ANNALEN DER PHARMACIE.

XVIII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber den molecularen Zustand der zusammengesetzten Körper nebst Aufstellung einer neuen Moleculartheorie, als Einleitung zu Experimentaluntersuchungen über mehrere chemische Verbindungen;

von

J. Persoz *).

(Von dem Verfasser mitgetheilt.)

Unter den Ideen, welche gegenwärtig die Physiker und Chemiker beschäftigen, ragt eine über alle anderen hervor; es ist die der Atome unter ihrem physischen und chemischen

*) Obwohl die Tendenz unserer Zeitschrift rein speculative Abhandlungen ausschließt, so haben wir doch mit der folgenden geglaubt eine Ausnahme machen zu müssen. Wir sind in der That in der Wissenschaft auf einen Punkt gekommen, wo wir uns zu bestimmteren Ansichten entschließen müssen, als die, denen wir zu folgen gewöhnt sind. Für die gewöhnlichen Anwendungen ist die Art, wie die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers mit einander vereinigt sind, eine ziemlich gleichgültige Sache, wenn man aber weiter geht, und sich fragt, woher es kommt, daß schweflige Säure und Schwefelsäure, beide in ihrem Sauerstoffgehalt so verschieden, dennoch eine und dieselbe Menge Basis zu sättigen vermögen,

Gesichtspuncte. Es ist dieß nicht auffallend, wenn man einerseits durch zahlreiche Arbeiten über diesen Gegenstand täglich mathematische Gesetze sich enthüllen sieht, welchen die Körper bei ihrer Berührung und ihrer Verbindung unterworfen sind, und andererseits innige Beziehungen zwischen den physischen Eigenschaften der Körper und deren atomistischen Zusammensetzung entdeckt. Fügen wir diesen Betrachtungen noch die glänzenden Entdeckungen bei, welche die Atomtheorie herbeigeführt hat, so sehen wir, daß nichts natürlicher ist, als das Vorherrschen dieses Gedankens bei den Physikern und Chemikern. Verwundern müssen wir uns jedoch, daß, obgleich man über die Existenz der Atome im

so bleiben uns zur Lösung derselben nur Ansichten, die selbst genügender Beweise ermangeln. Der atomistischen Theorie widersprechen, wie man weiß, viele Verbindungsverhältnisse organischer Körper, allein welche Ansicht man auch haben mag, es gibt in diesem Augenblick keine, welche die atomistische zu ersetzen vermöchte. Ich meine hier nicht diejenige atomistische Ansicht, nach welcher Volum und Atom gleichbedeutend ist, denn diese muß verlassen werden, da man die Unrichtigkeit ihrer Basis bei vielen Körpern bewiesen hat, sondern die Lehre von den Aequivalenten, welche der Vorstellung der Existenz von Atomen die Hauptstütze gibt.

Die Fragen, welche man zu erörtern hat, sind folgende: Ist die Schwefelsäure eine Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff, oder von schwefliger Säure mit Sauerstoff, das Wasserstoffhyperoxyd eine Verbindung von Wasser mit Sauerstoff, oder von Wasserstoff mit Sauerstoff, ist es denkbar, daß in der Margarinsäure 70 Kohlenstoff und 130 Atome Wasserstoff vereinigt seyn können mit 6 Atomen Sauerstoff, oder ist sie eine Verbindung von einem Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff?

Herr Persoz hat sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigt, es ist von Wichtigkeit, daß seine Ansichten beachtet und besprochen werden; wenn alle Zeitschriften der Maxime folgen wollten, jeder Art von philosophischer Discussion die Thüre zu weihen, so blieben uns zuletzt nur todte That-
sachen, unbelebt von dem geistigen Band, was sie zusammenhält.

J. L.

Reinen ist, man sich noch nicht über die Grundlage ihrer Theorie vereinigt hat. Wir sehen in der That, daß für die einen die Atomtheorie nichts anderes als die Volumtheorie bedeutet, indem sie sich alle Körper im Zustand elastischer Flüssigkeiten denken; während andere, jede Art von Berücksichtigung ausschließend, unter Atom nur die wägbare Menge eines festen Körpers verstehen, bestimmt durch die Verbindungsverhältnisse, welche derselbe mit einer als Einheit angenommenen Quantität eines andern Körpers einzugehen vermag; endlich nehmen andere gleichzeitig eine Volumtheorie an, nach welcher das Atomgewicht der gasförmig gedachten Körper sich verhält, wie die Dichtigkeit dieser Gase und eine sogenannte Corpusculartheorie (zum Unterschiede von der Volumtheorie), wornach die Körper bloß im festen Zustande betrachtet werden.

Es erscheint schwierig, die Grundlage der Unterschiede dieser Theorien anzugeben, und nicht minder schwierig ist es bei dem gegenwärtigen Zustand der Dinge, der einen oder der andern dieser Theorien den Vorzug zu geben. Herr Berzelius sagt über die Volumtheorie (pag. 27. franz. Ausg.): »Ich nenne sie Volumtheorie, um sie von der Corpusculartheorie zu unterscheiden, wornach man sich die Körper im Zustande fester Atome vorstellt,« und weiter fügt er hinzu (pag. 28.) **): »Obgleich auf den ersten Anblick die Volumtheorie leichter scheint durch Thatsachen bewiesen werden zu können, so sind diese doch so selten, daß man aus einer sehr kleinen Anzahl alle andern abzuleiten genöthigt ist.« — Jedoch sagt derselbe p. 9. desselben Baudes ***), nachdem er die Abhandlung des Hn. Gay-Lussac über die gasförmigen Verbindungen angeführt: »Wenn man Atom statt Vo-

*) Pag. 39. Bd. V. d. deutschen Ausgabe.

**) Pag. 40. Bd. V. d. deutschen Ausgabe.

***) Pag. 23. Bd. V. d. deutschen Ausgabe.

lum sagt, und man sich die Körper in festem, statt in gasförmigem Zustand vorstellt, so findet man in der Entdeckung von Gay-Lussac einen der unmittelbarsten Beweise zu Gunsten der Hypothese von Dalton.«

Es kommt mir nicht zu, mich jetzt über diese bestrittenen Punkte auszusprechen, und eben so wenig will ich mir erlauben, hier die Geschichte und die Fortschritte der Atomtheorie zu verzeichnen, da erst kürzlich der gelehrte Schöpfer derselben eine Abhandlung über diesen Gegenstand herausgegeben hat, worin alle neueren Entdeckungen niedergelegt und besprochen sind. Ich will mich darauf beschränken, die Atomtheorie in ihren Hauptpunkten zu untersuchen, um zu sehen, ob sie nicht in ihren Grundlagen angegriffen werden kann, wenn man die Haupteigenschaften der Körper miteinander vergleicht, und ob nicht Beziehungen aufgestellt werden können, welche die Atomtheorie, so wie sie jetzt gelehrt wird, zu verändern im Stande wären.

Diese Arbeit wird in 2 Theile zerfallen. In dem ersten werde ich die Hauptpunkte der Atomtheorie durchgehen und die Einwürfe hervorheben, welche man dagegen machen kann; in dem zweiten Theil werde ich die einfachen Verhältnisse darzuthun suchen, welche alle Körper in ihren Verbindungen unter einander zeigen, und endlich will ich eine Theorie aufzustellen versuchen, welche die Allgemeinheit der Thatfachen besser erklärt.

Erster Theil.

Atomtheorie. Es ist unbestreitbar, daß sich die Körper in einem bestimmten und wägbaren Verhältniß mit einander verbinden. Die Zahlen, welche das Verbindungsverhältniß zweier Körper ausdrücken, bedeuten die relativen Gewichte der im festen Zustande gedachten Atome, während diese Gewichte durch eine ganze Zahl multiplicirt oder dividirt

werden können, wenn man sich die Atome gasförmig denkt. Die Untersuchungen der Herren Dulong und Petit über die specifische Wärme der Körper haben die Wichtigkeit dieser Zahlen sehr vermehrt. Jedoch zeigte Hr. Avoyadro durch Versuche, daß, wenn das Gesetz der Herren Dulong und Petit für alle Fälle anwendbar seyn solle, der Coefficient 0,375 durch 2 getheilt, also gleich 0,1875 genommen werden müsse, und daß alsdann die das Atomgewicht ausdrückenden Zahlen auch um die Hälfte kleiner würden, als die allgemein angenommenen.

Multiple Verbindungen. Ein anderer wesentlicher Punct der Atomtheorie ist der, daß, wenn 2 Körper in mehreren Verhältnissen sich mit einander verbinden, die Zahl, welche die Menge des einen Körpers ausdrückt, in allen Verbindungen dieselbe bleibt, daß aber, wenn das Gegentheil statt findet, die Zahl, welche die Quantität des andern Körpers ausdrückt, ein Multiplum in ganzen Zahlen von der Quantität desselben Körpers ist, welche sich in der ersten Verbindung befindet. Mit einem Wort, daß, wenn 2 Körper A und B sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, sich diese durch das Schema $A + B$, $A + 2 B$, $A + 3 B$, etc. ausdrücken lassen.

Durch die Vergleichung der Analysen aller Verbindungen ward Hr. Berzelius zu der Annahme geführt, daß die Verbindungen aller Körper sich nach den beiden Oxydationsreihen des Schwefels und des Stickstoffs ordnen, wie folgt:

Nichts desto weniger fügt er hinzu, nichts beweise, daß diese beiden Oxydationsreihen auch wirklich in der Natur vorhanden seyen, und er hält es für wahrscheinlich, daß die Glieder, welche der Schwefelreihe noch fehlen, um sie der Stickstoffreihe gleich zu machen, später noch entdeckt werden dürften.

Ist dieses Gesetz der multiplen Verbindungen vor allen Einwendungen sicher, und wird es einer Untersuchung der Folgerungen, welche man daraus ableitet, widerstehen? dieß wollen wir jetzt sehen.

Soll durch dieses Gesetz nur dargethan werden, daß 100 Gr. Schwefel sich mit 50, 100, 125 und 150 Gr. Sauerstoff verbinden, um alle Verbindungen des Schwefels mit diesem Körper hervorzubringen, so ist nichts dagegen einzuwenden, und wollte man es, so hieße dieß die Richtigkeit der analytischen Arbeiten derjenigen Männer bestreiten, deren Bemühungen am meisten zu den Fortschritten der Wissenschaft beigetragen haben. Soll es aber darthun, auf welche Art sich die elementaren Atome ordnen, wenn sie sich mit einander verbinden, und schreibt es ihnen eine Reihe von Verbindungen vor, welcher sie sich fügen sollen, so scheint uns dieses Gesetz der multiplen Verbindungen unzulässig, weil es die wesentlichsten physischen und chemischen Eigenschaften der Körper nicht hinreichend erklärt. Wir halten es verderblich für die Wissenschaft, weil es nothwendig dazu führt, einer Wissenschaft, wie die Chemie, Grenzen anzuweisen, welche deren weder haben kann, noch haben soll, und weil es noch zu einer scharfen Trennung der unorganischen Chemie von der organischen leitet.

Wenn, wie man annimmt, die Schwefelverbindungen aus der Vereinigung von

1	At. Schwefel	+	1	At. Sauerstoff
1	»	»	+	2 »
2	»	»	+	5 »
1	»	»	+	3 »

hervorgehen; so frage ich, wie man die Veränderungen voraussehen kann, welche alle diese Verbindungen unter gegebenen Umständen erleiden, und wie man die Verschiedenheit in der Sättigungscapacität der Unterschwefelsäure erklären

kann, da diese Säure bei gleichem Gehalt an Schwefel nur halb so viel Basis sättigt, als alle andern Säuren des Schwefels. Die Sättigungscapacität der Körper ist unter allen ihren chemischen Eigenschaften eine der wesentlichsten, und wenn die Wissenschaft Hn. Berzelius auch weiter nichts verdankte, als seine Bemerkungen über die Wichtigkeit dieser Sättigungscapacität, so wären ihm schon deshalb allein die Chemiker zum größten Dank verpflichtet.

Hr. Berzelius sagt: »Die Entdeckung des Isomorphismus ist eine der schönsten und folgereichsten der neueren Chemie.«

Die zahlreichen Beobachtungen des Herrn Mitscherlich streben es als ein allgemeines Gesetz hinzustellen, *dass eine gleiche Anzahl auf gleiche Weise gruppirtter Atome ein und dieselbe Krystallform hervorbringen, so verschieden auch die Elemente seyen.* In den folgenden Beispielen:

ist demnach die Phosphorsäure isomorph mit der Arseniksäure, weil sie gleiche Zusammensetzung haben, und aus demselben Grunde die Chromsäure isomorph mit der Schwefelsäure; eben so die Thonerde mit dem Chromoxyd. Allein, dieß angenommen, wie soll man es erklären, warum Körper, welche eine verschiedene Zusammensetzung haben, dennoch auf ein und dieselbe Weise krystallisiren, und woher es kommt, daß andere Körper, welche auch die gleiche Zusammensetzung haben, in zwei entgegengesetzten Formen krystallisiren.

Gewiß ist der Arragonit nicht analog dem schwefelsauren Beryt zusammengesetzt, weil das erste dieser Salze die Zusammensetzung $\text{Ca O} + \text{CO}_2$ und das letzte die Zusammensetzung $\text{Ba O} + \text{SO}_3$ besitzt, und dennoch haben sie gleiche

Krystallform *). Die beiden Basen müssen isomorph seyn, allein die beiden Säuren können es nicht seyn, weil ihre Zusammensetzung verschieden ist. Wenn sie es aber sind, wie es ihre Salze anzeigen, so reicht die gegenwärtige Theorie nicht hin, diese Anomalie zu erklären, welche auch wohl nur scheinbar seyn könnte; wir werden dieß später sehen.

Wenn man salpetersaures Bleioxyd $\text{PbO} + \text{N}_2\text{O}_5$ mit salpetrigsaurem Bleioxyd $\text{PbO} + \text{N}_2\text{O}_3$ zusammenkrystallisiren läßt, so wird die Krystallform des ersteren nicht verändert; diese beiden Salze sind demnach isomorph, obgleich sie eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben. Unverkennbar ist die Form des Boraxes $\text{BoO}_3 + \text{NaO} + 10\text{H}_2\text{O}$ analog mit der des kohlensauren Natrons $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ und die des oktaedrischen Boraxes $\text{BoO}_3 + \text{NaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ analog mit der des oktaedrischen kohlensauren Natrons $\text{CO}_2 + \text{NaO} + 5\text{H}_2\text{O}$, und dennoch haben wir auch hier, wie in den vorhergehenden Beispielen, eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung. Diese Fälle von Isomorphismus sind, wie ich glaube, zahlreicher, als man es denkt, und daher kommt es auch wahrscheinlich, daß viele Salze mit andern zusammenkrystallisiren, obgleich ihre Zusammensetzung verschieden ist. Wahrscheinlich würden wir noch größere Annäherungen hinsichtlich der Krystallformen finden, wenn es gelänge, alle Salze wasserfrei krystallisirt zu erhalten. Diese Annäherungen können aber nicht statt finden, wenn das Wasser einen Bestandtheil der Salze ausmacht, da mit der Aenderung seiner Quantität auch die Form des Salzes beträchtlich verändert wird.

Oben habe ich gesagt, daß das Gesetz der multiplen Verbindungen, so wie man es angewandt hat, der Wissen-

*) Diese Beobachtung verdankt man Hn. Kobell. Hr. Voltz, welcher sie uns mittheilte, hatte Gelegenheit sie zu bestätigen.

schaft schädlich sey, weil es ihr Grenzen zu setzen scheine. Eben so folgt daraus, daß man allen Körpern, welche sich mit einander verbinden, eine Verbindungsweise zuschreibt, welche einer der beiden Oxydationsreihen entspricht, daß man natürlich seinem Voraussehen eine Grenze setzt, über welche hinaus man nichts mehr vorher sagen kann, wenn man nicht neue Elementarstoffe, oder verwickeltere Verbindungen als die bekannten entdeckt.

Gewiß ist es schön und nützlich gewesen, daß man, wie es bisher geschah, zum voraus die Zusammensetzung von Körpern berechnen konnte, deren Existenz man nur vermuthete; konnte man aber dieses Gesetz, nach welchem in der unorganischen Chemie jetzt alles berechnet ist, nicht beibehalten, indem man den Kreis unseres Voraussehens, welcher bei allzu strengen Folgerungen des Gesetzes der multiplen Verbindungen in allzu enge Grenzen eingeschlossen ist, bis ins Unendliche erweiterte.

Während wir zur Bildung der unorganischen Wesen eine große Anzahl Elemente beitragen sehen, finden wir als Bestandtheile der unzähligen Producte des organischen Reiches nur 1, 2 bis 4 Körper, welche in verschiedenen Verhältnissen verbunden, oder auch in denselben Verhältnissen, aber anders gruppirt, alle bekannten organischen Körper darstellen.

Ist es möglich, auf alle die letzteren Verbindungen das Gesetz der multiplen Verbindungen, so wie man es aufgestellt hat, anzuwenden? Ich glaube es nicht.

Wenn demnach das Gesetz der multiplen Verbindungen, wie man es angenommen hat, richtig wäre, so müßte es eben sowohl auf die organischen, als auf die unorganischen Verbindungen anwendbar seyn. Findet dieß nicht statt, so ist es falsch, oder läßt es sich auf die unorganischen Verbindungen anwenden, während das Gegentheil bei den

organischen statt findet, so müßte man schließen, daß die Producte organischen Ursprungs andern Gesetzen unterworfen sind, und daß die Materien, aus denen sie bestehen, von andern Kräften abhängig sind.

Wenn wir die lebenden organischen Körper betrachten, so können wir nicht bezweifeln, daß die Kraft, welcher sie unterworfen sind, eine andere ist, als die, welche die chemischen Verbindungen hervorbringt. Untersuchen wir aber die Verbindungen organischen Ursprungs, wenn sie der Lebenskraft entzogen sind, so finden wir, wie ich glaube, die Materie nur noch vermöge derselben Kraft vereinigt, welche die andern Körper verbindet. Nur die Bedingungen, unter welchen diese Verbindungen sich bildeten, und schwache, aber zahlreiche Kräfte, welche dabei mitwirkten, konnten, wie ich glaube, die Entstehung so verschiedener, und doch nur aus 3 bis 4 Elementen bestehender Körper möglich machen.

Haben nicht die organischen Säuren eine eben so bestimmte Sättigungscapacität, als die unorganischen; bilden sie nicht auch bestimmte und denselben Gesetzen unterworfenen Salze, wie die unorganischen; und gilt nicht dasselbe auch von den salzfühigen Basen?

Hiernach scheint es uns unmöglich, die Analogien unter allen diesen Wesen zu verkennen, obgleich die, welche organischen Ursprungs sind, anscheinend eine verwickeltere Zusammensetzung haben.

Nicht minder bestreitbar ist das folgende Gesetz der Atomtheorie: wenn irgend eine binäre Verbindung einer gewissen Ordnung sich mit einem andern Körper verbindet, so ist letzterer eine binäre Verbindung von derselben Ordnung, wie die erstere; ferner hat man angegeben, daß, wenn beide Verbindungen ein und dasselbe elektronegative Element enthalten, die Menge desselben in dem einen stets

ein Multiplum von der in dem andern enthaltenen sey. Dieses Gesetz müßte schon wegen der einzigen Thatsache umgestoßen werden, daß wir eine Verbindung von Kohlenstoff mit Stickstoff (das Cyan) besitzen, welche sich in ihren Verbindungen wie ein einfacher Körper verhält, weil sie sich mit Metalloiden und Metallen verbindet. Viele andere Körper befinden sich in demselben Falle.

Die schweflige Säure verbindet sich direct mit gewissen Metallen, und die daraus entstehenden Verbindungen können sich wieder unter einander verbinden, wie es mit den entsprechenden Cyanüren der Fall seyn würde. Man hat demnach keine Gründe mehr, die Existenz ähnlicher Verbindungen nicht anzunehmen; ich behaupte im Gegentheil, daß man aus gewichtigen Gründen noch andere vermuthen darf, und daß man nur dadurch die innigsten Beziehungen zwischen den organischen und unorganischen Körpern auffinden wird, daß man durch Versuche die Existenz dieser Verbindungen in den beiden Reichen nachzuweisen sucht.

Gesetz der Aequivalente.

Wenn ein als Einheit angenommener Elementarkörper *A* sich nach einander mit verschiedenen Elementarkörpern *B*, *C*, *D*, *E*, *F* etc. so vereinigt, daß die ersten möglichen Verbindungsstufen entstehen, so findet man, daß, für eine gleich 1 gesetzte Menge von *A*, Quantitäten der andern Körper erforderlich sind, welche sich durch *b*, *c*, *d*, *e*, *f* ausdrücken lassen, und daß diese der Quantität *A* proportionale Mengen es auch unter sich sind, so daß zu einer Verbindung von *C* mit *D* die Quantitäten *c* und *d* erforderlich sind. Bei der Untersuchung der Elementarkörper haben wir hinsichtlich dieses Gesetzes nur über die Zahlen Bemerkungen zu machen, welche das Aequivalent der gasförmigen Körper ausdrücken, da diese Zahlen öfters verschiedenen Volumen

entsprechen. Untersuchen wir aber die Verhältnisse, in welchen sich die binären Körper der ersten Ordnung unter einander zu Salzen vereinigen, so finden wir, daß die sich mit einander verbindenden Basen und Säuren stets unter einander proportionale Sauerstoffmengen enthalten, und daß dieselben in den Salzbasen constant zu seyn scheinen, während sie in den Säuren abweichen.

Die folgenden Beispiele dienen als Belege zu dieser Beobachtung:

Basen. Säuren.

$\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3$ schwefelsaures Kali.

$\text{HaO} + \text{S}_2\text{O}_3$ unterschwefelsaures Kali.

$\text{CuO} + \text{PO}_2 \frac{1}{2}$ phosphorsaures Kupferoxyd.

$\text{CaO} + \text{N}_2\text{O}_5$ salpetersaurer Kalk.

$\text{HgO} + \text{N}_2\text{O}_5$ salpetersaures Quecksilberoxyd.

$\text{Hg}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$ salpetersaures Quecksilberoxydul.

$\text{BaO} + \text{SO}_3$ schwefelsaurer Baryt.

$\text{CaO} + \text{CO}_2$ kohlensaurer Kalk.

$\text{FeO} + \text{C}_2\text{O}_3$ klee-saures Eisenoxydul.

$\text{MnO} + \text{Cl}_2\text{O}_3$ chlorsaures Manganoxydul.

$\text{K}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_7$ überchlorsaures Kali.

$\text{NiO} + \text{P}_2\text{O}_5$ saures phosphorsaures Nickeloxyd.

$\text{UrO} + \text{SO}_3$ schwefelsaures Uranoxydul.

Man kann hiernach die Frage aufwerfen, warum sich die Sättigungscapacität in manchen Verbindungen vermindert; warum Säuren von ganz verschiedener Zusammensetzung sich gegenseitig vertreten können, und endlich wovon die Sättigungscapacität der Säuren und Basen abhängt. Hinsichtlich der Basen läßt sich die letztere Frage beantworten; denn man darf nur einen Blick auf die Zusammensetzung der Oxyde in der obigen Tafel werfen, um die Uebereinstimmung in dem Sauerstoffgehalt derselben in die Augen fallend zu finden; man sieht auch, daß, wenn auch 1 oder 2 Atome

des Metalls in die Zusammensetzung des Oxyds eingehen, dennoch die Quantität, welche zur Sättigung einer gegebenen Menge Säure erforderlich ist, immer dem darin enthaltenen Sauerstoffvolum proportional bleibt. Man kann demnach annehmen, daß bei allen Basen ohne Ausnahme die Sättigungscapacität im Verhältniß zu der darin enthaltenen Menge Sauerstoff oder des elektronegativen Elementes steht.

Wenn es uns leicht war, das Sättigungsvermögen der Basen zu erklären, wird es ebenfalls hinsichtlich der Säuren geschehen? welchen Leitfaden finden wir in der Atomtheorie, so wie wir sie aufgefaßt haben, welcher uns entdecken liefse, warum Säuren ein und desselben, oder verschiedenen Radikals eine Sättigungscapacität besitzen, die eben so wenig mit dem Volum ihres Radikals, als mit der Anzahl ihrer Sauerstoffatome im Verhältniß steht? Wenn es dargethan ist, daß die Sättigungscapacität der Basen durch die Quantität des in denselben enthaltenen elektronegativen Elementes bestimmt wird, so scheint es uns keinem Zweifel unterworfen daß dasselbe Element auch die Sättigungscapacität der Säuren bestimmen müsse, und dies hoffen wir, außer allen Zweifel zu setzen.

Ich glaube nicht, daß es bei dem gegenwärtigen Stand der Dinge zu erklären möglich sey, warum verschieden zusammengesetzte Säuren sich dennoch gegenseitig ersetzen können; denn bezöge man sich selbst auch auf das Gesetz von der Zusammensetzung der Salze, welche von einer Säure mit mehreren Basen gebildet werden, so würde dadurch nach unserer Meinung die Schwierigkeit nicht gehoben, weil man immer noch diese Thatsachen mit dem Gesetze des Isomorphismus zu vereinigen hätte, einer so wichtigen Molecular-Eigenschaft, daß die Atomtheorie eine große Stütze darin fand, da man sich desselben in vielen Fällen zur Rectification der Atomgewichte mehrerer Körper bedienen konnte; allein wie wir schon früher zu bemerken Gelegenheit hatten, läßt die Atomtheorie eine ziemlich große Anzahl Anomalien bestehen.

Werden wir, wenn es uns möglich war, in ihren Eigenschaften analoge Körper einander näher zu stellen, auch erklären können, warum, wenn es gelang, von einem gewissen Körper eine Reihe von Verbindungen darzustellen, man nicht immer von einem ihm analogen Körper eine ähnliche Reihe von Verbindungen erhalten könne? Woher es z. B. kommt, daß man noch kein Arsenikchlorid darstellen konnte, welches dem Phosphorchlorid entspricht, da doch Phosphor und Arsenik die größte Analogie mit einander zeigen; warum man von Schwefel nur die der schwelligen Säure, und nicht die der Schwefelsäure entsprechende Chlorverbindung, und warum man endlich noch gar keine Verbindung des Schwefels mit dem Stickstoff darstellen konnte, da doch der erstere sich in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet *)?

Zum Schluß dieser Untersuchung der Atomtheorie könnte ich noch die Frage über die isomerischen Erscheinungen der Körper aufnehmen, allein dieser Gegenstand wird besser im 2ten Theile dieser Abhandlung seine Stelle finden, wenn diese Erscheinungen sich natürlich aus den aufgestellten Gesetzen folgern lassen werden.

Zweiter Theil.

Betrachtungen über die Eigenschaften der Körper und Darstellung der Moleculartheorie.

Nachdem wir nun die hauptsächlichsten Einwürfe, welche man gegen die Atomtheorie machen kann, durchgegangen haben, wollen wir versuchen eine, andere Theorie aufzustellen, welche besser alle Thatsachen umfaßt, nachdem

*) Diese Fragen, deren Beseitigung ich übrigens für leicht halte, scheinen mir, wenn sie unlösbar wären, durch die Ansichten des Hu. Persoz eben so wenig erklärt werden zu können, als durch die, welche man bis jetzt annimmt. J. L.

wir jedoch vorher die chemischen und physischen Eigenschaften der Körper durchgesehen haben, da aus ihrer Vergleichung einige bis dahin nicht bemerkte Annäherungen hervorgehen.

Physische Eigenschaften

Die Hrn. Ampère, Dulong, Petit und Mitscherlich haben uns gelehrt, wie große Vortheile die Chemie aus der genauen Kenntniß gewisser physischer Eigenschaften der Körper ziehen kann. Vorzüglich sind die Betrachtungen des Hn. Ampère geeignet, unser Erstaunen, ja unsere Bewunderung zu erregen, wenn man sich in die Zeit zurück versetzt, da er sein System der Classification der Körper aufstellte, welches vorzugsweise auf physikalische, allein so wichtige Eigenschaften gegründet ist, daß er 12 Jahre voraus damals noch unbekannten Metallen ihren Rang anwies, und ihre hauptsächlichsten Eigenschaften angab.

Der physische Zustand gewisser Körper, sowie deren Farbe sind nach meiner Meinung von großer Wichtigkeit, da zahlreiche Vergleichen mich gelehrt haben, daß die Flüchtigkeit der Chloride von einfachen oder zusammengesetzten Radikalen in Verbindung mit dem Vermögen derselben Radikale stehen, mit Sauerstoff oder andern elektronegativen Körpern Säuren zu bilden. Diese Beobachtung, welche mir bis jetzt noch keine Ausnahme darbot, ist mir mehrere Male von Nutzen gewesen, und kann mit Vortheil bei der Entdeckung eines neuen Körpers angewendet werden; denn man darf nur nach irgend einer zu unserer Verfügung stehenden Methode ein Chlorür desselben darstellen, und nachsehen, ob es unter dem Siedpunkte des Quecksilbers flüchtig ist, um daraus zu schließen, daß dasselbe Radikal mit Sauerstoff eine Säure bilden könnte, und daß man Ursache habe, nach Verbindungen dieser Sauerstoffsäure mit

Salzbasen zu suchen. Um sich von der Richtigkeit dieser Thatsache zu überzeugen, darf man nur die nachstehende Tafel ansehen:

Schwefel.

Selen.

Brom.

Jod.

Stickstoff.

Wasserstoff.

Kohlenstoff.

Kiesel.

Bor.

Chrom.

Antimon.

Osmium.

Mangan.

Vanadin.

Wolfram.

Titan.

Zinn.

Die Chloride aller dieser Radikale verflüchtigen sich unter dem Siedpunkte des Quecksilbers, und alle diese Radikale bilden mit dem Sauerstoff mächtige Säuren. Die organische Chemie liefert nicht minder auffallende Beispiele dieser Art. Eben so ist die Farbe der Oxyde nicht immer ohne Interesse; aus der Farbe des Oxyduls kann man auf die des Oxyds schließen, und umgekehrt.

Ist das höhere Oxyd weiß oder hell gefärbt, so ist das niedere Oxyd blau oder dunkel gefärbt; ist aber das höhere Oxyd dunkelfarbig, so ist das niedere weiß oder hell gefärbt.

Diese Beobachtungen zeigen die Beziehungen, welche zwischen der Zusammensetzung und den physischen Eigenschaften der Körper statt finden.

Chemische Eigenschaften.

Unter den chemischen Eigenschaften sind die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität die wesentlichsten.

Zusammensetzung. Wenn wir die Zusammensetzung aller binären Körper der ersten Ordnung vergleichen, um Beziehungen zwischen dieser Zusammensetzung und dem Vermögen dieser Verbindung aufzufinden, sich als Säuren oder Basen zu verhalten, oder keins von beiden zu seyn, so finden wir hinsichtlich der Sauerstoffverbindungen, daß alle diejenigen, welche ungerade Sauerstoffzahlen haben, Salzbasen oder Säuren sind, während bis auf 2 oder 3 Ausnahmen, welche uns nur scheinbar sind, alle 2 oder 4 Volum Sauerstoff enthaltende Verbindungen niemals die Rolle von Säuren oder Basen spielen, und wir werden sehen, daß sie erst neue Verbindungen eingehen müssen, ehe sie die Eigenschaft Salze zu bilden erlangen können. Die nachfolgende Tabelle wird diets ersichtlich machen:

Schwefelsäure	$S O_3$
Selensäure	$Se O_3$
Tellursäure	$Te O_3$
Chromsäure	$Cr O_3$
Molybdänsäure	$Mo O_3$
Mangansäure	$Mn O_3$
Salpetrige Säure	$N_2 O_3$
Salpetersäure	$N_2 O_5$
Chlorige Säure	$Cl_2 O_3$
Chlorsäure	$Cl_2 O_3$
Ueberchlorsäure	$Cl_2 O_7$
Jodsäure	$J_2 O_5$
Bromsäure	$Br O_3$
Phosphorsäure	$Ph_2 O_3$
Phosphorige Säure	$Ph_2 O_5$
Arseniksäure	$As_2 O_3$

Arsenige Säure

 $\text{As}_2 \text{O}_3$ Alle Oxyde, welche die Rolle
salzfähiger Basen spielen
$$\left. \begin{array}{l} \text{R} + \text{O} \\ 2 \text{R} + 3 \text{O} \end{array} \right\}$$

Die nachfolgenden enthalten die Sauerstoffatome in geraden Zahlen:

Stickstoffoxyd

 $\text{N}_2 \text{O}_2$

Untersalpetersäure

 $\text{N}_2 \text{O}_4$

Chloroxyd

 $\text{Cl}_2 \text{O}_4$

Kohlenoxyd

 $\text{C}_2 \text{O}_2$

Oxyde

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{W} \text{O}_2 \\ \text{Mo} \text{O}_2 \\ \text{Mn} \text{O}_2 \\ \text{Pb} \text{O}_2 \\ \text{Cr} \text{O}_2 \\ \text{Va} \text{O}_2 \end{array} \right.$$

Ohne Zweifel findet eine Ursache statt, welche veranlaßt, daß sich die Elementaratome mit dem Sauerstoff in einem gewissen Verhältniß zu solchen Verbindungen vereinigen, welche, wenn sie eine ungerade Zahl Sauerstoffatome enthalten, die Fähigkeit besitzen, sich unter einander zu Verbindungen der zweiten Ordnung, das heißt zu Salzen zu verbinden. Wir werden diese Ursache auffinden, wenn wir den molecularen Zustand dieser Verbindungen werden aufstellen können.

Sättigungscapacität. Ist die Sättigungscapacität eines Körpers unveränderlich, oder kann sie Veränderungen erleiden, welche von der Rolle, die ein Körper in einer Verbindung spielt, abhängen? Bei der Untersuchung des Gesetzes von den multiplen Verbindungen hatten wir schon zu bemerken Gelegenheit, daß in der Unterschwefelsäure ein Atom Schwefel und zwei Atome Sauerstoff verschwinden, ohne dass wir uns bis jetzt Rechenschaft davon geben können. Etwas ähnliches findet unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem

Sauerstoff statt, wo ein Atom Kohlenstoff und ein Atom Sauerstoff in der Oxalsäure verschwinden.

Wenn wir Körper mit andern sich vereinigen lassen, so finden wir, daß die Sättigungscapacität einer gewissen Anzahl derselben veränderlich ist, je nachdem er in der Verbindung sich negativ oder positiv elektrisch verhält, und je nachdem der andere Körper, mit welchem er in Verbindung tritt, mehr oder minder elektro-negativ ist. Man kann sich von der Wahrheit dieser Beobachtungen überzeugen, wenn man die Metalloide mit Wasserstoff und Sauerstoff verbindet, und wir wollen jetzt diese Verbindungen aufzählen, um die Körper nach ihren Analogien eintheilen zu können.

Der Sauerstoff, Schwefel, Selen und das Tellur werden neben einander zu stehen kommen, weil sie in einem Volum, welches die Sättigungscapacität ihrer Verbindungen mit dem Wasserstoff ausdrückt, eine gleiche Anzahl Elementar-atome enthalten, und weil, wenn sie, wie der Sauerstoff, zwei Verbindungsstufen mit dem Wasserstoff eingehen, die eine derselben ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach dem Wasserstoffhyperoxyd entspricht.

Nimmt man den Sauerstoff = 1 an, so ergibt sich daraus das die Sättigungscapacität vorstellende Volum, wie folgt:

Erste Gruppe.

Wasser	= 2 Vol.	= 2 Vol.	Wasserst.	+ 1 Vol.	Sauerst.
Schwefelwasserst.	= 2 »	= 2 »	» »	+ 1 »	Schwef.
Selenwasserstoff	= 2 »	= 2 »	» »	+ 1 »	Selen.
Tellurwasserstoff	= 2 »	= 2 »	» »	+ 1 »	Tellur.
Wasserstoffhyperoxyd	= 2 »	» »	» »	+ 2 »	Sauerst.
Wasserstoffschwefel	= 2 »	» »	» »	+ 2 »	Schwef.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper fallen beinahe mit einander zusammen, und man kann sicher seyn, daß es ebenso mit den entsprechenden Verbindungen des Selen und

Tellurs der Fall seyn wird, wenn man sie einmal entdecken wird. Die Analogie dieser Körper findet sich auch in allen ihren binären Verbindungen, sowohl mit den Metalloiden, als mit den Metallen wieder.

Zweite Gruppe. Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Fluorwasserstoffsäure = 4 Vol. = 2 Vol. Wasserst. + 2 V. Fluor
 Chlorwasserstoffsäure = 4 „ = 2 „ „ „ + 2 „ Chlor.
 Bromwasserstoffsäure = 4 „ = 2 „ „ „ + 2 „ Brom.
 Jodwasserstoffsäure = 4 „ = 2 „ „ „ + 2 „ Jod.
 Cyanwasserstoffsäure = 4 „ = 2 „ „ „ + 2 „ Cyan.

Die 4 ersten dieser Körper verhalten sich in allen nur möglichen Verbindungen analog. Mit dem Sauerstoff bilden sie Säuren, deren Zusammensetzung und Eigenschaften sie einander noch näher rücken.

Mit dem Arsenik und dem Phosphor geben sie entsprechende Verbindungen.

Das Cyan zeigt sich in seiner Verbindung mit dem Wasserstoff analog dem Chlor, Fluor, Brom und Jod; allein in seinen Sauerstoffverbindungen zeigt es sich verschieden; denn dieselben entsprechen nicht denen der 4 ersten (ausgenommen das von Balard neuerdings entdeckte $\text{Cl}_2 \text{O}$).

Dritte Gruppe. Arsenik, Phosphor, Stickstoff.

Arsenikwasserstoff = 4 Vol. = 2 V. Arsenik + 6 V. Wasserstoff.
 Phosphorwasserst. = 4 „ = 2 „ Phosph. + 6 „ „
 Ammoniak = 4 „ = 2 „ Stickst. + 6 „ „

Ungeachtet der Analogie in der Zusammensetzung kann diese Gruppe nicht bestehen, wenn man sie andern Vergleichen unterwirft. Das Ammoniak ist z. B. eine mächtige Salzbase, welche mit allen Säuren verbunden werden kann, während von den beiden andern Verbindungen nur der Phos-

phorwasserstoff mit einer Wasserstoffsäure verbunden werden konnte: was aber besonders den Stickstoff von dem Phosphor und dem Arsenik entfernt, ist, daß die beiden letzteren in ihren nachfolgenden Verbindungen mit dem Sauerstoff

$$\text{Ph}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3, \text{Ph}_2'\text{O}_3, \text{As}_2'\text{O}_3$$

eine durch $2\text{R} + 2\text{O}$ ausgedrückte Quantität Basis sättigen, während der Stickstoff in den seinigen $\text{N}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{O}_3$ nur eine durch $\text{R} + \text{O}$ ausgedrückte Quantität Basis sättigt. Folglich erscheinen in den Säuren des Stickstoffs 1 At. Radikal und $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff hinsichtlich seines Sättigungsvermögens als rein verloren.

Vierte Gruppe. Kohlenstoff, Bor, Kiesel.

Von diesen 3 Metalloiden kennt man bis jetzt nur die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, da die der beiden andern noch nicht dargestellt werden konnten.

Das die Sättigungscapacität ausdrückende Volum stellt sich dar durch:

Einfach Kohlenwasserstoff = 4 Vol. = 8 V. $\text{H} + 2\text{C}$.

Doppelt Kohlenwasserstoff = 4 Vol. = 8 V. $\text{H} + 4\text{C}$.

Diese Verbindungen entsprechen keiner von denjenigen, welche der Wasserstoff mit den Metalloiden eingeht. Durch einige Eigenschaften stellt sich der Kohlenstoff neben das Bor und das Silicium, durch andre wird er wieder entfernt, so daß wir über diese Frage uns erst dann entscheiden können, wenn die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Bor und dem Kiesel entdeckt seyn werden. Andererseits sind die Oxydationsreihen des Bors und des Kiesels noch unbekannt, weil wir bis jetzt nur die Boraxsäure und die Kieselsäure kennen, während es wahrscheinlich, wenn nicht gewiß ist, daß niedrigere Oxydationsstufen von denselben existiren:

Die Oxydationsreihe des Kohlenstoffs ist:
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{O} \\ \text{C} + \text{O}_2 \\ \text{C}_2 + \text{O}_3 \end{array} \right.$$

Aus den Vergleichen, welche wir bei der Classification der Körper anstellten, ergibt sich:

1) daß sich die Sättigungscapacität des Wasserstoffs in den beiden ersten Gruppen gleich bleibt, während dieß in den beiden letzten nicht statt findet.

2) Daß sich die Sättigungscapacität des Phosphors, des Arsens und des Kohlenstoffs in dem Maasse verändert, als diese Körper als elektronegative oder als elektropositive Elemente auftreten. Wir sehen in der That, daß in der Phosphorsäure, Arsensäure und Kohlensäure, worin die Radikale positiv sind, ein Volum desselben = 1 Vol. Sauerstoff ist, während in deren Wasserstoffverbindungen, worin die Radikale elektronegativ sind, der Phosphor und Arsenik die Hälfte ihrer Sättigungscapacität einbüßen und ihr Volum verdoppelt wird. Der Kohlenstoff verliert die Hälfte oder $\frac{1}{2}$ seiner Sättigungscapacität, während sein Volum sich verdoppelt oder vervierfacht.

3) Daß endlich unter den binären Verbindungen, welche die Körper der ersten Gruppe bilden, diejenigen, welche eine elektronegative Rolle spielen, nur dann von andern Körpern zur Hervorbringung entsprechender Verbindungen vertreten werden können, wenn man deren Volum durch einen gewissen Factor multiplicirt.

Wir haben so eben gesehen, in welchen Verhältnissen sich die Körper gegenseitig vertreten, um binäre Verbindungen der ersten Ordnung darzustellen. Wir wollen jetzt sehen, in welchem Verhältniß sich die binären Verbindungen der 2ten Ordnung bilden.

2 Vol. H_2S verbinden sich mit $2\text{N} + 6\text{H} = 4\text{ Vol.}$

» » H_2Se » » » $2\text{N} + 6\text{H} = 4\text{ Vol.}$

» » H_2Te » » » $2\text{N} + 6\text{H} = 4\text{ Vol.}$

» » H_2O » » » $4\text{C} + 8\text{H} = 4\text{ Vol.}$

» » H_2S » » » $4\text{C} + 8\text{H} = 4\text{ Vol.}$

» » H_2Cl_2 » » » $2\text{N} + 6\text{H} = 4\text{ Vol.}$

4 Vol. H_2	Fl_2	verbinden sich mit	2 N + 6 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 Br_2$	» » »	2 N + 6 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 J_2$	» » »	2 N + 6 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 Cy_2$	» » »	2 N + 6 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 Cl_2$	» » »	4 C + 8 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 Br_2$	» » »	4 C + 8 H	= 4 Vol.
4 »	$H_2 J_2$	» » »	4 C + 8 H	= 4 Vol.

Diese Tabelle zeigt uns, daß die gasförmigen Verbindungen sich nicht allein in einem einfachen Verhältniß verbinden, sondern auch, daß sich in den neutralen Salzen das Volum der Basis zu dem der Säure wie 4 zu 2, oder wie 4 zu 4 verhält.

Ein nicht minder bemerkenswerthes Resultat ist, daß das elektronegative Element die Sättigungscapacität der Säuren und Basen bestimmt und dieses Factum ist um so merkwürdiger, als wir schon gesehen haben, daß die Sättigungscapacität der sich als Basen verhaltenden Metalloxyde dem darin enthaltenen Sauerstoff proportional ist.

Sehen wir jetzt nach ob wir die Erscheinungen, welche bei der Verbindung zweier gasförmiger Körper statt finden, in einem weiteren Umfang nehmen können, mit einem Wort, ob man die Verdichtungen, welche manchmal dabei statt finden, wird voraus sehen können. Hr. Gay-Lussac hat schon diese Frage in seiner interessanten Abhandlung über die Verbindung der gasförmigen Körper behandelt und H. Mitscherlich stellt es als ein Gesetz auf: (Annales de chimie t. 55, §. 8) daß ein einfaches Verhältniß zwischen dem Volum der zu verbindenden Gase mit dem Volum des aus dieser Verbindung hervorgehenden Körpers statt finde. Wir sehen nicht ein daß Hr. Mitscherlich ein Gesetz entdeckt habe, in dem Sinne, daß ein einfaches Verhältniß zwischen dem Volumen der Gase vor und nach deren Verbindung statt finde, denn da sie sich in bestimmten Verhältnissen verbin-

den, so sind die einfachen Verhältnisse, welche man beobachtete augenscheinlich nur die Folge davon.

Die sich bei der Verbindung der Gase ergebenden Erscheinungen lassen sich, wie es mir scheint, auf folgende Weise ordnen:

1) In einer großen Anzahl von Fällen entstehen, wenn sich 1 Volum des einen mit 1 Volum des andern Gases verbindet, 2 Volum; folglich findet die Verbindung ohne Verdichtung statt.

2) Das Volum des zusammengesetzten Gases wird eben so groß seyn, als das Volum desjenigen der beiden sich verbindenden Gase, welches dem größten Verhältnisse nach in die Verbindung eingeht.

3) Das Volum des zusammengesetzten Gases wird gleich der Summe der beiden Gase, getheilt durch 2.

4) In sehr wenigen Fällen wird das Volum gleich der Summe der beiden Gase, getheilt durch 3.

Wahrscheinlich kommen bei den organischen Substanzen noch andere Verdichtungsarten vor, wir kennen sie aber noch nicht.

Durch die Bestimmung der Dichtigkeit verschiedener flüchtiger Metallverbindungen sind wir zu dem Resultat gelangt, daß das Volum der gasförmig gedachten Metalle doppelt und manchmal 4mal so groß seyn müsse, als man es jetzt annimmt, und folglich die Atomgewichte derselben halb oder viermal so klein, als die jetzt angenommenen werden müßten, was mit den Resultaten des Hrn. Avoyadro übereinstimmen würde.

Durch die Vergleichung der Körper untereinander, und ihrer chemischen und physischen Eigenschaften, durch die außerordentliche Einfachheit, welche ich bei den in die Verbindungen eingehenden Sauerstoffvolumen und auch bei denen der Gase untereinander fand, bin ich zur Annahme der

Volumtheorie bewogen worden. An sie habe ich mich demnach angeschlossen und die bewunderungswürdige Entdeckung des Hrn. Gay-Lussac über die Verbindungen der Volume diene mir als Leitfaden; seine Arbeiten über den Alkohol, das Cyan und die Cyanwasserstoffsäure dienten mir zur Grundlage, so wie sie es andern schon bei der Elementaranalyse der organischen Produkte gethan. Allein anstatt die Volumtheorie nur auf einige Verbindungen anzuwenden, versuchte ich es bei allen binären Verbindungen.

Nicht wissend, ob das was man einfache Körper nennt, es auch in der That sind, mußte ich, auf Versuche und besondere Betrachtungen gestützt, aufhören den Atomen den ganzen Werth beizulegen, den man ihnen giebt und meine ganze Aufmerksamkeit den Molecülen der Körper zuwenden. Ich habe mir z. B. die Frage gestellt, welches die moleculare Zusammensetzung der Schwefelsäure sey, und fand sowohl auf synthetischem als auf analytischem Wege, daß sie aus 2 Vol. schwefeliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff bestehe, während ihre elementare Zusammensetzung 1 Atom Schwefel und 3 Atome Sauerstoff ist.

Obgleich dieses erste Resultat dem Gesetz der multiplen Verbindungen entgegen war, habe ich, da ich im ersten Theil dieser Arbeit zeigte, daß es nicht frei von gewichtigen Einwürfen sey, mich nicht für gebunden erachtet, es in allen seinen Folgerungen beizubehalten und es für einen Augenblick bei Seite setzend, zwei Zusammensetzungsarten angenommen, um die verschiedenen zusammengesetzten Körper auszudrücken: die eine atomistisch oder elementar, die andere molecular. worin die Molecüle gasförmig dargestellt werden.

So lange man sich bei der Analyse unorganischer Verbindungen darauf beschränkte, die Gewichte der Körper, aus welchen sie bestanden, in 100 Theilen auszudrücken und

nicht das Gewicht des einen als Einheit gebrauchte, entging den Chemikern das Gesetz der multiplen Verbindungen und so lange man sich ebenso darauf beschränkte die elementare Zusammensetzung der organischen Körper in 100 Theilen auszudrücken, ohne deren Sättigungscapacität und das spec. Gewicht des Dampfes, wenn dieß möglich war, zu bestimmen, machte die Wissenschaft sehr wenig Fortschritte, während es jetzt anders ist, seitdem man von der Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise durchdrungen ist.

In der Meinung, daß der Unterschied, den ich soeben zwischen einer molecularen und elementaren Zusammensetzung machte, auch einige glückliche Anwendungen haben könne, suchte ich durch Versuche und (wenn es der Körper nicht erlaubte) Induction den molecularen Zustand der Verbindungen auszudrücken, indem ich die Anzahl der Elementar-Atome, welche ihre Sättigungscapacität ausdrücken mit in Rechnung brachte.

Hier folgen einige der Resultate, zu welchen ich gelangt bin:

Elementare Zusammensetzung.	Molecularre Zusammensetzung.	
$C_2 N_2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Vol. Cyan} \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Cyansäure.} \right.$
$C_2 N_2 S$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ „ Cyan} \\ 1 \text{ „ Schwefel} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Schwefelcyansäure.} \right.$
CO_2	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ „ Kohlenoxyd} \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kohlensäure.} \right.$
$C_2 O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ „ Kohlenoxyd} \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kleesäure.} \right.$
SO_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ „ Schwefelige Säure} \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Schwefelsäure.} \right.$
$S_2 O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ „ Schwefelige Säure} \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Unterschwefelsäure.} \right.$
$S_2 O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ „ Schwefelige Säure} \\ 1 \text{ „ Schwefel} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Geschwefelte Schwefelsäure oder Unter-} \\ \text{schwefelige Säure.} \end{array} \right.$

Elementare Zusammensetzung.	Moleculare Zusammensetzung.	
Se O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Vol. Selenige Säure} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Selsensäure.} \right.$
Te O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Tellurige Säure} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Tellursäure.} \right.$
Wo O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Wolfrämoxyd} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Wolframsäure.} \right.$
Mo O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Mo O}_2 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Molybdänsäure.} \right.$
Cr O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Cr O}_2 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Chromsäure.} \right.$
Va O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Va O}_2 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Vanadinsäure.} \right.$
Mn O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Mn O}_2 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Mangansäure.} \right.$
Ti O_2	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Ti}_2\text{O} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Titansäure.} \right.$
St O_2	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » St (}^2\text{O)} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Zinnsäure.} \right.$
Si O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » (Si O}_2\text{)} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Kieselsäure.} \right.$
Bo O_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » (Bo O}^2\text{)} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Boraxsäure.} \right.$
$\text{P O}_1 \frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ » PO}^{\frac{1}{2}} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Phosphorige Säure.} \right.$
$\text{As O}_1 \frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ » As O}^{\frac{1}{2}} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Arsenige Säure.} \right.$
$\text{P O}_2 \frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » PO}_1 \frac{1}{2} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Phosphorsäure.} \right.$
$\text{As O}_2 \frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » As O}_1 \frac{1}{2} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Arseniksäure.} \right.$
$\text{N}_2 \text{ O}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » (N}_2\text{ O}_2\text{)} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Salpetrige Säure.} \right.$
$\text{N}_2 \text{ O}_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » (N}_2\text{ O}_4\text{)} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \text{Salpetersäure.} \right.$
$\text{N}_2 \text{ O}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » (N}_2\text{ O)} \\ 2 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Untersalpetersäure oder Sal-} \\ \text{petrige Salpetersäure.} \end{array} \right.$

Elementare Zusammensetzung.	Molecular Zusammensetzung.	
$N_4 O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Vol. (N O}_2\text{)} \\ 2 \text{ » Stickstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Stickstoffoxydul:} \right.$
$Cl_2 O_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Cl}_2 O_4 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Chlorsäure.} \right.$
$J_2 O_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » J}_2 O_4 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Jodsäure.} \right.$
$Br_2 O_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Br}_2 O_4 \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Bromsäure.} \right.$
$H_2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Wasserstoff} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eine schwache Säure oder} \\ \text{eine schwache Basis.} \end{array} \right.$
$Hg_2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Quecksilberdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Quecksilberoxydul.} \right.$
$Hg O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Quecksilberdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Quecksilberoxyd} \right.$
$Cu O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Kupferdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kupferoxyd.} \right.$
$Cu_2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Kupferdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kupferoxydul.} \right.$
$Fe O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Eisendampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Eisenoxydul.} \right.$
$Co O$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ » Kobaltdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kobaltoxyd.} \right.$
$Ka O$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Kaliumdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Kaliumoxyd.} \right.$
$Na O$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ » Natriumdampf} \\ 1 \text{ » Sauerstoff} \end{array} \right.$	$\left\{ \text{Natriumoxyd.} \right.$

Um nicht eine zu große Anzahl solcher Beispiele anzuführen, will ich mich für den Augenblick auf die Bemerkung beschränken, daß alle Verbindungen sich auf eine oder die andere der angeführten Arten construiren lassen, ausgenommen eine sehr kleine Anzahl, welche einem andern nicht minder einfachen Gruppierungssystem entspricht, welches ich in der Folge zugleich mit synoptischen Tafeln aller Verbindungen aus dem molecularen Gesichtspunkte betrachtet geben werde.

Die Folgerungen, welche wir aus dem molecularen Zustand der Körper ziehen können, sind:

1) Die Elemente, welche zur Bildung der Salze beitragen, haben dieselbe molecularre Gestalt; sie können sich nicht allein gegenseitig vertreten, sondern sich auch alle untereinander verbinden, wenn nicht ihre elektrischen Zustände einander so nahe stehen, daß sie sich unter den Bedingungen, unter welchen wir sie zusammenzubringen vermögen, zurückstoßen, ohne daß jedoch hiermit gesagt seyn soll, daß sie nicht unter günstiger noch unbekannten Umständen miteinander verbunden werden könnten. Für den Chemiker darf es demnach weder Säuren noch Basen mehr geben, sondern nur oxydirte Verbindungen, welche entweder einfache, oder zusammengesetzte Radikale von einer und derselben Form und von mehr oder minder entgegengesetzten elektrischen Eigenschaften enthalten, welche die Ursache seyn werden, daß diese Körper ein ungleich großes Vereinigungsbestreben besitzen. Mit einem Worte, es wird für die binären Verbindungen der ersten Ordnung dasselbe gelten, was schon für die Verbindungen der zweiten Ordnung gilt, welche sich gegenseitig vereinigen können ohne daß man sich verbunden gehalten hätte z. B. in dem Alaun die schwefelsaure Thonerde für eine Säure und das schwefelsaure Kali für die Base zu erklären.

2) Das elektronegative Element bestimmt die Sättigungscapacität der binären Verbindungen der ersten Ordnung. Es gilt hier für die Säuren, was für die Basen gilt, das heißt, ihre Sättigungscapacität steht im Verhältniß zu ihrem Gehalt an Sauerstoff oder zu ihrem elektronegativen Bestandtheil. Das einfache oder zusammengesetzte Radikal macht darin 2 oder 4 Volumen aus.

Hieraus können wir uns recht gut den Unterschied in der Sättigungscapacität solcher Säuren erklären, welche aus einem Element mit verschiedenen Verhältnissen Sauerstoff

verbunden gebildet sind, denn in der That ist es nur ein Volumen Sauerstoff welches dieselbe bestimmt, und somit finden die Einwürfe, welche man der Atomtheorie hinsichtlich ihrer Anwendung auf das Gesetz der multiplen Verbindungen machen konnte, keine Anwendung auf die Moleculartheorie.

3) Da der Isomorphismus eine wesentliche Eigenschaft der Materie ist, so muß die Form der Körper stets mit deren molecularen Zusammensetzung in Beziehung stehen, während sie, wie wir vorhin gesehen haben, nicht immer ihrer elementaren Zusammensetzung entspricht.

Wir werden es demnach jetzt nicht mehr außergewöhnlich finden, daß der schwefelsaure Baryt dieselbe Krystallform besitzt, wie der Arragonit, denn das erstere Mineral ist gebildet aus:

und der Arragonit aus:

Wir werden uns eben so wenig darüber wundern, daß das salpetersaure Bleioxyd dieselbe Krystallform besitzt, wie das salpetrigsaure, denn das erstere ist gebildet aus:

und das letztere aus:

Der Isomorphismus wird um so vollkommener seyn, je übereinstimmender die Verdichtungsverhältnisse sind; sind die Molecüle nicht gleich dicht, so können daraus Verschiedenheiten in dem Werth der Winkel entstehen und da die Molecüle um so leichter ausweichsam seyn werden, je mehr

Elemente sie als Bestandtheile enthalten, so kann unter gewissen Umständen die Form dadurch modificirt werden *).

4) Schreibt man gewissen Verbindungen die Fähigkeit zu, sich gegen ein elementares Molecul als Radikal verhalten zu können, so gibt man hierdurch von selbst zu, daß sich dieselbe auch mit andern analogen Moleculen irgend eines Körpers verbinden könne.

Wenn sich z. B. die schwefelige Säure mit dem Sauerstoff verbindet, so läßt sich daraus schließen, dieselbe werde sich gleichfalls mit Schwefel, Brom, Jod etc. verbinden.

5) Durch die Annahme der molecularen Zusammensetzung wird es erklärbar, warum analoge Körper nicht immer einander entsprechende Verbindungen geben. Wenn wir z. B. die folgenden Sauerstoffverbindungen haben:

und es fehlen uns unter den Chlorverbindungen die zwei der Schwefelsäure und Arsensäure entsprechenden Verbindungen, so daß wir also nur haben:

so rührt dieß von der molecularen Zusammensetzung her, wie wir dieß gleich zeigen wollen.

Die Phosphorsäure besteht ihrer molecularen Zusammen-

*) Herr Volta hat die Veränderungen berechnet, welche aus der Ausdehnung einer Axe entstehen können und ist zu sehr interessanten Annäherungen gelangt.

setzung nach aus phosphoriger Säure und Sauerstoff. Diese beiden Körper verbinden sich direkt miteinander, folglich muß sich das Phosphorchlorür eben so gegen Chlor verhalten.

Die Arseniksäure ist molecular zusammengesetzt: aus arseniger Säure und einem Volum Sauerstoff, allein diese Verbindung bildet sich nur, wenn beide im Entstehungsmoment oder unter gewissen andern Bedingungen zusammen kommen; folglich konnte der Arsenik unter den Bedingungen unter welchen man ihn bis jetzt mit dem Chlor zusammenbrachte nur eine der arsenigen Säure entsprechende Verbindung geben und um das Arsenikchlorid darzustellen müßte man das Arsenikchlorür im Entstehungsmoment mit Chlor zusammenbringen.

Die Schwefelsäure bildet sich, wenn 2 Vol. schwefelige Säure mit 1 Vol. Sauerstoff im Entstehungsmoment zusammenkommen. Das Schwefelchlorid wird sich demnach auch nur unter gleichen Umständen oder ähnlichen darstellen lassen.

Eben so können wir uns durch das Studium der molecularen Zusammensetzung gewisser Körper Rechenschaft von ihren Zersetzungen und von den daraus entstehenden Produkten geben.

6) Nehmen wir die Existenz zusammengesetzter Radikale an, so stellen wir dadurch die organischen Wesen den unorganischen näher und sehen in ihren Bestandtheilen die Materie nur den allgemeinen Gesetzen unterworfen; allein diese Materie bildet unter dem Einfluß äußerst schwacher Kräfte viel verwickeltere Verbindungen, als wenn sie energischeren Kräften unterworfen wäre, welche die elementaren Molecüle gewöhnlich auf eine viel einfachere Weise vereinigen. So vereinigen sich unter dem Einfluß starker Kräfte Schwefel und Sauerstoff stets zu schwefeliger oder Schwefel-

säure, während sich im entgegengesetzten Falle Unterschweifelsäure bilden kann, welche auf ganz gleiche Weise wie die Oxalsäure, einer aus Vegetabilien gewinnbaren Säure, zusammen gesetzt ist. Dieß angenommen finden die Berthollet'schen Gesetze eben so gut ihre Anwendung auf die organischen als auf die unorganischen Verbindungen. Zur Unterstützung des letztern kann ich den glücklichen Vergleich des Herrn Pelouze über die Veränderungen anführen, welche die Unterschweifelsäure und die organischen Säuren durch die Wärme erleiden.

7) Durch die spec. Gewichte der Dämpfe, welche entweder schon bestimmt waren oder die ich bestimmen konnte, bin ich zu der Annahme bewogen worden, daß die Verbindung der Oxyde von einfachen oder zusammengesetzten Radikalen zu neutralen Salzen in den folgenden Verhältnissen statt findet:

2 Vol. Base auf 2 Vol. Säure.

4 " " " 2 " "

4 " " " 4 " "

In der Tabelle Seite 262 habe ich schon gezeigt, daß die Verbindung der Wasserstoffsäuren mit den Basen in den 2 letzteren Verhältnissen statt findet. Wir hätten daselbst auch noch die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Wasser aufführen können, z. B. die der Schwefelsäure mit dem Wasser, welche nach folgenden Verhältnissen statt findet:

2 Vol. wasserfreie Schwefelsäure,

2 Vol. Wasserdampf,

und wir hätten dann die 3 Grundformen der neutralen binären Verbindungen der zweiten Ordnung gehabt. Es muß noch eine existiren, allein bis jetzt konnte sie durch unsre Versuche noch nicht dargethan werden.

8) Da wir endlich in dem Gesetz der multiplen Verbindungen nur eine Folge von dem Vermögen der einfachen

oder zusammengesetzten Molecüle sehen, sich untereinander in einem einfachen Verhältnisse zu verbinden, so finden wir nichts aufergewöhnliches daran, daß ein und derselbe Körper bei gleicher Zusammensetzung eine andere moleculare Anordnung der Atome besitzen könne; denn von dem Augenblick an, da wir in einer Verbindung elementare Atome nicht allein, sondern auch schon zusammengesetzte Molecüle neben andern Molecülen, welche elementar seyn können, annehmen, ist nach dem Berthollet'schen Gesetz die Annahme naturgemäße, daß unter dem Einfluß mächtiger Agentien, wie die Wärme, Elektricität etc. ein Körper *A*, bestehend aus zwei Molecülen *B* welche mit einem Molecul *C* verbunden sind, eine moleculare Veränderung erleiden und sich in einen andern Körper verwandeln könne, dessen molecularer Zustand sich durch 2 Molecüle (*BC*) verbunden mit einem Molecul *B* darstellen ließe.

Bei der Bekanntmachung meiner Versuche hoffe ich dieses Gesetz bei 2 Fällen von Isomerie augenscheinlich darzuthun.

Zum Schluß dieser Abhandlung glaube ich bemerken zu müssen:

1) Daß die Säuren, deren moleculare Zusammensetzung = 4 Vol. Radikal + 1 Vol. Sauerstoff ist, wenig Beständigkeit zeigen und man sie deshalb bis jetzt nur in ihrem an Basen, resp. an Wasser, gebundenen Zustand darstellen konnte; dahin gehören die Salpetersäure, Oxalsäure, Unterschwefelsäure u. s. w.

2) Daß die Sauerstoffsäuren sich mit dem Kohlenwasserstoff und dem Ammoniak nur dann verbinden, wenn gleichzeitig eine Quantität Wasser mit in die Verbindung eingeht, welche 1 Vol. Sauerstoff enthält, welches genau hinreichte, um irgend ein Radikal zu sättigen und der Verbindung die

Fähigkeit zu ertheilen, Salze nach der Seite 269 gegebenen Definition zu bilden.

Durch diese Betrachtungsweise der salzartigen Verbindungen werden wir ferner zu der Annahme geführt, daß die organischen Säuren und Basen nur Oxyde mehr oder minder zusammengesetzter Radikale sind und daß in vielen Fällen, wenn man 1 Vol. Sauerstoff von der die Sättigungscapacität einer Säure oder Base vorstellenden Formel abzieht, eine gewisse Anzahl Elemente übrig bleibt, welche 2 oder 4 Vol. eines Radikals darstellen, das manchmal frei, manchmal auch nur in Verbindung erhalten werden kann. Die merkwürdigen Arbeiten der Herren Liebig und Wöhler über die Benzoesäure, so wie auch die Betrachtungen des Herrn Berzelius über die organischen Verbindungen unterstützen das Bemerkte.

3) Da das Wasser unter den Metalloiden bis jetzt bloß mit dem Chlor, Brom und Jod verbunden werden konnte, wie es sich mit der schwelligen Säure und andern Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt, sind wir einigermaßen berechtigt nach den Gesetzen, welchen die Bildung der Salze unterliegt, Zweifel hinsichtlich der Einfachheit des Chlors, Broms und Jods zu erheben und es scheint mir sogar nicht unmöglich, daß man eines Tages ihre zusammengesetzte Natur darthun wird.

Wenn ich in dieser Arbeit nicht alle Verbindungen der hauptsächlichsten elektronegativen Körper behandelte, welche wie die Sauerstoffverbindungen unter die aufgestellten Gesetze gebracht werden können, so geschah dieß nur, weil ich mir nicht anmaße einen so umfassenden Gegenstand allein behandeln zu können, welcher außerdem physikalische und krystallographische Kenntnisse erfordert, die ich nicht besitze.

Ich habe mit der Entwicklung der Principien angefangen, welche mich bei den Sauerstoffverbindungen leiteten, weil deren Anwendung bei dieser Körperklasse, welche eine große Menge nach der gegenwärtigen Theorie Unerklärliches umfaßt, am leichtesten war.

Analyse des Mineralwassers des neugefassen ten sogenannten untersten Brunnens bei Homburg vor der Höhe;

von
Dr. Justus Liebig.

Das Homburger Mineralwasser, dessen Zusammensetzung ausgemittelt wurde, gehört zu den salinischen Sauerlingen; seine Hauptbestandtheile sind Chlormetalle mit vorwaltendem Chlornatrium; außer diesen enthält es in ziemlich reichlicher Menge kohlensaure Erden, die in freier Kohlensäure gelöst sind. Läßt man das Wasser an der Luft stehen, so entweicht, unter Entwicklung von Luftblasen, eine große Quantität Kohlensäure, die Flüssigkeit trübt sich, und es setzt sich nach längerer Zeit ein gelblicher Niederschlag ab; wird die Flüssigkeit gekocht, so vermehrt sich derselbe bedeutend.

Dieser Niederschlag besteht aus kohlensaurem Kalk, Bittererde und Eisenoxydul; der von dem Niederschlag abfiltrirte Theil des Wassers wurde auf gewöhnliche Weise untersucht, und es war darin Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und außerdem noch geringe Antheile von Schwefelsäure und Kieselerde enthalten.