nach

Reihen von grosser Wichtigkeit. Für die allgemeinere Betrachtung des chemischen Verhaltens erwuchs aus der Erkenntniss und Aufstellung solcher Reihen ein eben so grosser Vortheil, sofern ganze Reihen homologer Verbindungen nun durch allgemeine Formeln (die oben genannten Säuren z. B. als die Säuren $C_n H_n O_4$, die genannten Alkohole als die Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ u. s. w.) repräsentirt werden konnten, und die allen Gliedern derselben Reihe gemeinsamen Zersetzungen und Verbindungen sich nun auch in allgemeinsten Weise, und nicht lediglich für specielle Fälle, darlegen liessen (so z. B., dass aus jedem Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$ durch Entziehung der Elemente von 2 HO ein Kohlenwasserstoff $C_n H_n$ entsteht; dass die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ mit Chlor oder Brom Verbindungen $C_n H_n Cl_2$ oder $C_n H_n Br_2$ bilden; dass jeder Säure $C_n H_n O_4$ ein Amid von der Zusammensetzung $C_n H_{n+1} NO_2$ entspricht, u. s. w.). Es gewann hiermit auch die Erkenntniss der Zusammensetzung vieler Substanzen einen höhern Grad von Sicherheit, da man für die Feststellung der Formel einer einzelnen Substanz oft sich nicht auf die bei der Untersuchung der letzteren erhaltenen speciellen Resultate zu beschränken brauchte, sondern sich auch auf das bezüglich der Zusammensetzung ganzer Gruppen von Körpern Erkannte stützen konnte.

Gleichzeitig mit der Gewinnung neuer Anhaltspunkte für die Feststellung der einzelnen organischen Verbindungen beizulegenden empirischen Formeln wurden aber auch für die Betrachtung der rationellen Constitution dieser Verbindungen schon früher benutzte Gesichtspunkte noch mehr befestigt und neue gewonnen. Dass Kohlenwasserstoffe sich elementaren Körpern entsprechend verhalten und als häufiger vorkommende nähere Bestandtheile organischer Verbindungen anzusehen seien — dass z. B. die s. g. Alkoholradicale, das Methyl $C_2 H_3$, das Aethyl $C_4 H_5$ u. s. w., in gewissen organischen Verbindungen wirklich als nähere Bestandtheile enthalten seien, den Wasserstoff in anderen vertretend —, war bezweifelt worden, theils weil diese Kohlenwasserstoffe nicht für sich darstellbar waren, theils weil, wo die Radicaltheorie Vertretung von Wasserstoff durch solche Radicale annahm, der chemische Charakter der so entstehenden Verbindung geändert erschien (aus den Säuren z. B., wenn ihre Zusammensetzung so abgeändert wurde, dass man Ersetzung von Wasserstoff in ihnen durch ein Alkoholradical annehmen konnte, Verbindungen von einem ganz anderen und besonderen chemischen Charakter, Aetherarten, entstehen). Aber es wurden nun Thatsachen bekannt, die die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch solche Radicale unter Beibehaltung des chemischen Charakters und damit die Existenz der kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Radicale ebenso bestimmt darthaten, wie die Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff unter Beibehaltung des chemischen Charakters (in der Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ z. B. unter Bildung von Nitrobenzoësäure $C_{14} H_5 (NO_4) O_4$, oder in dem Anilin $C_{12} H_7 N$ unter Bildung von Nitranilin $C_{12} H_6 (NO_4) N$) die Untersalpetersäure NO_4 als ein Radical hatte anerkennen lassen. Die Entdeckung, dass in dem Ammoniak $H_3 N$ ein Wasserstoffatom nach dem anderen durch Alkoholradicale ersetzbar sei (z. B. im Aethylamin $H_2 (C_4 H_5) N$, im Diäthylamin $H (C_4 H_5)_2 N$, im Triäthylamin $(C_4 H_5)_3 N$), und zwar unter Fortdauer des basischen Charakters der Verbindungen, war von grossem Einfluss für die allgemeinere Annahme der Existenz aus Koh-

lenstoff und Wasserstoff bestehender Radicale, und auch die Isolirung der letzteren wurde später bewerkstelligt.

Fortgesetzte Untersuchungen des chemischen Verhaltens führten endlich dazu, für die Constitution ganzer Gruppen wichtiger Verbindungen schon früher ausgesprochene Annahmen in weiterem Umfange anerkennen zu lassen, und so in die Betrachtung der Constitution und damit in die Classification grössere Einheit zu bringen. Die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale in organischen Säuren (vergl. S. 288) wurde z. B. wesentlich verallgemeinert durch die Wahrnehmung, dass bei gewissen Einwirkungen einiger Chlorverbindungen u. a. ein Theil des Sauerstoffs in einer organischen Säure oder einem Salze derselben in einer anderen Form austritt, als ein anderer Theil des Sauerstoffs. Dafür z. B., dass essigsäures Natron mit Phosphoroxchlorid neben phosphorsaurem Natron eine Verbindung $C_4H_3O_2Cl$ giebt (entsprechend dem Schema: $3C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = Na_3PO_5 + 3C_4H_3O_2Cl$) und dass diese letztere Verbindung bei Einwirkung auf Wasser wieder zu Essigsäure wird, wie für eine Reihe anderer Vorgänge, fand man den einfachsten Ausdruck in der Annahme, in der Essigsäure $C_4H_4O_4$ sei (analog wie früher in der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ ein Radical $C_{14}H_5O_2$ angenommen worden war) ein sauerstoffhaltiges Radical $C_4H_3O_2$ enthalten, welches man nun als Acetyl bezeichnete; es ist dies eine Atomgruppe, welche factisch aus der Essigsäure heraus in andere Verbindungen übergeführt und aus den letzteren wiederum in die Form von Essigsäure zurückgeführt werden kann.

Jene Anhaltspunkte, die für die Feststellung der Formeln der Verbindungen gewonnen wurden — namentlich die Erkenntniss, es seien die Formeln der organischen Verbindungen so zu schreiben, dass die dadurch repräsentirten Quantitäten der Substanzen im Gas- oder Dampfzustande gleich grosse Räume erfüllen (dass die Formeln gleiche Condensation im Gas- oder Dampfzustande ausdrücken) —, und jene Erweiterungen in den Ansichten über die organischen Radicale — dass ausser den aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten, namentlich in den Alkoholen und vielen von diesen sich ableitenden Verbindungen anzunehmenden Radicalen auch sauerstoffhaltige, namentlich in den organischen Säuren, anzunehmen seien —, ermöglichten die Aufstellung einer von vielen Chemikern jetzt getheilten Ansicht über die Constitution und die zweckmässigste Classification des grössten Theiles der organischen Verbindungen. Diese Ansicht, die neuere Typentheorie, suchte die Vortheile der Radicaltheorie mit denen der Typentheorie zu verbinden, und gleichzeitig mit der Classification nach Typen auch die in der organischen Chemie so durchgreifende Classification nach Reihen analoger Körper zu ermöglichen; es gelang ihr dies, indem der Begriff des chemischen Typus jetzt umfassender und zugleich einfacher hingestellt wurde, als er ursprünglich (vergl. S. 295) ausgesprochen worden war. Unter Substanzen, die demselben Typus zuzurechnen seien, wurden jetzt Körper verstanden, welche dieselbe Zahl näherer Bestandtheile, in derselben Weise zusammengeordnet, in sich enthalten; die näheren Bestandtheile können unzerlegbare (Elemente) oder zerlegbare (zusammengesetzte Radicale) sein. Die Benennung der Typen geschah nach der einfachsten oder einer der einfachsten, nur unzerlegbare nähere Bestandtheile in sich enthaltenden Verbindungen. Für diese einfachsten, ge-

wöhnlich der unorganischen Chemie zugerechneten Verbindungen wurden gleichfalls die Formeln so angenommen, dass sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen (dass die dadurch ausgedrückten Mengen Substanz im Gas- oder Dampfzustande den 4fachen Raum erfüllen, wie die durch O ausgedrückte Menge Sauerstoffgas); und eine Rechtfertigung dafür, dem entsprechend die Formel des freien Wasserstoffs H_2 oder die des Wassers H_2O_2 zu schreiben, fand man in der Wahrnehmung, dass bei den Veränderungen organischer Substanzen, bei welchen Wasserstoff oder Wasser als Einwirkendes oder Ausgeschiedenes in Betracht kommt, so weit sich mit Sicherheit ermesen lässt, im Allgemeinen nicht durch H oder HO, sondern durch H_2 oder H_2O_2 oder Multipla hiervon auszudrückende Quantitäten einwirken oder austreten.

Bezüglich der Betrachtungen, die dafür maassgebend waren, welche unorganische Substanzen als Typen zu wählen und welche Verbindungen auf einen gewissen Typus zu beziehen seien, können wir hier nur kurze Andeutungen geben.

Flüchtige Basen bezog man auf das Ammoniak, mit welchem viele grosse Aehnlichkeit im Verhalten zeigen und aus welchem eine grosse Zahl solcher Basen in der Art dargestellt werden kann, dass man Wasserstoff im Ammoniak durch zusammengesetzte Radicale vertreten werden lässt. Die Einwirkung von Jodäthyl C_4H_5J auf Ammoniak giebt die Verbindung $NH_3(C_4H_5)J$, und die Behandlung derselben mit Alkalien das Aethylamin $NH_2(C_4H_5)$; das letztere vereinigt sich wiederum mit Jodäthyl zu $NH_2(C_4H_5)_2J$, und diese Verbindung giebt mit Kali behandelt Diäthylamin $NH(C_4H_5)_2$, aus welchem in ganz entsprechender Weise dann auch Triäthylamin $N(C_4H_5)_3$ erhalten werden kann. Das Ammoniak ist für die ganze grosse Gruppe flüchtiger Basen, welche durch die allgemeine Formel NC_nH_{n+3} repräsentirt wird, der (wenn man $n = 0$ setzt, sich ergebende) Ausgangspunkt. — Die als Amide bezeichneten Verbindungen stellen sich dem Ammoniak ihrer einfachsten Bildungsweise nach nahe, und lassen sich auf es als Typus am Ungezwungensten beziehen. Ammoniak NH_3 wird bei der Einwirkung von Kalium zu Kaliumamid NH_2K , durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$ zu Benzamid $NH_2(C_{14}H_5O_2)$; Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$ bildet mit Kaliumamid Benzamid $NH_2(C_{14}H_5O_2)$ und Dibenzamid $NH(C_{14}H_5O_2)_2$, mit Anilin, welches dem Aethylamin $N(C_4H_5)H_2$ analog als Phenylamin $N(C_{12}H_5)H_2$ zu betrachten ist, Phenylbenzamid $N(C_{12}H_5)H(C_{14}H_5O_2)$ und bei weiterer Einwirkung auf die letztere Substanz Phenyldibenzamid $N(C_{12}H_5)(C_{14}H_5O_2)_2$.

Dem Typus Wasser — wenn man dieser Verbindung die Formel H_2O_2 beilegt, welche einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume entspricht und dem Gesetz der paaren Atomzahlen genügt (vergl. S. 298), auch in dem oben Bemerkten noch weitere Rechtfertigung findet — ordnen sich zunächst, indem man sich den Wasserstoff im Wasser theilweise oder ganz durch Metalle ersetzt denkt, Oxyhydrate und wasserfreie Oxyde unter. Die Einwirkung von Kalium auf Wasser H_2O_2 lässt Kalihydrat KHO_2 , die weitere Einwirkung von Kalium auf das letztere wasserfreies Kali K_2O_2 entstehen. — Denkt man sich jenen Wasserstoff im Wasser theilweise oder ganz durch sauerstofffreie zusammengesetzte (Alkohol-) Radicale ersetzt, so resultiren Alkohole und s. g. einfache Aetherarten. Für die wichtigste Gruppe von Alkoholen und Aethern, welche durch die allgemeine Formel

$C_nH_{n+2}O_2$ repräsentirt ist, ergibt sich, wenn man $n = 0$ setzt, H_2O_2 als Ausgangspunkt. Wasser H_2O_2 kann, nach vorgängiger Umwandlung desselben in ein Oxydhydrat $MeHO_2$ durch Behandlung des letzteren mit Jodäthyl C_4H_5J , zu Alkohol $(C_4H_5)HO_2$ werden und dieser giebt nach Umwandlung in die Verbindung $(C_4H_5)KO_2$ durch abermalige Behandlung derselben mit Jodäthyl gewöhnlichen Aether $(C_4H_5)_2O_2$ (vergl. S. 299 f.). — Auch sauerstoffhaltige Säuren in dem für sich möglichst entwässerten Zustand (wie man sie früher als Säurehydrate betrachtet hatte, vergl. S. 260) und aus ihnen darzustellende s. g. wasserfreie Säuren oder Säuren-Anhydride liessen sich am Einfachsten beziehen auf den Typus Wasser und betrachten als Wasser, in welchem der Wasserstoff theilweise oder ganz durch sauerstoffhaltige oder Säure-Radicale überhaupt ersetzt sei. Durch Einwirkung von Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ auf Wasser H_2O_2 wird dieses zu Essigsäure $(C_4H_3O_2)HO_2$, durch Einwirkung des Chloracetyls auf Natronhydrat $HNaO_2$ entsteht essigsäures Natron $(C_4H_3O_2)NaO_2$, und durch Behandlung des letzteren mit Chloracetyl lernte man wasserfreie Essigsäure (Essigsäure-Anhydrid) $(C_4H_3O_2)_2O_2$ darstellen. Mehrere unorganische sauerstoffhaltige Säuren, die Salpetersäure z. B., ordneten sich derselben Betrachtungsweise ungezwungen unter. Die Beziehung der neutralen Salze solcher Säuren auf den Typus Wasser geht schon aus dem Vorstehenden hervor, und ebenso einfach ergab sich die Auffassung der s. g. zusammengesetzten Aetherarten solcher Säuren als Wasser H_2O_2 , in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein Alkoholradical und das andere durch ein Säureradical ersetzt ist; die Einwirkung von Chloracetyl $(C_4H_3O_2)Cl$ auf Alkohol $(C_4H_5)HO_2$ lässt essigsäures Aethyl $(C_4H_5)(C_4H_3O_2)O_2$ entstehen.

Auf den Typus Wasserstoff H_2 wurden bezogen Verbindungen, welche neben Wasserstoff ein Element oder ein Radical enthalten, das in Verbindungen Wasserstoff ersetzen kann, oder nur solche Elemente oder Radicale. So z. B. der Chlorwasserstoff HCl und Chlormetalle $MeCl$, oder die Blausäure als Cyanwasserstoff $H(C_2N)$ und die Cyanmetalle $Me(C_2N)$. So, als sauerstoffhaltige Radicale in sich enthaltende Verbindungen, das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff $(C_{14}H_5O_2)H$ (vergl. S. 288) oder das Aldehyd als Acetylwasserstoff $(C_4H_3O_2)H$, ferner das Chlorbenzoyl $(C_{14}H_5O_2)Cl$ oder das Chloracetyl $(C_4H_3O_2)Cl$. So, als sauerstofffreie Radicale in sich enthaltend, das Sumpfgas als Methylwasserstoff $(C_2H_3)H$, Methyl-Aethyl $(C_2H_3)(C_4H_5)$, Aethyl im freien Zustand $(C_4H_5)_2$ (vergl. S. 300 f.), Chloräthyl $(C_4H_5)Cl$, Zinkmethyl $Zn(C_2H_3)$ u. a. So endlich, als sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Radicale in sich enthaltend, das (auch bei Einwirkung von Chloracetyl $(C_4H_3O_2)Cl$ auf Zinkmethyl $Zn(C_2H_3)$ entstehende) Aceton als $(C_4H_3O_2)(C_2H_3)$ und analoge Verbindungen.

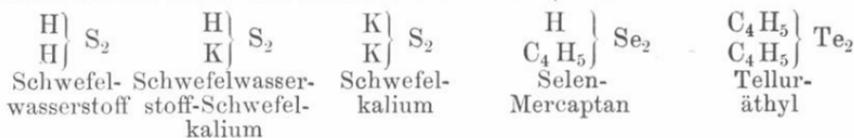
Die S. 306 gegebene Zusammenstellung möge innerhalb der dieser Schrift gesteckten Grenzen zeigen, wie sich eine grosse Zahl organischer Verbindungen unter die eben besprochenen Typen — den Wasser-, den Wasserstoff-*)

*) Man unterschied früher als verschiedene Typen den Wasserstofftypus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ und den Chlorwasserstofftypus $\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}$, welche indess bezüglich der Anordnung der constituirenden Theile hinlänglich viel Uebereinstimmung bieten, um die dahin gehörigen Verbindungen hier zusammenfassen zu lassen.

und den Ammoniaktypus — ordnet, und zugleich eine Andeutung geben, wie man unorganische Verbindungen unter einen gemeinschaftlichen Ueberblick mit organischen zu bringen versuchte.

Man sieht leicht ein, wie die Glieder homologer Reihen und wie analoge Körper, die unter sich nicht homolog sind, nach dieser Betrachtungsweise aufzufassen sind, und wie innerhalb eines und desselben Typus die verschiedenartigsten Verbindungen sich übersichtlich zusammenstellen lassen, je nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche in dem als Ausgangspunkt gewählten Körper (dem Wasser $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ z. B.) vertreten erscheinen, und je nach der Natur der Elemente oder zusammengesetzten Radicale, welche Wasserstoff in jenem Körper vertreten. In dieser Beziehung mag noch erinnert werden, dass die Radicale, jedoch mit allmählichem Uebergang, sich in der Art verschieden zeigen, dass einige — an die Auffassung der elektrochemischen Theorie erinnernd, als positive bezeichnete — den Wasserstoff des Typus theilweise vertretend der Verbindung mehr basische Eigenschaften ertheilen (so Kalium, Ammonium, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Radicale), während andere — als negative bezeichnete — den Wasserstoff theilweise vertretend den Verbindungen einen mehr sauren Charakter ertheilen oder den basischen Charakter des Typus aufheben (so Cyan, Chlor, die sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale); der noch ersetzbare Wasserstoff in den basischen Verbindungen zeigt sich vorzugsweise leicht ersetzbar durch ein negatives, der noch ersetzbare Wasserstoff in den sauren Verbindungen zeigt sich vorzugsweise leicht ersetzbar durch ein positives Element oder zusammengesetztes Radical. Die Verbindungen selbst bezeichnet man, je nach dem Charakter, den ihnen das darin enthaltene Element oder zusammengesetzte Radical mittheilt, wohl auch als positive (in der Tabelle S. 306 die links stehenden) oder negative (in der Tabelle die rechts stehenden), oder bei mehr indifferentem Verhalten als intermediäre (die in der Mitte stehenden).

Die Zahl der Verbindungen, welche sich dem eben in Rede stehenden Classificationsversuche unterordnen, wird dadurch noch eine beträchtlich grössere, dass man sich in den Typen Wasser und Ammoniak nicht nur den Wasserstoff, sondern auch den Sauerstoff und den Stickstoff durch andere Elemente vertreten denken kann. Dem Typus Wasser H_2O_2 gesellen sich z. B. auch Verbindungen zu, welche Schwefel oder Selen oder Tellur an der Stelle des Sauerstoffs enthalten; z. B.:



Die Erkenntniss, dass die Cyansäure (das s. g. Cyansäurehydrat) sammt den cyansauren Salzen und die s. g. Schwefelcyanwasserstoffsäure sammt den Schwefelcyanalzen, welche Verbindungen man früher als ganz verschiedenartig constituirte betrachtet hatte, analoge und nur durch Vertretung des Sauerstoffs in den ersteren durch Schwefel in den letzteren verschiedene seien, fand ihren einfachsten Ausdruck in den Formeln:

$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{O}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{S}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2$
Cyansäure	Cyansaures Kali	Cyansaures Aethyl	Schwefel- cyanwas- serstoff	Schwefel- cyanalium	Schwefel- cyanäthyl

Ebenso erscheint in dem zum Typus Ammoniak zu zählenden Verbindungen der Stickstoff vertretbar durch Phosphor oder Arsen oder Antimon; z. B. in:

$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{P}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{P}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{As}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{Sb}$
Phosphorwas- serstoff	Triäthylphosphin	Triäthylarsin	Triäthylstibin.

Die im Vorstehenden besprochenen Typen umfassen jedoch bei Weitem nicht alle Verbindungen. Es ist z. B. für die S. 267 ff. als mehrbasische besprochenen sauerstoffhaltigen Säuren, deren Atom 2 oder mehr Atome oder Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs in sich enthält, nicht möglich, sie auf den Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$, indem man sich Wasserstoff darin durch ein Säureradical vertreten denkt, zu beziehen. Solche Säuren haben aber noch das Eigenthümliche, dass, soweit nach ihren Verbindungen geurtheilt werden kann, das für jede von ihnen Charakteristische — das in jeder anzunehmende Säureradical — auf mehr Atome gewisser einfacherer Verbindungen bei Reactionen einzuwirken und mehr Atome von Elementen oder anderen Radicalen in Ein Atom der entstehenden Verbindung zu bringen vermag, als dies für einbasische Säuren und die in ihnen anzunehmenden Radicale der Fall ist. Während 1 At. der einbasischen Essigsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ zur Bildung ihrer neutralen Salze $\text{C}_4\text{H}_3\text{MeO}_4$ 1 At. Metall in sich eintreten lässt, und zur Bildung von Essigsäure-Aether mit 1 At. Alkohol $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ in Wechselwirkung tritt und 1 At. dieser Aetherart $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{O}_4$ (4 Vol. Dampf entsprechend) entstehen lässt: braucht 1 At. der zweibasischen Bernsteinsäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8$ zur Bildung ihrer neutralen Salze $\text{C}_8\text{H}_4\text{Me}_2\text{O}_8$ 2 At. Metall und wirkt es bei der Bildung von neutralem Bernsteinsäure-Aether auf 2 At. Alkohol ein, um 1 At. dieser Aetherart $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_8\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{O}_8$ (auch 4 Vol. Dampf entsprechend) entstehen zu lassen. Man gab dieser Betrachtung in der Art Ausdruck, dass man die Bernsteinsäure, und so alle zwei-

basischen Säuren, auf 2 At. Wasser, $2\text{H}_2\text{O}_2 = \left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2 = \left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$ als Ty-

pus bezog, indem man darin 2 At. Wasserstoff als durch 1 At. des in der zweibasischen Säure enthaltenen Radicals vertreten und die anderen 2 At. Wasserstoff als noch durch Metalle, Alkoholradicale u. ä. vertretbar betrachtet; das in der Säure anzunehmende Radical kann man sich als aus jedem der beiden in dem verdoppelten Typus Wasser begriffenen Wasseratome Ein Atom Wasserstoff vertretend und so als diese beiden Wasseratome — oder vielmehr was sie zur Vertretung bieten — zusammenhaltend betrachten (das in der Bernsteinsäure angenommene Radical $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ z. B.

in dem Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ in dieser Art: $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ zwei At. Wasserstoff ver-

tretend). Solche Radicale, welche bei Vergleichung von Verbindungen mit den Typen als 2 At. Wasserstoff vertretend zu betrachten sind, bezeichnet man als zweibasische, zweiatomige oder zweiäquivalente Radicale; die letztere Benennung erinnert wohl am Deutlichsten daran, dass 1 At. eines solchen Radicals bei der Vertretung von Wasserstoff 2 Aeq. des letzteren ersetzt und mit 2 Aeq. solcher Radicale oder Elemente, für welche wie für den Wasserstoff Atom- und Aequivalentgewicht gleich gesetzt werden, gleichwirkend ist. In ganz entsprechender Weise nahm man in dreibasischen Säuren dreiäquivalente (dreibasische oder dreiatomige) Radicale an, und bezog solche Säuren auf den verdreifachten Typus Wasser: $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$. Bei dem Schreiben der Formeln bezeichnet man, wo dies als nöthig erscheint, die Aequivalentigkeit (Atomigkeit) der Atomgruppen, welche man als Radicale annimmt, durch Striche über oder neben der Formel; im Gegensatz zu dem einäquivalentigen Cyan C_2N oder $(\text{C}_2\text{N})'$ giebt man z. B. dem zweiäquivalentigen als Succinyl benannten Radical der Bernsteinsäure das Zeichen $\text{C}_8\overset{''}{\text{H}}_4\text{O}_4$ oder $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)''$, und dem in der Citronensäure angenommenen, als Citryl benannten dreiäquivalentigen Radical das Zeichen $\text{C}_{12}\overset{'''}{\text{H}}_5\text{O}_8$ oder $(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8)'''$.

Folgende Zusammenstellung zeigt für einige mehrbaische Säuren (für die Schwefelsäure und die Oxalsäure wurde schon S. 278 erinnert, dass sie nach den in neuerer Zeit anerkannten Merkmalen mehrbasischer Säuren als zweibaische Säuren zu betrachten sind), wie man sie auf vervielfachte (condensirte) Wassertypen bezieht; sie umfasst auch die sauren und neutralen Salze oder Aetherarten dieser Säuren, wenn man sich den alleinstehend geschriebenen Wasserstoff theilweise oder ganz durch Metalle oder Alkoholradicale vertreten denkt:

$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{array}{l} (\text{S}_2\text{O}_4)'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_4\text{O}_4)'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8)'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$
Typus	Schwefelsäure	Oxalsäure	Bernsteinsäure	Weinsäure
$\left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{array}{l} (\text{P}\text{O}_2)''' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_{14}\text{H}\text{O}_8)''' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8)''' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$	
Typus	Phosphorsäure	Mekonsäure	Citronensäure.	

Es führt zunächst die Betrachtung der mehrbasischen Säuren auf die Annahme von Typen, die sich durch Vervielfachung der Formel des Wassers H_2O_2 ergeben, und auf die Annahme mehräquivalentiger Säureradiale; aber auch mehräquivalente Alkoholradicale lernte man kennen, welche, in ganz entsprechender Weise in vervielfachte Formeln des Wassers als Typen an die Stelle von Wasserstoff eingehend, Alkoholarten ergeben, die man im Gegensatz zu den mehrbasischen Säuren als mehrsaurige Alkohole bezeichnen kann. Es sind dies die Glycole und die Glycerine. In den ersteren, in welchen man einen zweiäquivalentigen Kohlenwasserstoff als Radical enthalten annimmt, können von dem in der folgenden Zusammen-

stellung*) alleinstehend geschriebenen Wasserstoff 1 oder 2 Atome durch Alkohol- oder Säureradiale unter Bildung von Aetherarten ersetzt werden; in dem Glycerin und den ihm analogen Alkoholen ist ebenso solche theilweise oder vollständige Ersetzung der drei alleinstehend geschriebenen Wasserstoffatome möglich:

$\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_6)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_5)_2' \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)' \text{H} \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$
Typus	Aethylen- glycol	Propylen- glycol	Diäthyl- Aethylenäther	Acetyl- Aethylenäther	Diacetyl- Aethylenäther
$\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_5)_2' \text{H} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)' \text{H}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'_2 \text{H} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_6$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\} \text{O}_6$
Typus	Glycerin	S. g. Diäthylin	S. g. Acetin	S. g. Diacetin	S. g. Triacetin.

In ähnlicher Weise stellte man andere Typen durch Vervielfachung der Typen H_2 und H_3N auf, um darauf Verbindungen zu beziehen, in welchen mehräquivalente Radicale anzunehmen waren, z. B.:

$\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} \text{Br}_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (\text{S}_2\text{O}_4)'' \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)'' \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$
Typus	Bromäthylen	Chlorsulfuryl (S. g. Chlorschwefelsäure)	Chlorsuccinyl
$\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (\text{P O}_2)''' \\ \text{Cl}_3 \end{matrix} \right\}$	
Typus	S. g. Trichlorhydrin	Chlorphosphoryl (Phosphoroxchlorid)	
$\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)'' \\ (\text{C}_{12}\text{H}_5)_2' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{matrix} \left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N}_3 \\ (\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8)''' \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N}_3$
Typus	Succinamid	Diphenyl- succinamid	Typus Citramid

*) Eine Aufzählung von mehr Verbindungen erscheint für den Zweck der Verdeutlichung, wie die Formeln nach der neueren Typentheorie geschrieben werden, hier nicht nöthig. Aber es mag noch aufmerksam gemacht werden darauf, dass, wie durch Ausgleichung der Formeldifferenzen der Säuren und der Alkohole bei der Bildung isomerer Aetherarten aus einbasischen Säuren und einsäurigen Alkoholen (vergl. S. 126), so auch isomere analoge Aetherarten aus einbasischen Säuren und mehrsäurigen Alkoholen und aus mehrbasischen Säuren und einsäurigen Alkoholen entstehen können. Isomer sind z. B. die Aetherarten:

entstanden aus		entstanden aus	
Essigsäure u. Aethyl- alkohol	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_2$	und	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)' \\ (\text{C}_2\text{H}_3)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_2$
Buttersäure u. Aethyl- englycol	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)' \text{H} \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	„	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)' \text{H} \\ (\text{C}_8\text{H}_8)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$
Oxalsäure u. Aethyl- alkohol	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{O}_4)'' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)_2' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$	„	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)'_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{matrix} \right\} \text{O}_4$
			Essigsäure u. Aethylen- glycol

Die physikalischen Eigenschaften der letzteren isomeren Aetherarten scheinen ebenso unter sich übereinzustimmen, wie es für die ersteren sicherer nachgewiesen ist.

Weiter nahm man an, auch in den einfachen Typen könne ein mehräquivalentiges Radical mehrere Atome Wasserstoff vertreten:

$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_4)'' \text{O}_2$	$(\text{S}_2\text{O}_4)'' \text{O}_2$	$(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)'' \text{O}_2$
Typus	Aethylenoxyd	Wasserfreie Schwefelsäure	Wasserfreie Bernsteinsäure
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	$(\text{C}_4\text{H}_4)''$	$(\text{S}_2\text{O}_4)''$	$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$
Typus	Aethylen	Schweflige Säure	Typus Succinimid

Wir erinnern der Uebersichtlichkeit halber schon hier, was später noch einmal zu besprechen ist, dass nicht nur zur Annahme mehräquivalenter Radicale, sondern auch zu der von mehräquivalentigen Elementen Grund vorliegt. Man betrachtet den Stickstoff — sofern sich Stickstoffverbindungen auf andere, indem man sich Wasserstoff in den letzteren durch Stickstoff vertreten denkt, beziehen lassen, und nach dem, was die Zusammensetzung einer gewissen Zahl Stickstoffverbindungen lehrt — als dreiäquivalentig, d. i. die durch N repräsentirte Menge Stickstoff als fähig, drei Atome Wasserstoff oder andere Elemente, für welche Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichgesetzt wird, zu vertreten, und ebenso betrachtet man die dem Stickstoff sich bezüglich der Bildung von Verbindungen analog verhaltenden Elemente Phosphor, Arsen, Antimon. Man betrachtet die durch Sn ausgedrückte Menge Zinn aus ähnlichen Gründen als zweiäquivalentig. Und nicht nur für Gruppen verschiedener elementarer Atome (wie in den bisher betrachteten zusammengesetzten Radicalen) sondern auch für Gruppen derselben Atome besondere Aequivalentigkeit anzunehmen, fand sich Anlass. Wenn man der S. 298 besprochenen Regelmässigkeit der paaren Atomzahlen, so weit sie den Sauerstoff betrifft, in der Art Ausdruck giebt, dass O_2 als Etwas Untheilbares betrachtet wird, so hat man hier eine zweiäquivalentige Atomgruppe. Die Menge Schwefel, welche durch S_2 ausgedrückt wird, ist in demselben Sinne zweiäquivalentig. Während das Cyan in vielen seiner Verbindungen als ein einäquivalentiges Radical $(\text{C}_2\text{N})' = \text{Cy}'$ anzunehmen ist, bietet die Cyanursäure Grund, in ihr $(\text{Cy}_3)'''$ als dreiäquivalentige Atomgruppe anzunehmen, die nicht theilbar sei ohne dass die Cyanursäure als solche zu bestehen aufhört. Aber keineswegs ist immer die Aequivalentigkeit der Gruppen gleichartiger einfacherer Atome lediglich durch die Zahl der zusammengetretenen Atome und der dadurch repräsentirten Aequivalente gegeben. Die durch S_2 ausgedrückte Menge Schwefel ist zweiäquivalentig; aber wie man in den von der schwefligen Säure sich ableitenden Verbindungen ein zweiäquivalentiges Radical S_2O_2 annimmt, dessen Chlorverbindung, das Chlorthionyl $(\text{S}_2\text{O}_2)''\text{Cl}_2$ auch bekannt ist; so hat man auch Grund, indem man sich in diesem Radical den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt denkt, ein Radical S_2S_2 als zweiäquivalentiges anzunehmen, dessen Chlorverbindung $(\text{S}_2\text{S}_2)''\text{Cl}_2$ der dem Aequivalentverhältniss S_2Cl entsprechend zusammengesetzte Chlorschwefel ist. Von vielen Metallen ist die durch ihr chemisches Zeichen, allgemein Me, bezeichnete Menge einäquivalentig, die durch Me_2 bezeichnete Menge somit zweiäquivalentig; aber wie schon S. 110 besprochen wurde, dass Fe_2

(deshalb auch manchmal als fe_3 betrachtet) in dem Eisenoxyd und den von diesem sich ableitenden und ihm entsprechenden Verbindungen 3 At. oder Aeq. Wasserstoff äquivalent ist, so zeigt sich auch noch für mehrere andere Metalle, dass die durch Me_2 ausgedrückte Menge auch als dreiäquivalente Atomgruppe functioniren kann. Und endlich ist z. B. noch die Atomgruppe C_6H_5 einäquivalentig in den s. g. Allylverbindungen und eine ebenso zusammengesetzte Atomgruppe $(C_6H_5)'''$ dreiäquivalentig in den Glycerylverbindungen.

Wir erörtern hier nicht specieller, wie verschiedenen Mengen desselben Elementes dieselbe, denselben Mengen Eines Elementes oder mehrerer in demselben Verhältniss vereinigter Elemente verschiedene Aequivalentigkeit zukommen kann; noch auch ist hier ausführlicher zu vergleichen, welche Aequivalentigkeit (Vermögen also, eine gewisse Zahl Atome von Elementen, für welche man Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend betrachtet, in Verbindungen zu vertreten oder vorzugsweise mit sich in Verbindung zu bringen) den verschiedenen Elementen und den durch die Vereinigung derselben resultirenden Verbindungen zukommt. So wichtige Resultate diese Betrachtungen für die theoretische Chemie versprechen, so wenig sind sie bis jetzt in solcher Weise durchgeführt, dass in diesem Lehrbuch näher darauf einzugehen wäre. Wir erinnern nur, dass die eben besprochenen Annahmen eigenthümlicher Mehräquivalentigkeit für gewisse Elemente und Gruppen gleichartiger Atome einmal eine grosse Zahl Verbindungen noch den bisher betrachteten Typen unterzuordnen, dann aber auch die verschiedenen Typen: H_2 , H_2O_2 , H_3N selbst als verschiedene Vervielfachungen (Condensationen) desselben Typus zu betrachten gestatten; auf H_2H_2 als Typus lässt sich der Typus Wasser $H_2(O_2)''$, auf H_3H_3 als Typus der Typus Ammoniak H_3N''' beziehen.

Die Formeln:

$Fe'Cl$	$Sn''Cl_2$	$V''Cl_2$	$(Fe_2)'''Cl_3$
Eisenchlorür	Zinnchlorid	Vanadiumchlorür	Eisenchlorid

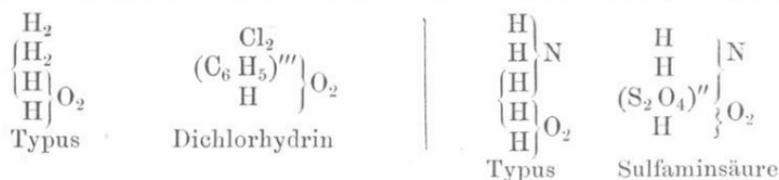
geben das Zusammensetzungsverhältniss dieser Verbindungen mit Rücksicht auf die für die darin enthaltenen Metallmengen angenommenen Aequivalentigkeiten, ohne dass indessen durch diese Formeln (wie später zu besprechen) die wahren Atomgewichte dieser Verbindungen für den freien Zustand derselben ausgedrückt wären. Der Beziehung der Oxydhydrate verschiedener Metalle auf Typen von verschiedener Vervielfachung:

$\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$	$\left. \begin{matrix} H \\ K \end{matrix} \right\} O_2$	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ V'' \end{matrix} \right\} O_4$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6$	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ (Fe_2)''' \end{matrix} \right\} O_6$
Typus	Kalihydrat	Typus	Vanadiumoxyhydrat	Typus	Eisenoxydhydrat

erwähnen wir hier zunächst auch nur deshalb, um hervorzuheben, dass sie die Ableitung einer Anzahl salzartiger Verbindungen, indem man sich den Wasserstoff theilweise oder ganz durch Säureradicale ersetzt denkt, gestattet.

Die Annahme verschiedener Typen und der Vervielfachung derselben genügte indessen noch nicht, alle bekannten Verbindungen in einfacherer, die Annahme von complicirter zusammengesetzten Radialen etwas be-

schränkender (vergl. S. 324) Weise classificiren zu lassen. Zur Annäherung an dieses Ziel erschien noch die Aufstellung der s. g. combinirten oder gemischten Typen als zulässig. Sie beruht auf der Ansicht, dass, wie in den s. g. vervielfachten oder condensirten Typen die Formeln derselben einfacheren Typen wiederholt und zu einem Ganzen vereinigt angenommen werden, so man sich auch verschiedene einfachere Typen zu einem Ganzen vereinigt denken kann, in welchem sie durch mehräquivalente Radiale, indem ein solches gleichzeitig Wasserstoff aus den verschiedenen einfacheren Typen vertritt, zusammengehalten werden. Beispiele solcher gemischten Typen, und wie man gewisse Verbindungen auf sie bezog, bietet die folgende Zusammenstellung:



Es ist hier nicht der Ort, specieller die Gründe und die Thatsachen zu erörtern, auf welchen die Zuthellung einzelner Verbindungen an die zuletzt besprochenen Arten von Typen beruht. Die Grenzen dieses Lehrbuchs, das nur das Allgemeine und Charakteristische der bezüglich der rationellen Constitution aufgestellten und zu einiger Geltung gekommenen Ansichten geben soll, würden durch das hierfür nöthige Eingehen in Specialitäten weit überschritten. Aber in Beziehung auf das Allgemeine, was den eben besprochenen Ansichten zu Grunde liegt, muss noch Einiges bemerkt werden.

Die Typen sollen die einfachsten Formen von Gruppierungen der Atome*) repräsentiren, aus welchen man sich überhaupt Verbindungen durch Vertretung einzelner Atome entstehend denken kann, und zwar mit Andeutung derjenigen Atome, welche besonderen Charakter haben oder ihn den Verbindungen aufdrücken (des ausserhalb eines Radicals stehenden Sauerstoffs z. B. in den zum Typus Wasser, des ausserhalb eines Radicals stehenden Stickstoffs in den zum Typus Ammoniak gerechneten Verbindungen). Die Typentheorie hat weiter auszubilden gesucht, was bereits das Ziel der früheren Radicaltheorie (vergl. S. 284 ff.) war: Die Atomgruppen herauszufinden, als nähere Bestandtheile der Verbindungen zu betrachten und in den Formeln abgesondert zu schreiben, welche in zusammengehörigen Verbindungen gemeinsam enthalten sind, welche bei vielen

*) Vergl. die Anmerkung zu S. 343.

Zersetzungen der Verbindungen als Ganzes bestehen bleiben, frei werden, oder in die Zersetzungsproducte übergehen, und durch deren Annahme sich überhaupt das chemische Verhalten und auch die Bildung der Verbindungen möglichst einfach erklärt. In dieser Theorie fand, was die Vergleichbarkeit von Verbindungen und was die Erklärung gewisser Zersetzungserscheinungen betrifft, Manches Ausdruck oder doch Zulässigkeit, was frühere Betrachtungsweisen bereits ergeben und als wichtig angesehen hatten. Viele Vergleichen organischer mit unorganischen Verbindungen, wie sie schon die ältere Radicaltheorie versucht hatte, z. B. auch die Ansicht, dass der Aether zum Alkohol in derselben Beziehung stehe wie das wasserfreie Kali zum Kalihydrat (vergl. S. 286), fanden sich in der neueren Typentheorie wieder (vergl. S. 306). Es wurde S. 265 besprochen, wie die elektrolytische Zersetzung sauerstoffhaltiger Salze in wässriger Lösung einen Einwurf gegen die ältere Anschauungsweise bot, dass Oxyd und sauerstoffhaltige Säure die näheren Bestandtheile solcher Salze seien, hingegen eine Stütze der s. g. Wasserstoffsäuren- oder Binartheorie abgab, wonach in solchen Salzen Metall als der eine und eine sauerstoffhaltige Atomgruppe als der andere nähere Bestandtheil angenommen werden sollte. Die Erklärung dieser Zersetzung lässt sich auch nach der Typentheorie geben, welche im s. g. salpetersauren Kali nicht Kali, so wenig wie Natron im s. g. essigsauren Natron, als näheren Bestandtheil einnimmt, sondern in solchen Salzen das Metall als einen näheren Bestandtheil betrachtet, verbunden mit einem Complex von Atomen NO_6 respective $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$, für welchen sie nicht bloss wie die s. g. Wasserstoffsäurentheorie annimmt, er verhalte sich in gewissen Beziehungen einem salzbildenden Elemente vergleichbar, sondern für welchen sie weitere Gliederung versucht — Unterscheidung nämlich dessen, was darin unter Fortbestand von etwas Charakteristischem (der Möglichkeit der Reproduction einer Salpetersäure- oder einer Essigsäureverbindung durch einfache chemische Umsetzungen) durch andere Elemente vertreten sein kann, von dem, was als der eigentliche Träger des Charakteristischen angesehen werden müsse; die neuere Typentheorie betrachtet, was die Wasserstoffsäurentheorie als dem Chlor vergleichbare Atomgruppen NO_6 oder $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ ansah, selbst als aus erkennbaren Atomgruppen gegliedert: NO_6 in den salpetersauren Salzen als $\text{NO}_4 \cdot \text{O}_2$, und $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ in den essigsauren Salzen als $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$, ebenso wie C_2NO_2 in den cyansauren Salzen als $\text{C}_2\text{N} \cdot \text{O}_2$.

Wie einzelne Radicale, welche die neuere Typentheorie annimmt, selbst wieder aus näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sind, ist in der neueren Zeit gleichfalls zu untersuchen begonnen worden. Das Zerfallen mehrerer Säuren, der Essigsäure z. B. unter gewissen Umständen in zwei verschiedene kohlenstoffhaltige Substanzen*) hat zu der Ansicht geleitet, in ihnen sei ein Theil des Kohlenstoffs in einem anderen Zustand (in der Essigsäure als Methyl C_2H_3) enthalten, als der andere, und die Bildung solcher Säuren durch Vereinigung des Kohlenstoffs aus ungleichartigen

*) Essigsaures Natron giebt bei den Erhitzen mit Natronhydrat kohlensaures Natron und Sumpfgas C_2H_4 , welches als Methylwasserstoff betrachtet wird; essigsaures Natron wird in concentrirter wässriger Lösung durch den elektrischen Strom unter Bildung von kohlensaurem Natron und Ausscheidung von Kohlensäure, Methyl und Wasserstoff zersetzt.

Verbindungen (die Bildung essigsaurer Salze z. B. durch Einwirkung von wässrigem Kali auf Cyanmethyl $\begin{matrix} \text{C}_2\text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}$ oder bei der Vereinigung von Kohlensäure C_2O_4 mit Natriummethyl NaC_2H_3) hat diese Ansicht unterstützt. Die Typentheorie an sich lässt die Frage, wie die in ihr angenommenen Radicale selbst wieder gegliedert seien, offen; es tritt aber diese Frage noch von einer anderen Seite her näher, nämlich in der Betrachtung, ob die im Vorhergehenden besprochene Art der Beziehung der chemischen Verbindungen auf Typen die einzig oder die vorzugsweise zulässige sei.

Aehnliche Verbindungen unter sich, mit der Absicht ihnen analoge Formeln beizulegen, zu vergleichen und in dieser Richtung die organischen Verbindungen auf unorganische zurückzuführen, hat die neuere Typentheorie niemals als Etwas ihr zuerst Eigenthümliches in Anspruch nehmen können. Das geschah schon in der älteren Radicaltheorie (vergl. S. 283 ff.). Und einzelne unorganische Verbindungen als die Repräsentanten einer ganzen Classe von Verbindungen — aus der unorganischen wie der organischen Chemie — hinzustellen, war auch Nichts Neues. Lange hatte man die Chlorwasserstoffsäure, weil sie zuerst als eine Wasserstoffsäure anerkannt war, als den Typus, das Musterstück, für Wasserstoffsäuren genommen; nicht bloss für solche, die auch unzweifelhaft der unorganischen Chemie zugehören, wie die Fluor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sondern auch für solche mit zusammengesetztem Radical, wie die Blausäure, oder in welchen man ein solches annahm, wie die Schwefelblausäure, oder für alle Säuren, wie in der s. g. Wasserstoffsäuretheorie (vgl. S. 264 f.). Ebenso natürlich war es gewesen, auch den Chlorwasserstoff als den Ausgangspunkt zu nehmen für die Betrachtung von Salzen, die sich (wie viele Chlormetalle) einfach durch das Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff im Chlorwasserstoff deriviren lassen, und für die Anreihung von Verbindungen, welche (wie z. B. das Chloräthyl) Atomgruppen an der Stelle dieses Wasserstoffs enthalten. Die Beziehung einer grösseren Zahl von Verbindungen auf eine als Typus, die Beziehung complicirter zusammengesetzter organischer Verbindungen auf einfacher zusammengesetzte unorganische war Nichts Neues, als die neuere Typentheorie entwickelt wurde; aber auf was diese Beziehung geschah und wie sie — in der Annahme der verschiedenen Typen und von Radicalen, als in diese Typen eintretenden Atomgruppen — durchgeführt wurde, war das Neue. Niemals hat die neuere Typentheorie die in ihr zur Bezeichnung von Typen in den Vordergrund gestellten Substanzen: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, als solche betrachtet, welchen in der That eine Art Vorrang vor anderen zukomme, so dass alle anderen Verbindungen nur Variationen dieser Themen seien, noch als solche, durch deren vorgängige Existenz erst die Entstehung der anderen ermöglicht worden sei, indem nachträglich andere Elemente oder Atomgruppen an die Stelle von in jenen Typen enthaltenen Elementen getreten seien; sondern sie hat sie lediglich als bekannteste und nächstliegende Beispiele zur Repräsentation der einfachsten unter den wichtigeren Gruppierungsweisen der Atome oder näheren Bestandtheile von Verbindungen gebraucht. Die S. 304 f. gegebene Erörterung, wie sich andere Verbindungen aus Ammoniak, aus Wasser wirklich ableiten lassen, ist nicht so aufzufassen, als wären alle complicirteren Verbindungen wirk-

lich aus den Typen, auf welche man sie bezieht, in ähnlicher Weise entstanden, sondern nur als eine Zusammenstellung von Beispielen, wie die Bildungsweise gewisser complicirter Verbindungen ihre Vergleichung mit einer einfacher zusammengesetzten Substanz, und ferner die Beziehung sehr verschiedenartiger Verbindungen (der Oxyde und Oxydhydrate, der Alkohole, der Aetherarten, der Säuren z. B.) auf dieselbe einfacher zusammengesetzte Substanz nahe legt.

Man bezieht, anders ausgedrückt, in der Typentheorie verschiedene Verbindungen nicht auf Wasserstoff, Wasser und Ammoniak als Typen, sondern auf Atomgruppierungen wie die des Wasserstoffs, des Wassers und des Ammoniaks. Diese Atomgruppierungen sind die einfachsten unter den möglichen, und die zu ihrer Benennung gebrauchten Beispiele für sie gehören zu den bekanntesten Substanzen. Es wird später besprochen, weshalb die selbständige Existenz einäquivalentiger Atome von Elementen oder Radicals — ein solches Atom sei mit X' bezeichnet — für den freien Zustand des Elements oder Radicals (d. h. dass dasselbe in diesem Zustand als ein Aggregat von Atomen X' zu betrachten wäre) bezweifelt wird; die Chemiker, welche diese Gründe als nicht genügende betrachten, nehmen mit anderen Worten an, dass Körper in einem durch X' zu repräsentirenden Zustande für sich existiren können. Aber jedenfalls können auch durch Vereinigung solcher einäquivalentiger Atome zusammengesetzte Körper entstehen; unzweifelhaft ist, dass Verbindungen von der Form $\frac{X'}{X'}$ o. $X'X'$

und auch von der Form $\frac{X'X'}{X'X'}$ oder $\frac{X'X'}{X'X'}$ denkbar sind und diese Schemata

einfachste Arten der Vereinigung einfacherer Atome zu zusammengesetzteren repräsentiren (X' bedeutet irgend ein, keineswegs aber, auch nicht in demselben Schema, immer das nämliche einäquivalentige Atom eines Elements oder Radicals). Es ist etwas ganz Conventionelles, mit dem Wesentlichen der ganzen Betrachtung gar nicht Verknüpftes, dass man diese dreierlei Schemata mit den Benennungen: einfacher, verdoppelter, verdreifachter Wasserstofftypus belegt; die Heranziehung des Wasserstoffs dazu, die Benennung abzugeben, hat nur insofern etwas Vortheilhaftes, weil der Wasserstoff sich der Vertretung sowohl durch s. g. negativere als durch s. g. positivere Elemente und Atomgruppen vorzugsweise fähig zeigt. Wenn man annimmt — und bezüglich dieser Annahme herrscht weniger Meinungsverschiedenheit als bezüglich der Zulässigkeit der neueren Typentheorie — dass mehräquivalentige Elemente und Radicale, zweiäquivalentige Y'' , dreiäquivalentige Z''' u. s. w., existiren und dass sie in solchen Atomgruppi-

rungen wie $\frac{X'X'}{X'X'}$ oder $\frac{X'X'}{X'X'}$ an der Stelle von zwei oder mehr Atomen X'

enthalten sein können, so folgen die Atomgruppierungen $\frac{X'}{X'}Y''$ und $\frac{X'}{X'}Z'''$,

für welche man, aus der grossen Menge dahin zu rechnender Verbindungen, Wasser und Ammoniak als die bekanntesten zum Namengeben herangezogen hat. Man kann in dieser Art, die Gruppierungsweisen der Atome zu be-

trachten, noch weiter von dem Einfacheren zum Complicirteren vorschreiten*); es ist leicht zu ersehen, wie sich auf diese Art noch vervielfachtere (condensirtere) s. g. Wasserstofftypen, wie sich s. g. vervielfachte (condensirtere) Wasser- und Ammoniaktypen ergeben, und auch, wie bei Anwesenheit von mehräquivalentigen Atomen an Stelle von einäquivalentigen in complicirteren Atomgruppierungen s. g. combinirte oder gemischte Typen als zulässig erscheinen:

X'X'	X'	X'X'	X'X'	X'Y''	X'X'	X'X'
X'X'	X'Z'''	X'Y''	X'X'	X'Y''	X'X'	X'
X'X'	X'	X'Y''	X'X'	X'Y''	X'Y''	X'Z'''
			X'X'	X'Y''	X'Y''	X'

X'X'	X'X'	X'Y''	X'X'	X'Y''	X'
X'X'	X'Y''	X'Y''	X'X'	X'Y''	X'Z'''
X'X'	X'Y''	X'	X'X'	X'Y''	X'
X'X'	X'Y''	X'Z'''	X'X'	X'Y''	X'
X'X'	X'Y''	X'	X'X'	X'Y''	X'Z'''
			X'X'	X'Y''	X'

Gerade weil nach der neueren Typentheorie Verbindungen zusammengestellt werden, für welche (z. B. auch mit Bezugnahme auf den Gehalt an mehräquivalentigen Atomen oder Radicalen) dieselbe Art der Atomgruppierung anzunehmen ist — nicht aber, wie manchmal irrig angenommen wird, solche, welche von einem und demselben, etwa dem zur Benennung des Typus angewendeten Körper als Muttersubstanz abstammen sollen — kommen unter denselben Typus Verbindungen zusammen, welche, mit Ausnahme der Atomgruppierung, Nichts Gemeinsames und desshalb auch im chemischen Verhalten Nichts Aehnliches haben. Dieses gilt aber für alle Betrachtungsweisen, welche zugeben, dass der chemische Charakter der Verbindungen nicht bloss von der Zahl der zu Verbindungen zusammengetretenen einfacheren Atome und der Art der Gruppierung derselben, sondern auch von der Qualität der in den Verbindungen enthaltenen Elemente und Radicale abhängt. Der Werth der Typentheorie wird dadurch, dass auch Verbindungen von unähnlichem chemischen Verhalten demselben Typus zugerechnet werden, nicht verringert; und anzuerkennen bleibt, dass gerade die Typentheorie ähnlichen Verbindungen (allen einbasischen Säuren z. B.) zuerst in zulässiger Weise dieselbe Art der Atomgruppierung beilegte. — Die Formeln für vervielfachte und gemischte Typen können Ungewohntes, der Versuch der Andeutung, wie gewisse in der Typentheorie angenommene

*) Man kann z. B. (und dies geschieht Seitens mehrerer Chemiker) aus der Atomgruppierung $\begin{matrix} X'X' \\ X'X' \\ X'X' \end{matrix}$, indem man sich an der Stelle von $4X'$ ein vieräquivalentiges Element

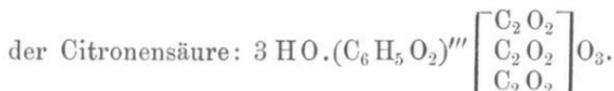
oder Radical, das mit E'''' bezeichnet sein möge, enthalten denkt, einen Typus $\begin{matrix} X' \\ X'E'''' \\ X' \end{matrix}$ ableiten; wir kommen auf denselben S. 374 f. zurück.

Radicale selbst wieder gegliedert sein mögen, kann Gekünsteltes bieten, ohne dass doch damit die Einfachheit des Grundgedankens, auf welchem die Typentheorie in ihrer jetzigen Ausbildung beruht, aufgehoben würde.

Die Beziehung der verschiedenen Verbindungen auf gleiche oder verschiedene Arten von Atomgruppierung dürfte nicht mehr aus der Chemie verbannt werden, wenn ihr auch vielleicht in der Folge nicht immer die überwiegende Wichtigkeit beigelegt wird, welche viele Chemiker jetzt ihr zuerkennen, und wenn auch für viele Verbindungen vielleicht eine andere Betrachtung sich später geltend macht, als die bezüglich der Atomgruppierung von der jetzigen Typentheorie für sie versuchte. Und es dürfte schwer sein, Körper, welche in der Chemie wichtigere Rollen spielen und sich der Vergleichung mit anderen Substanzen besser leihen als Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, als Beispiele einfachster Arten von Atomgruppierung ausfindig zu machen. Es ist auch kaum versucht worden, andere Typen als Anhaltspunkte aufzustellen, um in gleich umfassender Weise auf sie die verschiedenen Verbindungen der unorganischen und der organischen Chemie zu beziehen. Wohl aber hat man, zum grossen Vortheil der Wissenschaft, noch in anderer Weise Beziehungen zwischen einzelnen Verbindungen gesucht, und in dem Ausdruck dieser Beziehungen hat man manchmal einen stärkeren Gegensatz zu der Typentheorie zu finden geglaubt, als es wirklich der Fall ist. Wir gehen hier auf Eine solche, der Typentheorie entgegen gestellte Betrachtungsweise etwas näher ein, da in ihrer Sprache und Schreibart der Formeln zahlreiche wichtige Untersuchungen dargelegt worden sind. Die Betrachtung, wie viele und verschiedene organische Verbindungen in den Pflanzen aus der Kohlensäure entstehen, leitete zu der Ansicht, es könne die Bildung solcher Verbindungen auf Vertretung von Sauerstoff in der Kohlensäure durch Wasserstoff beruhen; die weitere Ausbildung dieser Ansicht liess eine Vertretbarkeit des Sauerstoffs der Kohlensäure nicht bloss durch Wasserstoff, sondern auch durch zusammengesetzte organische Radicale annehmen. Wir geben, um das Wesentliche dieser Betrachtungsweise, soweit es dem Zwecke dieses Buches entspricht, zu erläutern, sie in der Sprache der Sauerstoffsäuren-Theorie ausgedrückt, zu erläutern, sie in der Sprache der Sauerstoffsäuren-Theorie ausgedrückt, welche für die Darlegung derselben benutzt wurde. — Die Kohlensäure wird mit der Formel C_2O_4 als zweibasische Säure betrachtet und zur Andeutung, dass sie mit 2 Aeq. Basis normale Salze bilde, $2HO.C_2O_4$ geschrieben. In der Kohlensäure sind 2 Atome Sauerstoff besonders, ausserhalb des in ihr nach dieser Betrachtungsweise (wie auch nach der Typentheorie) anzunehmenden Radicals $[C_2O_2]$ stehend; eine Vertretung des einen dieser beiden Sauerstoffatome durch Wasserstoff oder ein organisches Radical lässt der so entstehenden Verbindung noch die Fähigkeit, mit 1 Atom Wasser, das durch Basen vertretbar ist, zusammenzutreten, während eine solche Substitution dieser beiden Sauerstoffatome diese Fähigkeit aufhebt. Aber auch Vertretung des Sauerstoffs innerhalb des Radicals $[C_2O_2]$ durch Wasserstoff oder zusammengesetzte Radicale, und Vertretung dieses Sauerstoffs und theilweise oder vollständige Vertretung des ausserhalb des Radicals stehenden wird als möglich betrachtet. Diese Vorstellungsweise findet Ausdruck in den Formeln (die Symbole der den Sauerstoff vertretenden positiven Elemente und Radicale sind zur Linken des Radicals $[C_2O_2]$ geschrieben):

2 HO .	$[\text{C}_2 \text{O}_2] \text{O}_2$	für Kohlensäure
HO .	H $[\text{C}_2 \text{O}_2] \text{O}$	„ Ameisensäure
HO .	$(\text{C}_2 \text{H}_3) [\text{C}_2 \text{O}_2] \text{O}$	„ Essigsäure
HO .	$(\text{C}_4 \text{H}_5) [\text{C}_2 \text{O}_2] \text{O}$	„ Propionsäure
	$(\text{C}_2 \text{H}_3) [\text{C}_2 \text{O}_2] \text{Cl}$	„ s. g. Chloracetyl
	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_2 \text{H}_3) \\ \text{H} \end{matrix} \right\} [\text{C}_2 \text{O}_2]$	„ Aldehyd
	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_2 \text{H}_3) \\ (\text{C}_2 \text{H}_3) \end{matrix} \right\} [\text{C}_2 \text{O}_2]$	„ Aceton
2 HO .	$\text{C}_2 \left[\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right] \text{O}_2$	„ Aethylenglycol
HO .	$(\text{H}_3 \text{C}_2) \text{O}$	„ Holzgeist
HO .	$\left(\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{C}_2 \right) \text{O}$	„ Weingeist
	$\text{H}_4 \text{C}_2$	„ Sumpfgas
	$\left. \begin{matrix} (\text{C}_2 \text{H}_3) \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{C}_2$	„ Aethylwasserstoff

und zahlreiche Verbindungen leiten sich noch weiter von den in solcher Weise derivirten dadurch ab, dass man sich in den in den letzteren enthaltenen Radicalen den Wasserstoff wiederum als vertretbar durch Elemente (Chlor z. B.) oder Atomgruppen (Untersalpetersäure NO_3 , oder die Atomgruppen NH_2 oder HO_2 , oder Alkoholradicale) denkt. — Mehrbasische Säuren werden nach dieser Betrachtungsweise auf vervielfachte Kohlensäuretypen bezogen, und in ihnen mehräquivalentige Radicale angenommen; so z. B. wird geschrieben die Formel



Es stammen indessen nach dieser Betrachtungsweise keineswegs alle organischen Verbindungen von der Kohlensäure ab; das Kohlenoxyd $\text{C}_2 \text{O}_2$ giebt auch einen Ausgangspunkt zur Ableitung von Verbindungen ab, auf welchen z. B. das Aethylen als $\text{C}_2 \begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$, das Propylen als $\text{C}_2 \begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}$ u. s. w. bezogen werden, und für die Ableitung noch anderer organischer Verbindungen hat man die Existenz eines noch sauerstoffärmeren Kohlenstoffoxydes $\text{C}_2 \text{O}$ annehmen zu dürfen geglaubt. Und es sind auch nicht sämtliche organische Verbindungen ausschliesslich auf Kohlenstoffoxyde zu beziehen und von ihnen von durch Vertretung darin enthaltener Atome abzuleiten, sondern Beziehungen auf Ammoniak NH_3 oder Vielfache dieser Formel sind auch in dieser Betrachtungsweise adoptirt.

So zulässig solche Vergleichen, wie sie die eben besprochene Betrachtungsweise bietet, dafür sind, für die Beziehungen in der Zusammensetzung einer Anzahl organischer Substanzen ein Bild und für gewisse Ent-

stehungsweisen einiger unter ihnen eine Vorstellung zu geben, so kann doch nicht gesagt werden, dass sie die Vergleichen der S. 303 ff. besprochenen Typentheorie an Zulässigkeit oder an Sicherheit oder an Allgemeinheit übertreffen. Man kann nicht sagen, dass die Beziehung vieler organischer Verbindungen auf verschiedene Oxyde des Kohlenstoffs einen natürlicheren Zusammenhang, als der von der Typentheorie gebotene ist, zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen herstelle, so lange man für die organische Chemie überhaupt keine andere Definition geben kann, als dass sie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen sei; man sucht ja in dem ersteren Falle nur nach Beziehungen durch Vergleichung organischer (Kohlenstoff-) Verbindungen unter einander, nicht nach Beziehungen zwischen organischen und unorganischen Substanzen. Sucht man solche Beziehungen, vergleicht man ähnlich sich verhaltende unorganische (kohlenstofffreie) und organische (kohlenstoffhaltige) Verbindungen, so kommt man zu solchen Annahmen bezüglich der in organischen Verbindungen enthaltenen Radicale und nähert man sich damit solchen Typen, wie sie S. 303 ff. besprochen wurden. Darüber, dass in der Salpetersäure ein Radical NO_4 anzunehmen sei, sind Gegner und Anhänger der Typentheorie einiger als über den Werth der letzteren; aber die Vergleichung des Salpetersäurehydrats $\text{NO}_6 \text{H}$ oder $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ mit dem Essigsäurehydrat $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$ oder $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$ oder anderen einbasischen organischen Säuren führt dann zur Annahme solcher Radicale in diesen Säuren, wie sie die Typentheorie macht. Betrachtet man Salpetersäurehydrat als $\text{HO} \cdot (\text{NO}_4) \text{O}$ oder $(\text{NO}_4) \text{HO}_2$, so spricht sich analoge Constitution der Essigsäure in den Formeln $\text{HO} \cdot (\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2) \text{O}$ oder $(\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2) \text{H O}_2$ aus, und es ist bezüglich der Frage, welche Radicale in einbasischen unorganischen und organischen Säuren anzunehmen seien, nicht erheblich, welchen der beiden Schreibweisen, an die hier erinnert wurde — der der s. g. Sauerstoffsäuretheorie oder der der neueren Typentheorie —, man sich für die Formulirung bedient; offen bleibt für beide Schreibweisen die Frage, wie die Radicale selbst wieder gegliedert sein mögen; in dieser Beziehung giebt die S. 319 dargelegte Auffassung der Essigsäure den S. 314 f. erwähnten, die Zersetzung und Bildung dieser Säure betreffenden Thatsachen Ausdruck, welche darauf hinweisen, dass der Kohlenstoff im Radical der Essigsäure in zwei verschiedenen Formen enthalten sei, aber auch in der Sprachweise der Typentheorie kann man, indem man die Formel der Essigsäure $(\text{C}_2 \text{H}_3 \cdot \text{C}_2 \text{O}_2) \text{O}_2$ schreibt, dieses ausdrücken.

H

Dass eine grosse Zahl organischer Verbindungen als von der Kohlensäure abstammend betrachtet wird, darf auch nicht so aufgefasst werden, als ob die Kohlensäure die Muttersubstanz dieser Verbindungen sei, d. i. diejenige, deren Existenz dem Entstehen dieser Verbindungen nothwendig vorhergehen müsse. Diese Vorstellung findet nicht etwa darin Berechtigung, dass eine grosse Anzahl Substanzen als in denselben Beziehungen zur Kohlensäure stehend betrachtet werden kann, wie eine andere Anzahl Substanzen, für deren Darstellung man von der Schwefelsäure ausgeht, zu der Schwefelsäure. Nach der eben in Rede stehenden Betrachtungsweise finden solche Beziehungen der Zusammensetzung ihren Ausdruck in den Formeln:

Kohlensäure	$[C_2O_2]O_2$	$[S_2O_4]O_2$	Wasserfr. Schwefels.
Benzoylchlorür	$(C_{12}H_5)[C_2O_2]Cl$	$(C_{12}H_5)[S_2O_4]Cl$	Sulfophenylchlorür
Benzoësäure	$HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2]O$	$HO.(C_{12}H_5)[S_2O_4]O$	Sulfophenylsäure
Benzophenon	$(C_{12}H_5)_2[C_2O_2]$	$(C_{12}H_5)_2[S_2O_4]$	Sulfobenzid

u. s. w.

Aber diese Beziehungen lassen sich auch in der Sprachweise der Typentheorie ausdrücken, wenn man, statt (wie es z. B. S. 313 für die Sulfophenylsäure unter Zuschreibung derselben an einen gemischten Typus geschehen) das zweiäquivalentige Radical S_2O_4 besonders zu schreiben, annimmt, diese Atomgruppe könne in die Zusammensetzung eines einäquivalentigen Radicals eingehen; ganz dasselbe wurde eben auch für die zweiäquivalentige Atomgruppe C_2O_2 als einen im Radical der Essigsäure besonders zu unterscheidenden Bestandtheil angenommen, und diese Annahme findet sich in den Formeln der oberen Reihe der folgenden Zusammenstellung wiederholt:

$(C_2O_2)'' O_2$	$(C_{12}H_5 \cdot C_2O_2)'$ Cl	$(C_{12}H_5 \cdot C_2O_2)'$ H	$(C_{12}H_5 \cdot C_2O_2)'$ $(C_{12}H_5)$
Kohlensäure	Benzoylchlorür	Benzoësäure	Benzophenon
$(S_2O_4)'' O_2$	$(C_{12}H_5 \cdot S_2O_4)'$ Cl	$(C_{12}H_5 \cdot S_2O_4)'$ H	$(C_{12}H_5 \cdot S_2O_4)'$ $(C_{12}H_5)$
Wasserfr. Schwefels.	Sulphophenylchlorür	Sulfophenylsäure	Sulfobenzid.

Die Symmetrie in der Zusammensetzung der einen und der anderen Art von Verbindungen deutet nur darauf hin, dass die Atomgruppen C_2O_2 und S_2O_4 analog sich verhaltende seien, was in beiderlei Arten der Formulierung seinen Ausdruck findet und was für die Beurtheilung, wie man sich die von der Typentheorie in Säuren u. a. angenommenen Radicale gegliedert zu denken habe, allerdings von grosser Wichtigkeit ist. Aber über die Art der Abstammung der Verbindungen in dem eben erinnerten Sinne lehren diese Zusammenstellungen Nichts. In dieselben Reihen stellen sich auch schwefelhaltige Verbindungen, für deren Bildung man nicht von der Schwefelsäure auszugehen braucht oder ausgegangen ist, (z. B., im Vergleich zu der Essigsäure $HO.(C_2H_3)[C_2O_2]O$ oder $(C_2H_3 \cdot C_2O_2)'$
H $\} O_2$, die methylschwefelige Säure $HO.(C_2H_3)[S_2O_4]O$ oder $(C_2H_3 \cdot S_2O_4)'$
H $\} O_2$); und ebensowenig geht der Entstehung vieler Substanzen, welche in der eben besprochenen Weise als von der Kohlensäure derivirend betrachtet werden, die Existenz der letzteren immer voraus. Die Kohlensäure kann einzelne solche Verbindungen bilden; aber dass die Säuren $C_nH_nO_4$ wirklich von der Kohlensäure durch Eintreten eines Radicals $C_{n-2}H_{n-1}$ an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff in dieser Säure sich ableiten, geht nicht mit Bestimmtheit aus der Bildung solcher Säuren durch die Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindungen solcher Radicale (dass C_2O_4 z. B. mit NaC_2H_3 $C_4H_3NaO_4$ bildet) hervor, so wenig wie die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natronhydrat ($NaHO_2 + C_2O_2 = C_2HNaO_4$) die Beziehungen der Ameisensäure zum Kohlenoxyd, und ob letzteres noch als näherer Bestandtheil in ihr enthalten sei, mit Bestimmtheit erkennen lässt. Ameisensäure kann entstehen, ohne dass sie sich aus Kohlensäure oder einer nach der eben besprochenen Betrachtungsweise auf Kohlensäure zu beziehenden Substanz

bildete; durch trockene Destillation ameisensaurer Salze lassen sich Kohlenwasserstoffe C_2H_4 , C_4H_4 u. a. erhalten, aus diesen andere organische Verbindungen darstellen, welche nach der eben besprochenen Betrachtungsweise auf Kohlensäure als Derivate derselben bezogen werden, ohne dass sie aus Kohlensäure im strengeren Sinne des Wortes abstammen oder ohne dass überhaupt (wie z. B. für die Alkohole) eine innere und natürliche Beziehung zwischen ihnen und der Kohlensäure nachgewiesen werden könnte. Es findet hier Derivation von der Kohlensäure nur in formaler Weise statt, wie auch nach der S. 303 ff. dargelegten Typentheorie eine formale Beziehung auf die in ihr angenommenen Typen als zulässig betrachtet wird (vergl. S. 315 ff.).

Die Beziehung organischer Verbindungen auf verschiedene Oxydationsstufen des Kohlenstoffs wie auf Typen, speciell vieler organischer Verbindungen auf den Typus Kohlensäure, bietet somit viel Uebereinstimmendes mit der Beziehung, welche die S. 303 ff. besprochene Typentheorie auf andere Typen versucht hat. Auch die Annahme, dass mehrere Atome einer als einen Typus abgebend betrachteten Substanz sich zu einem vervielfachten Typus zusammenlegen können, findet sich in der hier zuletzt (S. 318 ff.) dargelegten Betrachtungsweise wieder, und auch die Annahme, dass verschiedene als typische betrachtete Substanzen sich zu einem combinirten oder gemischten Typus zusammenlegen können, darf als eine zulässige bezeichnet werden (die Beziehung gewisser organischer Verbindungen auf einen aus Kohlensäure und Schwefelsäure combinirten Typus wurde bereits versucht). Diese Betrachtungsweise theilt mit der S. 303 ff. besprochenen, gewöhnlich als eigentliche neuere Typentheorie bezeichneten Anschauung sehr Vieles an Annahmen; sie ist formal ebenso zulässig wie die andere, und lässt die Beziehungen vieler organischer Substanzen unter sich von einem anderen Gesichtspunkte und Ansichten über die innere Gliederung vieler Verbindungen in eigenthümlicher Weise hervortreten. Aber was sie in letzterer Beziehung — in wieviel verschiedenen Formen der Kohlenstoff z. B. in gewissen organischen Verbindungen enthalten sei — bestimmter erkannte, lässt sich auch in den Formeln der s. g. eigentlichen Typentheorie — durch Gliederung der in dieser als Radicale angenommenen Atomgruppen — ausdrücken, welche letztere Theorie indess unzweifelhaft in ihren Typen zu Vergleichen, namentlich unorganischer und organischer Verbindungen, in allgemeinerer Weise Anhaltspunkte bietet.

Auf lehrreiche Beziehungen organischer Verbindungen auf unorganische, wie sie noch in anderer Weise als selbständige versucht worden sind, z. B.

von Zinkäthyl	$Zn(C_4H_5)$	auf ZnO	Zinkoxyd
„ Stannäthyl	$Sn(C_4H_5)$	„ SnO	Zinnoxidul
„ Stannäthyloxyd	$Sn(C_4H_5)O$	„ SnO_2	Zinnoxid
„ Distannäthyl	$Sn(C_4H_5)_2$	„	
„ Kakodyloxyd	$As(C_2H_3)_2O$	„ AsO_3	arsenige Säure
„ Stibäthyl	$Sb(C_4H_5)_3$	„ SbO_3	Antimonoxyd
„ Stibäthyloxyd	$Sb(C_4H_5)_3O_2$	„ SbO_5	Antimonsäure
„ Chlortetramethylarsonium	$As(C_2H_3)_4Cl$	„ AsO_5	Arsensäure

u. s. w., gehen wir hier nicht ausführlicher ein; es hängt, was die Grundlage dieser Vergleichen betrifft: dass gewissen Elementen die Fähigkeit zukommt, sich zu stabileren Verbindungen vorzugsweise mit gewissen Anzah-

len von Atomen anderer Körper zu vereinigen, und dass deswegen die Formeln unorganischer und organischer Verbindungen desselben Elementes häufig Symmetrie zeigen — innig mit dem zusammen, was als Aequivalenztigkeit der Elemente schon S. 311 besprochen wurde und an einer späteren Stelle noch einmal erörtert wird. Dasselbe gilt für die Betrachtung, dass Verbindungen, welche einem stabileren Zusammensetzungsverhältniss (AsX'_3 z. B. für die Arsenverbindungen) noch nicht entsprechend zusammengesetzt sind (wie Kakodyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ z. B.), grössere Neigung zeigen, durch Vereinigung mit einem anderen Körper in es überzugehen, während Verbindungen, deren Zusammenfügung bereits einem solchen stabileren Zusammensetzungsverhältniss entspricht, wenig oder keine Neigung zum Eingehen weiterer Verbindungen äussern (vergl. S. 376 f.).

Wir gehen über zu der Erörterung, ob für die Betrachtung der Verbindungen vom Standpunkte der neueren Typentheorie nur Eine Art, wie Verbindungen auf Typen zu beziehen und welche Radicale in ihnen anzunehmen seien, zulässig oder inwiefern hinsichtlich solcher Beziehungen und Annahmen für dieselbe Verbindung wechselnde Auffassung berechtigt sei.

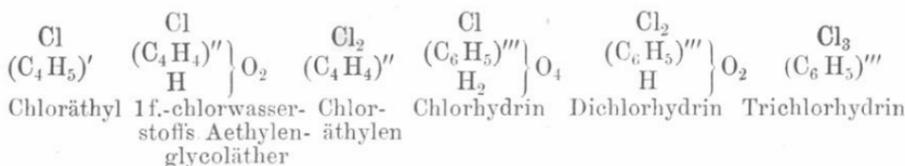
Bezüglich gewisser Atomgruppen stimmen die Ansichten der meisten Chemiker überein, dass sie als Radicale in Verbindungen enthalten seien; so z. B., dass die als Cyan bezeichnete Atomgruppe sich wie ein Radical verhalte und als solches in gewissen Verbindungen anzunehmen sei; so, dass die Atomgruppe NO_4 in Verbindungen, dem Chlor vergleichbar Wasserstoff ersetzend, als Radical eingehen könne; so, was die s. g. Alkoholradicale betrifft. — Aber diese Uebereinstimmung der Ansichten findet für verhältnissmässig nur wenige Radicale statt; bezüglich anderer Radicale gehen die Ansichten mehr auseinander. Wenn in der Benzoësäure und mehreren zu ihr in naher Beziehung stehenden Substanzen ein Radical $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$ angenommen wird, können selbst die, welche bezüglich dieser Annahme übereinstimmen, in der Hinsicht verschiedener Ansicht sein, ob und wie man dieses Radical als aus näheren Bestandtheilen zusammengefügt — ob z. B. als $\text{C}_{12}\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_2$ (vergl. S. 321) — sich zu denken habe. Die Constitution der Sulfophenylsäure repräsentiren einzelne Chemiker, diese Verbindung einem s. g. combinirten oder gemischten Typus zuschreibend, durch die Formel

$$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_{12}\text{H}_5)' \\ (\text{S}_2\text{O}_4)'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2 \quad (\text{vergl. S. 313}),$$

während andere die in dieser Formel als gesondert existirende Radicale angenommenen Atomgruppen sich zu Einem Radical vereinigt denken, die Sulfophenylsäure auf den einfachen Typus Wasser beziehen und ihre Formel $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_{12}\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_4)' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ schreiben. Und ähnliche Unsicherheit herrscht in einer Menge von Fällen.

Wie bezüglich der Annahme von Radicalen in Verbindungen und damit auch der Typen, auf welche die Verbindungen zu beziehen seien, Zweifel obwalten können, zeigen deutlicher noch die folgenden Beispiele. — Den Alkohol betrachtet man gewöhnlich als $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ (\text{C}_4\text{H}_5)' \end{array} \right\} \text{O}_2$, das Aethylenglycol als $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array} \right\} \text{O}_4$, das Glycerin als $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{array} \right\} \text{O}_6$; die durch Einwirkung gewisser

Chlorverbindungen, namentlich des Chlorwasserstoffs, auf diese Körper entstehenden Verbindungen betrachtet man, sie theilweise s. g. gemischten Typen (vergl. S. 313) zuschreibend, als constituirt gemäss den Formeln:

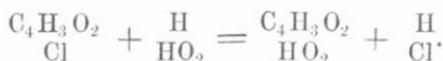


Aber man kann die Beziehungen jener s. g. alkoholartigen Körper zu den eben erwähnten von ihnen sich ableitenden chlorhaltigen Aetherarten einfacher verdeutlichen durch die Annahme, alle Alkohole enthalten neben einem ein- oder mehräquivalentigen Radical noch ein oder mehrere Atome eines einäquivalentigen Radicals HO_2 in sich, das durch Chlor ersetzbar sei.

Man hat dann die Vergleichung von Alkohol $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)' \end{array}$ mit Chloräthyl $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{C}_4\text{H}_5)'' \end{array}$, von Aethylenglycol $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)'_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array}$ mit einfach-chlorwasserstoffsäurem Aethylenglycoläther $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)' \cdot \text{Cl} \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array}$ und mit Chloräthylen $\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array}$, von Glycerin $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)'_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{array}$ mit Chlorhydrin $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)'_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{array}$, Dichlorhydrin $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)' \cdot \text{Cl}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{array}$ und Trichlorhydrin

$\begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)''' \end{array}$. Das Radical HO_2 könnte als verbunden mit Wasserstoff im Wasser, als verbunden mit Kalium im Kalihydrat angenommen werden. Die Annahme von HO_2 als einem in den Alkoholen enthaltenen, durch Chlor vertretbaren Radicale liesse, wie man sieht, die Beziehung auf gemischte Typen in den oben angeführten Fällen vermeiden. Die Annahme, dass in den s. g. Sauerstoffsäuren Atomgruppen enthalten seien, welche dem Chlor entsprechend functioniren, und dass diese Atomgruppen — sauerstoffhaltige Säureradiale im Sinne der Wasserstoffsäuren-Theorie (vergl. S. 264 f.), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ z. B. als Radical der Essigsäure — ebenso wie Chlor die Atomgruppe HO_2 vertreten können, würde gestatten, auch andere Aetherarten der genannten Alkohole von ihnen in gleicher Weise abzuleiten (essigsäures Aethyl $\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)' \end{array}$)

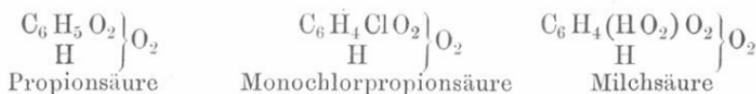
z. B. von Alkohol $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)' \end{array}$, die Essigsäure-Aetherarten des Aethylenglycols: $\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)' \cdot (\text{HO}_2)' \\ (\text{C}_4\text{H}_1)'' \end{array}$ und $\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)'_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array}$ vom Aethylenglycol $\begin{array}{c} (\text{HO}_2)'_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_4)'' \end{array}$ u. s. w.). — Andererseits könnte man dasselbe Radical HO_2 annehmen in s. g. Säurehydraten, die Umsetzung von Chloracetyl mit Wasser zu Essigsäure und Chlorwasserstoff z. B. verdeutlichen durch die Gleichung:



Der Sauerstoffgehalt einer Verbindung bedingt nicht für sich, welchem Typus eine Verbindung zuzurechnen sei. Mit dem sauerstoffärmeren Phenol $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{O}_2$ stellt man das sauerstoffreichere Nitrophenol $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_4) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_4) \end{array}} \right\} \text{O}_2$ in

denselben Typus. Es ist aber nicht immer entschieden, wie viel Sauerstoff in einer Verbindung als ausserhalb des Radicals stehend und den Typus, auf welchen die Verbindung zu beziehen sei, bedingend zu betrachten ist. Den Anisalkohol $C_{16}H_{10}O_4$ betrachtet man gewöhnlich als ein sauerstoffhaltiges Radical enthaltend und zu den einsäurigen Alkoholen (vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$) gehörend, nämlich als $C_{16} \left. \begin{matrix} H \\ H_9 O_2 \end{matrix} \right\} O_2$; aber es ist in Frage gezogen worden, ob er dahin oder ob er nicht richtiger zu den zweisäurigen Alkoholen (vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$) unter Annahme eines sauerstofffreien Radicals in ihm und unter Beilegung der Formel $\left. \begin{matrix} H_2 \\ (C_{16} H_8)'' \end{matrix} \right\} O_4$ zu rechnen sei.

— Die Milchsäure wird von mehreren Chemikern den zweibasischen Säuren, mit der Formel $\left. \begin{matrix} (C_6 H_4 O_2)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ zugerechnet; aber auch für die Ansicht liegen Gründe vor, dass sie als einbasische Säure zu betrachten und ihr in der Schreibart der Typentheorie die Formel $\left. \begin{matrix} (C_6 H_5 O_4)' \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ zu geben sei; Beziehungen zwischen der Propionsäure, der Monochlorpropionsäure und der Milchsäure sind bekannt, welche ihren einfachsten Ausdruck in der Annahme finden: wie die Monochlorpropionsäure Cl an der Stelle von H in der Propionsäure enthalte, so die Milchsäure die Atomgruppe HO_2 an der Stelle von Cl in der ersten oder von H in der zweiten Säure; die Milchsäure sei als Product der Substitution von HO_2 an die Stelle von H in dem Radical der Propionsäure zu betrachten:

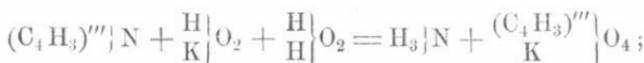


und die schon S. 324 erwähnte Annahme, eine Atomgruppe HO_2 existire als ein ähnlich wie Cl functionirendes Radical, kommt hier, und in vielen ähnlichen Fällen, wieder in Betracht.

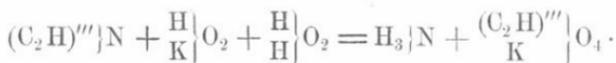
Der Zweifel, welche Atomgruppen in Verbindungen als Radicale anzunehmen seien oder angenommen werden können, und die Beziehung auf welche Typen zulässig sei, lässt sich noch weiter ausdehnen und hat sich noch auf andere, sonst bezüglich ihrer Constitution als sicherer erkannt betrachtete Verbindungen erstreckt. — Im Ammoniak kann man den Stickstoff als dreiäquivalentiges Element enthalten annehmen, sofern die 3 At. Wasserstoff, mit denen er in NH_3 verbunden ist, gegen 3 At. Chlor unter Bildung von Chlorstickstoff oder gegen s. g. Alkoholradicale unter Bildung flüchtiger organischer Basen (vergl. S. 304) umgewechselt werden können; aber gewisse Vorgänge lassen sich eben so gut erklären durch die Annahme, das Ammoniak sei auf den Typus $\frac{H}{H}$ zu beziehen, enthalte Amid NH_2 als einäquivalentiges Radical verbunden mit 1 At. Wasserstoff in sich, welches gegen 1 At. Kalium (im Kaliumamid), oder gegen 1 At. eines Säureradicals ausgetauscht werden kann; die Bildung von (dann auch auf den Typus $\frac{H}{H}$ zu beziehenden) Acetamid aus Chloracetyl und Ammoniak er-

klärt sich z. B. dann einfach gemäss der Gleichung: $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{\text{H}}{\text{NH}_2} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{\text{H}}{\text{Cl}}$. — Man hat es in Betracht gezogen, ob in der Schreibweise der Typentheorie für die Essigsäure nur das Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$, die Beziehung auf den Typus $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ und die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ anzunehmen sei, oder ob man in ihr nicht ebensowohl ein dreiäquivalentiges Radical C_4H_3 annehmen und sie auf den Typus $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ mit der Formel $\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_3)''' \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ beziehen dürfe; ob das s. g. Cyanmethyl oder Acetonitril, welches man gewöhnlich mit der Formel $\frac{\text{C}_2\text{N}}{\text{C}_2\text{H}_3}$ dem Typus $\frac{\text{H}}{\text{H}}$ zurechnet, nicht unter der Annahme, dass dasselbe dreiäquivalentige Radical C_4H_3 in ihm enthalten sei, dem Typus $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$ mit der Formel $(\text{C}_4\text{H}_3)''' \text{N}$ zugerechnet, ob nicht die

Blausäure, welche gewöhnlich als $\frac{\text{C}_2\text{N}}{\text{H}}$ betrachtet wird, auch als demselben Typus, mit der Formel $(\text{C}_2\text{H})''' \text{N}$, zugehörig betrachtet werden könne. Die Bildung von essigsäurem Kali bei dem Kochen von s. g. Cyanmethyl oder Acetonitril mit wässrigem Kali würde sich dann erklären gemäss der Gleichung:



die Umsetzung der Blausäure mit wässrigem Kali in der Hitze, wo Ammoniak und ameisensaures Kali entstehen, fände eine ebenso einfache Erklärung in der Annahme, hier verhalte sich die Atomgruppe C_2H als ein, wie in der Blausäure so auch in der Ameisensäure annehmbares, dreiäquivalentiges Radical:



Der Zweifel erhob sich, ob überhaupt in den Verbindungen die Atome so gruppirt und geordnet seien, dass man von Atomgruppen oder Radicalen, die in ihnen wirklich enthalten seien, sprechen dürfe; oder ob die Atomgruppen oder Radicale nur das bedeuten was bei Einwirkungen anderer Körper gerade beisammen bleibt und bei Einwirkungen verschiedener anderer Körper ganz verschieden zusammengesetzt sein kann; ob nicht überhaupt die Annahme der Radicale lediglich so aufzufassen sei, dass damit eine Vorstellung, ein Bild für gewisse Bildungen und Zersetzungen gegeben werden soll, das je nach der Art der Bildung oder Zersetzung ein verschiedenes sein kann, nicht aber so, als ob sie auf der sicheren Erkenntniss beruhe, dass in den Verbindungen wirklich Atomgruppen existiren, welche durch grössere Anziehung der in ihnen enthaltenen Atome, als die zwischen diesen und den ausserhalb einer solchen Atomgruppe stehenden Atomen ist, zusammengehalten sind. — Was als Radical zu betrachten ist oder betrachtet werden kann, ist nach der Ansicht mehrerer Chemiker einfach das, was bei einer bestimmten Zer-

setzung einer Verbindung als unangegriffener Rest übrig bleibt; was die Aequivalentigkeit eines solchen Restes oder eines s. g. Radicals betrifft, so hängt diese davon ab, mit wieviel von einem anderen Körper, dessen Verwandtschaft zu einer dritten Substanz die Zersetzung der bis dahin bestandenen Verbindung bedingt, jener Rest vereinigt war. Wenn die Atomgruppe C_4H_5 im Chloräthyl C_4H_5Cl sich einäquivalentig, die Atomgruppe C_4H_4 im Bromäthyl $C_4H_4Br_2$ sich zweiäquivalentig verhält, so hängt dies, nach dieser Ansicht, nicht davon ab, dass diese Verbindungen die genannten Atomgruppen als in ihnen distinct enthaltene und mit so verschiedener Aequivalentigkeit als einer denselben ihrer Natur nach zukommenden Eigenschaft ausgestattete nähere Bestandtheile in sich einschliessen, sondern davon, dass in der einen dieser Verbindungen 1, in der anderen 2 Aeq. salzbildenden Elementes enthalten sind, welches z. B. bei der Behandlung dieser Verbindungen mit Silbersalzen einmal 1, das anderemal 2 Aeq. Silber in Folge seiner Verwandtschaft zu diesem Metall mit sich vereinigt, wo denn das dabei von ihm sich Trennende (C_4H_5 oder C_4H_4) sich mit dem gleichzeitig von dem Silber (aus 1 oder 2 Aeq. des Silbersalzes) sich Ablösenden vereinigt. Im Bromallyl C_6H_5Br ist nicht ein mit Einäquivalentigkeit als wesentlich ihm zukommender Eigenschaft ausgestattetes besonderes Radical C_6H_5 anzunehmen, sondern das mit 1 Aeq. Brom Vereinigte verhält sich nur einäquivalentig, weil die Menge des mit der energichsten Verwandtschaft begabten Elements, des Broms, in dem Bromallyl 1 Aeq. beträgt, und deshalb nur 1 Aeq. eines Silbersalzes z. B. zur Umsetzung mit dem Bromallyl herangezogen wird; stellt man eine an Brom reichere Verbindung $C_6H_5Br_3$ dar, so hat man in dieser nicht ein durch seine Aequivalentigkeit wesentlich verschiedenes Radical, sondern das mit Br_3 hier Vereinigte verhält sich nur dreiäquivalentig, gerade weil jetzt 3 Aeq. Brom ihre Verwandtschaft zu anderen Substanzen ausüben und z. B. 3 Aeq. eines Silbersalzes zur Befriedigung ihrer Verwandtschaft zum Silber an der Umsetzung Theil nehmen lassen.

Der Auffassung: dass complicirter zusammengesetzte Verbindungen Atomgruppen als zusammengesetzte Radicale in sich einschliessen, welche so distinct und so mit eigenthümlichen Eigenschaften begabt darin als Bestandtheile enthalten seien, wie z. B. Kupfer in Kupferverbindungen oder Brom in Bromverbindungen, — stellte sich also die andere entgegen: dass die complicirter zusammengesetzten Verbindungen solche Bestandtheile keineswegs als in ihnen präformirt existirende enthalten, sondern dass die s. g. Radicale nur Atomgruppen seien, welche man, weil und wenn sie bei Umsetzungen von Verbindungen zusammenbleiben, gleich in den Formeln der Verbindungen gesondert schreiben kann, um die Umsetzungen deutlicher zu veranschaulichen. Der Ansicht, dass die zusammengesetzten Radicale in den complicirteren Verbindungen reale Existenz haben und dass für jede Verbindung somit nur Eine Formel als Ausdruck, welche Radicale darin enthalten sind, zulässig sei, wurde die andere Ansicht entgegengesetzt, die s. g. zusammengesetzten Radicale seien nur formale Vorstellungen und eben deshalb könne man sich in derselben Verbindung die darin enthaltenen Atome bald in der einen, bald in der anderen Art als zu s. g. Radicalen gruppirt vorstellen. Während viele Chemiker der Ansicht waren und sind, die von ihnen angenommenen s. g. rationellen Formeln geben wirklich, so weit sie sich beurtheilen lassen, die Zusammen-

fügung der Verbindungen, wie die Atome in ihnen zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind, und es seien diese Formeln wirklich als Constitutionsformeln für die Verbindungen zu betrachten, lehrt die entgegengesetzte Ansicht, dass alle s. g. rationellen Formeln Nichts Anderes seien als Umsetzungsformeln, Andeutungen dessen enthaltend, was bei gewissen Umsetzungen der Verbindungen zusammenbleibt, und dass somit für dieselbe Substanz, je nach der einen oder der andern Umsetzung, welche diese erleidet, verschiedene solche Formeln zulässig seien.

Die letztere Ansicht hat Manches für sich. Gerade weil sie auf die, nothwendig mit Unsicherheit verknüpfte, Erkenntniss der wirklichen Constitution der chemischen Verbindungen Verzicht leistet und durch die Consequenzen, welche den Versuchen solcher Erkenntniss zuzuschreiben nahe liegt, nicht eingengt ist, trägt sie in dem, was sie als ihre Aufgabe und ihre Mittel zum Lösen derselben betrachtet, grössere Sicherheit zur Schau und zeigt sie weniger Inconsequenz, als die entgegenstehende Ansicht. — Viele Vergleichen (vergl. S. 323 ff.) zeigen, wie für Verbindungen, welche sich in einander umwandeln lassen oder überhaupt unter einander in Beziehungen stehen, das Hervortreten dieser Beziehungen an Uebersichtlichkeit, Deutlichkeit und Einfachheit gewinnt, wenn man die rationellen Formeln der Verbindungen nur als Umsetzungsformeln betrachtet, welche man bald auf eine, bald auf eine andere Art annehmen kann. — Betrachtet man die rationellen Formeln als Constitutionsformeln, als den Ausdruck, welche Atomgruppen in complicirteren Verbindungen als in sich abgeschlossene nähere Bestandtheile existiren, so kann allerdings die Erklärung gewisser Vorgänge weniger einfach und mehr mit dem Schein der Inconsequenz behaftet sein, als wenn man es ganz in Abrede stellt, dass zusammengesetzte Radicale präformirt in den Verbindungen enthalten seien, und sich mit einer Formulirung der Vorgänge durch die Anwendung von Umsetzungsformeln begnügt. Nach einer der Bildungsweisen des s. g. Cyanmethyls, derjenigen welche der Bildung anderer s. g. Methylätherarten analog ist, sollte man, wie in den letzteren, so auch in dem Cyanmethyl die als Methyl bezeichnete Atomgruppe und dann auch Cyan als einen näheren Bestandtheil annehmen; die Formel C_2N für das Cyanmethyl sollte erwarten lassen, dass diese Verbindung durch wässriges Kali ähnlich wie Chlormethyl oder wie eine andere Methylätherart verändert werde, und Bildung einer Methylverbindung und von Cyankalium erfolge; es ist dies nicht der Fall und das Nicht-eintreffen dessen, was erwartet werden konnte, giebt einen Grund ab, die Richtigkeit der Voraussetzung, aus welcher die Erwartung hervorging: dass in dem s. g. Cyanmethyl Cyan und Methyl als nähere Bestandtheile gesondert existiren, bezweifeln zu lassen. In einer Menge von Fällen entspricht das chemische Verhalten der Verbindungen nach der einen Seite hin nicht den Erwartungen, welche auf die von anderer Seite her zu machenden Voraussetzungen bezüglich der rationellen Constitution der Verbindungen gebaut werden können; häufig verhält sich eine Verbindung nach Einer Seite hin, wie wenn sie Eine gewisse Atomgruppe als Radical in sich enthalte, und nach einer anderen Seite hin, wie wenn eine andere Atomgruppe als Radical in ihr enthalten sei, oder verhält sich eine Säure in gewissen Beziehungen wie eine einbasische, in anderen wie eine

zweibasische Säure. Was hieraus bei der Betrachtung des Verhaltens der Verbindungen Erschwerendes für die Deutlichkeit und Uebersichtlichkeit resultiren oder als Inconsequenz der Interpretation des Verhaltens erscheinen kann, fällt allerdings weg, wenn man es ganz in Abrede stellt, dass zusammengesetzte Radicale präformirt, und als durch die rationellen Formeln anzugebende nähere Bestandtheile, in den Verbindungen existiren, und man die Annahme von Radicalen in einer Verbindung, die Beziehung einer Verbindung auf den einen oder den andern Typus nicht als den Ausdruck von etwas Realem sondern nur als ein formales Hilfsmittel zur Darlegung des Verhaltens der Verbindung betrachtet. Man kann nicht irren noch inconsequent sein bezüglich der Auffassung des chemischen Verhaltens, der Bildungs- und der Umwandlungsweisen, des s. g. Cyanmethylns, wenn man sich auf die Angabe beschränkt, dass es sich bald wie nach der Formel $\begin{matrix} C_2 N \\ C_2 H_3 \end{matrix}$, bald wie nach der Formel $(C_4 H_3)'''$ N zusammengesetzt verhält, noch bezüglich der Essigsäure, wenn man nur zur Darlegung gewisser Vorgänge ihr bald die Formel $\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \end{matrix} \} O_2$, bald die Formel $\begin{matrix} (C_4 H_3)''' \\ H \end{matrix} \} O_4$, bald noch andere Formeln beilegt, noch bezüglich der Salicylsäure, wenn man, dass sie sich in gewissen Beziehungen wie eine einbasische Säure verhält, durch die Beilegung der Formel $\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ H \end{matrix} \} O_2$, und dass sie sich in anderen Beziehungen wie eine zweibasische Säure verhält, durch die Beilegung der Formel $\begin{matrix} C_{14} H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \} O_4$ ausdrückt. Man kann hier nicht irren, weil die Umsetzungsformel, welche man für eine Verbindung in einer Gleichung zur Verdeutlichung eines chemischen Vorgangs schreibt, auf der schon gewonnenen Kenntniss dieses Vorgangs beruht; man kann in der Erklärung des chemischen Verhaltens der Verbindungen nicht inconsequent sein, so lange man dieses Verhalten selbst nicht erklären sondern nur den einfachsten Ausdruck dafür geben will. Jede Umsetzungsformel ist der Ausdruck (nicht eine Erklärung) des bekannten Verhaltens der betreffenden Verbindung für gewisse Umstände; sie ist, obgleich als s. g. rationelle Formel geschrieben, doch Nichts Anderes, und soll Nichts Anderes sein, als eine empirische Formel. Wie man die Umsetzungsformeln schreiben will, ist offenbar nicht auf die Anerkennung und Benutzung gewisser Typen beschränkt, sondern alle Ansichten, welche man bezüglich der Constitution von Verbindungen gehabt hat und haben kann, finden in der Anwendung von Umsetzungsformeln ihren Ausdruck und die ihnen gemäss geschriebenen Umsetzungsformeln können zur Formulirung gewisser Vorgänge berechtigt sein; die Einwirkung von Bleioxyd auf s. g. Essigsäurehydrat formulirt sich am Einfachsten in der Gleichung: $HO, C_4 H_3 O_3 + Pb O = Pb O, C_4 H_3 O_3 + HO$, wo, was auf einander einwirkt und was resultirt, angegeben ist, und die Einwirkung von Zink auf wässrige Essigsäure aus demselben Grund am Einfachsten durch die Gleichung: $H, C_4 H_3 O_4 + Zn = Zn, C_4 H_3 O_4 + H$. — Den Vortheil, bezüglich der Erklärung des chemischen Verhaltens der Körper nicht zu irren, weil sie keine Erklärung sondern nur eine Formulirung, einen Ausdruck der chemischen Vorgänge geben will, hat die Betrachtungsweise, welche s. g. rationelle Formeln nur als Umsetzungsformeln anerkennt und anwendet, unzweifelhaft. In vielen

anderen Beziehungen steht sie an Leistung derjenigen Betrachtungsweise nicht nach, welche auf die Erkenntniss der Constitutionsformeln und die Anwendung derselben hinstrebt; indem sie die chemischen Vorgänge überhaupt in der übersichtlichsten Weise darlegt, kann sie dies auch für die Körper, welche analoges Verhalten zeigen; sie repräsentirt alle Analogien in der Chemie, aber nur insofern sie ihr Vorhandensein constatirt.

Man kann indessen doch bezweifeln, ob es für die Chemie ausreicht, die chemischen Vorgänge durch Umsetzungsformeln repräsentirt zu sehen; ob sie sich von der Annahme, dass in complicirteren Verbindungen nähere Bestandtheile präformirt enthalten seien, und von dem Streben, diese Bestandtheile zu erforschen, ganz lossagen und damit die Unsicherheit und Inconsequenz, welche mit der Anerkennung und Formulirung der wirklichen Constitution der Verbindungen verbunden ist, gänzlich vermeiden kann. Diese Unsicherheit beschränkt sich nämlich nicht auf die Fälle, wo es sich um Anerkennung und Formulirung s. g. zusammengesetzter Radicale handelt; in allen Fällen, wo aus einer Verbindung Etwas zum Vorschein kommt, was selbst zusammengesetzt ist und seinen Elementen nach in der Verbindung enthalten war, kann man fragen, ob das zum Vorschein Gekommene in der Verbindung präexistirte, als distincter näherer Bestandtheil in ihr enthalten war, oder ob es erst bei der Umsetzung oder Zersetzung der Verbindung sich zusammenfügte. Man kann, wenn aus einer Verbindung unter gewissen Umständen sich Wasser abscheidet, fragen, ob dieses in der Verbindung präexistirte oder bei ihrer Zersetzung oder Umsetzung sich neu bildete; es ist nicht möglich, für eine solche Verbindung direct nachzuweisen, dass sie im unzersetzten Zustande Wasser als solches wirklich in sich enthält. Es entspricht einer consequenten Durchführung der Ansicht, dass die s. g. rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln seien, in welchen das bei einer gewissen chemischen Veränderung einer Verbindung gerade Zusammenbleibende gleich gesondert geschrieben sei, in dieser Weise die Formeln aller s. g. Hydrate — die des gewöhnlichen (s. g. nicht entwässerten) Glaubersalzes oder des Bleizuckers oder der krystallisirten Oxalsäure z. B. — auch in Beziehung auf den in ihnen angegebenen Wassergehalt aufzufassen und die Benennung „Hydrate“ nicht als etwas Reales bezeichnend zu betrachten, sondern nur als ein formales oder conventionelles Hülfsmittel abgebend, um gewisse Zersetzungen der oben erwähnten Verbindungen zu verdeutlichen. Es entspricht dagegen der Ansicht, dass die s. g. rationellen Formeln Constitutionsformeln sein können und, soweit dies zu erforschen möglich ist, sein sollen, in den Formeln für die eben genannten Verbindungen einen Ausdruck dafür zu sehen, dass diese Verbindungen Wasser, und wieviel Wasser sie präformirt, als Wasser in ihnen existirend, in sich enthalten. Bezüglich dessen, dass Wasser als näherer Bestandtheil in complicirteren Verbindungen enthalten sein und „Hydrate“ in dem letzteren Sinne existiren können, sind nun die Chemiker übereinstimmender Ansicht, als darüber, ob Cyan-, Nitro-, Ammonium-, Methyl-, Aethyl- u. a. Verbindungen in gleichem Sinne — nämlich die mit diesen Benennungen angedeuteten Atomgruppen als distincte nähere Bestandtheile und präformirt in sich enthaltend — existiren. Aber die Unsicherheit bezüglich der rationellen Constitution ist in dem einen Fall und in den anderen Fällen höchstens eine relativ,

keinesfalls aber eine absolut verschiedene. Nicht in allen Verbindungen wird Wasser als ein näherer, darin präexistirender Bestandtheil angenommen, welche Wasser beim Erhitzen oder bei gewissen Umsetzungen überhaupt geben können oder zu deren Bildung Wasser mit anderen Substanzen zusammentritt; für die s. g. Säurehydrate, für s. g. Oxydhydrate wird discutirt, ob sie wirklich Hydrate seien, d. h. Wasser präformirt in sich enthalten. Für sehr viele Körper kann man nicht mit Sicherheit angeben, ob sie Wasser als einen näheren Bestandtheil oder nur die Elemente des Wassers, welche sich unter gewissen Umständen zu Wasser vereinigen und als solches austreten können, in sich enthalten; aber diese Unsicherheit für viele Fälle und die Unsicherheit unseres Wissens, wie man sich das Wasser selbst constituirt denken soll (etwa als HO oder als $\frac{\text{H}}{\text{H}}\text{O}_2$ oder als $\frac{\text{HO}_2}{\text{H}}$ u. s. w.), hindert nicht, dass man für die chemische Betrachtung der verschiedenen Körper die Existenz von Hydraten, und die Formeln für viele derselben, soweit sie den Wassergehalt angeben, als wahre Constitutionsformeln anerkennt und anerkennen muss. Man schliesst darauf, ob für eine Verbindung Wasser als näherer Bestandtheil anzunehmen sei, hauptsächlich daraus, in wie fern die Verbindung nach ihren wesentlichen chemischen Eigenschaften unverändert bleibe, auch wenn das als Wasser Betrachtbare ausgetrieben ist; oft auch aus der Leichtigkeit, mit welcher Wasser aus der Verbindung fortgeht oder von der s. g. entwässerten Substanz wieder aufgenommen wird, und zieht wohl auch gewisse theoretische Betrachtungen — so z. B. das die kleinste Menge auch des in Verbindungen enthaltenen Wassers durch H_2O_2 ausgedrückt sei — mit in Betracht; ohne dass jedoch bezüglich der Zulässigkeit des letzteren Anhaltspunktes für die Entscheidung der Frage, oder bezüglich der Beweiskraft, welche die anderen vorerwähnten Hilfsmittel für diese Entscheidung in einzelnen Fällen haben, die Ansichten der Chemiker übereinstimmende wären.

Ganz Aehnliches gilt nun auch für andere Atomgruppen als nähere Bestandtheile complicirter zusammengesetzter Verbindungen. — Das Gemeinsame, welches die verschiedenen Salze derselben Base, z. B. des Ammoniaks, oder die Essigsäure und die verschiedenen Salze derselben zusammengehören lässt, betrachtet jeder Chemiker als davon verschieden, dass jene Base oder Salze derselben sich auch aus anderen Verbindungen (Ammoniak aus einer grossen Zahl stickstoff- und wasserstoffhaltiger Verbindungen) oder dass jene Säure oder Salze derselben sich auch aus anderen Verbindungen (Essigsäure z. B. aus Weingeist, oder bei der trockenen Destillation des Zuckers) bilden können. Das Studium der Eigenschaften und Umsetzungen hat gewisse Gruppen von Verbindungen erkennen lassen, welche unzweifelhaft in der Art zusammengehören, dass sie dieselbe Atomgruppe als einen näheren Bestandtheil in sich enthalten. Der Begriff der Ammoniak- oder der Strychninsalze, der Essigsäure- oder der Schwefelsäure-Verbindungen, der Cyanverbindungen u. a. ist nicht bloss etwas Formales oder Conventionelles; diese Benennungen sollen nicht lediglich daran erinnern, was bei gewissen Zersetzungen der unter ihnen zusammengefassten Körper gerade zusammenbleibt; sie sind nicht bloss Umsetzungs-Benennungen, an deren Stelle man — die unter ihnen zusammengefassten Körper ganz anders gruppirend — mit demselben Rechte auch ganz andere aufstellen könnte.

Sondern diese Benennungen drücken für alle Chemiker, wenigstens was eine gewisse Zahl der unter jeder Benennung begriffenen Körper betrifft, die Ueberzeugung aus, dass diese Körper wirklich Etwas als gemeinsamen näheren Bestandtheil in sich enthalten; sie sind Constitutions-Benennungen. Es kann dabei unentschieden sein, welche Zusammensetzung dieser gemeinsame nähere Bestandtheil hat, und dabei doch die Erkenntniss sich ziemlich festgestellt haben, welche unter gewissen Verbindungen diesen Bestandtheil in sich enthalten und welche nicht. Alle Chemiker erkennen an, dass zwischen der Essigsäure und den essigsauren Salzen ein anderer, und zwar ein innerer, Zusammenhang stattfindet, als zwischen der Essigsäure und dem Weingeist, obgleich man auch für diese beiden letzteren Verbindungen einen Zusammenhang äusserlich formuliren, das in ihnen gemeinsam Enthaltene und bei der Umwandlung der einen in die andere Zusammenbleibende als Radical annehmen und in Umsetzungsformeln ($C_4H_4 \cdot H_2O_2$ für den Alkohol; $C_4H_4 \cdot O_4$ für die Essigsäure; $C_4H_4 \cdot O_2$ für das Aldehyd, wenn man dieses mit in den Kreis der Betrachtung ziehen will) figuriren lassen kann. Es kann zweifelhaft sein, ob das Aldehyd dieselbe Atomgruppe als näheren Bestandtheil in sich enthält, welche für die Essigsäure und die essigsauren Salze als näherer Bestandtheil charakteristisch ist; aber es wird wenig Zweifel darüber sein, dass es sich der Essigsäure näher stellt als dem Alkohol, und dass mit grösserer Wahrscheinlichkeit für Aldehyd und Essigsäure, als für Aldehyd und Alkohol, dieselbe Atomgruppe als gemeinsamer näherer Bestandtheil anzunehmen ist.

Ein grosser Theil der Körper, welche man als Cyanverbindungen bezeichnet, ist durch mehr als zusammengehörig charakterisirt, als nur dadurch, dass bei verschiedenen Zersetzungen dieser Körper eine Atomgruppe C_2N als gerade unangegriffen bleibender Rest übrig bleibt; die Abtheilung der Cyanverbindungen schliesst für alle Chemiker Körper ein, welche man nicht lediglich conventionell zusammengestellt hat oder auf den formalen Grund hin, dass man jene Atomgruppe in ihnen annehmen und sie aus ihnen austreten kann, sondern solche, in welchen man wirklich einen gemeinsamen näheren Bestandtheil anzunehmen habe; kein Chemiker ist der Ansicht, dass ebensowohl alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, in welchen jene Atomgruppe formal enthalten ist und welche zu Körpern, die als Cyanverbindungen anerkannt sind, umgewandelt werden können, als Cyanverbindungen bezeichnet werden dürfen; keiner betrachtet, um eins der einfachsten Beispiele anzuführen, das ameisensaure Ammoniak als eine Cyanverbindung, obgleich es beim Erhitzen zu Blausäure und Wasser wird und sich auch dem ameisensauren Ammoniak eine Formel geben lässt, in welcher C_2N gesondert geschrieben ist. Bei aller Anerkennung, dass es eine besondere Abtheilung von Körpern giebt, welche ihrer Constitution nach als Cyanverbindungen zu bezeichnen sind, und dass es kohlenstoff- und stickstoffhaltige Körper giebt, welche bestimmt nicht zu den Cyanverbindungen zu rechnen sind, kann es doch für gewisse Körper recht schwer oder gar nicht zu entscheiden sein, ob sie wirklich als Cyanverbindungen zu betrachten seien oder nicht.

Alle Chemiker unterscheiden aus der grossen Zahl von Verbindungen, welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten, die Nitroverbindungen als eine besondere Abtheilung; und zwar nicht bloss als eine conventionelle Zusammenstellung der Körper, in welchen man NO_4 als eine darin enthaltene Atomgruppe annehmen kann, sondern als diejenigen Ver-

bindungen umfassend, welche wirklich diese Atomgruppe so als einen eigenthümlichen Bestandtheil, wie entsprechende Chlorverbindungen das Chlor als Bestandtheil, in sich enthalten. Nicht leicht möchte die Umwandlung des Nitrobenzols in Amilin, welche beiden Körper die Atomgruppe $C_{12}H_5N$ in sich enthalten, durch eine, wenn auch nur formale, Annahme dieser Atomgruppe als eines Radicals, welches im Nitrobenzol mit 4 O, im Anilin mit H_2 verbunden sei, repräsentirt werden. So übereinstimmend die Ansichten der meisten Chemiker darüber sind, dass die Atomgruppe NO_4 wie Chlor functionire und somit auch wie dieses in Verbindungen als distincter Bestandtheil derselben anzuerkennen sei, so gewiss ist es andererseits auch, dass für viele Verbindungen es zweifelhaft und kaum zu entscheiden ist, ob sie Nitroverbindungen, d. i. das zusammengesetzte Radical NO_4 als distincten Bestandtheil in sich enthaltend, seien. — Ganz ähnliches gilt für die Ammoniumverbindungen; für viele Verbindungen ist es unzweifelhaft, dass sie eine dem Kalium entsprechende und wie dieses als distincter Bestandtheil in ihnen anzunehmende Atomgruppe enthalten, während es für andere zweifelhaft ist.

Für viele der Verbindungen, welche als Ammoniumverbindungen, Nitroverbindungen, Cyanverbindungen, Verbindungen der Essigsäurereihe u. s. w. zusammengefasst werden, ist man darüber einig, dass sie etwas Gemeinsames als darin distinct existirenden näheren Bestandtheil, nicht bloss als formal annehmbaren Bestandtheil enthalten. Dieses Gemeinsame, das Radical einer solchen Abtheilung von Verbindungen kann seiner Natur und Zusammensetzung nach genauer erkannt sein, wie z. B. NH_4 , NO_4 , NC_2 , oder mit grösserer Wahrscheinlichkeit, wie z. B. dass C_2H_3 in dem Holzgeist und den von ihm sich ableitenden Aetherarten wirklich als näherer Bestandtheil enthalten sei; oder es kann mit vielleicht nicht ebenso grosser Wahrscheinlichkeit anzugeben sein, welches Radical einer Gruppe von Verbindungen als näherer Bestandtheil zukommt, z. B. ob $C_4H_3O_2$ wirklich der gemeinsame nähere Bestandtheil in den Essigsäureverbindungen ist, oder mit noch geringerer Wahrscheinlichkeit, wie für eine grosse Zahl von Verbindungen. Für dieselben Atomgruppen, welche für gewisse Verbindungen als nähere Bestandtheile, als darin real existirende Radicale mit grösserer Sicherheit erkannt sind, kann es zweifelhaft sein, ob sie in gewissen anderen Verbindungen auch als Radicale anzunehmen seien (für das Cyan und das Methyl z. B. im s. g. Cyanmethyl).

Während für bestimmte Atomgruppen mit grösserer Sicherheit anzuerkennen ist, dass sie in gewissen Verbindungen wirklich als Radicale existiren, weil sie offenbar (NH_4 z. B. verglichen mit K, NO_4 verglichen mit Cl) ebenso in diesen enthalten sind, wie unzerlegbare Körper in analogen Verbindungen, den Verbindungen charakteristische Eigenschaften ertheilen und bei einer grösseren Zahl von Umsetzungen der Verbindungen unverseht bleiben, giebt es viele andere, für welche der Nachweis ihrer realen Existenz schwieriger und unsicherer ist und die, wohl durch geringere Anziehung der sie bildenden Atome zusammengehalten, bei Umsetzungen der Verbindungen leichter zerfallen oder leichter durch Vereinigung mit anderen Atomen in andere Radicale übergehen. Je schwieriger die Entscheidung hierüber ist und je grösser die Unsicherheit, welche Atomgruppen wirklich als distincte Bestandtheile in Verbindungen anzunehmen seien, um so weniger Zuverlässigkeit bieten natürlich die rationellen Formeln als Constitutionsformeln und mit um so mehr Recht sind sie nur als Um-

setzungsformeln zu betrachten, welche nicht mehr, was real als Radical in der Verbindung enthalten ist, sondern was formal als Radical in der Verbindung angenommen werden kann, ausdrücken. Und für die nämliche Verbindung kann, dass sie Eine gewisse Atomgruppe als Radical wirklich in sich enthält, mit mehr Sicherheit erkannt sein, als was die Annahme eines anderen Radicals neben dem ersteren oder die Gruppierung der anderen Atome überhaupt betrifft; in vielen s. g. Nitroverbindungen ist die Existenz des Radicals NO_2 viel sicherer erkannt, für den Alkohol und viele von ihm sich ableitende Verbindungen ist die Existenz eines Radicals C_4H_9 viel wahrscheinlicher gemacht, als irgend eine Ansicht über die Gruppierung der anderen Atome oder die Existenz anderer Radicale neben den eben genannten. Für die nämliche Verbindung endlich kann, wie Ein Element unter verschiedene nähere Bestandtheile vertheilt und damit wie es in Form verschiedener Radicale in der Verbindung enthalten sei, mit mehr Sicherheit erkannt sein, als dies für andere Elemente der Fall ist; für das Ameisensäure Aethyl $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ist, dass der Kohlenstoff in Form zweier näherer Bestandtheile, eines aus der Ameisensäure stammenden mit 2 At. Kohlenstoff und eines aus dem Alkohol stammenden mit 4 At. Kohlenstoff, darin enthalten sei, sicherer erkannt, als, wie der Wasserstoff oder der Sauerstoff unter die näheren Bestandtheile der Verbindung vertheilt sei. — Für die meisten Verbindungen ist also noch keine vollständigere Einsicht in die darin real enthaltenen Radicale erlangt; aber dies hindert nicht, anzuerkennen, wann und wie weit dies der Fall ist, und nach der Erkenntniss von mehr zu streben. Für viele Verbindungen muss man sich, was die Verdeutlichung ihres Verhaltens betrifft, mit der Annahme formal darin enthaltener Radicale begnügen. Was unter real in den Verbindungen enthaltenen Radicales verstanden ist, geht aus dem Vorstehenden hervor; wie man formal Radicale in Verbindungen annehmen kann, dafür bieten S. 323 bis 326 zahlreiche Beispiele. Die Verbindung NO_2 ist als ein in vielen Verbindungen real enthaltenes Radical anzuerkennen; die Atomgruppe HO_2 (vergl. S. 324 f.) lässt sich in vielen Verbindungen als ein formal darin enthaltenes Radical annehmen, aber was man dafür angeführt hat, dass diese Atomgruppe auch wirklich als Radical existire und in welchen Verbindungen sie als reales Radical anzunehmen sei, steht an Beweiskraft hinter dem, was für die Annahme von NO_2 , NH_3 , C_2N u. a. als real existirenden Radicales spricht, zurück. — Die Annahme formaler Radicale ist für viele Verbindungen bis jetzt die einzig mögliche, und auch für die Verbindungen, in welchen man ein reales Radical mit grösserer Sicherheit erkannt hat, häufig nützlich zur Verdeutlichung einer Umsetzung, bei welcher dieses Radical zu existiren aufhört; aber diese Anerkennung der formalen Radicale schliesst die gewisser realer Radicale und das Streben nach der Erkenntniss der letzteren nicht aus. Der Annahme verschiedener formaler Radicale in Verbindungen entspricht der Gebrauch verschiedener Umsetzungsformeln; der Erkenntniss der realen Radicale die Aufstellung von Constitutionsformeln. Umsetzungsformeln sind verschiedene zulässig; aber zulässig ist auch die Betrachtung, welche unter den verschiedenen Umsetzungsformeln für eine Verbindung der, wenn auch nicht mit Sicherheit zu erweisenden, Constitutionsformel am Nächsten kommen möge.

Die Anerkennung real existirender Radicale im Gegensatz zu formal annehmbaren kann unabhängig davon sein, welche Betrachtungsweise be-

züglich der Schreibart der rationellen Formeln man befolgt; man kann die Atomgruppe NO_4 in der Salpetersäure, die Atomgruppe C_4H_5 in dem Alkohol als reales Radical anerkennen, mag man die Formeln dieser Verbindungen NO_4O , HO oder $\left. \begin{array}{c} \text{NO}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, HO oder $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2$ schreiben. Aber innerhalb jeder solchen Betrachtungsweise beschränkt natürlich die Anerkennung gewisser Atomgruppen als in bestimmten Verbindungen real existirender Radicale für diese Verbindungen einigermaßen die Unsicherheit, welche unter den verschiedenen Formeln, die als Umsetzungsformeln möglich sind, etwas über die wahre Constitution lehren können; die Anerkennung des Aethyls C_4H_5 als eines im Alkohol enthaltenen realen Radicals lässt die eben genannten Formeln und noch gewisse andere, z. B. $\left. \begin{array}{c} \text{HO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\}$, als mögliche Constitutionsformeln erscheinen, die Formel C_4H_4 , 2HO hingegen nur als eine Umsetzungsformel. — Es ist bezüglich der Betrachtung der chemischen Verbindungen nach der neuern Typentheorie S. 323 ff. der Zusammenhang besprochen worden, welcher zwischen der Annahme verschiedener Radicale für dieselbe Verbindung und der Beziehung dieser Verbindung auf verschiedene Typen besteht; die Anerkennung gewisser Atomgruppen als in bestimmten Verbindungen real existirender Radicale schliesst häufig unter den verschiedenen Arten, wie man sich eine Verbindung auf den einen oder den andern Typus bezogen denken kann, eine oder die andere aus. Formal lässt sich jede stickstoffhaltige organische Substanz dem Typus Ammoniak zuschreiben; die Anerkennung solcher Atomgruppen wie NO_4 oder C_2N als real existirender Radicale kann aber es ausschliessen, dass solche Beziehungen der wahren Constitution entsprechende seien.

Wenn also auch anerkannt werden muss, dass aus den chemischen Veränderungen der Verbindungen die Constitution derselben, die Anordnung der in ihnen enthaltenen elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen, sich im Allgemeinen keineswegs mit Sicherheit, oft selbst nicht einmal mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmen lässt, so ist doch festzuhalten, dass durch die chemische Betrachtung der Verbindungen sich Einiges bezüglich der Constitution derselben mit ziemlicher Sicherheit oder mit einem höheren Grad von Wahrscheinlichkeit herausstellen kann; es erscheint nicht als gerechtfertigt, alle s. g. rationellen Formeln, und in allen ihren Theilen, ausschliesslich als Umsetzungsformeln zu betrachten und in den verschiedenen solchen Formeln, die sich derselben Verbindung beilegen lassen, nur Ausdrücke für das chemische Verhalten derselben unter bestimmten Umständen zu sehen, welche alle bezüglich der wahren Constitution Nichts lehren können. — Ganz Entsprechendes gilt hinsichtlich der Frage, ob dieselbe Verbindung mit gleichem Recht auf verschiedene Typen bezogen werden könne. So gewiss dies in jeder Ausdehnung zulässig ist, wenn man die der Verbindung beizulegenden Formeln ausschliesslich als Umsetzungsformeln betrachtet, kann eine solche Beziehung derselben Verbindung auf verschiedene Typen doch, wie eben erinnert wurde, Beschränkung finden, sobald ein gewisses Radical als in der Verbindung real existirend anzuerkennen und in Beziehung auf es mindestens die der

Verbindung beizulegende Formel als Constitutionsformel zu betrachten ist. Aber allerdings müsste für die Verbindungen die Erkenntniss aller in ihnen real enthaltener Radicale erreicht sein, sollte man mit Sicherheit die Verbindungen, welche in ähnlicher Weise aus näheren Bestandtheilen zusammengefügt sind oder demselben Typus angehören, angeben und zusammenstellen können.

Man kann jetzt bezüglich der Zuthellung der Verbindungen an verschiedene Typen in den meisten Fällen noch Nichts mit Sicherheit urtheilen und in sofern die gleichberechtigte Beziehung derselben Substanz auf verschiedene Typen nicht bestreiten. Derselben Verbindung können für verschiedene Umsetzungen verschiedene Umsetzungsformeln und Typenbeziehungen beigelegt werden; für dieselbe Substanz kann sogar dieselbe Umsetzung durch Beilegung verschiedener Umsetzungsformeln und Beziehung auf verschiedene Typen repräsentirt werden (der Uebergang eines Alkohols in eine Chlorverbindung des darin anzunehmenden Radicals z. B. so verschieden, wie dies S. 324 besprochen wurde). Eine sehr grosse Zahl gleich berechtigter s. g. rationaler Formeln und Typenbeziehungen erscheint hiernach für jede Verbindung als möglich, welche alle nach der einen der eben zu vergleichenden Ansichten bezüglich der Constitution der Verbindung gleichviel, nämlich Nichts lehren. Die entgegenstehende Ansicht, dass einzelne s. g. rationale Formeln und Typenbeziehungen, oder Einzelnes in ihnen, die Constitution mit grösserer Wahrscheinlichkeit ausdrücken, als andere, lässt sich ausser durch die Betrachtungen über die Annahme von Radicalen, wie sie S. 284 ff. und 331 ff. erörtert wurden, wesentlich noch leiten durch die Beachtung der Analogie, welche, wenn sie auch nicht für eine einzelne Verbindung die wahre Constitution und den richtigen Ausdruck derselben mit Sicherheit feststellen kann, doch das in vielen Fällen zu beurtheilen gestattet, ob einer gewissen Verbindung eine ähnliche Constitution zukommt, wie einer anderen. Selbst wenn man nicht mit Sicherheit angeben kann, wie die verschiedenen Verbindungen auf verschiedene Typen zu beziehen seien, lässt sich doch oft urtheilen, ob, wenn gewisse Typen conventionell gewählt sind, die Beziehung einer Substanz auf den einen oder den andern Typus mit grösserer Wahrscheinlichkeit Etwas über ihre Constitution lehre, oder ob die Beziehung zweier Substanzen auf denselben Typus oder auf verschiedene Typen Richtigeres bezüglich ihrer Constitution aussage. Die Beziehung analoger alkoholartiger Substanzen auf denselben Typus, die Beziehung der einbasischen Säuren auf denselben, der ein- und der zweibasischen Säuren auf verschiedene Typen ist dann allerdings der Ausdruck, nicht bloss dafür dass die demselben Typus zugeschriebenen Körper sich unter gleichen Umständen ähnlich verhalten können, sondern auch dafür dass man die Ursache dieses ähnlichen Verhaltens in einer Aehnlichkeit der Zusammensetzung, was die Art der wirklich darin enthaltenen näheren Bestandtheile und die Anordnung derselben betrifft, sucht und dass für die auf verschiedene Typen bezogenen Substanzen man als Ursache des verschiedenen Verhaltens eine Verschiedenheit der Constitution im eben angegebenen Sinn des Worts annimmt. Allerdings: ebenso, wie die Erkenntniss real existirender Radicale verhältnissmässig sicherer in gewissen Fällen, verhältnissmässig schwieriger und zweifelhafter in anderen Fällen ist, ebenso auch das Urtheil über die Analogie von Verbindungen und darüber, die Beziehung auf welchen Typus die Constitution einer Verbindung richtiger ausdrücke. Für gewisse Sub-

stanzen ist kein Zweifel, dass sie dem gewöhnlichen Alkohol analoge seien; für andere ist es sehr zweifelhaft, ob auch sie als den ersteren analog constituirt zu betrachten seien; aber der Zweifel, ob für die letzteren und die ersteren Substanzen ähnliche Constitution und damit Beziehung auf denselben Typus anzunehmen sei, hebt die Sicherheit nicht auf, mit welcher man für die ersteren unter sich in dieser Beziehung entscheiden kann. So auch, was wesentliche Verschiedenartigkeit von Verbindungen betrifft. Die Verschiedenheit des Charakters ein- und zweibasischer Säuren lässt mit Grund annehmen, dass die Constitution der ersteren, wenn wir auch Nichts Sicheres über sie anzugeben vermögen, eine andere sei als die der letzteren, und dies findet seinen Ausdruck in der Beziehung auf verschiedene Typen. Diese Erkenntniss wird nicht dadurch aufgehoben, dass es für gewisse Säuren zweifelhaft ist, ob sie ein- oder zweibasisch seien; die Schwierigkeit, hierüber zu entscheiden, oder das Eingeständniss, dass hierüber zur Zeit nicht entschieden werden kann, wird nicht weggeräumt durch den Ausspruch, eine solche Säure sei bald ein-, bald zweibasisch, bald auf den

Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, bald mit anderem darin anzunehmenden Radical auf den

Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ zu beziehen. Es hat ein solcher Ausspruch nur dann Sinn,

wenn man der Ansicht ist, die Unterscheidung der ein- und der zweibasischen Säure sei überhaupt nur eine formale Vorstellung oder ein Ausdruck dafür, wie sich gewisse Säuren unter gewissen, ganz bestimmten Umständen verschieden verhalten, beruhe aber nicht auf der Erkenntniss einer wesentlichen Verschiedenheit. Dass diese Verschiedenheit als eine wesentliche existirt, wird indessen — nach dem, was die Untersuchung vieler Säuren ergeben hat (vergl. S. 267 ff.) — ziemlich allgemein anerkannt. — In Beziehung auf Aehnlichkeit wie auf Verschiedenartigkeit chemischer Verbindungen giebt es ausser solchen Fällen, welche bestimmteres Urtheil gestatten, auch solche, wo Zweifel bleibt; aber so beachtenswerth die letzteren auch sein mögen, so fördert doch, gerade sie als Anhaltspunkte allgemeinerer Betrachtungen zu wählen, die Erkenntniss weniger, als die vorzugsweise Beachtung und Benutzung der Fälle, wo unzweifelhafte Aehnlichkeit oder unzweifelhafte Verschiedenartigkeit vorhanden ist.

Wir fassen, was im Vorhergehenden, der Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend, ausführlicher erörtert wurde, zusammen: Das chemische Verhalten der Verbindungen kann allerdings etwas bezüglich der Constitution derselben, d. i. welche Atomgruppen und s. g. zusammengesetzte Radicale in ihnen als distincte Bestandtheile wirklich enthalten sind, erkennen lassen. Diese Erkenntniss ist bei verschiedenen Verbindungen in verschiedenem Masse möglich, nämlich die Constitution vollständiger, oder nur Einiges sie Betreffende, ergebend. Für wenige Verbindungen nur ist anzugeben, welche unter den verschiedenen Formeln, die als Umsetzungsformeln das Verhalten einer Verbindung unter verschiedenen Umständen ausdrücken, als die die Constitution vollständig angebende mit Grund zu betrachten ist. Bei weitem grösser ist die Zahl von Verbindungen, deren Constitution nur unvollständig, in Beziehung auf den Gehalt an einem oder dem anderen Bestandtheil, erkannt ist und für welche unter den verschiedenen Umsetzungsformeln diejenigen, welche diese Erkenntniss einschliessen, mit gleichem Rechte als das, was man über die Constitution weiss, ausdrückend

betrachtet werden können. Für eine grosse Zahl von Verbindungen endlich ist bezüglich der Constitution Nichts mit einiger Sicherheit erkannt; für sie können nur Umsetzungsformeln, die in Nichts über die Constitution Aufschluss geben, aufgestellt werden. — Bezüglich der Verbindungen, deren Constitution am Vollständigsten erkannt ist, sind die Chemiker auch, was die Ausdrucksweise für die Darlegung der Constitution betrifft, vorzugsweise einig. Für die Verbindungen, über deren Constitution nur Einiges mit grösserer Sicherheit erkannt ist, können Formulierungen, die auf sehr verschiedenen Betrachtungsweisen beruhen, gerade bezüglich des mit einiger Sicherheit Erkannten Dasselbe aussagen und in sofern als Constitutionsformeln gleichwerthig sein. Analogien und Beziehungen verschiedener Verbindungen untereinander können in verschiedenen Arten, die Formeln zu schreiben, ihren Ausdruck finden; die neuere Typentheorie scheint jetzt für die Darlegung solcher Analogien und der Beziehungen zwischen unorganischen und organischen Verbindungen vorzugsweise geeignet zu sein. Dieselbe Verbindung lässt sich, wenn die typisch zu schreibenden Formeln nur Umsetzungsformeln bedeuten, auf verschiedene Typen beziehen. Als Constitutionsformel kann einer Verbindung nur Eine typische Formel zukommen; und selbst wo die Constitution nur unvollständig erkannt ist, kann im Vergleich zu anderen Verbindungen, deren typische Formeln als sicherer festgestellt betrachtet werden, die Beziehung auf Einen Typus, soweit darin auch eine Aussage über die Constitution liegt, eine überwiegend grössere Wahrscheinlichkeit haben, als die auf andere Typen.

Die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche in complicirteren Verbindungen als darin abgeschlossene, fester zusammenhängende Atomgruppen enthalten und aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen mit mehr oder weniger Sicherheit erkennbar seien, kann nicht einschliessen, dass diese Atomgruppen unveränderliche seien. Wären sie dies, so könnten sie nicht als zusammengesetzte nachgewiesen werden. Erkennt man die Existenz zusammengesetzter Radicale auch nur als möglich an, so muss man auch anerkennen, dass sie sich verändern und, wie durch das Zusammentreten von elementaren Atomen oder einfacheren Atomgruppen sich bilden, so auch aus ihrem bisherigen Bestand heraustreten können. Die Veränderlichkeit, die von dem Zusammengesetzsein eines Radicals unzertrennlich ist, bedingt gerade die Schwierigkeit für viele Verbindungen, die in ihnen wirklich enthaltenen Radicale zu erkennen. Aus welchen Atomgruppen sich gewisse Radicale vorzugsweise bilden oder in welche sie vorzugsweise zerfallen, und welche Analogien bezüglich dieser beiden Classen von Erscheinungen für die in verschiedenen Verbindungen enthaltenen Radicale statthaben, kann zweckmässig seinen Ausdruck darin finden, dass man die Radicale selbst gegliedert schreibt, wengleich auch hierin zu weit zu gehen Gefahr ist, und in detaillirtem Ausdruck der Gliederung der Radicale die Grenzen der Uebersichtlichkeit ebensowohl wie die der Erkenntniss, welche wir bezüglich der Analogie verschiedener Verbindungen mit einiger Sicherheit haben, überschritten werden können. Es ist zulässig, auch für zusammengesetzte Radicale das Statthaben einer bestimmten Constitution anzunehmen und nach ihren rationellen Formeln zu suchen, wenn auch die Bearbeitung dieser entfernteren Aufgabe viel-

fach noch grössere Unsicherheit bietet als die Erkennung der in Verbindungen enthaltenen näheren Bestandtheile. Es ist theilweise nothwendig, in Radicalen einzelne abgeschlossene, in sich fester zusammenhängende Atomgruppen zu unterscheiden; so z. B. wo in analogen Verbindungen, und in den in ihnen anzunehmenden Radicalen, ein unzerlegbarer Körper einerseits sich durch eine Atomgruppe andererseits (H z. B. durch NO_4) ersetzt findet. — Wir haben, wie und auf welchen Grund hin in einzelnen Fällen eine Gliederung von Radicalen angenommen werden kann, in dem Vorhergehenden (z. B. S. 314 und 321) berührt; ein specielleres Eingehen auf diesen Gegenstand ist hier nicht statthaft.

Es ist im Vorhergehenden wiederholt Bezug genommen worden auf die Vergleichung von Atomgruppen oder zusammengesetzten Radicalen mit unzerlegbaren Körpern. Es mag hinsichtlich dieser Vergleichung hier noch Einiges bemerkt werden, namentlich in Beziehung darauf, dass die Unzerlegbarkeit der s. g. chemischen Elemente nicht als etwas Absolutes betrachtet werden darf.

Die Anschauungsweise, dass die auf die Untersuchung des chemischen Verhaltens gegründeten s. g. rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln sein, aber Nichts bezüglich der wahren Constitution der Verbindungen lehren können, vergleicht solche Atomgruppen mit s. g. elementaren Atomen nur formal. Sie schreibt die bei gewissen Umsetzungen der Verbindungen unzersetzt bleibenden Reste derselben besonders; sie vergleicht die Formeln, in welchen auf diesen Grund hin gewisse Atomgruppen besonders geschrieben sind (wie in $(\text{NH}_4)\text{Br}$, $(\text{C}_4\text{H}_5)\text{Br}$, $\text{H}(\text{C}_2\text{N})$ z. B.) mit den Formeln einfacherer Verbindungen, in welchen Elemente an der Stelle dieser Atomgruppen stehen (wie KBr oder HBr z. B.). Sie nimmt die s. g. zusammengesetzten Radicale als nur formal in den Verbindungen existirend an, und nur für die s. g. Elemente, so lange diese als unzerlegbare Körper zu betrachten sind, erkennt sie den Nachweis als erbracht an, dass sie reale Bestandtheile der chemischen Verbindungen seien. Sie macht aber keineswegs, wie dies etwa auf den ersten Blick erscheinen könnte, einen absoluten Gegensatz zwischen Bestandtheilen, die nur formal in Verbindungen anzunehmen und in Umsetzungsformeln gesondert zu schreiben wären, und Elementen, deren reale Existenz in Verbindungen nicht zu bezweifeln wäre. Die — nur die Elemente und das Verhältniss, in welchem diese sich zu einer Verbindung vereinigt haben, angebenden — s. g. empirischen Formeln der Verbindungen sind auch nur Umsetzungsformeln: man kann in den Formeln ausdrücken, was von einer Verbindung bei einer gewissen Reaction unzersetzt bleibt, und erhält, wenn dies aus mehreren Elementen besteht, eine als s. g. rationelle Formel geschriebene Umsetzungsformel; man kann in ihnen auch ausdrücken, was bei allen Reactionen, denen man eine Verbindung und ihre Spaltungsproducte unterwerfen kann, unzersetzt bleibt, und erhält dann die s. g. empirische Formel. Die chemischen Elemente sind die bei allen jetzt bekannten Umsetzungen der sie enthaltenden Verbindungen unangegriffen bleibenden Reste. Aber für die s. g. Elemente selbst ist, dass sie unzerlegbar seien, nicht zu beweisen. So unwahrscheinlich ihre Zerlegbarkeit auch jetzt sein mag, so ist sie doch denkbar; es wurde S. 262 erinnert, dass z. B. von Einer Seite jetzt noch festgehalten und vertheidigt wird, Chlor, Brom und

Jod möchten sauerstoffhaltige, vielleicht dem Wasserstoffhyperoxyd analog zusammengesetzte Körper sein. Bei der Anschauungsweise, dass die rationalen Formeln nur Umsetzungsformeln sein können und z. B. in den s. g. Cyan-, Ammonium-, Aethylverbindungen die Radicale C_2N , NH_4 , C_4H_5 nur als bei manchen Umsetzungen unangegriffen bleibende Reste zu betrachten, nicht aber als in sich fester zusammenhängende und als nähere Bestandtheile in jenen Verbindungen enthaltene Atomgruppen anzunehmen wären, würde, sobald die Zusammengesetztheit des Broms wahrscheinlicher wäre als dies jetzt der Fall ist, ganz Entsprechendes auch für das, was wir jetzt Brom nennen, anzunehmen sein; die Annahme des Broms als eines näheren Bestandtheils in den s. g. Bromverbindungen wäre noch formal zulässig, aber auch nur formal, nur als Ausdruck gewisser Umsetzungen, nicht mehr als Ausdruck der Constitution dieser Verbindungen; in der That würden dann z. B. für die s. g. Brommetalle auch andere rationale Formeln, z. B. eine der s. g. Sauerstoffsäurentheorie entsprechende, zulässig sein, um für gewisse Umsetzungen einen Ausdruck abzugeben. Nach der Ansicht, dass das chemische Verhalten der Verbindungen Nichts Sicheres bezüglich der näheren Bestandtheile derselben ergeben kann, bleibt man auch bezüglich der entfernteren Bestandtheile ungewiss.

Umgekehrt kann die Anschauungsweise, nach welcher sich die wahre Constitution der Verbindungen mit grösserer oder geringerer Sicherheit und mit mehr oder weniger Vollständigkeit aus deren chemischem Verhalten erschliessen lässt, ein gewisses Resultat bezüglich der näheren Bestandtheile einer Verbindung festhalten, auch wenn ein in der Verbindung enthaltener, bis dahin als unzerlegbar betrachteter Körper als zusammengesetzt nachgewiesen würde. Sie kann das Brom, auch wenn es als eine Sauerstoffverbindung nachgewiesen wäre, noch — nach dem, wie es Wasserstoff in Verbindungen zu vertreten vermag — als Radical und als einen in s. g. Bromverbindungen real existirenden näheren Bestandtheil betrachten. Aber es darf nicht verkannt werden, dass eine solche Erweiterung unserer jetzigen Kenntnisse auch für diese Anschauungsweise die Unsicherheit bezüglich der Constitution gewisser Verbindungen noch grösser sein lassen könnte, als es jetzt der Fall ist. Für die Bromverbindungen, die

jetzt dem Typus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ zugezählt werden, könnte diese Betrachtung unter Annahme des Broms als eines darin real existirenden zusammengesetzten Radicals beibehalten werden; aber einerseits könnte, wenn das Brom als sauerstoffhaltig erkannt würde, in der Anerkennung eines solchen sauerstoffhaltigen Radicals ein Grund dafür gefunden werden, auch das Wasser mit der Formel $\begin{matrix} HO_2 \\ H \end{matrix}$ und analoge Verbindungen (vergl. S. 324) auf den

Typus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ zu beziehen, und andererseits könnte man dann auch s. g. Bromverbindungen, für welche bisher die Beziehung auf den Typus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ als die einzig mögliche erschien, auf den Typus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \} O_2$ zu beziehen versuchen.

Es geht aus Allem, was im Vorstehenden erörtert wurde, hinlänglich hervor, wie die Betrachtung des chemischen Verhaltens der Verbindungen

für verhältnissmässig nur wenige derselben mit einiger Sicherheit erkennen lässt, welche Atomgruppen in ihnen als reale Bestandtheile anzunehmen seien, und für wie wenige man auch nur mit einiger Sicherheit urtheilen kann, welche Atomgruppen und unzerlegbare Atome in ihnen wirklich als nähere Bestandtheile enthalten seien und welche typischen Formeln ihnen somit als Constitutionsformeln zukommen; es ist wiederholt hervorgehoben worden, wie bezüglich solcher Formeln unsere Erkenntniss meistens nicht weiter geht als dahin, dass gewissen Verbindungen eine analoge, anderen eine verschiedenartige Constitutionsformel zukomme, ohne dass man die Formel selbst mit Sicherheit angeben könnte. Solcher Unsicherheit und Unvollständigkeit unseres Wissens über die chemische Constitution der Verbindungen gegenüber kann man wohl fragen, weshalb auf das Unvollkommene, was die Chemie in dieser Beziehung etwa leisten kann, von vielen Chemikern doch noch ein erheblicher Werth gelegt und die Aufgabe, hinsichtlich der chemischen Constitution das, wenn auch unsicher und unvollständig, Erkennbare wirklich zu erkennen, so bestimmt als eine für die Chemie nothwendige hingestellt wird. Angesichts dessen, wie offenbar die Anziehungen, welche im Innern der Atome der Verbindungen gewisse Gruppen von Atomen als nähere Bestandtheile zusammenhalten mögen, bei den Umsetzungen der Verbindungen — z. B. durch Hitze, oder den elektrischen Strom, oder die chemischen Anziehungen, welche durch andere Körper hervorgebracht werden — durch die hierbei von Aussen einwirkenden Kräfte so leicht abgeändert und überwunden werden, dass in den Resultaten der Umsetzung kaum mehr Etwas vorgefunden werden mag, was auf die ursprüngliche Anordnung im Innern des Atoms urtheilen lasse: kann sich wohl die Ansicht nahe legen, die Chemie entsage besser überhaupt dem Streben, bezüglich dieser Anziehungen und Anordnungen im Innern der Atome von Verbindungen Aufschluss zu suchen und geben zu wollen. Viele Beziehungen der Verbindungen unter einander, viele Umsetzungen, welche sie zeigen können, sind ja in einfacherer Weise ausdrückbar, wenn man von der Ansicht ausgeht: es beruhe, wie die Elementarbestandtheile einer Verbindung bei einer Umsetzung derselben zu Atomgruppen gegliedert auftreten, nicht darauf, dass und wie die Verbindung schon für sich Atomgruppen als distincte nähere Bestandtheile in sich enthielt, sondern erst auf der Einwirkung äusserer, die Umsetzung bedingender Kräfte; mit dem Wechsel dieser Kräfte, der Zersetzungsumstände, könne jene Gliederung anders ausfallen, und nur dies könne die Chemie erkennen und in den verschiedenen, derselben Verbindung beizulegenden Umsetzungsformeln ausdrücken. — Hiergegen spricht aber, abgesehen von dem, was S. 331 ff. erörtert wurde, in bestimmtester Weise die Existenz isomerer Verbindungen, für welche es geradezu nothwendig sein kann, die wahre oder wahrscheinlichste Constitution in Betracht zu ziehen. Der Uebergang einer Verbindung in eine damit isomere — des s. g. cyansuren Ammoniaks in Harnstoff z. B. — lässt sich nicht durch Umsetzungsformeln, in dem S. 327 ff. erörterten Sinn, ausdrücken, sondern nur durch Formeln, welche beanspruchen müssen, die mehr oder minder wahrscheinlichen Constitutionsformeln zu sein. — Dass bei der Umsetzung einer Verbindung der Erfolg, und was von der Verbindung gerade als unangegriffener Rest übrig bleibt, nicht lediglich davon abhängt, welche elementaren Atome und in welchem Zahlenverhältniss zu einem Atom einer Verbindung vereinigt sind und

welche Kräfte von Aussen auf dieses zusammengesetzte Atom einwirken, sondern dass eine Gliederung jener elementaren Atome zu abgeschlossenen Atomgruppen stattfindet, welche innerhalb des Atoms der Verbindung als nähere Bestandtheile existiren, geht daraus mit der grössten Bestimmtheit hervor, dass es Verbindungen giebt, für welche nur in dem letzteren Umstand — der Anordnung der elementaren Atome zu Atomgruppen, welche die näheren Bestandtheile der Verbindung abgeben — und wie er verschieden sein kann, eine Erklärung der Verschiedenheit ihres Verhaltens zu finden ist. Das verschiedene chemische Verhalten (vergl. S. 125 f.), welches isomere Körper — z. B. chlorwasserstoffsäures Bromcinchonin und bromwasserstoffsäures Chlorcinchonin, beide $C_{40}H_{24}Cl_2Br_2N_2O_2$, oder Buttersäure, ameisensaures Propyl, essigsäures Aethyl und propionsäures Methyl, für welche alle vier die Zusammensetzung des Atoms durch die empirische Formel $C_8H_8O_4$ ausgedrückt ist, oder Nitrotoluol und Benzaminsäure, beide $C_{14}H_7NO_4$ — unter gleichen Umständen zeigen, lässt sich durch Umsetzungsformeln allerdings ausdrücken; aber jeder Versuch einer Erklärung muss hier die Umsetzungsformeln für mehr gelten lassen als nur für einen Ausdruck des Resultates der Umsetzung; jeder solche Versuch muss darauf hinauskommen, in den Formeln anzugeben, was bezüglich der wahren Constitution erkennbar ist. Wenn es nur Eine Verbindung von der Formel $C_6H_6O_2$ gäbe, so könnte man die verschiedenen Umsetzungsformeln, welche für die Zersetzungen dieser Verbindung unter verschiedenen Umständen aufgestellt werden können, als bezüglich der wahren Constitution gleichviel oder gleichwenig aussagend betrachten. Aber das ganz ungleichartige Verhalten der verschiedenen Verbindungen, deren Atom $C_6H_6O_2$ in sich schliesst, nämlich der als Aceton, Propionsäure-Aldehyd, Allylalkohol und Propylenoxyd bezeichneten Körper, zeigt, dass in ihnen dieselbe Anzahl derselben elementaren Atome zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen gruppirt sein müsse; und diese Verschiedenheit der Constitution, und welche Constitution für jeden dieser Körper nach dem jetzigen Stand des Wissens die wahrscheinlichste sein möge und mit welchen anderen Verbindungen jede der eben genannten ähnliche Constitution theile, drückt man aus, wenn man die Formel des Acetons $\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}$, die des Propionsäure-Aldehyds $\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}$, die des Allylalkohols $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \Bigg\} O_2$, die des Propylenoxyds $(C_6H_6)'' \Bigg\} O_2$ schreibt. Es ist bei dem verschiedenen Verhalten solcher isomerer Verbindungen ungenügend, diese verschiedenen Formeln nur als für gewisse Fälle zutreffende Umsetzungsformeln, so wie auch das Verhalten derselben Verbindung unter verschiedenen Umständen (vergl. S. 323 ff.) durch Beilegung verschiedener Umsetzungsformeln ausgedrückt werden kann, zu betrachten, sondern die Verschiedenheit solcher isomerer Verbindungen macht es unvermeidlich, unter den jeder Verbindung beizulegenden Umsetzungsformeln die der wahren Constitution wohl am Nächsten entsprechende aufzusuchen, und in der Annahme verschiedener Atomgruppen als näherer Bestandtheile, und damit auch durch Beziehung auf verschiedene Typen, auszudrücken, was sich als Grund des verschiedenen Verhaltens solcher Verbindungen und über die Beziehungen solcher Verbindungen unter einander angeben lässt. Zu sagen, dass für jede solche Verbindung Beziehung auf verschiedene Typen und Beilegung

verschiedener rationeller Formeln gleich zulässig sei, entspricht nicht dem, was wir über die Verschiedenheit dieser Verbindungen wissen und an Erklärung für sie geben können*).

Während man früher die Ermittlung der wahren Constitution der chemischen Verbindungen als eine selbstverständlich der Chemie zufallende und von ihr zu lösende Aufgabe betrachtete und die über die Constitution der Körper gehegten Ansichten für ganz sichere Ergebnisse der chemischen Forschung hielt, hat später die Auffassung mehr und mehr an Gewicht und Ausbreitung gewonnen, dass die chemische Forschung bezüglich der wahren Constitution überhaupt keinen Aufschluss geben, sondern nur die Veränderungen der Verbindungen durch Umsetzungsformeln repräsentiren könne, welche keine Constitutionsformeln seien noch zu sein brauchen, und welche selbst für dieselbe Verbindung je nach den Zersetzungsumständen verschieden anzunehmen seien. Es wurde in dem Vorhergehenden darauf hingewiesen, dass Manches dafür spricht, die chemische Untersuchung

*) Das oben zuletzt Erörterte giebt ein Beispiel dafür ab, wie man für metamere Verbindungen eine verschiedene Constitution als möglich betrachtet, je nachdem elementare Atome — z. B. H oder O₂ — selbst als nähere Bestandtheile der Verbindung dastehen oder in nähere Bestandtheile der Verbindung (in zusammengesetzte Radicale) als entferntere Bestandtheile eingehen. Ebenso, wie auf dieser verschiedenen Function und Stellung elementarer Atome, kann Isomerie auch beruhen auf der verschiedenen Function und Stellung zusammengesetzter Atome oder Radicale; je nachdem nämlich ein zusammengesetztes Radical als näherer Bestandtheil in einer Verbindung enthalten ist oder nur (vergl. S. 339) in die Zusammensetzung eines näheren Bestandtheils eingeht. Zur Erklärung des Unterschieds zweier, als milchsäures Aethyl und Aethylmilchsäure bezeichneter isomerer Verbindungen C₁₀H₁₀O₆ nimmt man z. B. für sie — die Milchsäure als eine einbasische Säure betrachtend (vergl. S. 325) — die Formeln

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{O}_2 \text{ und } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4) \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4) \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_2 \text{ an. Isomerie erscheint noch in anderer Weise}$$

als möglich: durch verschiedene Stellung derselben näheren Bestandtheile; die Chemiker, welche die Milchsäure als zweibasische Säure $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_4$ betrachten, unterscheiden die zwei darin als nähere Bestandtheile angenommenen Wasserstoffatome, sofern das eine leichter durch Metalle, das andere leichter durch Säureradiale ersetzbar sei, und sie sehen eine Erklärung der erwähnten Isomerie in der Annahme: es sei von Einfluss auf die Eigenschaften der durch Vertretung von Wasserstoff in der Milchsäure durch Aethyl entstehenden Verbindung, ob von diesen beiden Wasserstoffatomen das eine oder das andere durch Aethyl ersetzt werde, und sie drücken, wie Aethyl an verschiedenen Stellen Wasserstoff als näheren Bestandtheil der Milchsäure ersetzen könne,

durch die Formeln $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{O}_4$ und $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_4$ aus. — Was man gewöhnlich unter

Angabe der Atomgruppierung versteht, ist nur die Angabe der ein- oder mehräquivalentigen, einfachen oder zusammengesetzten Atome, welche man als nähere Bestandtheile in 1 At. der Verbindung annimmt, und etwa noch der Gliederung (Zusammensetzung aus einfacheren Atomgruppen) für die als nähere Bestandtheile in der Verbindung angenommenen zusammengesetzten Radicale. Allerdings kann jetzt schon Einiges zur Beachtung der Stellung der näheren Bestandtheile in Verbindungen Anlass geben; aber es mangelt doch noch gänzlich einigermaßen zulässige Betrachtungen darüber: wie das Atom einer Verbindung räumlich constituirte sei, an welchem Platz in ihm die einzelnen näheren Bestandtheile stehen, welche nähere Bestandtheile z. B. in Einer Ebene liegen und welche einerseits und welche andererseits von dieser Ebene. Die verschiedenen bis jetzt über die Constitution der Verbindungen aufgestellten Ansichten bieten für solche Betrachtungen keine Anhaltspunkte.

könne, wenn auch nicht die wahre Constitution für alle chemische Verbindungen, doch Etwas bezüglich der wahren Constitution für viele Verbindungen erkennen, und diese Erkenntniss sei selbst für die Chemie eine Nothwendigkeit. Die Auffassung, dass die rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln und somit für dieselbe Verbindung verschiedene rationale Formeln zulässig seien, ist unzureichend für die Betrachtung, in welchen Beziehungen isomere Verbindungen unter einander stehen und wie sie sich in einander umwandeln. Andererseits wäre selbst die Kenntniss der wahren Constitutionsformel einer Verbindung nicht ausreichend, für alle die Umsetzungen, welchen diese Verbindung unterliegen kann, den richtigen Ausdruck zu bieten; die wahre Constitutionsformel wäre da für die Formulirung der Umsetzungen als die allein richtige rationale Formel anwendbar, wo die in der Verbindung als nähere Bestandtheile enthaltenen zusammengesetzten Radicale fortbestehen, etwa in neue Verbindungen eintreten oder frei werden, aber nicht für die Fälle, wo bei einer Umsetzung unter dem Einfluss äusserer Kräfte die elementaren Atome sich anders zusammenlegen, als dies bisher der Fall war, und an der Stelle der bisher bestandenen zusammengesetzten Radicale neue entstehen. Wenn, wie eben noch einmal erinnert wurde, es unzureichend ist, nur Umsetzungsformeln als Ausdruck chemischer Vorgänge benutzen zu wollen, so ist es auch unzureichend, nur Constitutionsformeln, wo solche mit Sicherheit nachgewiesen wären, in Anwendung bringen zu wollen. Der Gebrauch der Umsetzungsformeln und die Annahme verschiedener solcher Formeln für dieselbe Verbindung schliesst das Streben nach der Erkenntniss nicht aus, welche Umsetzungsformel der Einen wahren Constitutionsformel für eine Verbindung am Nächsten kommen möge; und das Streben nach der Erkenntniss der wahren Constitutionsformel schliesst die Anerkennung nicht aus, dass die Beilegung verschiedener Umsetzungsformeln an dieselbe Verbindung zulässig und selbst dass die Benutzung von Umsetzungsformeln neben der Constitutionsformel nothwendig ist.

Die Beilegung verschiedener rationaler Formeln an dieselbe Verbindung, und damit die Beziehung derselben auf verschiedene Typen, hat Berechtigung, wenn man die Verbindungen lediglich nach ihrem chemischen Verhalten betrachtet und alles Gewicht darauf legt, welche Veränderungen sie bei der Einwirkung chemischer Agentien erleiden und wie die Reactionen möglichst übersichtlich auszudrücken seien. In diesem Sinne genommen involvirt diese Ansicht etwas Thatsächliches, dass nämlich allerdings die Verbindungen bei ihrer Umsetzung (bei der Bewegung der darin enthaltenen Atome) unter verschiedenen Umständen (bei der Einwirkung verschiedener Körper) sich bald analog wie Verbindungen verhalten, die Einem, bald analog wie Verbindungen, die einem anderen Typus angehören. — Die Ansicht, dass eine und dieselbe Verbindung nur Einem Typus zugerechnet werden dürfe und ihr nur Eine rationale Formel beizulegen sei, bedarf für die Verbindungen im freien Zustande, so lange sie sich in diesem befinden, keines Beweises. Für eine Verbindung im freien Zustande, so lange sie in diesem beharrt (für den Ruhezustand der Verbindung), ist nur Eine Gleichgewichtslage der darin enthaltenen elementaren Atome in der einmal erfolgten Anordnung zu näheren Bestandtheilen möglich; und dass dies so sein müsse, ist eben so gewiss, wie die Versuche, die

diese näheren Bestandtheile angehende Eine richtige rationelle Formel für jede Verbindung aus dem chemischen Verhalten derselben zu bestimmen, unsicher sind. Aber auch das physikalische Verhalten kann etwas bezüglich der näheren Bestandtheile einer Verbindung lehren. Nicht in allgemeiner Weise anwendbar sind zwar die bis jetzt gewonnenen Anhaltspunkte oder selbst noch wenig vorgeschritten die Versuche, aus den Eigenschaften, welche die Verbindungen im freien Zustand, und ohne dass sie chemischer Veränderung unterliegen, zeigen, d. i. aus den physikalischen Eigenschaften, auf ihre Constitution zu schliessen oder wenigstens darauf, welchen Verbindungen eine ähnliche und welchen Verbindungen eine unähnliche Constitution zukomme. Einiges in dieser Beziehung liegt jedoch immerhin vor, was einen Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen nachweist und dessen weitere Bearbeitung noch mehr und noch bestimmtere Anhaltspunkte geben kann, um Schlussfolgerungen auf die Constitution von Verbindungen ziehen zu lassen.

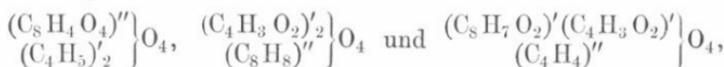
Nicht alle physikalischen Eigenschaften versprechen Auskunft über die Constitution der Körper geben zu können. Die spezifische Wärme der Verbindungen scheint z. B. im Allgemeinen von den empirischen Formeln, nicht von den Constitutionsformeln abzuhängen.

Für viele Verbindungen der unorganischen Chemie gewährt die Krystallform Anhaltspunkte, über die Aehnlichkeit der Constitution urtheilen zu lassen. Es ist nachgewiesen, dass oft Verbindungen von ähnlicher Constitution gleiche oder sehr nahe übereinstimmende Krystallform besitzen. Man kann zweifelhaft darüber sein, welches die wahre Constitution der salpetersauren Salze von Blei, Baryum und Strontium sein möge, aber nicht darüber, dass diese Salze ähnliche Constitution haben; und gleiche Betrachtung gilt für zahlreiche Fälle von Isomorphismus. Gleichgestaltigkeit zweier zusammengesetzter Körper und Fähigkeit derselben, in analog zusammengesetzte, gleichfalls gleichgestaltete, complicirtere Verbindungen als entsprechende Bestandtheile einzugehen, spricht umgekehrt dafür, dass die ersteren Körper selbst ähnliche Constitution besitzen. Für den Salmiak ist die Formel NH_3, HCl zur Erklärung der Bildung und zur Repräsentation seiner Umsetzungen in vielen Fällen zulässig, aber nicht als Constitutionsformel, wenn man die Krystallformen des Salmiaks und der Verbindungen, in welche er eingeht, mit denen des Chlorkaliums und der entsprechenden Verbindungen desselben vergleicht; die Formel $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ als Constitutionsformel für den Salmiak hat ihre Stütze in dem Isomorphismus dieses Salzes mit Chlorkalium und in der Fähigkeit des Salmiaks und des Chlorkaliums, als entsprechende Bestandtheile in die Zusammensetzung isomorpher Doppelsalze einzugehen (vergl. S. 143).

Für die Verbindungen der organischen Chemie, in deren Betrachtung die Ansichten über die Constitution zusammengesetzter Körper sich in der neueren Zeit vorzugsweise ausgebildet haben, findet sich selten, und da mit nur zweifelhaften Resultaten, Anlass, auf Vergleichen der Krystallform und auf die Frage, ob Isomorphismus statt habe, einzugehen. Man hat aber noch für verschiedene andere physikalische Eigenschaften erkannt, dass sie von der Constitution der Verbindungen abhängen und also auch als Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution benutzt werden können. Unter den bei organischen Verbindungen in allgemeinerer Weise

zur Beobachtung kommenden Eigenschaften gilt dies namentlich für den Siedepunkt und für das specifische Gewicht in seiner Beziehung zum Atomgewicht, d. i. für das specifische Volum.

Es wurde S. 202 ff. dargelegt, dass die Siedepunkte von Verbindungen, welche ähnlichen chemischen Charakter haben und denen analoge Constitution beizulegen ist, gleiche Differenzen für gleiche Unterschiede der Formeln der Verbindungen zeigen, und dass namentlich für solche Verbindungen, welche Glieder homologer Reihen (vergl. S. 301) sind, auch die Siedepunkte regelmässige Reihen bilden. Nach der Erkenntniss dieser Beziehung zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt konnte man in dem Nachweis, dass die Siedepunkte der s. g. isolirten einfachen Alkoholradicale sich mit denen der s. g. gemischten Alkoholradicale in eine regelmässige Reihe stellen, entsprechend dem wie es die Formeln thun, einen Beweis dafür sehen, dass beiden Arten von Verbindungen ähnliche Constitution zukomme (vergl. S. 300 u. 352). — Es wurde S. 207 besprochen, dass isomere Verbindungen nur bei gleichem chemischen Charakter, also bei ähnlicher Constitution, Gleichheit der Siedepunkte zeigen. Die Verschiedenheit der Siedepunkte isomerer Verbindungen kann als eine Anzeige benutzt werden, dass ihnen verschiedene, die Gleichheit der Siedepunkte, dass ihnen ähnliche Constitution zukommt. Wenn der bernsteinsaure Aethyläther denselben Siedepunkt (etwa 215° C.) besitzt wie der s. g. zweifach-essigsäure Butylenglycoläther und der s. g. butter-essigsäure Aethylenglycoläther, so spricht dies dafür, dass diesen drei isomeren Verbindungen, deren empirische Formel $C_{16}H_{14}O_8$ ist, ähnliche Constitution zukommt; so wenig sich jetzt mit Sicherheit entscheiden lässt, ob die diesen Verbindungen von der neueren Typentheorie beigelegten Formeln



welche eine Analogie in der Constitution durch Beziehung der drei Verbindungen auf denselben Typus und Annahme eines Atoms eines zweiäquivalentigen Radicals und zwei einäquivalentiger Radical-Atome in dem Atom jeder dieser Verbindungen anzeigen, die wahre Constitution ausdrücken, so findet doch Etwas durch diese Formeln Ausgesagte: dass nämlich diese drei Verbindungen ähnliche Constitution haben, seine Bestätigung auch in einer physikalischen Eigenschaft, dem Siedepunkt.

Wenn der Siedepunkt als ein Hilfsmittel gelten kann, um die Uebereinstimmung zweier Substanzen bezüglich der Constitution und des chemischen Charakters beurtheilen zu lassen, kann das specifische Volum ein Hilfsmittel abgeben, um chemische Verbindungen, auch von verschiedenem Charakter, in Gruppen zusammenzustellen, für welche, was die in Eine Gruppe gehörigen Körper betrifft, Uebereinstimmung in der Constitution höchst wahrscheinlich ist. Es ist S. 188 ff. erörtert worden, dass sich bei der Vergleichung der specifischen Volume vieler flüssiger Verbindungen für die Siedepunkte derselben gewisse Regelmässigkeiten zeigen: z. B. Gleichheit der specif. Volume für isomere Körper; gleiche Differenz der specif. Volume bei gleicher Differenz der Formeln; Gleichheit der specif. Volume für zwei Verbindungen, deren eine in ihrer Formel im Vergleich zu der anderen ebensoviel Kohlenstoffatome mehr enthält als Wasserstoffatome weniger. Aber es wurde auch S. 192 ff. besprochen, dass, wie überhaupt die

specif. Volume der Verbindungen für die Siedepunkte derselben nicht lediglich von den empirischen Formeln abhängen, so auch jene Regelmässigkeiten nicht ganz allgemein, sondern nur innerhalb gewisser Gruppen stattfinden. — Je eine solche Gruppe wird nun nicht ausschliesslich durch Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter gebildet. Gleichheit des specif. Volums zeigen z. B. nicht bloss die isomeren Aetherarten $C_6H_6O_4$ (ameisensaures Aethyl und essigsäures Methyl), sondern mit ihnen auch die isomere Propionsäure (vergl. S. 189); dieselbe Differenz der specif. Volume, $x \cdot 22$, zeigt sich nicht bloss bei wirklich homologen Verbindungen, deren Formeln um $x \cdot C_2H_2$ verschieden sind, sondern auch bei Verbindungen von so verschiedenem Charakter wie Aldehyd $C_4H_4O_2$ und Aceton $C_6H_6O_2$ oder wie Alkohol $C_4H_6O_2$ und Aether $C_8H_{10}O_2$ (vergl. S. 190); Gleichheit der specif. Volume zeigt sich für gleichen Mehrgehalt an Kohlenstoff- und Mindergehalt an Wasserstoffatomen nicht bloss bei Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter wie benzoösaures Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$ und valeriansaures Aethyl $C_{14}H_{14}O_4$, sondern auch bei Verbindungen von so unähnlichem Charakter wie Phenol $C_{12}H_6O_2$ und Aether $C_8H_{10}O_2$ (vergl. S. 191). Diese Regelmässigkeiten finden andererseits auch nicht so allgemein statt, dass sie für alle Verbindungen gelten, die nach ihren Formeln Zusammenstellungen in der angegebenen Weise erlauben. Es wurde S. 192f. hervorgehoben, dass, während für Anilin $C_{12}H_7N$ und Butylamin $C_8H_{11}N$ oder für Cyanphenyl $C_{14}H_5N$ und Cyanbutyl $C_{10}H_9N$ Gleichheit der specif. Volume unzweifelhaft statt hat, sie für Cyanphenyl $C_{14}H_5N$ verglichen mit Anilin $C_{12}H_7N$ oder Butylamin $C_8H_{11}N$ bestimmt nicht statt hat; es gehören die s. g. Cyanverbindungen der Alkoholradicale und die flüchtigen Basen bezüglich des Zutreffens der Regelmässigkeiten im specif. Volum zu zwei verschiedenen Classen, wo eine Vergleichung eines Gliedes einer Classe mit einem Glied der anderen Classe nicht die Regelmässigkeiten zeigt, die bei Vergleichung der Glieder derselben Classe hervortreten. So weit bis jetzt eine Erkenntniss der verschiedenen Classen von Verbindungen auf Grund der Bestimmung ihrer specif. Volume möglich war, scheinen diese Classen mit verschiedenen chemischen Typen zusammenzufallen; die Verbindungen vom Typus Wasser $H \left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$ zeigen, so dass die besprochenen Regelmässigkeiten in den specif. Volumen hervortreten, unter sich Vergleichbarkeit, aber nicht mit den Verbindungen vom Typus $\frac{H}{H}$, und die auf diese beiden Typen zu beziehenden Verbindungen wiederum nicht mit Verbindungen vom Typus $\frac{H}{H} \left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$. — Es ist wahrscheinlich, dass die Vergleichbarkeit der Verbindungen auf einer Analogie in ihrer Constitution beruhe, und dass, wenn die Classification der flüssigen Verbindungen auf Grund ihrer specif. Volume fester noch begründet und weiter ausgedehnt ist, die Bestimmung dieser Eigenschaft für eine Verbindung allerdings entscheiden kann, ob die Constitution derselben der von Einer oder der von einer anderen Classe von Verbindungen ähnlich sei. Genauere Kenntniss dieser Classen und genaue Ermittlung des specif. Volums vorausgesetzt, wäre auf Grund dieser Eigenschaft, da einer Verbindung nur Eine Zahl als Ausdruck des specif. Volums für

den Siedepunkt zukommen kann, ein unzweideutiges Resultat zu erwarten, während die Betrachtung des chemischen Verhaltens einer Substanz, da dieses je nach der Einwirkung verschiedener Körper ein verschiedenes sein kann, es allerdings zweifelhaft lassen kann, ob man dieselbe einem oder einem anderen chemischen Typus zuzurechnen habe.

Noch andere physikalische Eigenschaften erweisen sich als benutzbar für die Vergleichung, ob zwei Substanzen eine ähnliche oder eine unähnliche Constitution besitzen und ob zwei Verbindungen in der Beziehung zu einander stehen, dass eine in der einen als näherer Bestandtheil anzunehmende Atomgruppe auch in der anderen enthalten sei. Namentlich in letzterer Beziehung können die Resultate, welche die Untersuchung der Circularpolarisation bei organischen Verbindungen ergibt, von Wichtigkeit sein (vergl. bei Circularpolarisation in der I. Abtheilung dieses Buches und S. 134 f. der vorliegenden Abtheilung).

In anderen Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen können endlich noch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution von Verbindungen gefunden werden. Die Zersetzung von Verbindungen durch den elektrischen Strom hat solche Anhaltspunkte ergeben; die ältere Auffassung über die Constitution der Sauerstoffsalze fand einen Widerspruch darin, wie diese Salze in wässriger Lösung durch den elektrischen Strom zersetzt werden (vergl. S. 265 u. 314); die Untersuchung der Zersetzung des in Wasser gelösten essigsäuren Natrons durch den elektrischen Strom (vergl. S. 314) leitete zu Betrachtungen über die Gliederung des in der Essigsäure anzunehmenden Radicals. Die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen können solche Anhaltspunkte ergeben; es wurde S. 239 erinnert, dass isomere organische Verbindungen von unähnlichem chemischen Charakter wesentlich verschiedene Verbrennungswärmen haben, während die Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen von gleichem chemischen Charakter, wenn überhaupt, nur wenig unter einander verschieden sind.

Es lässt sich jetzt noch Nichts darüber sagen, welche Uebereinstimmung die bezüglich der Constitution der Verbindungen aus der Betrachtung verschiedener physikalischer Eigenschaften abgeleiteten Resultate unter einander zeigen.

Was in dem Vorhergehenden dargelegt wurde, kann die Ansicht rechtfertigen, dass die neuere Typentheorie jetzt im Allgemeinen vorzugsweise geeignet sei, die Beziehungen der verschiedenen Verbindungen zu einander hervorzuheben und dem, was sich jetzt mit Wahrscheinlichkeit über die Constitution der Verbindungen urtheilen lässt, Ausdruck zu geben; ferner, dass wahrscheinlich die zu verschiedenen Typen zu rechnenden Verbindungen wirklich eine verschiedene innere Constitution haben, was Zahl und Anordnung der sie zusammensetzenden näheren Bestandtheile betrifft. Aber was in dem Vorhergehenden erörtert wurde, zeigt auch, dass diese Ansicht nicht den Glauben einschliessen kann, die Typentheorie repräsentire, was über die Beziehungen der Verbindungen unter einander und ihre Constitution erkennbar ist, in der ganz richtigen und allein zulässigen Weise. Es unterliegt im Gegentheil keinem Zweifel, dass später andere

Betrachtungsweisen als vorzüglichere aufgestellt werden*), welche aber, was die Typentheorie an Distinction wirklich verschiedenartig sich verhaltender Verbindungen, an Vortheilen für die Classification und übersichtliche Betrachtung der verschiedenen Verbindungen und für den Ausdruck des bezüglich der Constitution Erkannten für sich hat, auch, wengleich vielleicht in abgeänderter Form und Ausdrucksweise, in sich aufnehmen müssen.

Denn das ist es, was, neben der Nothwendigkeit (vergl. S. 254 f., 331 ff., 340 ff.) die rationelle Constitution der Verbindungen überhaupt in Betracht zu ziehen, die Aufstellung verschiedener Ansichten in dieser Beziehung nicht als ein nutzloses Bemühen mit ephemerem Erfolg und als ein chaotisches Treiben, sondern als eine wirkliche stetige und vortheilhafte Entwicklung der Wissenschaft erscheinen lässt: dass jede der Ansichten, die nacheinander von einiger Geltung kamen, entweder wirklich für die Ordnung des vorliegenden Materials neue und eigenthümliche Vortheile und für die Erkenntniss der wahrscheinlichen Constitution gewisser Verbindungen einen Fortschritt bot, oder Vorzüge von Betrachtungsweisen, die bis dahin widersprechende zu sein schienen, doch zu vereinigen wusste. Jede Ansicht liess ausserdem die Existenz gewisser Verbindungen voraussehen, deutete an, in welcher Richtung Versuche anzustellen seien, um Verbindungen von gewisser Zusammensetzung hervorzubringen, und veranlasste Untersuchungen, um die Zulässigkeit der Ansicht durch die Darstellung der nach ihr vor auszusehenden Verbindungen zu beweisen; die Aufstellung jeder Ansicht diene so dazu, auch die Summe des empirisch Erkannten vermehren zu lassen. Und wenn im Allgemeinen jede Ansicht zu einer Zeit allzu exclusiv sich zur allein leitenden in der Chemie oder auch nur einer Hauptabtheilung dieser Wissenschaft, der organischen Chemie z. B., erheben wollte und ihren Einfluss weiter auszudehnen suchte, als dem Umfang der Thatsachen entsprach, auf welche sie sich zunächst stützen konnte, so muss man erwägen, dass gerade bei einseitiger Verfolgung einer theoretischen Ansicht und der durch sie angeregten praktischen Untersuchungen die Resultate möglichst vollständig erlangt werden, welche der Wissenschaft dauernd bleiben, wenn auch die Einseitigkeit der Richtung erkannt worden ist und andere Richtungen und Gesichtspunkte sich geltend machen. Jede unter den Ansichten, die hier besprochen wurden, hat neues Licht in einzelne Theile der Chemie gebracht und die Aufstellung umfassenderer Ansichten vorbereitet. Aber noch ist keine Betrachtungsweise gewonnen worden, welche die eigenthümlichen Vortheile aller bisher auf-

*) Es mag hier nur daran erinnert werden, welchen Werth man vor noch nicht langer Zeit darauf legte (vergl. S. 262 u. 264), wo möglich für alle Salze analoge Constitution anzunehmen, und dass doch nach der Typentheorie Salze, deren Analogie im Grunde nie gelegnet werden konnte, zu ganz verschiedenen Typen gerechnet werden, einige (wie Chlorkalium $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{K} \end{matrix}$) zu dem Typus Wasserstoff $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$, andere zu dem Typus Wasser $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ O₂ oder Multiplen desselben (salpetersaures Kali $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{K} \end{matrix}$ O₂, neutrales schwefelsaures Kali $\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{K}_2 \end{matrix}$ O₄). Die Betrachtungen über die rationelle Constitution können sehr leicht möglicher Weise wiederum eine Richtung einschlagen, wo die Frage über die Gleichartigkeit der Constitution der analogen Salze wieder mehr in den Vordergrund tritt.

gestellten Ansichten gleichmässig in sich vereinigte und mit gleicher Deutlichkeit hervortreten liesse, und welche als Ausdruck von dem, was über die Beziehungen der Verbindungen unter einander und über ihre Constitution sicherer erkannt ist, in jeder Beziehung jeder anderen Betrachtungsweise unzweifelhaft überlegen wäre; es ist noch nothwendig, dass man alle die einzelnen Ansichten, die Berechtigung jeder einzelnen und die Erkenntniss, die jede für gewisse Verbindungsgruppen klar machte, besonders studire; so entgegenstehend die einzelnen Betrachtungsweisen oft erscheinen und von so verschiedenen Gesichtspunkten sie in der That oft ausgehen, so lehrreich und in Wirklichkeit gewiss mehr sich ergänzend als widersprechend sind sie alle.

Alle diese Ansichten finden jetzt noch Beachtung und die ihnen entsprechenden Schreibarten der Formeln Anwendung. Es wurde oben (S. 330 ff. u. 340 ff.) dargelegt, dass eine Beschränkung der Chemie darauf, in den rationellen Formeln ausschliesslich empirische Umsetzungsformeln sehen zu wollen, keineswegs für alle Fälle statthaft ist. Aber für die, weitaus zahlreichsten, Fälle, wo solche Umsetzungsformeln genügen um das chemische Verhalten der Körper, ihre Einwirkung auf einander und die Umwandlung des einen zum anderen zu repräsentiren, ist dies oft in manichfaltiger Weise möglich. Verschiedene Formulierungen können dann für denselben Vorgang gleich brauchbare sein, und nicht nur solche, in welchen derselben Substanz zwar verschiedene, aber doch noch derselben Betrachtungsweise (z. B. der neueren Typentheorie) entsprechende Formeln beigelegt werden, sondern auch solche, welche auf ganz verschiedenen Betrachtungsweisen beruhen und sehr verschiedenen Phasen der Entwicklung der Ansichten über die rationelle Constitution der Verbindungen angehören (vergl. S. 329). Und selbst was bezüglich der in Verbindungen enthaltenen näheren Bestandtheile mit relativ grösserer Sicherheit erkannt ist, kann (vergl. S. 334 f.) nach verschiedenen Betrachtungsweisen, was die Schreibart der Formeln betrifft, Ausdruck finden. Keine der bis jetzt aufgestellten Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen und keine der in ihnen gegebenen Betrachtungsweisen, wie die chemischen Vorgänge und die Beziehungen der verschiedenen Substanzen zu einander zu formuliren seien, ist in allen Fällen jeder anderen unzweifelhaft überlegen. Unter ihnen ist die eine fähiger, die einen, und eine andere Ansicht ist fähiger, andere Beziehungen und Vorgänge deutlich zu machen, wo denn freilich, was die relative Wichtigkeit der zu deutenden That-sachen betrifft, die Ansichten der einzelnen Chemiker oft sehr auseinandergehen; eine Ansicht ist fähiger, eine grosse Zahl von Beziehungen und Vorgängen gut auszudrücken, andere sind nur geeignet, für eine kleinere Zahl sich als die zweckmässigeren Ausdrucksweisen zu bewähren. Es kann jetzt kaum noch eine Ansicht als die ausschliesslich richtige und zulässige mit vollster Ueberzeugung gleichsam wie ein Glaubenssatz ganz consequent in Anwendung gebracht und vertheidigt werden; welcher Ansicht im Allgemeinen der Vorzug zu geben sei und welche verschiedene Ansichten in einzelnen Fällen als die vorzüglicheren anzusehen sind, ist eine Frage, die je nach dem, durch neue Untersuchungen bald nach dieser, bald nach jener Seite sich mehr ausbreitenden Umfang des zu Erklärenden oder je nach den gerade in Betracht zu ziehenden That-sachen allerdings verschiedene Beantwortung finden kann. Die Ungewissheit, welche von den Ansichten

über die rationelle Constitution der Wahrheit am Nächsten komme, oder vielmehr die Gewissheit, dass keine überall die Wahrheit vollständig ausspricht und in allen Fällen als die vorzüglichste anwendbar ist, darf aber weder übersehen lassen, was bezüglich der Constitution mit grösserer Wahrscheinlichkeit erkannt ist, noch vermindert sie das Verdienstliche jener Ansichten; man muss alle kennen und alle, wenn auch theilweise nur provisorischen Hilfsmittel der Verdeutlichung zur Hand haben, will man die Wissenschaft in dem Grad der Ausbildung, den sie erreicht hat, übersehen. Dass für die Darlegung der Wissenschaft und namentlich für die erste Einführung in dieselbe strengeres Festhalten an Einer, als die verbreitetste oder zweckmässigste betrachteten Ansicht geziemt, versteht sich von selbst; hier schien, nachdem in den früheren Abschnitten dieses Buches die Ansichten vorgetragen waren, welche im Allgemeinen als die bis in die neueste Zeit herrschenden zu betrachten sind, eine mehr historische Darlegung der wichtigsten Betrachtungsweisen, die für die rationelle Constitution aufgestellt wurden, angemessen.

Für das ausgedehnte und stets sich erweiternde Gebiet der Chemie hat man sich noch nicht zu einem Standpunkte erhoben, welcher alle auf jenem Gebiete befindlichen Gegenstände in allen ihren Beziehungen gleich deutlich überblicken liesse. Die bis jetzt vorgeschlagenen Betrachtungsweisen gestatten nur oder vorzugsweise den deutlichen Ueberblick über einzelne Partien jenes Gebiets. Die Betrachtungen von verschiedenen Standpunkten zeigen die Gegenstände ungleich deutlich und anders zueinander liegend; sie lassen die verschiedenen Beziehungen derselben zueinander, wie die verschiedenen Partien selbst ungleich scharf hervortreten. Jeder Standpunkt der Betrachtung hat seine eigenthümlichen Vorzüge; dafür, nur Einen Standpunkt als den richtigen oder unter allen Umständen als den am Vortheilhaftesten zu benutzenden zu betrachten, liegt kein Grund vor. Dass man nach einer Betrachtungsweise die Existenz gewisser Substanzen voraussagen und die Voraussagung durch Darstellung der Substanzen realisiren kann, giebt keineswegs einen Beweis für die absolute Richtigkeit jener Betrachtungsweise oder der Ansichten, die bei der Voraussagung leiteten, ab. Auch bei der schiefsten Betrachtung einer Gruppe von Gegenständen lässt sich Etwas auf der Ordnung und den gegenseitigen Beziehungen derselben Beruhendes sehen, und Lücken in dem Vorhandenen oder Richtungen, nach welchen sich Neues an das schon Vorhandene anschliessen lässt, sind wahrnehmbar; die Wahrnehmung von Beziehungen, die Ausfüllung von Lücken und die experimentale Constatirung der theoretisch vorhergesehenen Thatsachen giebt keineswegs einen Beweis dafür ab, dass die angewendete Betrachtung oder der aufgestellte theoretische Ausdruck der allein richtige sei. Den Ansprüchen gegenüber, welche auf solchen Grund hin einzelne Theorien so oft für ihre ausschliessliche Richtigkeit geltend zu machen suchten, mag die Erinnerung an eine theoretisch vorhergesehene und durch theoretische Ansichten herbeigeführte Entdeckung am Platze sein, welcher kaum eine der neueren an Wichtigkeit gleichkommt. Auf die Entdeckung des Sauerstoffgases wurde (gleichzeitig mit Priestley, welcher es empirisch forschend entdeckte) Scheele durch seine Ansichten über die rationelle Constitution einzelner Substanzen geführt. Die Wärme, welche bei der raschen oder langsamen Verbrennung frei wird, hielt er für eine Verbindung von dem in allen brennbaren Kör-

pern angenommenen Phlogiston mit dem bei Verbrennungsvorgängen anscheinend verschwindenden Theil der atmosphärischen Luft; er sah voraus, dass, wenn er auf die Wärme einen Körper einwirken lasse, welcher selbst energisch als Verbrennungsmittel wirken kann (nach der damaligen Ansicht: grosse Verwandtschaft zum Phlogiston hat), er durch Bindung des Phlogistons der Wärme an einen solchen Körper, also durch Zersetzung der Wärme, den anderen in derselben angenommenen Bestandtheil, d. h. den die Verbrennung unterhaltenden luftförmigen Körper aus der Atmosphäre, reiner erhalten müsse, und als er Wärme auf höchst concentrirte Salpetersäure oder auf Braunstein einwirken liess, erhielt er in der That das jetzt als Sauerstoff benannte Gas, seiner Ansicht nach als einen aus der Wärme abgeschiedenen Bestandtheil. Darin, dass Scheele wirklich, seinen theoretischen Voraussetzungen gemäss, das Sauerstoffgas isolirte, lag kein Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie; dass die Wärme aus Phlogiston und Feuerluft (Sauerstoff) bestehe, dass der bei Einwirkung der Wärme auf möglichst concentrirte Salpetersäure entstehende röthliche Dampf phlogistisirte (mit Phlogiston verbundene) Salpetersäure und dass der Glührückstand des Braunsteins phlogistisirter Braunstein sei, wurde nicht mehr geglaubt, sobald die Berücksichtigung eines anderen Umstandes (noch dazu einer bis dahin nicht einmal als eine chemische, sondern als eine physikalische betrachteten Eigenschaft): des Gewichts der Körper vor und nach ihren chemischen Veränderungen, zur Geltung gekommen war.

Manches in dem Vorhergehenden Erörterte hat darauf hingewiesen, dass man in neuerer Zeit den Begriff des Atomgewichtes anders aufgefasst hat, als früher, wo man entweder bei Elementen wie bei Verbindungen die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht identificirte, oder wo man einmal die Auffassung als eine zulässige betrachtete: mehrere Atomgewichte eines Körpers bilden zusammengenommen erst ein Aequivalentgewicht desselben (vergl. S. 158). Zuerst wurde für die mehrbasischen Säuren (vergl. S. 267 ff.) erkannt, Ein Atomgewicht einer solchen Säure repräsentire — im Vergleich zu einbasischen Säuren, wenn bei diesen die Aequivalentgewichte als durch die Atomgewichte ausgedrückt betrachtet werden — mehrere Aequivalentgewichte; später ist mehrfach die Ansicht aufgestellt worden, mehrere Aequivalente eines und desselben Körpers oder verschiedener Körper können erst das bilden, was man das Atomgewicht des Körpers im freien Zustand oder der Verbindung nennt. Das Aequivalentgewicht des Aethyls wird z. B. noch durch die Formel C_4H_5 , die Quantität welche 1H in Verbindungen ersetzt, gegeben betrachtet, aber das Atomgewicht des freien Aethyls wird durch die verdoppelte Formel $C_8H_{10} = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}$ ausgedrückt, weil die letztere Formel, wie S. 300 besprochen, den Beziehungen zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften entspricht. Man nimmt an, 2 Aeq. Aethyl C_4H_5 legen sich bei dem Freiwerden dieses Körpers zu Einem Atom der Verbindung $C_8H_{10} = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}$ zusammen, ebenso wie sich 1 Aeq. Aethyl C_4H_5 und 1 Aeq. Butyl C_8H_9 bei gleichzeitigem Freiwerden zu Einem Atom der

ganz analogen Verbindung $C_{12}H_{14} = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}$ zusammenlegen. Es war die Berücksichtigung der Analogie in der Entstehungsart und in den Eigenschaften, die hier ein Radical im freien Zustande und eine Verbindung von Radicalen zusammenstellen und in jedem dieser Körper 2 Aeq. Radicale annehmen liess, welche Anschauungsweise allerdings der Bestätigung durch Zersetzungserscheinungen, wobei die ursprünglich vorhandenen und vereinigten Radicale wieder getrennt auftreten, noch entbehrt*). Der Analogie nach nahm man dann weiter an, auch bei dem Freiwerden des Wasserstoffs, des Chlors, des Cyans u. a. legen sich je 2 gleichartige Aequivalente zusammen, und die Atomgewichte dieser Körper im freien Zustande seien richtiger, als durch H, Cl, C_2N , durch H_2 , Cl_2 , $(C_2N)_2$ ausgedrückt.

Diese letzteren Formeln entsprechen durchweg dem Gesetze der paaren Atomzahlen (vgl. S. 298) und einer Condensation auf 4 Volume. Man hat darin, dass die Formeln für die s. g. Alkoholradicale für den freien Zustand derselben, und der Analogie nach auch die Formeln von anderen zusammengesetzten Radicalen und von Elementen für den freien Zustand, als 4 Vol. Dampf oder Gas entsprechend anzunehmen seien, einen weiteren Grund (vergl. S. 300) dafür gesehen: allgemein seien die Atomgewichte der Körper für den freien Zustand derselben durch die Quantitäten ausgedrückt, welche einer Condensation auf 4 Volume, in dem S. 164 erläuterten Sinn, entsprechen. Die Resultate chemischer Untersuchungen unterstützten die Anschauungsweise, welche schon früher auf Grund physikalischer Betrachtungen (vergl. S. 158 f) versucht worden war und auch bei neueren in das Gebiet der Physik gehörigen theoretischen Forschungen als die wahrscheinlichste befunden wurde: gleiche Volume gas- oder dampfförmiger Körper enthalten — sofern sie sich in dem vollkommen elastisch-flüssigen Zustande**) befinden — unter gleichen Umständen (gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleichviel Atome der betreffenden Körper in sich. Bei dieser — jedenfalls der einfachsten — Annahme werden aber die s. g. Atome anders verstanden als früher (vergl. S. 159 ff.); nämlich nicht als chemische Atome, d. h. die kleinsten relativen Gewichtsmengen der Körper, welche in vergleichbaren Mengen ihrer Verbindungen enthalten sind, sondern als phy-

*) Aus vielen unter den dem Typus Wasserstoff zugezählten Verbindungen, in welchen zwei kohlenstoffhaltige Radicale angenommen werden, lassen sich nicht oder nur sehr schwierig Verbindungen erhalten, in welchen diese Radicale einzeln enthalten wären. Aus dem Aethyl $C_8H_{10} = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}$ oder dem Butyl $C_{16}H_{18} = \begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix}$ lassen sich nicht wieder Verbindungen darstellen, welche die Atomgruppen C_4H_5 oder C_8H_9 , oder davon mit gleichem Kohlenstoffgehalt sich ableitende, enthielten; aus dem Aethyl-Butyl $C_{12}H_{14} = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}$ kann keine Verbindung wiedergewonnen werden, welche Aethyl C_4H_5 oder Butyl C_8H_9 enthielte; ebenso bleibt der ganze Kohlenstoffgehalt zusammen, wenn auf Cyanäthyl $\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}$ Kali und Wasser einwirken, wo unter Ammoniakentwicklung propionsaures Kali $\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ K \end{matrix}$ entsteht. Aus anderen dem Typus $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ zugezählten Verbindungen, in welchen zwei kohlenstoffhaltige Radicale angenommen werden, lassen sich leichter solche Verbindungen erhalten, in welchen diese Radicale einzeln enthalten sind; so aus dem Cyan $\begin{matrix} C_2N \\ C_2N \end{matrix}$, dem Cyan-Acetyl $\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}$, dem Butyryl $\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}$ u. a.

**) Für welchen es gilt, dass das Volum dem Druck umgekehrt proportional ist und gleicher Temperaturzunahme gleiche Volumvergrößerung entspricht.

sikalische Atome, d. h. die kleinsten Mengen der Körper, welche im freien Zustande derselben existiren können und in Beziehung auf die Eigenschaften im freien Zustand, z. B. die Raumerfüllung, vergleichbar sind. Man hat, um nahe liegende Verwechslungen zu vermeiden, die Atome im letzteren Sinne als Molecule, die s. g. Atomgewichte der Körper für den freien Zustand derselben als Moleculargewichte bezeichnet. Der eben besprochene Satz lautet dann: gleiche Volume verschiedener Gase oder Dämpfe enthalten gleichviel Molecule in sich; und diesem Satz entspricht ferner: das Verhältniss der Moleculargewichte der Körper ist gegeben durch das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume derselben im gas- oder dampfförmigen Zustand, d. i. durch das Verhältniss der specifischen Gewichte für den elastisch-flüssigen Zustand.

Wir stellen in der Tabelle S. 355 eine Anzahl unzerlegbarer und zusammengesetzter Körper zusammen, unter Angabe der relativen Gewichte gleicher Volume von ihnen, d. i. der Moleculargewichte; wir gehen, weil diese Gewichte dann für sehr viele Körper mit den gewöhnlich angenommenen Atomgewichten zusammenfallen, von dem Volum aus, welches der durch HCl (36,5 Gewichtsth.) ausgedrückten Menge Chlorwasserstoff oder der durch C_4H_5Cl (64,5 Gewichtsth.) ausgedrückten Menge Chloräthyl entspricht. Wir geben noch für diese Moleculargewichte an, welche Quantitäten unzerlegbarer Körper oder (für einzelne Fälle) zusammengesetzter Radicale in ihnen enthalten sind; die beigesetzten Formeln finden in dem Folgenden ihre Erklärung.

	Molec.-Gew.	Darin sind enthalten:	Molecular-Formel.
Sauerstoff	32	32 Gewichts-Theile Sauerstoff	O ₂
Wasserstoff	2	2 G. Th. Wasserstoff	H ₂
Stickstoff	28	28 G. Th. Stickstoff	N ₂
Chlor	71	71 G. Th. Chlor	Cl ₂
Cyan	52	24 G. Th. Kohlenst.; 28 G. Th. Stickst.	C ₂ N ₂
		52 G. Th. Cyan	(CN) ₂
Chlorwasserstoff .	36,5	35,5 G. Th. Chlor; 1 G. Th. Wasserst.	ClH
Cyanwasserstoff .	27	12 G. Th. Kohlenst.; 14 G. Th. Stickst.; 1 G. Th. Wasserst. .	CNH
		26 G. Th. Cyan; 1 G. Th. Wasserst.	(CN)H
Wasser	18	2 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst.	H ₂ O
Ammoniak	17	3 G. Th. Wasserst.; 14 G. Th. Stickst.	H ₃ N
Stickoxyd	30	14 G. Th. Stickst.; 16 G. Th. Sauerst.	N ₂ O
Stickoxydul	44	28 G. Th. Stickst.; 16 G. Th. Sauerst.	N ₂ O
Kohlenoxyd	28	12 G. Th. Kohlenst.; 16 G. Th. Sauerst.	C ₂ O
Kohlensäure	44	12 G. Th. Kohlenst.; 32 G. Th. Sauerst.	C ₂ O ₂
Sumpfgas	16	12 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.	C ₂ H ₄
Aethylen	28	24 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.	C ₂ H ₄
		28 G. Th. Aethylen	(C ₂ H ₄)
Aethyl	58	48 G. Th. Kohlenst.; 10 G. Th. Wasserst.	C ₄ H ₁₀
		58 G. Th. Aethyl	(C ₂ H ₅) ₂
Aethylamin	45	24 G. Th. Kohlenst.; 7 G. Th. Wasserst.; 14 G. Th. Stickst. .	C ₂ H ₇ N
		29 G. Th. Aethyl; 2 G. Th. Wasserst.; 14 G. Th. Stickst. . .	(C ₂ H ₅) ₂ N
Chlormethyl	50,5	12 G. Th. Kohlenst.; 3 G. Th. Wasserst.; 35,5 G. Th. Chlor .	C ₂ H ₃ Cl
Chloräthyl	64,5	24 G. Th. Kohlenst.; 5 G. Th. Wasserst.; 35,5 G. Th. Chlor .	(C ₂ H ₅)Cl
		29 G. Th. Aethyl; 35,5 G. Th. Chlor	(C ₂ H ₅)Cl
Chloroform	119,5	12 G. Th. Kohlenst.; 1 G. Th. Wasserst.; 106,5 G. Th. Chlor	C ₂ HCl ₃
Chloräthylen	99	24 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.; 71 G. Th. Chlor . .	C ₂ H ₄ Cl ₂
		28 G. Th. Aethylen; 71 G. Th. Chlor	(C ₂ H ₄)Cl ₂
Holzgeist	32	12 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst.	C ₂ H ₄ O
Weingeist	46	24 G. Th. Kohlenst.; 6 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst.	C ₂ H ₆ O
		29 G. Th. Aethyl; 1 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst. . .	(C ₂ H ₅)H ₂ O
Aethylenglycol . .	62	24 G. Th. Kohlenst.; 6 G. Th. Wasserst.; 32 G. Th. Sauerst.	C ₂ H ₆ O ₂
		28 G. Th. Aethylen; 2 G. Th. Wasserst.; 32 G. Th. Sauerst. .	(C ₂ H ₄)H ₂ O ₂
Aether	74	48 G. Th. Kohlenst.; 10 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst.	C ₄ H ₁₀ O
		58 G. Th. Aethyl; 16 G. Th. Sauerst.	(C ₂ H ₅) ₂ O
Aldehyd	44	24 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.; 16 G. Th. Sauerst. .	C ₂ H ₄ O
Ameisensäure . . .	46	12 G. Th. Kohlenst.; 2 G. Th. Wasserst.; 32 G. Th. Sauerst. .	C ₂ H ₂ O ₂
Essigsäure	60	24 G. Th. Kohlenst.; 4 G. Th. Wasserst.; 32 G. Th. Sauerst.	C ₂ H ₄ O ₂
Essigsäure-Aether	88	48 G. Th. Kohlenst.; 8 G. Th. Wasserst.; 32 G. Th. Sauerst.	C ₄ H ₈ O ₂
Bernsteins.-Aether	174	96 G. Th. Kohlenst.; 14 G. Th. Wasserst.; 64 G. Th. Sauerst.	C ₈ H ₁₄ O ₄

Die hier verglichenen, im Gas- oder Dampfzustand gleichen Raum erfüllenden Gewichtsmengen verschiedener Körper sind die relativen Gewichte der Molecule (der Atome der Körper im freien Zustand oder der physikalischen Atome). Die in diesen Moleculargewichten enthaltenen kleinsten Mengen von Elementen oder Radicalen sind die relativen Gewichte der Atome (chemischen Atome) derselben, d. h. die Gewichte der kleinsten Mengen der Körper, welche in Verbindungen als Bestandtheile derselben existiren können. Werden die Moleculargewichte der Körper als durch die in der obigen Tabelle stehenden und consequenter Erweiterung derselben entsprechenden Zahlen gegeben betrachtet, so ist das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 (1 ist die kleinste Gewichtsmenge Wasserstoff, welche als Bestandtheil in den Moleculargewichten wasserstoffhaltiger Verbindungen vorkommt), des Chlors = 35,5, des Stickstoffs = 14, des Sauerstoffs = 16, des Kohlenstoffs = 12. Während für die ersteren drei Körper die in dieser Art bestimmten Atomgewichte mit den Zahlen übereinstimmen, welche früher (vergl. S. 63) als Aequivalentgewichte oder auch, so lange man Atomgewichte und Aequivalentgewichte als Dasselbe betrachten zu können glaubte (vergl. S. 107 f.), als Atomgewichte für H, Cl und N angenommen wurden, ergeben sich jetzt für Sauerstoff und Kohlenstoff die Atomgewichte doppelt so gross, als die für die Aequivalentgewichte oder sonst so genannten Atomgewichte gefundenen oder angenommenen Zahlen ($O = 8$; $C = 6$). Zur Unterscheidung der auf Grund der neueren, soeben dargelegten Betrachtung sich ergebenden Atomgewichte von den sonst so benannten Grössen giebt man den ersteren besondere Zeichen: $\Theta = 16$; $\text{€} = 12$ (durch den Querstrich in den Zeichen erinnert man daran, dass man auch schon früher, vergl. S. 68, so die Verdoppelung der Menge, welche das Zeichen eines Elementes bedeutet, ausdrückte). Für den Schwefel hat sich in ganz entsprechender Weise das Atomgewicht doppelt so gross, als es sonst ($S = 16$) gesetzt wurde, ergeben, nämlich $\text{S} = 32$.

Nimmt man die Atomgewichte der eben genannten Elemente gemäss der im Vorstehenden dargelegten Betrachtung, und für sie die eben angegebenen Zeichen an, so wird durch Formeln, wie sie in der letzten Columne der Tabelle S. 355 stehen, ausgedrückt, welche und wieviel elementare Atome zur Bildung eines Moleculs eines der hier genannten (unzerlegbaren oder zusammengesetzten) Körpers zusammentreten.

Ganz Entsprechendes, wie für die unzerlegbaren Körper, gilt bezüglich der Atomgewichts-Bestimmung auch für zusammengesetzte Radicale, wo solche in Verbindungen anzunehmen sind. Das Atomgewicht des Cyans $\text{CN} = 26$, des Aethyls $\text{C}_2\text{H}_5 = 29$, des Aethylens $\text{C}_2\text{H}_4 = 28$ u. s. w. ist die kleinste Gewichtsmenge, mit welcher das betreffende Radical in das Moleculargewicht von Verbindungen, als deren Bestandtheil es anzunehmen ist, eingeht.

Sofern die Moleculargewichte die relativen kleinsten Mengen der Körper sind, welche im freien Zustand existiren können, müssen sie auch die kleinsten Mengen der Körper angeben, welche an chemischen Vorgängen — in Form zur Einwirkung kommender oder im freien Zustand sich auscheidender Substanzen — Antheil nehmen können. Die kleinste Menge freien Wasserstoffs wäre, wenn man die Moleculargewichte in ihrer Verschiedenheit von den Atomgewichten festhält, durch H_2 , die kleinste Menge

freien Chlors durch Cl_2 , die kleinste Menge freien Stickstoffs durch N_2 , die kleinste Menge freien Sauerstoffs durch Θ_2 , wie die kleinste Menge freien Aethyls durch $(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ gegeben. Soll dies in der Repräsentation chemischer Vorgänge durch Formeln beachtet werden, so wird oft der Ausdruck weniger einfach sich ergeben, als dies bei den bisher gebrauchten Arten, chemische Vorgänge zu formuliren, der Fall war. Es wäre z. B. auszudrücken die Zersetzung

des Wassers durch d. elektrischen Strom durch: $2\text{H}_2\Theta = 2\text{H}_2 + \Theta_2$

„ Chlorwasserstoffs durch d. elektr. Strom durch: $2\text{ClH} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

„ Ammoniaks durch elektr. Funken o. Hitze: $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

die Verbrennung d. Wasserstoffs zu Wasser durch: $2\text{H}_2 + \Theta_2 = 2\text{H}_2\Theta$

die Umwandlung d. Aldehyds zu Essigsäure durch: $2\text{C}_2\text{H}_4\Theta + \Theta_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4\Theta_2$.

Nur sofern man lediglich das Verhältniss der Gewichte der zur Einwirkung kommenden und der resultirenden Substanzen ausdrücken will und von der Moleculargrösse derselben absieht, genügen die einfacheren Ausdrücke ($\text{H}_2\Theta = \text{H}_2 + \Theta$ u. s. w.). — Die Anerkennung, dass die Moleculargewichte die kleinsten Mengen der Körper repräsentiren, welche an chemischen Vorgängen in dem oben angegebenen Sinne Theil nehmen können, lässt aber auch oft chemische Vorgänge wesentlich anders auffassen, als dies früher der Fall war. In vielen Fällen erscheint dann als gegenseitiger Austausch der Bestandtheile verschiedener Molecule, was früher als einfaches Zusammentreten ungleichartiger Atome betrachtet wurde; die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff ist z. B. dann als auf solchem Austausch: $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{Cl} + \text{H} = \text{H} + \text{Cl} \end{array}$ beruhend zu betrachten, nicht als auf einem einfachen Zusammentreten von Cl und H zu ClH, und entsprechend die Zersetzung des Chlorwasserstoffs zu freiem Chlor und freiem Wasserstoff als auf Austausch und nicht lediglich als auf Spaltung beruhend.

Die Atomgewichte so, wie in dem Vorhergehenden dargelegt wurde, und theilweise abweichend von den früher dafür adoptirten Zahlen anzunehmen, ist nicht Etwas Willkürliches oder Conventionelles, oder nur, was eben so wohl mit den älteren Atomgewichten auszudrücken wäre, Angebendes; es wird im Gegentheil durch jene Atomgewichts-Annahmen ganz Bestimmtes ausgesagt und ausgeschlossen. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs C_{12} und nicht mehr $\text{C} = 6$, das des Sauerstoffs $\Theta = 16$ und nicht mehr $\text{O} = 8$, das des Schwefels $\text{S} = 32$ und nicht mehr $\text{S} = 16$ zu setzen, bedeutet, dass in einem Moleculargewicht einer Verbindung — d. i. also in dem Gewicht des Normalvolums der gas- oder (unzersetzt) dampfförmigen Verbindung; als Normalvolum dasjenige genommen, welches mit Wasserstoffgas gefüllt 2 oder mit Chlorwasserstoffgas gefüllt 36,5 Gew.-Th. wiegt und dem, was früher (S. 164) als Condensation auf 4 Vol. bezeichnet wurde, entspricht — nicht weniger als 12 G.Th. Kohlenstoff oder 16 G.Th. Sauerstoff oder 32 G.Th. Schwefel enthalten sein können; es ist der theoretische Ausdruck für die S. 298 erwähnte, zunächst empirisch erkannte Regelmässigkeit der paaren Atomzahlen: dass nämlich — das Atomgewicht $\text{C} = 6$, $\text{O} = 8$, $\text{S} = 16$ gesetzt — in den richtig bestimmten Formeln der Verbindungen immer nur gerade Anzahlen Kohlenstoffatome, und ebenso nur gerade Anzahlen Sauerstoff- oder Schwefelatome, vorkommen.

In dem Moleculargewicht einer Verbindung ist die Vertretung einer

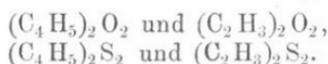
kleineren Menge eines Bestandtheils, als das wahre Atomgewicht desselben angeht, nicht möglich. In dem Ammoniak, dessen Molecularformel durch H_3N ausgedrückt wird, erscheint theilweise Vertretung des Wasserstoffs durch andere Körper als möglich, aber nicht theilweise Vertretung des Stickstoffs (durch Phosphor oder Arsen z. B.), sondern nur vollständige (vergl. S. 308). Aber in Verbindungen, deren Molecularformel auf einen

vervielfachten Typus Ammoniak, $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_2$ oder $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_3$ z. B. (vergl. S. 310), zu

beziehen ist, erscheint allerdings theilweise Vertretung des Stickstoffs durch Phosphor oder Arsen als möglich.

Schwefel und Sauerstoff können analoge Verbindungen bilden: Verbindungen, welche sich unter einander in der Art beziehen lassen, dass man sich Sauerstoff in der einen durch Schwefel in der anderen vertreten denken kann. In der Essigsäure, deren Moleculargewicht nach der früheren Annahme der Atomgewichte durch $C_4H_4O_4$ ausgedrückt ist, wären hiernach 4 At. Sauerstoff enthalten, und danach erscheinen die Verbindungen $C_4H_4O_3S$, $C_4H_4O_2S_2$, $C_4H_4OS_3$ und $C_4H_4S_4$ als möglich. Nach der neueren Annahme der Atomgewichte ist die Formel des Essigsäure-Moleculs $C_2H_4\Theta_2$, und es erscheinen als zu ihr in der Beziehung stehend dass Sauerstoff durch Schwefel vertreten werde, andere Verbindungen als $C_2H_4\Theta S$ und $C_2H_4S_2$ nicht als möglich.

Man kennt neben dem gewöhnlichen (Aethyl-) Aether und dem Methyläther auch analoge Verbindungen, welche an der Stelle des Sauerstoffs in den ersteren Aethern Schwefel enthalten; die Molecularformeln sind, wenn man sie mit den früher angenommenen Atomgewichten schreibt, und die darin anzunehmenden Radicale besonders angeht:



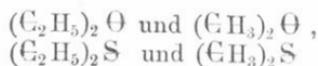
Man kennt auch s. g. gemischte Aetherarten, welche zwei verschiedene Alkoholradicale in sich enthalten und deren Molecularformeln beispielsweise sind:



aber man kennt keine gemischte Aetherarten, obgleich sie nach dieser Schreibart der Formeln (mit den älteren Atomgewichten O und S) ebensowohl als möglich erscheinen sollten, deren Molecularformeln wären:



Diese letzteren Verbindungen, für deren Nichtexistenz sich, wenn man die früher für Sauerstoff und Schwefel angenommenen Atomgewichte ($O = 8$ und $S = 16$) als richtig anerkennt, kein Grund ergibt, erscheinen von vornherein als nicht möglich, wenn man die neueren Atomgewichte ($\Theta = 16$ und $S = 32$) als die richtigen annimmt; in den mit ihnen geschriebenen Molecularformeln:



erscheint wohl theilweiser Austausch der verschiedenen Alkoholradicale, aber nicht theilweiser sondern nur vollständiger Austausch von Sauerstoff und Schwefel als möglich.

Das Vorhergehende genügt wohl zu zeigen, wie in der Annahme der neueren Atomgewichte für Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel wirklich ein Ausdruck vorgeschrittener Erkenntniss enthalten und nicht lediglich eine von der bisherigen Schreibart der Formeln nur äusserlich abweichende Schreibart beliebt ist.

Das Moleculargewicht eines Körpers kann von dem Atomgewicht desselben verschieden sein. Die Moleculargewichte des Wasserstoffs, des Chlors, des Cyans, des Aethyls u. a. sind nach den vorhergehenden Betrachtungen doppelt so gross als die diesen Körpern beizulegenden Atomgewichte. Bei dem Aethylen ist aber das Moleculargewicht dem Atomgewicht gleich (vergl. S. 372); die durch C_2H_4 ausgedrückte Menge Aethylen ist die der Raumerfüllung nach mit $36,5 ClH$ u. s. w. vergleichbare, und C_2H_4 ist auch der Ausdruck für die kleinste Menge Aethylen, welche in 1 Moleculargewicht einer als Aethylenverbindung zu betrachtenden Substanz enthalten sein kann.

Für das Wasser ist das Moleculargewicht durch $H_2\Theta$ gegeben; es ist dies der Ausdruck für die relative kleinste Menge Wasser, welche an chemischen Vorgängen Antheil nimmt. Sofern Θ ein Atomgewicht Sauerstoff ausdrückt, kann man für das Wasser nicht etwa neben dem grösseren Moleculargewicht ein kleineres (halb so grosses) Atomgewicht annehmen, mit welchem es in Verbindungen eingehe oder in diesen enthalten wäre. In dem Molecul solcher Verbindungen, in welchen Wasser fertig gebildet als näherer Bestandtheil anzunehmen ist, muss als mögliche kleinste Menge Wasser die durch $H_2\Theta$ ausgedrückte enthalten sein. Es weist diese Auffassung die früher in Geltung gewesene Ansicht: in dem Molecul der Essigsäure $C_4H_4O_4$ (mit den früher angenommenen Atomgewichten geschrieben) könne Wasser HO neben wasserfreier Säure $C_4H_3O_3$, in dem Molecul des Kalihydrats, wenn dieses durch KHO_2 ausgedrückt wird, Wasser HO neben wasserfreiem Kali als näherer Bestandtheil angenommen werden, von vornherein als unzulässig, weil mit dem jetzt bezüglich der Atomgewichte der Elemente als das Richtigere Erkannten in Widerspruch stehend, zurück. Der Wassergehalt eines wahren Hydrats muss $H_2\Theta$ oder ein Multiplum hiervon nach ganzen Zahlen sein. Für den gewöhnlichen Bleizucker, oder für das bei 25 bis 30° C. krystallisirte salpetersaure Kupferoxyd kann das Verhältniss, nach welchem die Bestandtheile darin enthalten sind, durch die, mit den früher angenommenen Atomgewichten geschriebenen Formeln $C_4H_3PbO_4 + 3HO$ und $NCuO_6 + 3HO$ ausgedrückt werden; der neueren Annahme für die Atomgewichte des Kohlenstoffs und Sauerstoffs und den eben dargelegten Betrachtungen über das Moleculargewicht des Wassers entspricht es aber, die Formeln der genannten Salze $2C_2H_3Pb\Theta_2 + 3H_2\Theta$ und $2NCu\Theta_3 + 3H_2\Theta$ zu schreiben (vergl. S. 369 f.). — Die ältesten Formeln für schwefelsaure Salze, wo die chemischen Zeichen die Aequivalentgewichte der Elemente bedeuten, geben das Zusammensetzungsverhältniss der Salze an; der Erkenntniss, dass die Schwefelsäure eine zweibasische Säure sei und ihr s. g. Hydrat richtiger $S_2H_2O_8$ zu schreiben, worin 2 At. vertretbarer Wasserstoff, entsprachen dann für viele Salze, im Vergleich zu den vorher gebrauchten, verdoppelte Formeln, welche wir hier mit den früher für die Elemente angenommenen Atomgewichten hinsetzen; wieder anders sind die Formeln, für welche die Atomgewichte des Schwefels und

des Sauerstoffs so, wie sie nach den vorhergehenden Betrachtungen anzunehmen sind, genommen werden. Wir geben hier, da wir später (S. 369 f.) diese Beispiele noch einmal nöthig haben, vergleichungsweise die Formeln für die verschiedenen Hydrate (vergl. S. 35) des neutralen schwefelsauren Natrons, für saures schwefelsaures Kali, für gewässerte schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) und für krystallisirtes schwefelsaures Magnesia-Kali:

Aelteste Formeln:	Spätere Formeln:	Neuere Formeln:
$\text{SNaO}_4 + 10 \text{HO}$	$\text{S}_2\text{Na}_2\text{O}_8 + 20 \text{HO}$	$\text{SNa}_2\Theta_4 + 10 \text{H}_2\Theta$
$\text{SNaO}_4 + 7 \text{HO}$	$\text{S}_2\text{Na}_2\text{O}_8 + 14 \text{HO}$	$\text{SNa}_2\Theta_4 + 7 \text{H}_2\Theta$
$\text{SKO}_4 + \text{SHO}_4$	S_2KHO_8	$\text{SKH}\Theta_4$
$\text{SMgO}_4 + 7 \text{HO}$	$\text{S}_2\text{Mg}_2\text{O}_8 + 14 \text{HO}$	$\text{SMg}_2\Theta_4 + 7 \text{H}_2\Theta$
$\text{SMgO}_4 + \text{SKO}_4 + 6 \text{HO}$	$\text{S}_2\text{MgKO}_8 + 6 \text{HO}$	$\text{SMgK}\Theta_4 + 3 \text{H}_2\Theta$

In dem Vorhergehenden sind die Moleculargewichte als die relativen kleinsten Mengen der Körper, welche im freien Zustand existiren können, von den Atomgewichten als den kleinsten Mengen der Körper, welche in Verbindung existiren können, unterschieden worden. Ein dritter, von diesen beiden wiederum verschiedener Begriff ist der (den Betrachtungen in den früheren Abschnitten dieses Buches im Allgemeinen zu Grunde gelegte) des Aequivalentgewichts: die Angabe der relativen Gewichte der verschiedenen Körper, welche denselben Substanzen gegenüber chemisch gleichwerthig sind oder gleichen chemischen Effect ausüben. Wie das Aequivalenzverhältniss für verschiedene Elemente bestimmt wird, wurde S. 54 ff. dargelegt, und ganz Entsprechendes gilt für die zusammengesetzten Radicale. Mit 1 G. Th. Wasserstoff sind 12 G. Th. Magnesium, 23 G. Th. Natrium, 32,6 G. Th. Zink, 56 G. Th. Cadmium, 100 G. Th. Quecksilber (im Oxyd und Chlorid), 29 G. Th. Aethyl u. s. w. äquivalent, nämlich fähig, dieselbe Gewichtsmenge anderer Körper, Sauerstoff oder Chlor z. B., in Verbindung zu bringen oder zu halten; 1 G. Th. Wasserstoff ist mit 35,5 G. Th. Chlor äquivalent, nämlich durch diese Menge Chlor in Verbindungen vertretbar, und mit dieser Quantität Chlor sind wiederum 26 G. Th. Cyan, sodann auch 8 G. Th. Sauerstoff und 16 G. Th. Schwefel äquivalent. Vergleicht man die Atomgewichte, wie sie sich nach den vorhergehenden Betrachtungen ergeben, mit den Aequivalentgewichten, so findet man für viele Elemente und Radicale, dass die Atomgewichte nicht in demselben Verhältnisse stehen wie die Aequivalentgewichte. Bei Wasserstoff, Chlor, Cyan, Aethyl findet für beide Größen dasselbe Verhältniss statt; $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 35,5$, $\text{CN} = 26$, $\text{C}_2\text{H}_5 = 29$ geben das Verhältniss der Atom- wie der Aequivalentgewichte dieser Körper. Aber Ein Atom Sauerstoff ($\Theta = 16$) ersetzt in Verbindungen (z. B. bei der Umwandlung der Alkohole zu Säuren, des Weingeists $\text{C}_2\text{H}_6\Theta$ zu Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\Theta_2$) 2 At. Wasserstoff; während 1 At. Chlor 1 At. Wasserstoff oder Aethyl in chemische Verbindung bringt, vermag 1 At. Sauerstoff ($\Theta = 16$) oder Schwefel ($\text{S} = 32$) 2 At. Wasserstoff oder Aethyl, 1 At. Aethylen (C_2H_4) 2 At. Chlor oder Cyan, 1 At. Stickstoff ($\text{N} = 14$) endlich (und entsprechend 1 At. Phosphor $\text{P} = 31$ oder Arsen $\text{As} = 75$) 3 At. Wasserstoff oder Aethyl oder Chlor in chemische Verbindung zu bringen oder darin zu erhalten. Setzt man bei Wasserstoff, Chlor, Cyan, Aethyl das Aequivalentgewicht dem Atomgewicht gleich, so repräsentirt bei Sauerstoff, Schwefel, Aethylen 1 Atomgewicht 2 Aequivalentgewichte, bei Stickstoff, Phosphor, Arsen 1 Atomgewicht 3 Aequivalentgewichte. Das Atom des Wasser-

stoffs u. s. w. als einäquivalentig angenommen, ist das des Sauerstoffs u. s. w. zweiäquivalentig, das des Stickstoffs u. s. w. dreiäquivalentig; oder, wie man sich auch oft, doch nicht richtiger, ausdrückt: Wasserstoff, Chlor u. s. w. sind einatomige, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zweiatomige, Stickstoff, Phosphor u. s. w. dreiatomige Körper. Es giebt, wie schon S. 308 ff. besprochen wurde, Elemente und Radicale, welche als mehräquivalente zu unterscheiden sind, d. h. von welchen 1 Atom mehrere Aequivalente repräsentirt, wenn bei gewissen anderen Elementen und Radicalen, den einäquivalentigen, 1 Atom als 1 Aequivalent repräsentirend angenommen wird.

Die vorhergehenden Betrachtungen und die S. 355 gegebene Tabelle zeigen, dass für viele Körper das Molecular- und das Atomgewicht verschieden sind, und die im Vorstehenden erhaltenen Erörterungen ergeben, dass das Aequivalentgewicht wiederum ein verschiedenes sein kann. Es ist

	für Wasser- stoff	für Chlor	für Cyan	für Aethyl	für Sauer- stoff	für Stick- stoff
d. Molecular- gewicht . .	$H_2 = 2$	$Cl_2 = 71$	$(CN)_2 = 52$	$(C_2H_5)_2 = 58$	$O_2 = 32$	$N_2 = 28$
das Atomge- wicht . . .	$H = 1$	$Cl = 35,5$	$(CN) = 26$	$(C_2H_5) = 29$	$O = 16$	$N = 14$
das Aequiva- lentgewicht	$H = 1$	$Cl = 35,5$	$(CN) = 26$	$(C_2H_5) = 29$	$O = 8$	$\frac{1}{3}N = 4,7$

Nicht bei allen Elementen ist das Moleculargewicht doppelt so gross als das Atomgewicht, selbst nicht bei denjenigen, für welche beide Gewichte verschieden gross anzunehmen sind. Für den Stickstoff ergab sich das Moleculargewicht = 28, das Atomgewicht = 14. Für den Phosphor und das Arsen und ihre Verbindungen hat man auch wieder die Moleculargewichte als die Gewichte gleicher und zwar dem Normalvolum (vergl. S. 357) entsprechender Volume für den gas- oder (unzersetzt) dampfförmigen Zustand abgeleitet, und die Atomgewichte jener Elemente als die kleinsten in den Moleculargewichten der sie enthaltenden Körper vorkommenden Gewichtsmengen. Es hat sich nun ergeben:

	Molec.- Gewicht.	Darin sind enthalten:	Molecular- Formel.
Phosphor	124	124 Gewichts-Theile Phosphor	P_4
Arsen	300	300 G. Th. Arsen	As_4
Phosphorwasserstoff .	34	{ 31 G. Th. Phosphor; 3 G. Th. Was- serstoff	PH_3
Chlorphosphor . . .	137,5	{ 31 G. Th. Phosphor; 106,5 G. Th. Chlor	PCl_3
Triäthylphosphinoxid	134	{ 31 G. Th. Phosphor; 72 G. Th. Koh- lenstoff; 15 G. Th. Wasserstoff; 16 G. Th. Sauerstoff	$P(C_2H_5)_3 O$
Chlorarsen	181,5	75 G. Th. Arsen; 106,5 G. Th. Chlor	$AsCl_3$
Kakodyl	210	{ 150 G. Th. Arsen; 48 G. Th. Koh- lenstoff; 12 G. Th. Wasserstoff	$(As(C_2H_5)_2)_2$
Triäthylarsin	162	{ 75 G. Th. Arsen; 72 G. Th. Kohlen- stoff; 15 G. Th. Wasserstoff	$As(C_2H_5)_3$

Die Moleculargewichte des Phosphors und des Arsens sind 124 und 300; die Atomgewichte sind 31 und 75. Wenn bei dem Stickstoff 1 Moleculargewicht 2 Atomgewichte enthält, sind bei dem Phosphor und dem Arsen in 1 Moleculargewicht 4 Atomgewichte enthalten. Diese Verschiedenartigkeit bei Körpern, welche in ihrem chemischen Verhalten so viel Analogie zeigen, beruht nicht etwa darauf, dass das specif. Gewicht des Phosphor- und des Arsendampfs noch nicht ganz genau, etwa noch abnorm gross*), bestimmt sei; für den Phosphordampf ist bei 500^0 wie oberhalb 1000^0 C. die Dampfdichte gleich gross (62mal grösser als die Dichte des Wasserstoffgases) gefunden worden. Das Molecul des Stickstoffs ist anders zusammengesetzt als das des Phosphors oder des Arsens, und damit mag es zusammenhängen, dass bei aller Analogie des chemischen Verhaltens dieser drei Elemente, was ihre Verbindungen betrifft, das erstere und die beiden letzteren im freien Zustande so verschiedene Eigenschaften besitzen.

Nicht bei allen Körpern ist, wenn das Moleculargewicht und das Atomgewicht gemäss den vorhergehenden Betrachtungen bestimmt werden, das erstere ein Vielfaches von dem letzteren. Die Tabelle S. 355 zeigt, wie schon S. 359 erinnert wurde, dass z. B. bei dem Aethylen das Moleculargewicht dem Atomgewicht gleich ist; ausserdem ist bei dem Aethylen das Atom zweiäquivalentig (vergl. S. 309 f. und 360 f.). — Dasselbe ist der Fall für verschiedene unzerlegbare Körper, namentlich für verschiedene Metalle.

Für folgende Körper lassen sich die Moleculargewichte direct aus den durch Versuche festgestellten Dampfdichten ableiten:

*) Vergl. in der I. Abtheilung (S. 313 f.) bei: Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen, und S. 165 f. der vorliegenden Abtheilung.

	Molec.- Gewicht.	Darin sind enthalten:	Molecular- Formel.
Quecksilber	200	200 Gewichts-Theile Quecksilber	Hg
Quecksilberchlorür	235,5	200 G. Th. Quecksilber; 35,5 G. Th. Chlor	Hg Cl
Quecksilberchlorid	271	200 G. Th. Quecksilber; 71 G. Th. Chlor	Hg Cl ₂
Quecksilberäthyl	258	200 G. Th. Quecksilber; 48 G. Th. Kohlenstoff; 10 G. Th. Wasserst.	Hg (C ₂ H ₅) ₂
Cadmium	112	112 G. Th. Cadmium	Cd
Zinkäthyl	123,2	65,2 G. Th. Zink; 48 G. Th. Kohlenstoff; 10 G. Th. Wasserstoff	Zn (C ₂ H ₅) ₂
Zinnchlorid	260	118 G. Th. Zinn; 142 G. Th. Chlor	Sn Cl ₄
Zinndiäthylid	234	118 G. Th. Zinn; 96 G. Th. Kohlenstoff; 20 G. Th. Wasserstoff	Sn (C ₂ H ₅) ₄
Chlorstannäthyl	247	118 G. Th. Zinn; 48 G. Th. Kohlenstoff; 10 G. Th. Wasserstoff; 71 G. Th. Chlor	Sn (C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂
Chlorzinnesquiäthylid	240,5	118 G. Th. Zinn; 72 G. Th. Kohlenstoff; 15 G. Th. Wasserstoff; 35,5 G. Th. Chlor	Sn (C ₂ H ₅) ₃ Cl
Eisenchlorid	325	112 G. Th. Eisen; 213 G. Th. Chlor	Fe ₂ Cl ₆
Aluminiumchlorid	267,8	54,8 G. Th. Aluminium; 213 G. Th. Chlor	Al ₂ Cl ₆

Das Moleculargewicht des Quecksilbers ist = 200. Durch dieselbe Zahl ist auch die kleinste Menge Quecksilber, welche in 1 Moleculargewicht einer flüchtigen Verbindung dieses Metalls vorkommt, ausgedrückt. Diese Gewichtsmenge Metall, das Atomgewicht des Quecksilbers, welchem man mit Rücksicht auf die frühere Annahme des Aequivalent- und Atomgewichts Hg = 100 das Zeichen Hg giebt, ist zweiäquivalentig in dem Chlorid und den ihm entsprechenden, einäquivalentig in dem Chlorür und den ihm entsprechenden Verbindungen.

Für das Cadmium ist das Moleculargewicht durch die Dampfdichte = 112 bestimmt. Für das Zink fehlt diese Bestimmung, aber es ist wahrscheinlich, dass bei beiden Metallen die Moleculargewichte im Verhältniss der Aequivalentgewichte stehen und das Moleculargewicht des Zinks somit = 65,2 ist. So weit man für flüchtige Verbindungen die Dampfdichte und damit das Moleculargewicht kennt, giebt diese Zahl auch die kleinste in 1 Moleculargewicht einer solchen Verbindung vorkommende Menge Zink an. Für das Zink hat man das Atomgewicht gleich dem Moleculargewicht, und das Atom Zn = 65,2 zweiäquivalentig *) anzunehmen; auch das Atomgewicht

*) Es ist nicht, wie dies die früher angenommenen Atomgewichte hätten vermuthen lassen können, Zinkäthyl mit der Formel (C₄H₅)Zn dem Aethylwasserstoff (C₄H₅)H

des Cadmiums ist zweiäquivalentig und dem Moleculargewicht gleich, $Cd = 112$, anzunehmen.

Für das Zinn, das Eisen, das Aluminium fehlt die Kenntniss der Moleculargewichte. Unter den Zinnverbindungen enthalten diejenigen, für welche die Dampfdichte und damit das Moleculargewicht bekannt ist, im Moleculargewicht 118 G. Th. Zinn und 4 Atomgewichte solcher Körper, deren Atome einäquivalentig sind; man betrachtet 118, die kleinste Menge im Moleculargewicht solcher Verbindungen enthaltenen Zinns, als das Atomgewicht desselben; diese Quantität Zinn, $Sn = 118$, ist in diesen, dem Chlorid entsprechenden Verbindungen vieräquivalentig*). (Das früher für das Zinn angenommene Atomgewicht des Zinns, $Sn = 59$, ist das Aequivalentgewicht dieses Metalls im Zinnoxidul oder Zinnchlorür; für das im Oxyd oder Chlorid enthaltene Metall ist das Aequivalentgewicht halb so gross anzunehmen, vergl. S. 56, oder man hat die durch 59 G. Th. ausgedrückte Menge Zinn als 2 Aequivalente bedeutend zu betrachten.) — Unter den Verbindungen des Eisens und des Aluminiums kennt man nur sehr wenige, für welche die Dampfdichte oder das Moleculargewicht bestimmbar wären. Die bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten, alle dem Eisenchlorid entsprechenden Verbindungen (Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen von Eisen oder Aluminium) enthalten im Moleculargewicht**) 112 G. Th. Eisen oder 54,8 G. Th. Aluminium auf 6 Atomgewichte solcher Körper, deren Atom einäquivalentig ist. Die durch 112 G. Th. ausgedrückte Menge Eisen oder die durch 54,8 G. Th. ausgedrückte Menge Aluminium ist in diesen Verbin-

vergleichbar (die durch die erstere Formel ausgedrückte Menge Zinkäthyl erfüllt nur einen halb so grossen Raum, wie die durch die letztere Formel ausgedrückte Menge Aethylwasserstoff), sondern gemäss den neueren Annahmen der Atomgewichte Zinkäthyl mit der Formel $(C_2H_5)_2Zn$ mit Wasser H_2O .

*) Die Analogie der dem Zinnchlorid entsprechenden Zinn- und Siliciumverbindungen (vergl. S. 60 u. 142 f.) lässt dann das Atomgewicht des Siliciums $Si = 28$ setzen und es gleichfalls als vieräquivalentig betrachten. Es ist keine flüchtige Siliciumverbindung bekannt, in deren Moleculargewicht weniger als 28 Gewichtstheile Silicium enthalten wären; im Chlorid oder Fluorid kommen auf diese Menge Silicium 4 Atomgewichte Chlor oder Fluor.

**) Es möge hier noch einmal hervorgehoben werden, dass die Moleculargewichte (vergl. S. 353 f. und 357) direct nur für solche Körper bestimmbar sind, welche ohne Zersetzung den elastisch-flüssigen Zustand annehmen können und für welche die Gas- oder Dampfdichte ermittelt werden kann. Für Körper, welche nicht flüchtig sind, mangelt ein Anhaltspunkt zur directen Bestimmung des Moleculargewichtes; eine physikalische Eigenschaft, für deren Beziehung zur Zusammensetzung die Moleculargewichte, und nicht etwa die Atom- oder Aequivalentgewichte, in Betracht zu ziehen sind, ist der Siedepunkt, aber auch diese Eigenschaft, welche also für die Feststellung der Moleculargewichte mit benutzt werden kann, beschränkt die directe Bestimmung der Moleculargewichte auf unzerstört-flüchtige Substanzen. Indirect, doch mit weniger Sicherheit, kann auf das Moleculargewicht einer Substanz, welche nicht unzerstört flüchtig ist, geschlossen werden aus der Analogie: sind die Moleculargewichte (vergl. S. 363) des Quecksilberchlorids $HgCl_2$, des Zinnchlorids $SnCl_4$, des Eisenchlorids Fe_2Cl_6 u. s. w., so können mit einiger Wahrscheinlichkeit die Moleculargewichte des Quecksilberoxyds HgO , des Zinnoxids SnO_2 , des Eisenoxyds Fe_2O_3 u. s. w. sein; aber sie können auch Multipla von diesen Formeln sein. Selbstverständlich kann das Moleculargewicht einer Verbindung nie so klein angenommen werden, dass darin Bruchtheile des Atomgewichtes eines Bestandtheiles — die Atomgewichte den neueren Betrachtungen gemäß bestimmt — vorkämen. Das Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs ist (vergl. S. 363) durch $HgCl$ ausgedrückt; das Moleculargewicht des Quecksilberoxyduls kann aber nicht HgO , d. i. $HgO\frac{1}{2}$ sein.

dungen sechsäquivalentig. Aber diese Mengen Eisen oder Aluminium betrachtet man gewöhnlich nicht als die Atomgewichte dieser Metalle repräsentirend (vergl. S. 373), sondern als Atomgruppen Fe_2 und Al_2 ; das Atomgewicht des Eisens setzt man $\text{Fe} = 56$, das des Aluminiums $\text{Al} = 27,4$, und betrachtet das Atom des Eisens im Chlorür und den entsprechenden Verbindungen als zweiäquivalentig, auf Grund der Uebereinstimmungen, welche zwischen Eisenoxydul-Verbindungen einerseits und den entsprechenden Verbindungen des Zinks und anderer solcher Metalle, deren Atom als zweiäquivalentig zu betrachten ist, andererseits stattfinden und auf Grund der Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewicht, wie das letztere nach den im vorliegenden Abschnitt dargelegten Ansichten anzunehmen ist. Es sind diese Beziehungen im zunächst Folgenden zu erörtern.

Wie S. 214 ff. besprochen wurde, ergiebt eine grosse Zahl von Elementen das Product aus der specifischen Wärme (für den festen Zustand bestimmt) in das gewöhnlich angenommene (und früher auch als Ausdruck des Atomgewichtes betrachtete) Aequivalentgewicht nahezu gleich, $= 3,0$ bis $3,3$ etwa; eine Anzahl anderer Elemente ergiebt dieses Product auch nahezu übereinstimmend, $= 6,0$ bis $6,6$ etwa. Glieder beider Classen von Elementen ergeben das Product aus der specif. Wärme in das Atomgewicht aber gleich gross, wenn man die Atomgewichte den zuletzt hier dargelegten Ansichten gemäss annimmt. So ist z. B. alsdann:

für	das Atomgewicht	die specif. Wärme	das Product
Schwefel	S = 32	0,2026	6,48
Zink	Zn = 65,2	0,0956	6,24
Quecksilber	Hg = 200	0,0320	6,40
Zinn	Sn = 118	0,0562	6,64
Jod	J = 127	0,0541	6,87
Arsen	As = 75	0,0814	6,10

Die Annahme des Satzes, dass die Atomwärmen, wenn man die Producte aus den specif. Wärmen in die Atomgewichte so nennen will, bei den Elementen gleich gross und zwar (das Atomgewicht des Wasserstoffs $= 1$ gesetzt) $= 6,0$ bis $6,6$ etwa seien, bietet ein Hilfsmittel, für solche Elemente, deren specif. Wärme (für den festen Zustand) bekannt ist, das Atomgewicht festzusetzen. Für das Blei und das Magnesium, deren specif. Wärme $= 0,0314$ und $0,2499$, sind dann die Atomgewichte $\text{Pb} = 207$ und $\text{Mg} = 24$, denn $207 \times 0,0314 = 6,50$ und $24 \times 0,2499 = 6,00$; die Atomgewichte des Blei's und des Magnesiums sind, wie das des Zinks oder des Aethylens, zweiäquivalentig. Für das Eisen (specif. Wärme $= 0,1138$) ist dann das Atomgewicht $\text{Fe} = 56$, für das Aluminium (specif. Wärme $= 0,2143$) $\text{Al} = 27,4$, für das Mangan (specif. Wärme $= 0,1217$) $\text{Mn} = 55$

anzunehmen, denn $56 \times 0,1138 = 6,37$, $27,4 \times 0,2143 = 5,87$, $55 \times 0,1217 = 6,69$; diese Atomgewichte dieser Metalle sind, für die dem Eisenchlorür entsprechenden (wirklich bekannten oder theoretisch möglichen) Verbindungen zweiäquivalente. Für das Silber (specif. Wärme = 0,0570) ergibt sich das Atomgewicht dann $\text{Ag} = 108$, für das Lithium (specif. Wärme = 0,9408) $\text{Li} = 7$, für das Natrium (specif. Wärme = 0,2934) $\text{Na} = 23$, denn $108 \times 0,0570 = 6,26$, $7 \times 0,9408 = 6,59$, $23 \times 0,2934 = 6,75$; die Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle sind, wie die des Wasserstoffs oder des Aethyls, einäquivalentig.

Aber auch für solche Elemente, deren Atomgewicht nicht aus der Kenntniss des Moleculargewichts und der Zusammensetzung flüchtiger Verbindungen derselben noch aus der Bestimmung der specif. Wärme, welche ihnen für den festen Zustand zukommt, abzuleiten war, erscheint eine, sich an die vorhergehenden Betrachtungen anschliessende Ermittlung des Atomgewichtes als möglich, nämlich aus der Kenntniss der specif. Wärme und der Zusammensetzung ihrer festen (starren) Verbindungen.

Die Molecularwärme $M. W.$, d. i. das Product aus der specif. Wärme $sp. W.$ in das Moleculargewicht $M. G.$, ist nicht bei allen Elementen gleich gross, wohl aber nach dem Vorhergehenden der bei Division der Anzahl n im Moleculargewicht enthaltenen Atomgewichte in die Molecularwärme sich ergebende Quotient. Und ebenso gross ergibt sich auch dieser Quotient für zusammengesetzte Körper, deren Moleculargewicht und specif. Wärme für den festen Zustand ermittelt ist. Es ist

für	<i>sp. W.</i>	<i>M. G.</i>	<i>n</i>	<i>M. W.</i>	$\frac{M. W.}{n}$
Zink	0,0956	Zn = 65,2	1	6,24	6,24
Quecksilber	0,0320	Hg = 200	1	6,40	6,40
Schwefel	0,2026	S ₂ = 64	2	12,96	6,48
Jod	0,0541	J ₂ = 254	2	13,74	6,87
Arsen	0,0814	As ₄ = 300	4	24,42	6,10
Quecksilberchlorür .	0,0521	HgCl = 235,5	2	12,27	6,13
Quecksilberchlorid .	0,0689	HgCl ₂ = 271	3	18,68	6,23

Diese Beziehung zwischen der specif. Wärme von Verbindungen und der Zusammensetzung nach Atomgewichten der Elemente gilt nicht bloss für die wenigen Verbindungen, für welche das Moleculargewicht aus der Bestimmung der Dampfdichte und die specif. Wärme für den festen Zustand bekannt ist, sondern für eine viel grössere Zahl von Verbindungen ist, wenn G eine Gewichtsmenge der Verbindung bedeutet, worin n Atomgewichte von Elementen — letztere Atomgewichte gemäss den in diesem Abschnitt dargelegten Betrachtungen angenommen — enthalten sind, $\frac{G \times sp. W.}{n}$

= 6,0 bis 6,6 etwa. Z. B.:

	<i>sp. W.</i>	<i>G.</i>	<i>n</i>	<i>G</i> × <i>sp. W.</i>	<i>G</i> × <i>sp. W.</i>
Schwefelzink	0,1230	ZnS = 97,2	2	11,96	5,98
Schwefelblei	0,0509	PbS = 239	2	12,16	6,08
Schwefelsilber	0,0746	Ag ₂ S = 148	3	18,50	6,17
Chlorblei	0,0664	PbCl ₂ = 278	3	18,46	6,15
Chlorkalium	0,1730	KCl = 74,6	2	12,91	6,46
Chlorsilber	0,0911	AgCl = 143,5	2	13,07	6,54
Kupferjodür	0,0687	CuJ = 190,4	2	13,08	6,54

Für das Baryum, das Strontium, das Calcium kann man das Atomgewicht nicht aus der Kenntniss der Moleculargewichte und der Zusammensetzung von flüchtigen Verbindungen dieser Metalle ableiten; auch nicht aus der, noch nicht bestimmten specif. Wärme dieser Metalle im isolirten Zustand. Aber man kennt die specif. Wärme verschiedener Verbindungen von ihnen, z. B. des Chlorbaryums = 0,0896, des Chlorstrontiums = 0,1199, des Chloralciums = 0,1642. Wären die Atome der genannten Metalle einäquivalentig, die wahren Atomgewichte Ba = 68,5, Sr = 43,8, Ca = 20, so hätte man in *G*, wenn dadurch die Gewichte BaCl = 104 G. Th., SrCl = 80,3, CaCl = 55,5 ausgedrückt werden, *n* = 2 Atomgewichte von Elementen; es wäre dann *G. × sp. W.* bei Chlorbaryum = 9,32, bei Chlorstrontium = 9,25, bei Chloralcium = 9,11, und $\frac{G. \times sp. W.}{n} = 4,6$ etwa,

was von 6,0 bis 6,6 ganz verschieden ist und anzeigt, dass die für die Atomgewichte gemachten Annahmen nicht richtig sind. Man muss die Atomgewichte Ba = 137, Sr = 87,6, Ca = 40 annehmen, wo die Atome dieser Metalle wie die des Blei's oder Magnesiums zweiäquivalentig sind, damit die eben in Rede stehende Beziehung zutreffe; man hat dann für *G* BaCl₂ = 208, SrCl₂ = 160,6, CaCl₂ = 111, die Werthe *G* × *sp. W.* = 18,64; 18,50; 18,22, und, da nun in der durch *G* ausgedrückten Gewichtsmenge der Verbindungen *n* = 3 Atomgewichte von Elementen enthalten sind, die Quotienten $\frac{G. \times sp. W.}{n} = 6,2$ etwa, der für die specif.

Wärme vieler Verbindungen und ihre Zusammensetzung nach Atomgewichten der Elemente statthabenden Regelmässigkeit entsprechend.

Das Statthaben dieser Regelmässigkeit wurde schon S. 224 besprochen, doch in anderer Form, da am letzteren Orte die Beziehungen zwischen der specif. Wärme und der Zusammensetzung von Verbindungen möglichst unabhängig von allem Hypothetischen und von theoretischen Betrachtungen, was die Atomgewichte betrifft, darzulegen waren; es wurde dort erörtert, dass die Regelmässigkeit zutrifft bei den s. g. Haloid- und den (annähernd wenigstens bei vielen) Schwefelverbindungen der Metalle, nicht aber bei sauerstoffhaltigen Verbindungen. — Man sieht leicht, dass die Atomgewichte der Elemente, zu welchen die in diesem letzten Abschnitt enthaltenen

Betrachtungen führen, in demselben Verhältniss unter einander stehen, wie die S. 216 ff. besprochenen thermischen Aequivalente, und dass die S. 219 ff. nach thermischen Aequivalenten geschriebenen Formeln in Uebereinstimmung mit dem, was aus den neueren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente folgt, ausdrücken, nach welchem Zahlenverhältniss der Atomgewichte der Elemente eine Verbindung zusammengesetzt ist. Und es mag hier noch hervorgehoben werden, dass bei dem Schreiben der Formeln gemäss den neueren Ansichten über die Atomgewichte der Elemente sich Regelmässigkeiten bezüglich der specifischen Wärme herausstellen, welche sich nicht voraussehen liessen, so lange man die Formeln nur mit Zugrundelegung der chemischen Aequivalentgewichte der Körper schrieb; so z. B. dass für die kohlen-sauren Salze Ca C O_3 , Ba C O_3 u. s. w. und für die sal-petersauren Salze Na N O_3 , K N O_3 u. s. w., welchen die neuere Betrachtungsweise analoge atomistische Constitution mit den ersteren zuschreibt, die Producte aus den specif. Wärmen in die Atomgewichte nahezu übereinstimmende sind (vergl. S. 223).

Auch was die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Krystallform bei Verbindungen betrifft, bieten die neueren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente für das, was als Regelmässigkeit erkannt ist, einfachen Ausdruck. Isomorphe Verbindungen haben analoge atomistische Zusammensetzung, sofern in der Regel sich in ihnen gleichviel gleich-äquivalente Atome entsprechen: ein einäquivalentes Atom in der einen Verbindung einem einäquivalentigen Atom in der anderen, mit der ersteren isomorphen Verbindung (so z. B. bei den isomorphen Hydraten von Chlor-natrium und Bromnatrium, $\text{Na Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na Br} + 2\text{H}_2\text{O}$), oder zwei einäquivalente Atome in der einen Verbindung zwei einäquivalentigen in der andern (so z. B. bei den isomorphen Hydraten von Chlorbaryum und Brombaryum, $\text{Ba Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, oder den isomorphen schwefelsauren Salzen von Silber und Natrium, $\text{Ag}_2\text{S O}_4$ und $\text{Na}_2\text{S O}_4$), oder ein zweiäquivalentes Atom in der einen Verbindung einem zweiäquivalentigen in der anderen (so z. B. bei den isomorphen schwefelsauren Salzen von Blei und Baryum, Pb S O_4 und Ba S O_4 , oder den isomorphen Schwefelsäure- und Mangansäuresalzen des Kaliums, $\text{K}_2\text{S O}_4$ und $\text{K}_2\text{Mn O}_4$). Wollte man annehmen, es könne auch ein einäquivalentes Atom in einer Verbindung einem zweiäquivalentigen Atom in einer anderen, mit der ersteren isomorphen Verbindung entsprechen (ebenso, wie bezüglich des Einflusses auf die specif. Wärme der Verbindungen solche ungleich-äquivalente Atome sich entsprechen können; vergl. S. 367), so würden hierher einige solche Fälle gehören, wie sie S. 150 besprochen wurden und für welche bei Adoption der früheren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente isomorphe Verbindungen unähnliche atomistische Constitution beizulegen war; so der Isomorphismus des Ueberchlorsäure- und des Ueber-mangansäuresalzes des Kaliums, K Cl O_4 und K Mn O_4 , oder der des Silber-kupferglanzes und des Kupferglanzes, Cu Ag S und Cu Cu S (es wurde bereits S. 220 bemerkt, dass für diese isomorphen Verbindungen die thermischen Formeln analoge sind). Erklärung fände dann auch die Gleich-gestaltigkeit zweier Verbindungen, deren eine nach der älteren Betrachtungsweise durch die Formel $\text{Cu O, W O}_3 + \text{Cu Fl, W Fl}_3$ ausgedrückt wäre die andere durch die Formel Cu Fl, Ti Fl_2 . Diese beiden Verbindungen

sind nicht nur für sich ganz gleichgestaltig, sondern vereinigen sich auch beide mit Fluorammonium zu isomorphen Verbindungen; schreibt man ihre Formeln mit den Atomgewichten der Elemente, wie diese gemäss den neueren Betrachtungen anzunehmen sind, so wird die der ersteren Verbindung $\text{Cu}\frac{1}{2}\text{O}_2\text{Fl}_4$, die der anderen $\text{Cu}\frac{1}{2}\text{TiFl}_6$; man hätte hier eine isomorphe Vertretung von Sauerstoff durch Fluor, nach gleichen Atomgewichten, obgleich das Atomgewicht des Sauerstoffs zweiäquivalentig, das des Fluors einäquivalentig ist*). Dann fänden auch einzelne Fälle von Gleichgestaltigkeit chemischer Verbindungen, welche S. 152 f. besprochen wurden, ihre Erklärung: nach den neueren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente sind die Formeln des salpetersauren Kali's und des kohlen-sauren Baryts $\text{NK}\Theta_3$ und $\text{CBa}\Theta_3$, des salpetersauren Natrons und des kohlen-sauren Kalks (Kalkspaths) $\text{NNa}\Theta_3$ und $\text{CCa}\Theta_3$. Aber nicht alle Fälle von Gleichgestaltigkeit chemischer Verbindungen finden auf diese Art ihre Erklärung; so z. B. nicht die S. 153 besprochene Uebereinstimmung der Krystallformen des übermangansaurigen Baryts und des wasserfreien schwefelsauren Natrons. Und überhaupt lässt sich die gegenseitige Vertretung ungleich-äquivalenter Atome in isomorphen Verbindungen nicht wohl ganz allgemein annehmen; namentlich bieten Fälle, wie die S. 155 besprochene gegenseitige Vertretung von Calcium und Natrium in complicirteren Silicaten, dafür Schwierigkeiten, auch wenn man sich von der Annahme lossagt, dass diese Metalle in solchen Verbindungen in der Form von Kalk und Natron als näheren Bestandtheilen enthalten seien; so viel sich urtheilen lässt, findet hier die gegenseitige Vertretung dieser Metalle im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte statt, nicht aber in dem der nach den neueren Ansichten ihnen zukommenden Atomgewichte.

Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dass nach den hier dargelegten Betrachtungen für viele Metalle das Atomgewicht sich zweiäquivalentig, oder doppelt so gross als es früher angenommen wurde, ergibt. Wenn das Atomgewicht des Kupfers $\text{Cu} = 63,4$ oder das des Bleis $\text{Pb} = 207$ zu setzen ist, so kann die Formel des salpetersauren Kupferoxyds nicht mehr $\text{NCu}\Theta_3$ oder $\left. \begin{matrix} \text{N}\Theta_2 \\ \text{Cu} \end{matrix} \right\} \Theta$, die des essigsaurigen Bleioxyds nicht mehr $\text{C}_2\text{H}_3\text{Pb}\Theta_2$ oder $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{Pb} \end{matrix} \right\} \Theta$ geschrieben werden, sondern die Formel des salpetersauren Kupferoxyds ist $\text{N}_2\text{Cu}\Theta_6$ oder $\left. \begin{matrix} (\text{N}\Theta_2)_2 \\ \text{Cu} \end{matrix} \right\} \Theta_2$, die des essigsaurigen Bleioxyds $\text{C}_4\text{H}_6\text{Pb}\Theta_4$ oder $\left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3\Theta)_2 \\ \text{Pb} \end{matrix} \right\} \Theta_2$ zu schreiben. Die früher für diese Salze angenommenen Formeln sind zu verdoppeln, entsprechend dem, was bereits S. 359 die Betrachtung des Wassergehaltes, mit welchem sie krystallisiren, ergab; die Formeln der S. 359 besprochenen Hydrate dieser Salze werden $\text{N}_2\text{Cu}\Theta_6 + 3\text{H}_2\Theta$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{Pb}\Theta_4 + 3\text{H}_2\Theta$. — Ist das Atomgewicht des Magnesiums $\text{Mg} = 24$, so ist die Formel der

*) Das Atomgewicht des Fluors ist $\text{Fl} = 19$ und einäquivalentig zu setzen. Das Moleculargewicht des Fluorbors ist $= 67,9$, und darin sind $57 = 3 \times 19$ Gewichtstheile Fluor enthalten; das Moleculargewicht des Fluorsiliciums ist $= 104$, und darin sind $76 = 4 \times 19$ Gewichtstheile Fluor enthalten.

schwefelsauren Magnesia nicht mehr $SMg_2\Theta_4$ oder $\left. \begin{matrix} S\Theta_2 \\ Mg_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$ sondern $SMg\Theta_4$ oder $\left. \begin{matrix} S\Theta_2 \\ Mg \end{matrix} \right\} \Theta_2$ zu schreiben; die Formel des krystallisirten schwefelsauren Magnesia-Kali's wird $SMgO_4 + SK_2\Theta_4 + 6H_2\Theta$ und kann nun nicht mehr so vereinfacht geschrieben werden, wie es der Nachweis der zweibasischen Natur der Schwefelsäure zuerst hoffen liess (vergl. S. 359 f.).

Für so viele Elemente ist das Atomgewicht, im Verhältniss zu dem des Wasserstoffs, nach den neueren Betrachtungen doppelt so gross anzunehmen, als dies früher geschah, dass es fast einfacher ist, statt jene Atomgewichte doppelt so gross, die Atomgewichte des Wasserstoffs und einiger anderer Elemente halb so gross zu setzen, als dies früher geschah. Man kann die in der S. 63 gegebenen Zeichen und Zahlenwerthe die Atomgewichte der Mehrzahl der Elemente bedeuten lassen, wenn man nur für Antimon, Arsen, Brom, Cäsium, Chlor, Fluor, Gold, Jod, Kalium, Lithium, Natrium, Phosphor, Rubidium, Silber, Stickstoff, Thallium, Wasserstoff, Wismuth das Atomgewicht halb so gross, als es die Zahlen in der Tabelle S. 63 angeben, setzt. Drückt man diese, halb so gross als früher angenommenen Atomgewichte durch die klein geschriebenen Zeichen der Elemente aus (lässt also $h=1/2$, $cl=17,75$, $n=7$, $k=19,55$, $ag=54$ u. s. w. sein) so werden die Molecularformeln für Wasserstoff h_2 , für Chlorwasserstoff hcl , für Wasser h_2O , für Kohlensäure CO_2 , für Quecksilberchlorür $Hgcl$, für Quecksilberchlorid $Hgcl_2$, für Chlorsilicium $Si cl_4$, die Formel der Kieselsäure SiO_2 , des krystallisirten essigsäuren Bleioxyds $C_4h_6PbO_4 + 3h_2O$, des krystallisirten salpetersauren Kupferoxyds $n_2CuO_4 + 3h_2O$, des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Natrons (Glaubersalzes) $Sn_2O_4 + 10h_2O$, des krystallisirten schwefelsauren Magnesia-Kali's $SMgO_4 + Sk_2O_4 + 6h_2O$ u. s. w. Nach diesen Formeln wären, da alle Atomgewichte der Elemente halb so gross angenommen werden als dies bei den zunächst vorhergehenden Betrachtungen geschah, natürlich auch alle Moleculargewichte der Elemente und der Verbindungen die Hälfte von den früher (S. 354 ff.) dafür angegebenen Zahlen; und wenn man noch dabei beharren wollte, als Volumeinheit den von 8 Gewichtstheilen Sauerstoffgas erfüllten Raum anzunehmen, würden diese Moleculargewichte (h_2 , hcl , h_2O , $Hgcl_2$, $Si cl_4$ u. s. w.) die im Gas- oder Dampfzustand 2 Volume erfüllenden Mengen sein. — Obgleich diese Formeln sich mehr, als die in den vorhergehenden Betrachtungen (S. 354 bis 369) den früher üblichen (vergl. z. B. 359 f.) und namentlich den nach einer früheren Auffassung der atomistischen Theorie vorgeschlagenen (vergl. S. 158) sich nähern, sind sie doch nicht in allgemeinere Anwendung gekommen. Gegen sie spricht, dass bei ihrer Annahme, des Atomgewichtes des Wasserstoffs $= 1/2$ u. s. w., nicht mehr eine bestimmte Einheit, auf welche die Atomgewichte der Elemente bezogen werden, gegeben wäre, und dass die Beziehungen der Aequivalentigkeit zum Atomgewicht bei den verschiedenen Elementen sich deutlicher ausdrücken lassen, wenn man beide Begriffe beim Wasserstoff gleich, und zur Vergleichung der Gewichte und der Aequivalentigkeiten bei den Atomen anderer Elemente das Gewicht und die Aequivalentigkeit des Wasserstoffatoms $= 1$ setzt. Natürlich aber lässt sich mit den eben besprochenen Atomgewichten und Formeln dasselbe ausdrücken, wie mit den

bisher angenommenen, und sagen die ersteren bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen (vergl. S. 357 f.) oder der Beziehungen zwischen Atomgewicht und spezifischer Wärme (vergl. S. 365 ff.) o. a. dasselbe aus, wie die letzteren. Wir werden für das, was noch zu besprechen ist, die bisher gebrauchten Atomgewichte ($H = 1$, $O = 16$, $C = 12$, $N = 14$ u. s. w.) und die entsprechenden Formeln beibehalten.

Es mag aber hier bemerkt werden, dass — so bestimmt auch die Erkenntniss der Atomgewichte der Elemente gemäss den in neuerer Zeit versuchten Betrachtungen Wesentliches lehrt, was in den früheren Annahmen für die Atomgewichte (so lange man die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutende betrachteten zu können glaubte, und als man das Verhältniss der Atomgewichte durch das Verhältniss der spezifischen Gewichte für den Gaszustand gegeben glaubte) nicht Ausdruck oder Erklärung fand — für die Verdeutlichung chemischer Vorgänge, die Angabe der Zusammensetzung u. s. w. die den neueren Betrachtungen entsprechenden Atomgewichte und die mit ihnen geschriebenen Formeln keineswegs exclusive Anwendung beanspruchen können. Vieles in der Chemie lässt sich ausreichend und einfacher nach Aequivalentgewichten der Elemente und mit Aequivalentgewichtformeln ausdrücken; der Gebrauch der Aequivalentsymbole und der Aequivalentformeln wird aus der Chemie nicht leicht zu verbannen und selbst in ihr nicht leicht zu vermeiden sein. Wo es sich um die neutralisirende Wirkung verschiedener Säuren handelt, wird man noch immer der Schwefelsäure und der Salpetersäure ihre Aequivalentformeln, den s. g. Hydraten die Formeln SHO_4 und NHO_6 lassen, und keineswegs immer die richtigen Atom- oder Molecularformeln SH_2O_4 und NHO_3 schreiben, bei deren Gebrauch in besondere Erinnerung zu bringen ist, dass die Schwefelsäure zweibasisch, die Salpetersäure einbasisch ist; wo es sich um die neutralisirende Wirkung verschiedener Basen oder um die Benutzung des Chlorgehalts löslicher Chlormetalle handelt, wird man noch die Aequivalentformeln CaO und NaO oder $CaCl$ und $NaCl$ in Anwendung bringen, und nicht die mit den Atomgewichten geschriebenen Formeln CaO und Na_2O oder $CaCl_2$ und $NaCl$ unter steter Beachtung, dass das Calcium ein zweiäquivalentiges, das Natrium ein einäquivalentiges Atomgewicht hat. Ebenso wird man oft, wo es sich um die Vergleichung der Wirkungen von Sauerstoff und Chlor handelt, für diese beiden Elemente die Aequivalentgewichte und die entsprechenden Zeichen, $O = 8$ und $Cl = 35,5$, gebrauchen, und nicht immer die Atomgewichte unter steter Erinnerung, dass O mit $2Cl$ äquivalent ist. — Die Aequivalenzverhältnisse verschiedener Körper und die daraus abgeleiteten Aequivalentgewichte sind das aus dem Thatsächlichen, was die chemische Forschung bezüglich der Wirkungen und der Zusammensetzung der Körper ergeben hat, zunächst Hervorgegangene und es in der einfachsten Weise Ausdrückende. Eine grosse Menge chemischer Thatsachen lässt sich verdeutlichen, eine erhebliche Summe — nicht die ganze — chemischer Kenntnisse erwerben unter ausschliesslicher Berücksichtigung des Begriffs des Aequivalentgewichtes; während eine ausschliessliche Berücksichtigung des Begriffs des Atomgewichtes, ohne der gleichen oder verschiedenen Aequivalentigkeit der verschiedenen Atome Beachtung zu schenken, für die Darlegung und Erklärung chemischer Vorgänge und der Gesetze der Chemie nicht zulässig ist. Der Begriff des Aequivalenzverhältnisses und die Be-

urtheilung der relativen Grösse der Aequivalentgewichte hat viel weniger Schwankungen unterlegen, als die mehr theoretische Auffassung, was man sich als die Atomgewichte der Körper zu denken und wie gross man diese anzunehmen habe. Soviel wie möglich wurden deshalb in den vorhergehenden Abschnitten für die Darlegung der Regelmässigkeiten, welche bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen existiren, und der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften die chemischen Aequivalentgewichte der Körper zu Grunde gelegt, und erst in diesem letzten Abschnitte zusammengestellt, wie die den neueren Betrachtungen gemäss anzunehmenden Atomgewichte zu der Zusammensetzung der Verbindungen in Beziehung stehen und welcher Zusammenhang zwischen gewissen Eigenschaften der Körper und ihrer Zusammensetzung obwaltet, wenn diese nach Atomgewichten der Bestandtheile betrachtet wird.

Die Moleculargewichte und die Atomgewichte, wie sie in dem Vorhergehenden bestimmt wurden, sind selbstverständlich relative Zahlen; und zwar sind die einen wie die anderen Zahlen eigentlich nur unter einander (die Moleculargewichtszahlen unter sich, und die Atomgewichtszahlen unter sich; aber nicht die einen mit den anderen) vergleichbar. Wir wissen nicht, wieviel Atome eines Elementes oder eines Radicals ein Moleculargewicht desselben zusammensetzen. Es ist mindestens sehr wahrscheinlich, dass das Molecul nie aus Einem, immer aus mehreren Atomen besteht. Wenn wir sagen, dass bei dem Zink oder dem Aethylen das Molecular- und das Atomgewicht gleich, bei dem Wasserstoff oder dem Aethyl das Moleculargewicht doppelt so gross als das Atomgewicht ist, so heisst dies, richtig aufgefasst, nur, dass in 1 Molecul Wasserstoff oder Aethyl doppelt so viele Atome enthalten sind wie in 1 Molecul Zink oder Aethylen; aber es kann damit Nichts über die absolute Anzahl Atome ausgesagt sein, welche in Einem Molecul des betreffenden Körpers enthalten sind.

Es muss jetzt als zweifelhaft erscheinen, ob die S. 110 f. entwickelten Betrachtungen über die Atomgewichte, und speciell, dass demselben Elemente in verschiedenen Classen seiner Verbindungen verschiedene Atomgewichte beigelegt werden können, mit der neueren Auffassung des Begriffs des Atomgewichtes vereinbar seien. Dass diese Betrachtungen, wenn man wie früher die Atomgewichte als durch die Aequivalentgewichte gegeben ansieht, in den Beziehungen zwischen den Aequivalentgewichten der Verbindungen und den physikalischen Eigenschaften derselben keine Unterstützung finden, wurde schon S. 280 erinnert. Die Ermittlung des Atomgewichtes in der in diesem letzten Abschnitt (S. 356 ff.) dargelegten Weise — als der kleinsten Menge eines Bestandtheiles, welche in den Moleculargewichten der ihn enthaltenden Substanzen vorkommt — scheint auch für jedes Element nur Eine Zahl als ihm beizulegendes Atomgewicht ergeben zu können, und ebenso die auf die Kenntniss der specifischen Wärme der Elemente und ihrer Verbindungen gegründete Bestimmung der Atomgewichte der ersteren (S. 365 ff.). Die kleinste Menge Quecksilber, welche in den Moleculargewichten des Quecksilberchlorids und entsprechender Verbindungen und in denen des Quecksilberchlorürs und entsprechender Verbindungen

gen vorkommt, ist gleich gross, nämlich = 200 (vergl. S. 363); wie für die spezifische Wärme des Quecksilbers nur Ein Zahlenwerth (so weit derselbe für die Beziehung zum Atomgewicht in Betracht kommt) bekannt ist und daraus nur Ein Atomgewicht für dieses Element folgt, so ergeben auch die specifischen Wärmen für die verschiedenen Verbindungsklassen des Quecksilbers, wie diese durch das Chlorid und das Chlorür repräsentirt sind, für das Atomgewicht des darin enthaltenen Metalls Einen Werth (vergl. S. 366). Die Beilegung verschiedener Atomgewichte an dasselbe Element in verschiedenen Verbindungsklassen desselben, welche früher von mehreren Chemikern als zulässig betrachtet wurde, erscheint also für solche Fälle, wie die verschiedenen Verbindungen des Quecksilbers, nicht als gerechtfertigt. — Es ist fraglich, ob für andere Fälle diese Betrachtungsweise als eine zulässige aufrecht erhalten werden kann. In den Moleculargewichten derjenigen Verbindungen des Eisens, welche dem Chlorid entsprechen (welchen die Reactionen des Eisens, wie es sie im Chlorid zeigt, zukommen), sind als kleinste Menge Eisen 112 G. Th. enthalten, und für diese Eisenverbindungen könnte diese Menge Eisen als Atomgewicht des darin enthaltenen Metalls angenommen werden, wenn man auch gewöhnlich sie (vergl. S. 364 u. 365) als zwei Atomgewichte Eisen ausdrückend betrachtet, weil das Atomgewicht des Eisens in den dem Chlorür entsprechenden und den Oxydul-Verbindungen, nach der Analogie mit den Zink- u. a. Verbindungen, = 56 zu setzen ist, welche Zahl auch aus der specifischen Wärme des regulinischen Eisens folgt. Zur Entscheidung darüber, ob dem im Eisenchlorid enthaltenen Eisen ein anderes Atomgewicht, als dem im Eisenchlorür enthaltenen und dem Eisen, wie es im freien Zustande bekannt ist, beizulegen sei, kann auch die Kenntniss der specifischen Wärme des Eisenchlorids oder analoger Verbindungen, für welche der S. 366 f. besprochene Zusammenhang zwischen specif. Wärme und atomistischer Zusammensetzung statthat, beitragen; auch was sich in dieser Beziehung ergeben hat, spricht nicht für die Bejahung dieser Frage. — Die Berechtigung, demselben Element in verschiedenen Verbindungen desselben verschiedene Atomgewichte beizulegen, muss jetzt als eine sehr zweifelhafte betrachtet werden.

Hingegen bleibt, was S. 61 f., 110 f., 311 f., 360 ff. dargelegt und in Erinnerung gebracht wurde, noch bestehen: dieselbe, oder durch dasselbe Atomgewicht ausgedrückte, Menge eines Elements kann in verschiedenen Verbindungen ungleichen Aequivalentwerth äussern*). Mag man das Atomgewicht des in dem Chlorid enthaltenen Eisens = 128 oder = 56 setzen und das Atomgewicht dieses Eisens dem entsprechend (= 128) sechsäquivalentig oder $\text{Fe} = 56$ dreiäquivalentig annehmen (vergl. S. 364 f.): sicher

*) Es ist hier daran zu erinnern, dass auch die Quantitäten desselben Elementes, welche durch die Elektrolyse von Verbindungen desselben ausgeschieden werden, je nach der Art dieser Verbindungen, und wie in ihnen dem Element verschiedene Aequivalentgewichte zukommen, verschieden gross sein können. Ein elektrischer Strom, welcher innerhalb einer gewissen Zeit aus Silberlösung 108 Gew.-Theile Silber abscheidet, scheidet in derselben Zeit aus gelösten Quecksilberoxydulsalzen 200, aus gelöstem Quecksilberchlorid 100 G. Th. Quecksilber, aus gelöstem Zinnchlorür 59, aus gelöstem Zinnchlorid 29,5 G. Th. Zinn, aus geschmolzenem oder in ammoniakalischer Lösung befindlichem Kupferchlorür 63,4, aus gelöstem Kupferchlorid oder schwefelsaurem Kupfer 31,7 G. Th. Kupfer ab.

ist, dass in dem Chlorür und analogen Verbindungen des Eisens $\text{Fe} = 56$ zweiäquivalentig ist. Für das Quecksilber ist das Atomgewicht $\text{Hg} = 200$ (vergl. S. 363) zweiäquivalentig im Chlorid und den ihm entsprechenden Verbindungen, einäquivalentig im Chlorür und den ihm entsprechenden Verbindungen; für das Zinn ist die durch das Atomgewicht $\text{Sn} = 118$ ausgedrückte Menge im Chlorür und den entsprechenden Verbindungen zweiäquivalentig, im Chlorid und den entsprechenden Verbindungen vieräquivalentig (vergl. S. 364).

Man kann also nicht von der Aequivalentigkeit eines Atoms eines Elements in ganz absoluter Weise sprechen, wie wenn etwas ganz Unveränderliches auszudrücken wäre. Man kann die für das Atom eines gewissen Elements angenommene Aequivalentigkeit nicht in dem Sinne auffassen, als ob dadurch das Zusammensetzungsverhältniss aller Verbindungen dieses Elements angegeben wäre, oder als ob die dem Atom des fraglichen Elements beigelegte Aequivalentigkeit ein ganz bestimmtes und unveränderliches Maass der Verwandtschaftskraft abgebe, die diesem Atom zukommt: wieviel Verwandtschaftseinheiten — als solche Einheit z. B. die von 1 Atom Wasserstoff ausgeübte Verwandtschaft angenommen — es zu binden oder zu ersetzen vermöge.

Spricht man, wie dies oft geschieht, in bestimmter Weise von der Aequivalentigkeit eines Atoms eines gewissen Elements, so liegt die vorzugsweise Berücksichtigung Einer Art von Verbindungen zu Grunde, welche das fragliche Element eingeht: der Verbindungen, welche nach einem und demselben Zusammensetzungsverhältniss besonders häufig vorkommen und welche durch grössere Stabilität ausgezeichnet sind. Es wurde S. 360 f. dargelegt, auf welche Erwägungen hin, wenn man das Atom des Wasserstoffs als einäquivalentig zum Ausgangspunkte nimmt, man das Atom gewisser Elemente auch als einäquivalentig, das anderer Elemente, des Sauerstoffs z. B., als zweiäquivalentig, das noch anderer, des Stickstoffs z. B., als dreiäquivalentig betrachtet; man sieht hier ab von seltener vorkommenden Zusammensetzungsverhältnissen, nach welchen sich diese Elemente in Verbindungen vorfinden, wie z. B. im Wasserstoffhyperoxyd $\text{H}\overset{\ominus}{\text{O}}$ oder $\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{O}}_2$, im Stickoxydul $\text{N}_2\overset{\ominus}{\text{O}}$, im Stickoxyd $\text{N}\overset{\ominus}{\text{O}}$, in der Untersalpetersäure $\text{N}\overset{\ominus}{\text{O}}_2$ u. a. Die Aequivalentigkeit des Sauerstoffs oder des Stickstoffs könnte man, wenn man gerade diese Verbindungen ins Auge fasst, anders annehmen als es gewöhnlich geschieht; dass das Atom des Stickstoffs $\text{N} = 14$ sich auch einäquivalentig verhalten könne, erscheint als möglich und man hat, dass dies so sei, zur Deutung der Beziehungen, in welchen gewisse stickstoffhaltige zu stickstofffreien organischen Verbindungen stehen, ebenso wie, dass das Atom des Stickstoffs dreiäquivalentig sei, herangezogen.

Wenn man davon spricht, dass das Atom des Kohlenstoffs $\text{C} = 12$ vieräquivalentig sei, so drückt man damit das Zusammensetzungsverhältniss der grösseren Zahl unter den einfachsten, 1 At. Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen dieses Elementes aus*), z. B. der folgenden (in den als empirische Formeln geschriebenen Molecularformeln erinnern wir in der S. 309 ff. be-

*) Die Betrachtung des Kohlenstoffs als eines Elementes, dessen Atom vieräquivalentig sei, hat einige Chemiker zu den S. 303 ff. besprochenen, allgemeiner angenommenen Typen: dem Wasserstoff-, Wasser- und Ammoniaktypus, noch einen vierten, den Sumpf-

sprochenen Weise an die Aequivalentigkeit der mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome durch beigesetzte Striche):

CH_4	$\text{C}\text{H}_3\text{Cl}'$	$\text{C}\text{Cl}_4'$	$\text{C}\text{O}''_2$	$\text{C}\text{O}''\text{Cl}'_2$	$\text{C}\text{N}'''\text{H}'$	$\text{C}\text{N}'''\text{Cl}'$
Sumpfgas	Chlormethyl	Chlor-	Kohlen-	Chlor-	Cyan-	Chlorcyan.
			kohlenstoff	kohlenoxyd	wasserstoff	

Aber nicht einmal bei allen einfachsten, nur 1 At. Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen findet sich dies Zusammensetzungsverhältniss; so z. B. nicht bei dem Kohlenoxyd $\text{C}\text{O}''$, und auch nicht bei Holzgeist $\text{C}\text{H}_4\text{O}''$, Ameisensäure $\text{C}\text{H}_2\text{O}''_2$, Methylamin $\text{C}\text{H}_5\text{N}'''$ u. a. Und bei Verbindungen, welche mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, finden bekanntlich noch sehr verschiedene andere Verhältnisse statt; so z. B., um nur an einige der einfacheren Verbindungen zu erinnern, bei Acetylen C_2H_2 , Aethylen C_2H_4 , Aethylwasserstoff C_2H_6 , den Chlorkohlenstoffen C_2Cl_4 und C_2Cl_6 u. a.

Es ist möglich, dass, wo mehrere Atome desselben Elementes (dessen Atom mehräquivalentig ist) in ein Atom einer Verbindung eingehen, sie die Verwandtschaftskraft, die jedem Atom zukommt und für welche ein Ausdruck in der Aequivalentigkeit gegeben werden soll, theilweise unter sich befriedigen. Aber die Erkenntniss dessen, was in dieser Beziehung stattfinden mag, wird dadurch erschwert, dass zwar häufig einer Gruppe von n gleichartigen Atomen eine kleinere Aequivalentigkeit als die n fache des einzelnen Atoms zukommt (bei vielen Verbindungen des Kohlenstoffs ist dies der Fall; in vielen Verbindungen mit C_2 sind nicht 8 sondern weniger, mit C_3 nicht 12 sondern weniger einäquivalentige Atome oder das Entsprechende von anderen Atomen vereinigt), aber manchmal auch eine grössere (selten allerdings zeigt sich dies bei Kohlenstoffverbindungen, unter welchen sich z. B. das Aethylamin $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}'''$ anführen liesse; bei den Eisenverbindungen ist Fe in den dem Chlorür entsprechenden Verbindungen zweiäquivalentig, Fe_2 in den dem Chlorid entsprechenden Verbindungen sechsäquivalentig). — Für die Beurtheilung der gegenseitigen Ausgleichung der Verwandtschaftskräfte, welche den verschiedenen zu einer Verbindung zusammen tretenden Atomen zukommen, können sehr verschiedene Annahmen versucht werden: theilweise Neutralisation dieser Verwandtschaftskräfte durch Aneinanderlagerung gleichartiger mehräquivalentiger Atome, oder mehräquivalentiger und einäquivalentiger zu Atomgruppen, welche als zusammengesetzte Radicale functioniren und mit der übrigbleibenden Verwandtschaftskraft (Aequivalentigkeit) begabt seien; aber die Anwendung und Ausführung dieser Annahmen unterliegt noch ziemlicher Willkür. Und die Betrachtung wird dadurch noch verwickelter, da es sich bei der Deutung, wie die Verwandtschaftskräfte der zu einer Verbindung zusammengetretenen Atome in ihr ausgeglichen seien, nicht bloss um die Befriedigung der Verwandtschaftskraft Eines Elements (in organischen Verbindungen des Kohlenstoffs z. B.) handeln kann, sondern auch die Befriedigung der Verwandtschaftskräfte der anderen Elemente (in sauerstoff- oder stickstoffhaltigen organischen Verbindungen z. B. auch die des Sauerstoffs oder des Stickstoffs)

gastypus, annehmen lassen; dem einfachen Sumpfgastypus lassen sich z.B. auch zurechnen:

H	H		Cl	Fl
H	Cl	S	Cl	Fl
H	Cl	S	Cl Sn	Fl Si
H	Cl		Cl	Fl
Sumpfgas	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Zinnchlorid	Fluorsilicium.

in Betracht zu ziehen ist, für welche ganz ähnliche Annahmen, wie für das erstere Element, gemacht werden können. Einzelnes, was mit der Unsicherheit dieser Betrachtungen in Zusammenhang steht, ist S. 323 ff. bei der Erörterung, in wiefern die für die Verbindungen anzunehmenden zusammengesetzten Radicale wirklich in ihnen existiren, besprochen und Einiges, was die Aequivalentigkeit von Atomgruppen betrifft, S. 311 f. erwähnt worden; specieller können wir hier auf diesen Gegenstand nicht eingehen. — Die Frage über die Aequivalentigkeit der Atome der Elemente und von Radicales ist eine der in der Chemie am Neuesten aufgeworfenen und noch am Unvollständigsten Beantworteten. Dem, was jetzt vorliegt, entspricht es wohl noch, anzuerkennen, dass dem Atom desselben Elementes oder desselben Radicales in verschiedenen Verbindungsclassen verschiedene Aequivalentigkeit zukommen könne. Spätere Forschungen können vielleicht Manches, was jetzt noch in dieser Art auszudrücken ist, unter sich in Einklang bringen und als verschiedene Aeusserung Einer dem fraglichen Atom zukommenden Aequivalentigkeit nachweisen; sie werden vielleicht in bestimmterer Erkenntniss der Aequivalentigkeit des Atoms eines Elements, des Kohlenstoffs z. B., einen theoretischen Ausdruck oder eine Erklärung für Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung seiner Verbindungen ϵ geben, welche uns jetzt noch nur empirisch nachgewiesene sind*).

Noch einer Auffassungsweise ist hier zu erwähnen, welche der eben dargelegten Betrachtung in der Hauptsache nahe kommt, aber doch für Manches, was nach der letzteren als sich widersprechend oder als verwickelter erscheinen könnte, in eigenthümlicher Weise Zusammenhang oder grössere Einfachheit vermittelt. Es beruht diese Auffassung auf der Annahme, dass neben Verbindungen, in welchen die Verwandtschaftskräfte der zusammengetretenen Atome sich wirklich gegenseitig ausgeglichen haben (gesättigt-

*) Der Wechsel in der Aequivalentigkeit des Atoms eines Elementes zeigt sich in verschiedener Weise. Man könnte das Atom des Stickstoffs $N = 14$ als einäquivalentig betrachten im Stickoxydul $N_2 O''$, als zweiäquivalentig im Stickoxyd $N O''$ (so auch das Arsen $As = 75$ im Realgar $As S''$), als dreiäquivalentig im Ammoniak NH'_3 , als vieräquivalentig in der Untersalpetersäure $N O''_2$, als fünfäquivalentig in der wasserfreien Salpetersäure $N_2 O''_5$ oder dem Chlorammonium $NH'_4 Cl'$ (so auch den Phosphor $P = 31$ als fünfäquivalentig im Fünffach-Chlorphosphor PCl'_5). Ein solcher Wechsel der Aequivalentigkeit, oder was als solche genommen werden könnte, erscheint nicht als möglich für den Kohlenstoff; nach der als Gesetz der paaren Atomzahlen S. 298 besprochenen Regelmässigkeit in der Zusammensetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen — einer Regelmässigkeit, welche bis jetzt immer noch bewährt befunden wurde — erscheint es nicht als möglich, dass Verbindungen existiren, deren Molecularformeln durch $\epsilon Cl'_3$ oder $\epsilon O'' H$ oder $\epsilon Cl'_5$ oder $\epsilon H'_2 N'''$ u. s. w. ausgedrückt wären, d. i. allgemein solcher Verbindungen, in welchen die Aequivalentigkeit des Kohlenstoffatoms durch eine ungerade Zahl ausgedrückt wäre. Aehnliches gilt für die kohlenstoffhaltigen Radicales. Die Aequivalentigkeit derselben kann wechseln: $\epsilon_3 H_5$ functionirt als einäquivalentiges Radical in den s. g. Allylverbindungen, als dreiäquivalentiges in den s. g. Glycerolverbindungen; aber es erscheint als unmöglich, dass diese Atomgruppe als zweiäquivalentiges Radical in Verbindungen eingehen könne, weil die nach dieser Annahme zusammengesetzten Verbindungen in Widerspruch mit der Regelmässigkeit, an welche eben erinnert wurde, ständen. Ein theoretischer Grund für diese Regelmässigkeit ist noch nicht in bestimmterer Weise erkannt; aber dass sie stattfindet, dass das, was mit Einem Kohlenstoffatom oder mehreren Kohlenstoffatomen zu Einem Molecul einer Verbindung vereinigt ist, immer eine gerade Anzahl von Verwandtschaftseinheiten (vergl. S. 374) repräsentirt, muss in irgend einer Art auf dem Kohlenstoffatom eigenthümlichen Aequivalentigkeit beruhen.

ten Verbindungen), auch solche existiren können, in welchen dies nicht der Fall ist, sondern wo die dem Einen Element zukommende Verwandtschaftskraft durch das damit Verbundene nicht ausgeglichen (bei ungesättigten Verbindungen) oder mehr als ausgeglichen (bei übersättigten Verbindungen) ist. Es kann diese Auffassung die Annahme eines Wechsels der Aequivalentigkeit des Atoms eines Elementes manchmal vermeiden lassen. Was diese Auffassung unterstützt, ist, dass solche Verbindungen eines Elementes, welche nach der dem Atom des letzteren beizulegenden Aequivalentigkeit als ungesättigte zu betrachten wären, auch solche sind, welche zur Erreichung des Sättigungsverhältnisses noch weiter Atome von Elementen oder von Radicalen an sich anlagern zu lassen geneigt sind, und dass solche Verbindungen, welche als übersättigte zu betrachten wären, weniger Stabilität, als gesättigte, zeigen. — Nehmen wir, dem im Vorhergehenden Erörterten gemäss, die Verwandtschaftskraft in Einem Atom Wasserstoff oder Chlor = 1, in Einem Atom Sauerstoff = 2, in Einem Atom Stickstoff = 3, in Einem Atom Kohlenstoff = 4 an, so sind $H'Cl'$, H'_2O'' , $N'''H'_3$, $C''''H'_4$ gesättigte Verbindungen. $C''''N'''$ wäre dann eine nicht gesättigte Verbindung, sondern von den 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms wären nur 3 durch das Stickstoffatom ausgeglichen; das Atom des Cyans wirkt auch noch mit der Kraft von Einer Verwandtschaftseinheit, ist mit einem anderen Atom Cyan in einem Molecul freien Cyans, mit 1 Atom Wasserstoff in dem Cyanwasserstoff oder mit 1 Atom Chlor im Chlorcyan vereinigt. Im Kohlenoxyd $C''''O''$ wären von den 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur 2 durch das Sauerstoffatom ausgeglichen; $C''''O''$ vereinigt sich noch mit so viel von anderen Atomen, als zur Ausgleichung der übrigen zwei Verwandtschaftseinheiten erforderlich sind, zu gesättigten Verbindungen, mit Sauerstoff zu Kohlensäure $C''''O''_2$, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd $C''''O''Cl'_2$. Ebenso wären in Beziehung auf die Verwandtschaftskraft des Kohlenstoffs, wenn CH_4 als eine gesättigte Verbindung betrachtet wird, C_2H_4 und noch mehr C_2H_2 ungesättigte Verbindungen; und in der That vereinigt sich 1 At. Aethylen C_2H_4 leicht mit 2, 1 At. Acetylen C_2H_2 leicht mit mehr als 2 einäquivalentigen Atomen. — Eine übersättigte Verbindung wäre in Bezug auf die Verwandtschaftskraft des Wasserstoffs das Wasserstoffhyperoxyd $H'O''$ oder $H'_2O''_2$, in Bezug auf die des Stickstoffs das Chlorammonium $N'''H'_4Cl'$, in Bezug auf die des Phosphors (das Atom desselben wie das des Stickstoffs dreiäquivalentig angenommen) der s. g. Fünffach-Chlorphosphor $P''''Cl'_5$; und diese Verbindungen unterliegen leichter der Zersetzung oder bei dem Uebergang in Dampf dem Zerfallen (vergl. S. 11 und 166 f.) unter Bildung gesättigter Verbindungen. — Hierher gehört auch, was S. 322 f. bezüglich der Neigung gewisser Elemente erörtert wurde, vorzugsweise nach Einem bestimmten Verhältnisse Verbindungen einzugehen, und der Neigung derjenigen unter ihren Verbindungen, welche diesem Verhältniss noch nicht entsprechen, noch mit weiteren Atomen bis zur Erreichung dieses Verhältnisses sich zu vereinigen.

Erklärungen auf Grund solcher Betrachtungen zu geben, wird einerseits dadurch erleichtert, andererseits (wenn man die Zuverlässigkeit der Erklärungen berücksichtigt) dadurch erschwert, dass dieselbe Verbindung, welche in Bezug auf den einen Bestandtheil als eine ungesättigte zu betrachten wäre, in Bezug auf den andern Bestandtheil als übersättigte erscheint. — In allgemeinerer Weise ist diese Betrachtungsweise noch nicht durchge-

führt; nur bei einzelnen Classen von Verbindungen wurde sie versucht. Die Ansicht ist auch ausgesprochen, es könne dasselbe Atom nach zwei Verhältnissen vorzugsweise Verbindungen eingehen — Stickstoff, Arsen und Phosphor z. B., wenn man 1 At. dieser Elemente mit Z und für das damit Verbundene die Verwandtschaftseinheit mit X bezeichnet, nach den Verhältnissen ZX_3 und ZX_5 ; nach diesen zwei Verhältnissen sei die Zusammenlagerung eine stabilere, während die Vereinigungen eines von jenen Atomen mit anderen Atomen nach anderen Verhältnissen weniger stabile und entweder zum Zerfallen oder zur Aufnahme noch anderer Atome, damit ein solches stabileres Lagerungsverhältniss erreicht werde, geneigtere seien; man hat in Frage gebracht, ob nicht bei Einem dieser Elemente das Eine und bei einem anderen das andere Verhältniss das mit der grössten Stabilität begabte sein könne, und man kann auch fragen, ob nicht die Natur des mit einem solchen Atom in Verbindung Tretenden von Einfluss darauf sein möge, welches Verhältniss (ZX_3 oder ZX_5) die grössere Stabilität zeige. — Alles dies ist noch wenig bearbeitet; aber immerhin wird oft genug auf solche Ansichten, wie die eben dargelegten, Bezug genommen, dass ihrer hier Erwähnung geschehen musste.
