

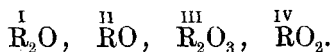
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. F. Flawitzky zu Kasan.

3. Ueber den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente;

von

Flawian Flawitzky.

Die Lehre von den Formen der chemischen Verbindungen findet ihre Formulirung in der Theorie der Werthigkeit, deren Thesen in Bezug auf die ersten vier Gruppen des periodischen Systems der Elemente sehr einfach und folgerichtig sind. Nimmt man als Einheit der Werthigkeit die Fähigkeit der elementaren Atome zur Bindung oder Ersetzung eines Wasserstoffatoms oder äquivalenter Atome anderer Elemente oder zusammengesetzter Gruppen an, so erlangt man die Möglichkeit, in den ersten vier Gruppen die Verbindungsformen der Elemente ableiten zu können, wenn man jede Gruppe in der ihr zukommenden Reihenfolge auf die folgenden vier Typen bezieht:

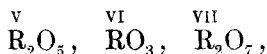


Durch diese Typen der Sauerstoffverbindungen lassen sich alle möglichen Atomverhältnisse der Elemente der ersten vier Gruppen in ihren wichtigsten Formen, d. h. in den Salzen, zum Ausdruck bringen, da nicht nur die Amphidsalze, sondern auch die Haloidsalze und andere Verbindungen sich auf diese 4 Typen zurückführen lassen.

Von der vierten Gruppe angefangen, erschienen neben den Sauerstoffverbindungen die nicht weniger wichtigen Wasserstoffverbindungen, welche sowohl in ihrem Typus, als auch in ihrem chemischen Verhalten scharf hervortretende Eigenschaften besitzen. Der Typus der vierten Gruppe lässt sich in gleicher Weise auch bei den Wasserstoffverbindungen anwenden, deren Repräsentanten beim Kohlenstoff und Silicium die Zusammensetzung: $\overset{\text{IV}}{\text{RH}_4}$ besitzen.

Ganz anders verhält sich die Sache in den folgenden drei

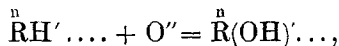
58 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den Gruppen; denn während die Werthigkeit der Elemente in den höheren Sauerstoffverbindungen regelmässig von 5 bis 7 steigt:



nimmt sie bei den Wasserstoffverbindungen von 3 bis 1 ab:

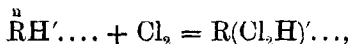


Auf Grund dieses Verhaltens wird für die drei Metalloidgruppen der Elemente eine verschiedene Werthigkeit angenommen: eine nach den Wasserstoff, die andere nach den Sauerstoffverbindungen. Diese zweierlei Werthigkeit entspricht offenbar dem verschiedenen Verhalten der Metalloide¹⁾, da die Wasserstoffformen den Metallverbindungen der Metalloide und die Sauerstoffformen den Schwefel- und Halogenverbindungen entsprechen. Die Formen der Halogenverbindungen der Metalloide müssen mit den Formen der Verbindungen des Sauerstoffs zusammengestellt werden, nicht des Wasserstoffs, wie dies allgemein angenommen wird, denn es existiren Pentahalogenverbindungen in der Gruppe der Elemente des Stickstoffs mit Phosphor, Arsen und Antimon. Diese Verbindungen lassen sich durch den drei Wasserstoffatome enthaltenden Typus nicht erklären, wenn sie nicht als Molekularverbindungen betrachtet werden, wozu gegenwärtig durchaus kein Grund vorhanden ist, nach Feststellung des Typus der fünfwerthigen Sauerstoffverbindungen, mit welchen die Halogenverbindungen durch die gegenseitige Ersetzung der Chloratome und Wasserreste oder Hydroxyle im innigsten genetischen Zusammenhange stehen. Ausserdem entspricht die metaleptische Substitution des Wasserstoffs durch die Halogene vollkommen der Oxydationsreaction der Wasserstoffverbindungen. Wie die Sauerstoffatome, indem sie sich mit den Wasserstoffatomen verbinden und Wasserreste bilden, die Bindung der Wasserstoffatome ersetzen:



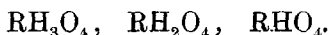
¹⁾ Metalloide nenne ich die 14 Elemente: F, Cl, Br, J, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Si, deren Wasserstoffverbindungen in Gasform zu existiren fähig sind.

ebenso müssen auch die Chloratome, z. B. beim Chloriren, folgendermassen reagiren:



aber aus der Gruppe $(\text{Cl}_2\text{H})'$ scheidet sich in Ermangelung einer Bindung HCl aus, und es erfolgt einfache Substitution $\overset{n}{\text{RCl}} \dots$

Die Annahme, dass die Formen der Halogenverbindungen der Metalloide denen der Sauerstoffverbindungen gleich sind, ermöglicht, die zweierlei Werthigkeit der Metalloide durch ihr verschiedenes Verhalten zu erklären und zwar einerseits zu den metallischen Elementen, die den entgegengesetzten chemischen Charakter besitzen, und andererseits zu den Elementen von ähnlichem Charakter, d. h. zu einander. Wie natürlich dieser Unterschied der beiden Arten von Werthigkeit auch erscheinen mag, so ist dennoch der zwischen beiden stehende Zusammenhang, der sich dadurch offenbart, dass die Summe der Werthigkeit nach den Sauerstoff- und den Wasserstoffverbindungen immer gleich 8 ist, deutlich zu erkennen. Ausserdem erweist sich die Anzahl der Wasserstoffatome in den Wasserstoffverbindungen und in den beständigen Hydratformen der Sauerstoffverbindungen, d. h. in den Säuren, in den meisten Fällen als die gleiche, infolge dessen die höheren Säuren ihrer Zusammensetzung nach gleichsam als oxydirte Wasserstoffverbindungen, die vier Sauerstoffatome addirt haben, erscheinen:

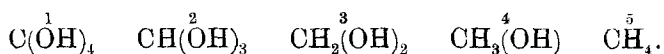


Dieser Zusammenhang zwischen den Formen der Wasserstoffverbindungen der Metalloide lässt vermuthen, dass der zweierlei Werthigkeit eine allgemeine Ursache zu Grunde liegen muss, welche auch diesen Unterschied selbst erklären wird. Die Aufdeckung des inneren Zusammenhanges der beiden Arten von Werthigkeit bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Zum Ausgangspunkte meiner weiteren Folgerungen wähle ich einen Repräsentanten der vierten Gruppe der Elemente, nämlich den Kohlenstoff, als ein Element, das in jeder Beziehung am vollständigsten untersucht ist, dank seiner Rolle in der organischen Chemie. Sodann stellt der Kohlenstoff in

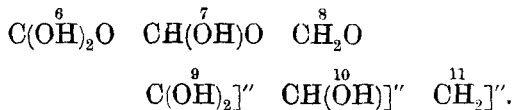
seinen Verbindungen den complicirtesten aller Typen dar, welche den ersten vier Gruppen des periodischen Systems der Elemente entsprechen und systematisch bei allen Verbindungen desselben durchgeführt sind. Wenn dazu in Betracht gezogen wird, dass der Kohlenstoff, zugleich mit dem Silicium, ein Element darstellt, bei welchem die stabilen Wasserstoffverbindungen, die ihrem Typus nach den Sauerstoffverbindungen gleich sind, beginnen, so erscheint die Wahl der Kohlenstoffverbindungen zum Ausgangspunkt unvermeidlich, sowohl im Sinne des Ueberganges von weniger complicirten zur complicirteren (von der fünften Gruppe an stösst man auf complicirtere Formeln als beim Kohlenstoff) als auch im Sinne des continuirlichen Ueberganges von Bekanntem, gut Erforschtem zu Unbekanntem, das noch zu erforschen ist.

In der organischen Chemie sind die typischen Formen der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff durch die constante Werthigkeit und auch genetisch mit einander verbunden, da jedes Wasserstoffatom durch Halogenatom und jedes Halogenatom durch den Wasserrest oder das Hydroxyläquivalent ersetzt werden kann. Die Hydroxylverbindungen führen, indem sie die Elemente des Wassers verlieren, consequent zu den Anhydridverbindungen, deren Zusammenhang mit den ursprünglichen Verbindungen sowohl durch ihre Bildungsweise, als auch dadurch bestimmt wird, dass sie durch entsprechende Addition mit Wasser wieder in die ursprünglichen Formen übergehen. Zur Veranschaulichung stelle ich hier alle der Theorie der Werthigkeit nach möglichen Verbindungen des Kohlenstoffs zusammen. Entsprechend der äquivalenten Substitution des Wasserrestes durch Wasserstoffatome ergeben sie folgende Grundformen:

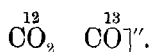


Obgleich von diesen 5 Verbindungsformen, welche der Theorie der Werthigkeit und der äquivalenten Substitution nach möglich sind, als wirklich existirend nur die beiden letzteren, Methylalkohol und Methan, bekannt sind, so wird trotzdem die Nothwendigkeit der Annahme aller 5 Formen durch die entsprechenden Ester gerechtfertigt, welche sich beständiger als die Hydroxylderivate erweisen.

Aus diesen Grundformen leiten sich durch Ausscheiden der Elemente einer Wassermolekel die folgenden Anhydridformen ab:



Ihrer Bildung entsprechend, müssen dieselben als erste Anhydride bezeichnet werden. Von diesen 6 Formen der ersten Anhydride stellt die sechste den Typus der Kohlensäure dar, die siebente den der Ameisensäure und die achte den Aldehyd der letzten. Alle drei ungesättigte Formen, die neunte, zehnte und elfte sind im freien Zustande unbekannt, obgleich die letzte, die elfte, Methylen genannt wird. Einige der Formen der ersten Anhydride, welche die Elemente des Wassers enthalten, können noch eine weitere Ausscheidung von Wasser erleiden und folglich zweite Anhydride bilden, deren Zusammensetzung die folgende ist:



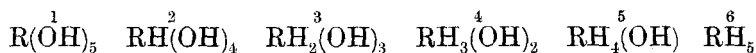
Diese beiden Verbindungen entsprechen vollständig der Vorstellung, nach welcher sie als zweite Anhydride betrachtet werden. Eine nähere Betrachtung des Kohlensäureanhydrids wäre natürlich überflüssig; was aber das Kohlenoxyd anbetrifft, so wird der Zusammenhang desselben mit der Grundform dadurch vollkommen gerechtfertigt, dass es sich mit den ätzenden Alkalien zu ameisen-sauren Salzen verbinden kann, welche zweifellos Derivate des ersten Anhydrides einer der Grundformen, nämlich der zweiten, sind. An dieser Stelle halte ich es für angemessen zu bemerken, dass auf Grund der angeführten Zusammenstellung der Formen der Kohlenstoffverbindungen das Kohlenoxyd CO und das Methylen CH₂, trotzdem sie ihrer Werthigkeit nach vollständige Analoga sind, als Anhydridformen verschiedener Ordnung erscheinen: CH₂ gehört zu den ersten, CO zu den zweiten Anhydriden.

Aus der Betrachtung der eben abgeleiteten Verbindungsformen des Kohlenstoffs ergiebt sich sofort die Möglichkeit der Existenz von mehr als der Hälfte der Formen, von dreizehn sieben, welche im freien Zustande unbekannt sind. Diese

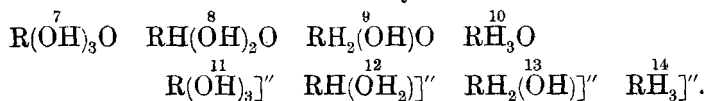
Wechselbeziehungen der theoretisch möglichen Formen der Kohlenstoffverbindungen müssen einem allgemeinen Gesetze entsprechen, das die Verbindungsformen aller übrigen Metalloide in Zusammenhang bringt.

Auf Grund dieses wollen wir nun die soeben auseinander-gesetzte Betrachtung mit den Elementen der folgenden drei Gruppen des periodischen Systems anstellen. Der grösseren Werthigkeit dieser Elemente entsprechend können wir natürlich a priori voraussetzen, dass wir einerseits eine unvergleichlich grössere Mannigfaltigkeit in den möglichen Verbindungsformen und andererseits eine grössere Anzahl von im freien Zustande unbekannten Formen treffen werden, und zwar letzteres nicht nur in Folge der geringen Beständigkeit, sondern ausserdem auch in Folge des unvergleichlich geringeren Erforschtseins dieser Formen, im Vergleich mit denen des Kohlenstoffs.

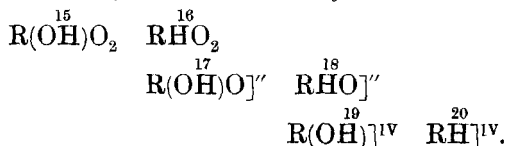
Wenn wir das soeben Auseinandergesetzte zur Ableitung der Verbindungsformen der übrigen Gruppen anwenden, indem wir der Reihe nach, entsprechend der Werthigkeit, zu den complicirteren Verbindungen übergehen, so erhalten wir zunächst für die fünfwerthigen Elemente die folgenden Grundformen:



Durch Ausscheiden einer Molekel Wasser ergeben sich aus diesen Formen die ersten Anhydride:



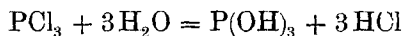
Diese ersten Anhydride müssen durch Verlust eines Wassermolekels, und die Grundformen folglich durch Ausscheiden von zwei Mol. Wasser, die zweiten Anhydride bilden:



Von diesen theoretisch abgeleiteten 20 Formen sind nur sehr wenige bekannt, trotzdem kann aber die Zusammen-

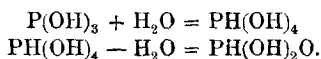
stellung der bekannten mit den im freien Zustande unbekannten Formen die Ueberzeugung gewähren, dass die Anwendung der Lehre von der constanten Werthigkeit auf die fünfwerthigen Elemente ebenso gerechtfertigt ist, wie in Bezug auf den Kohlenstoff. Zunächst wollen wir diese Formen nur auf die Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors anwenden, da diese zu den am meisten erforschten Elementen gehören. Wie der Kohlenstoff, so zeigen auch der Stickstoff und der Phosphor die Eigenheit, dass die grösste Anzahl von beständigen Formen nicht unter den Grundformen, sondern unter den Anhydriden angetroffen wird. Beim Stickstoff erscheinen als die beständigsten Säuren diejenigen, welche den Formen der zweiten Anhydride entsprechen, z. B. die Salpetersäure $N(OH)O_2$ (die 15. Form) und die salpetrige Säure $N(OH)O$ (die 17. Form). Für die Salpetersäure müssen auch höhere Hydrate angenommen werden, unter denen wir die Verbindung $HNO_3 + 2H_2O$ treffen, welche der Grundform $N(OH)_5$ entspricht; letztere erscheint als Typus, nach dem auch einige Hydratsalze zusammengesetzt sind, z. B. $(Ca, Sr, Cd)(NO_3)_2 + 4H_2O$. Die Grundform $N(OH)_5$ und das erste Anhydrid $N(OH)_3O$ treten auch als Typen basischer Salze auf. Es sind z. B. die von Klinger¹⁾ dargestellten Salze $Cd(OH) \cdot NO_3 \cdot H_2O$ und $Pb(OH)NO_3$ nichts anderes als $Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \cdot CdO$ und $Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot PbO$, d. h. sie entsprechen den Typen $HNO_3 + 2H_2O$ und $HNO_3 + H_2O$.

Unter den Phosphorsäuren haben wir: die Orthosäure H_3PO_4 , die dem ersten Anhydride entspricht (7. Form) und die Metasäure HPO_3 , die der Salpetersäure analog ist. Für die niederen Säuren — die phosphorige und unterphosphorige — kennt man nur die Formen der ersten Anhydride, für welche Isomeriefälle möglich sind: die der Grenzformen $RH(OH)_2O$ und $RH_2(OH)O$ (8. und 9. Form) und der ungesättigten Formen $R(OH)_3$ und $RH(OH)_2$ (11. und 12. Form). Auf die Existenz isomerer Formen der phosphorigen Säure weist der Widerspruch hin, der darin besteht, dass die Säure zweibasisch ist, während ihre Bildung aus dem Phosphortrichlorid nach der Reaction:



¹⁾ JB. 1883, S. 389.

64 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den stattfindet, welche der Bildung des Triäthylesters $P(OC_2H_5)_3$ analog ist. Dieser Reaction nach müsste die phosphorige Säure eine ungesättigte dreibasische Säure sein, da sie aber nur bimetallische Salze bildet, so wird ihr die Structur $PH(OH)_2O$ zugeschrieben. Die Umlagerung der Form $P(OH)_3$ in $PH(OH)_2O$ lässt sich leicht erklären, wenn man sich vorstellt, dass der Mechanismus derselben der gleiche ist, wie überhaupt bei allen Umlagerungen, bei denen zuerst eine Hydratation vor sich geht, worauf die Elemente des Wassers dann in einer anderen Reihenfolge ausgeschieden werden, als sie addirt wurden:



Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe sind nach dem allgemeinen Typus RH_3 , des Repräsentanten des ersten Anhydrides der Ausgangsform $RH_4(OH)$, zusammengesetzt. Ihre Entstehung aus letzterer durch Ausscheiden von H_2O weist direct darauf hin, dass ihre Form eine ungesättigte ist, was durch die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors auch vollkommen bestätigt wird. Das Ammoniak kann sich mit Wasser verbinden, es rechtfertigt also die Ableitung seiner Form aus der Grundform. Wenn die chemische Individualität dieser Substanz, im Sinne seiner Beständigkeit, nur schwach hervortritt, so erscheinen die entsprechenden Halogenverbindungen als scharf bestimmte chemische Verbindungen, als die bekannten Haloidsalze des Ammoniums.¹⁾ Mit der Zunahme des Atomgewichts nimmt die Beständigkeit der Grundform $RH_4(OH)$ ab, wie sich dies an der geringeren Stabilität der Verbindungen des Phosphors im Vergleich mit denen des Ammoniums deutlich offenbart. In den Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und des Phosphors finden wir auf diese Weise eine vollständige Rechtfertigung der Ansicht, nach welcher diese Verbindungen als die ersten Anhydride der Grundform $RH_4(OH)$ betrachtet werden, d. h. als Derivate fünfwerthiger, nicht dreiwerthiger Elemente.

In naher Beziehung zum Ammoniak befindet sich das Hydroxylamin, dessen Zusammensetzung zwei Formen der

¹⁾ O. Neuberg, Ber. 24, 2544.

ersten Anhydride entsprechen: RH_3O und $\text{RH}_2(\text{OH})$ (die 10. und 13. Form); folglich sind für das Hydroxylamin zwei Structurfälle möglich. Die Wasserverbindung beider Formen muss ein und dieselbe sein: $\text{NH}_3(\text{OH})_2$ (die 4. Form), d. h. sie muss im Verhältniss zum Aetzammoniak $\text{NH}_4(\text{OH})$ gleichsam das Glykol darstellen.

Die Ableitung der Form der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe von dem fünfwerthigen Typus wird durch alle Eigenschaften dieser Verbindungen gerechtfertigt; es liegt daher durchaus kein Grund vor, einen Unterschied der Werthigkeit dieser Elemente dem Sauerstoff und dem Wasserstoff gegenüber zu machen. Die Werthigkeit gegenüber dem letzterem erweist sich als der gegenüber dem ersteren untergeordnet, also die niedere Werthigkeit der höheren. Hieraus ergibt sich als wichtige Folgerung, dass, ebenso wie in der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, so auch in der fünften, die Werthigkeit der Elemente gegenüber dem Sauerstoff und Wasserstoff die gleiche ist und dass der ganze Unterschied nur darin liegt, dass die Grundform RH_5 der vollkommenen Wasserstoffverbindung der Elemente der Stickstoffgruppe unbeständig ist, während als stabile Form das erste Anhydrid der gemischten Form $\text{RH}_4(\text{OH})$ erscheint, welche wieder ihrerseits so unbeständig ist, wie alle Grundformen dieser Gruppe. Das Verhalten der stabilen Wasserstoffform zu der Grundform ist dasselbe wie bei den meisten Säuren des Phosphors: H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 und auch bei H_3AsO_4 und den Salzen M_3AsO_3 .

Die Analogie des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff tritt beim Vergleichen der Lichtbrechungsvermögen in den verschiedenen Verbindungsformen hervor. Für den Kohlenstoff ist bewiesen, dass in seinen ungesättigten Verbindungen die Atomrefraction grösser ist als in seinen Grenzverbindungen. In letzteren beträgt z. B. die Atomrefraction des Kohlenstoffs für die Wasserstofflinie α und den Strahl A von unendlicher Wellenlänge:

$$C_\alpha = 5,0 \text{ und } C_A = 4,86.$$

Wenn aber doppelte Kohlenstoffbindungen vorliegen, so ist

$$C_\alpha = 6,2 \text{ und } C_A = 5,86.$$

Ebendasselbe erweist sich auch für den Stickstoff. Aus

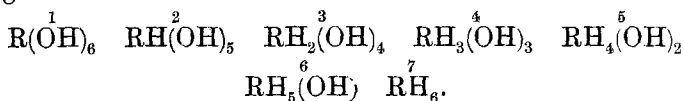
66 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den dem specifischen Brechungsvermögen des Triäthylamins leitete Brühl für den Stickstoff die folgende Atomrefraction ab:

$$N_\alpha = 5,75 \text{ und } N_A = 5,35;$$

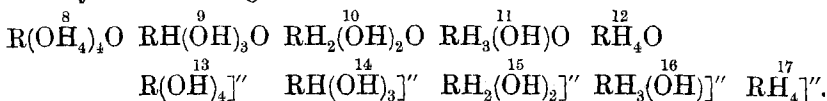
aus den Daten von Kanonnikow¹⁾ berechnete ich für die Gruppe NO₃ in den salpetersauren Salzen:

$$N_\alpha = 4,65 \text{ und } N_A = 4,36.$$

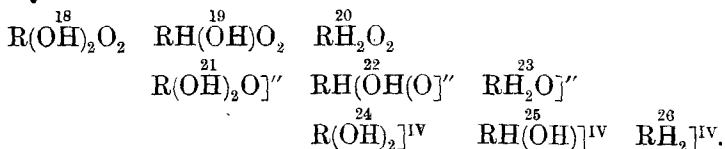
Für die sechste Gruppe des periodischen Systems der Elemente ergeben sich auf Grund ihrer Sechswerthigkeit die folgenden Grundformen:



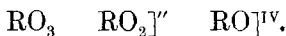
Entzieht man diesen H₂O, so erscheinen folgende erste Anhydride als möglich:



Aus diesen ersten Anhydriden müssen durch weiteres Ausscheiden von H₂O, in Bezug auf die Grundformen, zweite Anhydride erhalten werden:



Dritte Anhydride werden endlich die folgenden sein:



Bei der Betrachtung dieser Formen werde ich mich nur auf die Verbindungen des Schwefels beschränken, da letzterer das am meisten erforschte Element dieser Gruppe ist. Für den Schwefel sind von den dritten Anhydriden nur zwei bekannt, SO₃ und S₂O₂, obgleich auch SO zu erwarten ist, wenn man die Existenz von SeO berücksichtigt. Unter den Hydratverbindungen beider Anhydride des Schwefels zeichnen sich durch grössere Beständigkeit diejenigen aus, welche den zweiten Anhydriden entsprechen; hierher gehören die normale

¹⁾ Ber. 17, Ref. 159.

Schwefelsäure und ihre wasserfreien Salze, sowie auch die schwefligsauren Salze. Für die letzteren Derivate des Schwefligsäureanhydrides erscheinen, ebenso wie auch für die phosphorige Säure, zwei mögliche Formen: $\text{SH}(\text{OH})\text{O}_2$ und $\text{S}(\text{OH})_2\text{O}]''$ (19. und 20. Form). Die Grundform und das erste Anhydrid, die selbst für die Schwefelsäure weniger beständig sind, erscheinen: als krystallinisches Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, das sich bei 8° bildet und als flüssiges Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, dem das Maximum der Contraction und der Temperaturerhöhung beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser entspricht.¹⁾ Der Grundform $\text{S}(\text{OH})_6$ entspricht auch die Zusammensetzung des Hydratsalzes $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und des höchsten basischen Quecksilbersalzes Hg_3SO_6 .²⁾ Beim Schwefligsäureanhydride, das kein einziges beständiges Hydrat bildet, lassen sich auch keine scharf hervortretenden Hydrate erwarten, welche der Grundform und dem ersten Anhydride entsprechen würden, da selbst die Form des zweiten Anhydrides, das am beständigsten ist, nur in den Salzen zum Vorschein kommt. Dennoch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass unter den Salzen mit Krystallisationswasser und in ihren wässrigen Lösungen Hydrate aufgefunden werden, welche auch diesen Formen entsprechen. Als bereits existirendes Beispiel kann das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dienen, das dem ersten Anhydride $\text{RH}(\text{OH})_3\text{O}$ oder $\text{R}(\text{OH})_4]''$ entspricht.

Die ausserordentlich gewöhnliche Ersetzung der Halogene durch den Wasserrest und umgekehrt giebt Veranlassung, dass die Formen der Hydroxyl- und Halogenverbindungen am nächsten zusammengestellt werden. Die Halogenverbindungen der Typen RX_4 und RX_2 erscheinen dann als Repräsentanten der beiden Formen des ersten und zweiten Anhydrides $\text{R}(\text{OH})_4]''$ und $\text{R}(\text{OH})_2]^{IV}$, die im freien Zustande unbekannt sind.

Von den drei theoretisch möglichen Formen der Wasserstoffverbindungen RH_6 , RH_4 und RH_2 (7., 17. und 26. Form) erscheint als einzig stabile Form diejenige, die den zweiten Anhydriden entspricht; diese Formen sind, wie wir gesehen, auch für die Sauerstoffverbindungen die stabilsten. Die Wasserstoff-

¹⁾ D. Mendelejew, Untersuchung wässriger Lösungen S. 241 (in russ. Sprache).

²⁾ Blomstrand, dies. Journ. [2] 34, 458.

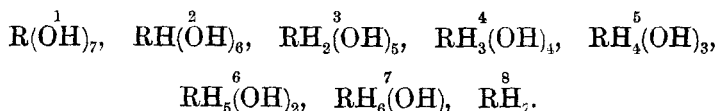
verbindungen von Typus RH_2 müssen ungesättigte und nach ihrer Bildungsweise durch Ausscheiden von $2H_2O$ auf Kosten von H_2 und $(OH)_2$ aus der Grundform $RH_4(OH)_2$ vierwerthige Verbindungen sein. Dass dieser Typus in der That ungesättigten Formen zukommt, offenbart sich in den organischen Derivaten. Die Thioäther können sich nämlich mit $C_nH_{2n+1}J$ zu Sulfinjodüren verbinden, z. B. zu $S(C_2H_5)_3J$, das augenscheinlich der Form der ersten Anhydride $RH_3(OH)$ entspricht, da es durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in $S(C_2H_5)_3OH$ übergeht. Dass die Thioäther ungesättigte Verbindungen sind, offenbaren sie durch ihre Fähigkeit, sich mit Brom und mit Haloidsalzen zu verbinden, z. B. zu $S(C_2H_5)_2Br_2$, $S(C_2H_5)_2HgCl_2$ und $S(C_2H_5)_2PtCl_4$.

Der Form $RH_2(OH)_2$ (der 15. Form) kann die Reihe der Sulfone entsprechen, welche als Derivate des vierwerthigen Schwefels betrachtet werden; zur Bestätigung dieser Ansicht lässt sich das Lichtbrechungsvermögen dieser Verbindungen anführen, aus welchem für den Schwefel eine andere Atomrefraction abgeleitet wird, als aus dem specifischen Brechungsvermögen der schwefelsauren Salze und der zweiwerthigen Verbindungen des Schwefels. Kanonnikow¹⁾ berechnet für die schwefelsauren Salze $S_{\alpha}^{IV} = 4,8$ und für die Sulfone $S_{\alpha}^{IV} = 8,9$, Nasini²⁾ dagegen $= S_{\alpha}'' = 16,05$ und $-S_{\alpha}'' = 14,0$. Wie beim Kohlenstoff und Stickstoff, so ist auch hier die Atomrefraction desto geringer, je grösser die Anzahl der gesättigten Affinitäten des Schwefels ist. Auf Grund dieser Daten muss zweifellos gefolgert werden, dass der gewöhnliche Typus RH_2 ungesättigt ist, wodurch auch die Fähigkeit der Schwefelmetalle zur Bildung von Hydraten und Doppelverbindungen zu erklären ist. Auf diese Weise erscheint die Anschauung, nach welcher eine gewöhnliche Wasserstoffverbindung als ungesättigtes Anhydrid der Grundform betrachtet wird, auch in der Gruppe der sechswerthigen Metalloide durchaus nicht im Widerspruch mit bekannten Thatsachen, sondern führt im Gegentheil zu einer vollständigen Erklärung der Verbindungen, welche bei der Annahme, dass RH_2 eine Grenzform darstellt, unverständlich bleiben.

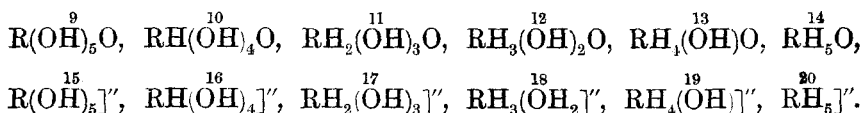
¹⁾ Ber. 17, Ref. 159.

²⁾ Das. 20, Ref. 194.

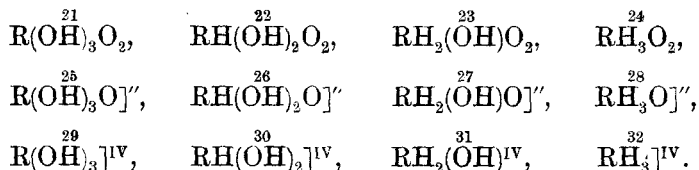
In der 7. Gruppe des periodischen Systems der Elemente sind folgende Grundformen möglich:



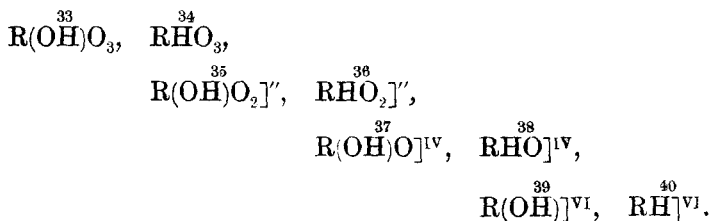
Aus diesen leiten sich durch Austritt von H_2O folgende ersten Anhydride ab:



Aus den ersten Anhydriden lassen sich durch Ausscheiden von H_2O (also aus den Grundformen von $2\text{H}_2\text{O}$) folgende zweiten Anhydride ableiten:



Endlich besitzen auch die zweiten Anhydride, die noch Elemente des Wassers enthalten, die Fähigkeit zur weiteren Ausscheidung von H_2O , als deren Resultat Formen möglich sind, die schon Produkte der Ausscheidung von $3\text{H}_2\text{O}$ aus den Grundformen darstellen und daher als dritte Anhydride erscheinen:



Bei genauerer Betrachtung dieser zahlreichen und äusserst mannigfaltigen Formen lässt sich zunächst bemerken, dass analog den ersten Gruppen als stabilste und daher gewöhnliche die Formen erscheinen, welche den äussersten, d. h. den 3. Anhydriden entsprechen. Die Formen 33, 35 und 37 bilden

in der That die Typen der wasserfreien Salze der Ueberchlorsäure, der Chlorsäure und der chlorigen Säure, z. B. der wasserfreien Kaliumsalze: KClO_4 , KClO_3 und KClO_2 . Die letzte Form (40) stellt den Typus der Halogenwasserstoffsäuren und der ihnen entsprechenden Halogenverbindungen vom allgemeinen Typus R_nM^n dar, worin M^n ein n-werthiges Element ist.

Wenn wir nun eine Zusammenstellung der stabilen Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen aller betrachteten Gruppen machen, so zeigt es sich, dass die Gleichheit der Anzahl der Wasserstoffatome in beiden Arten von Verbindungen dadurch bedingt wird, dass die stabilen Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen zu den Grundformen in dem gleichen Verhältnisse stehen, d. h. sie erscheinen beide als Anhydride ein und derselben und dabei stetig zunehmenden Ordnung; die stabilen Formen der 5. Gruppe sind erste Anhydride, die der 6. Gruppe zweite Anhydride und die der 7. Gruppe dritte Anhydride. Dies erklärt vollkommen den Unterschied in der Werthigkeit der beständigen Formen der Wasserstoffverbindungen und der höheren Sauerstoffverbindungen. Die Ausscheidung von Wasser bei der Bildung der ersteren erfolgt auf Kosten von H und (OH), daher entspricht einem jeden ausgeschiedenen Wassermolekül eine Abnahme der Werthigkeit um 2; wenn dagegen die Wasserausscheidung auf Kosten der Wasserreste vor sich geht, so bleibt die Werthigkeit unverändert, was bei den Formen der Fall ist, welche eine der Werthigkeit gleiche Anzahl von Wasserresten enthalten. Diesem entsprechend müsste die Werthigkeit der Wasserstoffverbindungen beim Uebergange von einer Gruppe zu einer anderen, höheren, um 2 abnehmen, da aber die Werthigkeit der Gruppen regelmässig um 1 zunimmt, so beträgt die Abnahme der Werthigkeit der Wasserstoffverbindungen im Ganzen nur 1. Diese Abnahme der Werthigkeit gegenüber dem Wasserstoff deckt sich durch die Zunahme der Werthigkeit gegenüber dem Sauerstoff, sodass schliesslich die Summe beider Werthigkeiten in den verschiedenen Gruppen sich als constant, gleich 8 erweist, denn die Summanden sind:

4	5	6	7
4—0	5—2	6—4	7—6.

Bezeichnet man mit n die Zunahme der Werthigkeit über vier, und mit m die Anzahl der Wassermoleküle, die sich bei der Bildung der beständigen Formen aus den Grundformen ausscheiden, so lässt sich die Werthigkeit der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen durch zwei Summanden, deren Summe gleich 8 ist, ausdrücken:

$4 + n - m \cdot 0$ für die Sauerstoffverbindungen.

$4 + n - m \cdot 2$ für die Wasserstoffverbindungen.

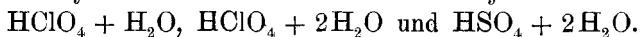
Offenbar ist also $n = m$, wenn es 0, 1, 2, 3 und 4 bedeutet. Der Zusammenhang zwischen der Werthigkeit der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente besteht folglich darin, dass die Anzahl der Wassermoleküle, die sich bei der Bildung der stabilen Wasserstoffverbindungen aus den Grundformen ausscheiden, der Zunahme der Sauerstoff-Werthigkeit der Gruppe über 4 gleich kommt.

Wenn dies richtig ist, so müssen sowohl die Sauerstoff-, als auch die Wasserstoffformen die gleiche Fähigkeit zur Addition von Wasser oder von äquivalenten Verbindungen besitzen. Die Rechtfertigung dieser Folgerung muss als Beweis von der Richtigkeit der aufgestellten Thesen dienen; dieses trifft nun gerade mit auffallender Deutlichkeit für die Halogen-Gruppe zu, welche von den bis jetzt betrachteten Gruppen die höchste Werthigkeit besitzt und daher das grösste Interesse bietet, denn es wird begreiflicher Weise immer angenommen, dass verwickelteren Verhältnissen einfachere zu Grunde liegen. Letztere These scheint mir von besonderer Wichtigkeit für die Theorie zu sein, die ich entwickelte, denn an der Gruppe der Halogene bestätigt sich diese am besten, und zwar einerseits infolge des reicheren thatsächlichen Materials, und andererseits infolge des deutlicheren Hervortretens der freien, nicht gesättigten Affinitäten.

Die Zugehörigkeit zu einer jeden Kategorie der Anhydride muss zu allererst der Fähigkeit entsprechen, Wasser oder äquivalente Moleküle anderer Verbindungen addiren zu können und zwar gerade in der Menge, die der Ordnung des Anhydrides entspricht. Mit anderen Worten heisst dies, dass eine jede Form, die aus der Grundform durch Ausscheiden einer gewissen Anzahl von Wassermolekülen erhalten wird,

umgekehrt durch Addition eben derselben Anzahl von Molekülen wieder in die Grundform zurückkehren muss. Bei den Anhydridformen ein und derselben Ordnung muss natürlich eine vollständige Gleichheit der Hydrate, d. h. des Gehaltes an sogenanntem Krystallisationswasser vorliegen. Zur Kontrolle dieses ist gegenwärtig schon genügendes Material vorhanden, durch welches man die drei Formen der dritten Anhydride der Halogengruppe vergleichen kann: 1. Die Ueberchlor-, Ueberbrom- und Ueberjodsäure und deren Salze, welche der 33. Form $R(OH)_3O_3$ entsprechen. 2. Die Chlor-, Brom- und Jodsäure und ihre Salze, welche der 35. Form $R(OH)_3O_2$ entsprechen. 3. Die Halogenwasserstoffsäuren und ihre Derivate im Allgemeinen, welche der 40. Form RH entsprechen. Alle diese Formen müssen, da sie dritte Anhydride sind, die Fähigkeit besitzen, zu ihren Grundformen zurückzukehren: zum zweiten Anhydride durch Addition von H_2O , zum ersten Anhydride durch Addition von $2H_2O$ und endlich zur Grundform durch Addition von $3H_2O$.

Die Anschauung, nach welcher die ersten Hydrate bei den Halogenen für unvollständige Hydrate oder — was dasselbe ist — für eine Art von Anhydriden gehalten werden, wird gegenwärtig von vielen Chemikern angenommen, und zwar Dank der Kenntniss solcher bestimmter Verbindungen, wie die Hydrate der Ueberchlor- und Ueberjodsäure:



Nach dem System, das ich vorschlage, stellt $HClO_4 + H_2O$ die 2. Form der Reihe der zweiten Anhydride $R(OH)_3O_2$ dar. Die Verbindungen $HClO_4 + 2H_2O$ und $HJO_4 + 2H_2O$ entsprechen der 9. Form der Reihe der ersten Anhydride $R(OH)_5O$. Man kann also, wenn wir die Existenz von $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $NaJO_4 \cdot 3H_2O$, $Sr(JO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ins Auge fassen, die Annahme der vollständigen Hydrate, welche der Grundform entsprechen, für eine logische Nothwendigkeit ansehen, um so mehr, als die Mehrwerthigkeit der Ueberjodsäure gegenwärtig ganz zweifellos fest steht. Ausserdem ist noch bemerkt worden, dass die Werthigkeit der Ueberjodsäure von der Energie des Metalles beeinflusst wird. Blomstrand¹⁾ weist z. B. darauf hin, dass

¹⁾ C. W. Blomstrand, dies. Journ. [2] **34**, 442.

ebenso wie die Phosphorsäure, die schon durch Eintritt von Na_2 gesättigt erscheint, ein Silbersalz mit Ag_3 bildet, so auch bei HJO_4 die Salze: KJO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und Ag_5JO_6 auftreten. Auf diese Weise entspricht also die Form der dritten Anhydride $\text{R}(\text{OH})\text{O}_3$ dem Salze des energischsten Metalles und die Form der ersten Anhydride $\text{R}(\text{OH})_5\text{O}$ dem Salze des schwächeren Metalles.

Wenn die Frage über die Sauerstoffverbindungen der Halogene für genügend aufgeklärt betrachtet werden kann, so verhält es sich ganz anders hinsichtlich der Wasserstoffverbindungen, welche gleichfalls der 3. Form der Anhydride entsprechen. In Bezug auf die Halogenwasserstoffe herrscht allgemein die Ansicht, dass die in ihnen enthaltenen Halogene einwerthig sind; es ist dies eine der Grundthesen der gegenwärtigen Theorie der Werthigkeit. Wenn man jedoch die Wasserstoffverbindungen der Halogene der allgemeinen Betrachtung unterzieht, nach welcher sie von der Grundform abgeleitet werden, so muss man dieselben als ungesättigte Verbindungen anerkennen und zwar von ganz bestimmter Ordnung, entsprechend den 3. Anhydriden, welche aus den Grundformen durch Ausscheidung von $3\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Da diese Ausscheidung auf Kosten von 3H und $3(\text{OH})$ stattfindet, so muss man die Halogenwasserstoffe als Verbindungen mit sechs freien Affinitäten ansehen, welche die Addition von H_2O , $2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{H}_2\text{O}$ ermöglichen.

Zur Kontrolle dieser theoretischen Folgerung wollen wir uns zu den wirklich vorhandenen Daten wenden und zunächst die Halogenwasserstoffsäuren in Betracht ziehen. Unsere gegenwärtigen Vorstellungen über dieselben sind aus zu einseitigen Beobachtungen entstanden, bei welchen der Einfluss des Wassers vollständig zur Geltung kam, während gerade durch diesen Einfluss die Eigenschaften der wasserfreien Verbindungen vollständig verdunkelt werden können. Dass dies in Wirklichkeit der Fall ist, lässt sich aus den Angaben von G. Gore¹⁾ ersehen, welcher den trocknen flüssigen Chlorwasserstoff einer ausführlichen Untersuchung unterworfen hatte. Der Unterschied in der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs und

¹⁾ Proc. Roy. soc. 1865, 14, 204.

wässriger Chlorwasserstofflösungen auf viele Metalle erwies sich als überraschend. Magnesium z. B. schied mit flüssigem trockenem Chlorwasserstoff keinen Wasserstoff aus; selbst nach 7 tägigem Stehen hatte es sich nur an der Oberfläche verändert; Elektroden aus Mg und Pt gaben in dieser Flüssigkeit keinen galvanischen Strom. Zink schied in flüssigem HCl kein Gas aus und wurde auch nicht merklich verändert; ebenso verhielt sich Cadmium. Auch Zinn schied kein Gas aus und hatte sich in 10 Tagen gar nicht verändert. Eisen blieb im Laufe von 9 Tagen unverändert, nur seine Oberfläche trübte sich. Spätere Beobachtungen von J. B. Cohen¹⁾ zeigten, dass trocknes HCl-Gas nur langsam auf Natrium und gar nicht auf Aluminium einwirkt. Diese Daten offenbaren also den grossen Unterschied zwischen dem wässrigen und wasserfreien Chlorwasserstoff. G. Gore ist der Ansicht, dass dieser Unterschied in der Einwirkung durch ungenügende Berührung des Metalls mit dem HCl infolge der Bildung von unlöslicher Substanz an der Oberfläche nicht erklärt werden kann und führt als Beweis das Verhalten von Kalk an, welcher nach längerer Berührung mit flüssigem Chlorwasserstoff von diesem vollständig durchtränkt war und dennoch in seiner ganzen Masse die Fähigkeit behalten hatte, rothes Lackmuspapier blau zu färben. Im wasserfreien flüssigen Zustande zeigt der HCl die Eigenheiten der Anhydride, mit welchen er auch die Eigenschaft theilt, Nichtleiter des elektrischen Stromes zu sein; sodann geht ihm auch die Fähigkeit ab, bei der Combination von Platinelektroden mit anderen Metallen einen Strom zu erzeugen; die einzige Ausnahme bildet hierbei die Combination mit Aluminium.

Alle angeführten Thatsachen entsprechen vollkommen der Vorstellung, nach welcher der Chlorwasserstoff eine Substanz von Anhydridcharakter ist, was auch von den anderen Halogenwasserstoffen gesagt werden muss. Als weitere Bestätigung dieser Folgerung ist zu erwarten, dass entsprechend der Rückkehr zu den höheren Formen Addition von Wasser in der Menge von H_2O , $2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{H}_2\text{O}$ stattfinden muss. Bestimmte Hydrate sind bereits entdeckt und beschrieben: von Pierre

¹⁾ Ber. 1886, S. 388.

und Puchot¹⁾ das Hydrat $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpt. -18° , von Berthelot²⁾ $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Schmelzpt. -11° und von Rozeboom³⁾ $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das unter $-15,5^\circ$ existirt. Diese Daten weisen auf die Existenz der Formen $\text{RH}_2(\text{OH})$ und $\text{RH}_3(\text{OH})_2$ hin, wonach man erwarten kann, dass auch die Hydrate mit $3\text{H}_2\text{O}$, welche der Grundform $\text{RH}_4(\text{OH})_3$ entsprechen, existiren werden. Als Hinweis auf die Existenz derselben kann die Angabe Berthelot's⁴⁾ dienen, nach welcher die höchste Concentration der Lösung von Jodwasserstoff in Wasser der Zusammensetzung $\text{HJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wenn hiermit im Zusammenhange in Betracht gezogen wird, dass der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Lösung mit einem Gehalt von 40% Chlorwasserstoff vom spec. Gew. 1,2, d. h. die gewöhnliche starke Salzsäure entspricht, so muss man schliessen, dass auch die Grundform, d. h. $\text{RH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in irgend einer Eigenthümlichkeit der Lösung zum Vorschein kommen muss, wie dies beim Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ der Fall ist.

Obgleich die angeführten Thatsachen nur vereinzelte Hinweise auf die Existenz der Hydrate geben, welche durch die von mir entwickelte Theorie vorausgesehen werden, so veranlassen sie dennoch die Aufsuchung weiterer Bestätigungen der theoretischen Folgerungen. Am natürlichsten erscheint es, hierzu die Salze in Betracht zu ziehen, unter denen das Auftreten der vollständigen Hydratformen der Halogenwasserstoffe schon infolge der grösseren Anzahl der Metallverbindungen der Halogene zu erwarten ist. Unter diesen Verbindungen mit Krystallisationswasser findet sich in der That eine bedeutende Anzahl von Hydrat-Verbindungen, welche allen möglichen Formen entsprechen, angefangen von der Grundform der Salze vom Typus der Trihydrate $\text{R}_n\text{M}^n + 3_n\text{H}_2\text{O}$ bis zu den zweiten Anhydriden, d. h. Salzen vom Typus der Monohydrate $\text{R}_n\text{M}^n + n\text{H}_2\text{O}$. Weiterhin werde ich überall die Hydrate in Beziehung zu einem Halogenatom bezeichnen.

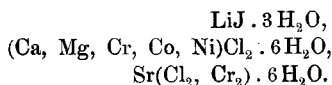
Die Grundform erscheint in den folgenden Hydratsalzen vom Typus der Trihydrate $\text{R}_n\text{M}^n 3_n\text{H}_2\text{O}$:

¹⁾ Compt. rend. 82, 45.

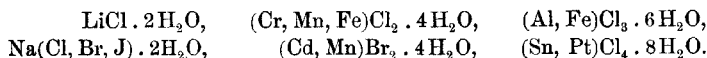
²⁾ Ann. Chim. [5] 14, 369.

³⁾ Rec. trav. chim. 5, (1886) 371.

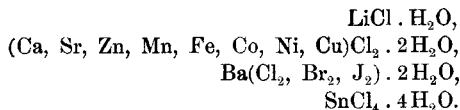
⁴⁾ Mecanique chimique, 2, 165.



Die Form des ersten Anhydrides trifft man in den Salzen des Typus der Dihydrate $\text{R}_n\text{M}^n + 2n\text{H}_2\text{O}$:

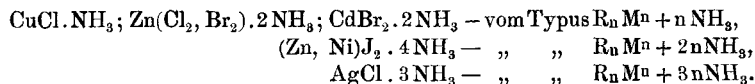


Die Form des zweiten Anhydrids zeigen die Salze vom Typus der Monohydrate $\text{R}_n\text{M}^n + n\text{H}_2\text{O}$:

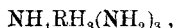


Es giebt also zahlreiche Repräsentanten aller theoretisch möglichen Formen von Hydratsalzen.

Nach der Fähigkeit des Ammoniaks zur Ersetzung von Krystallisationswasser lassen sich die Verbindungen R_nM^n mit $n\text{NH}_3$, $2n\text{NH}_3$ und $3n\text{NH}_3$ erwarten. In Wirklichkeit sind die folgenden bekannt:



Troost¹⁾ erhielt die Verbindungen: $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3 \text{NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6 \text{NH}_3$, ferner NH_4Br und NH_4J mit NH_3 , 3NH_3 und 6NH_3 . Die Verbindungen mit 3NH_3 besitzen offenbar die Structur:



so dass die Addition von noch 3NH_3 möglich erscheint:



Beide Arten von Verbindungen erscheinen als substituirte Grundform $\text{RH}_4(\text{OH})_3$ und die Verbindungen von NH_4Br und NH_4J mit NH_3 als substituirtes zweites Anhydrid, an Stelle von $\text{RH}_2(\text{OH})\text{NH}_4\text{RH}(\text{NH}_2)$.

Beim Ersetzen des Wasserstoffs im Wasser durch Metalle erhält man Basen, welche den Halogenmetallen gegenüber die Rolle des Wassers spielen müssen, was in den basischen Salzen auch der Fall ist, z. B. sowohl in natürlich vorkommenden:

¹⁾ Compt. rend. 88, 578 u. 92, 715.

Atakamit $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{CuO}$ entsprechend $R_n \text{M}^n + 3n \text{H}_2\text{O}$,
 Mendipit $\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{PbO}$ „ $R_n \text{M}^n + n \text{H}_2\text{O}$,

als auch in künstlichen Verbindungen, z. B.:

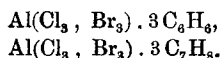
$\text{CuJ}_2 \cdot 2 \text{CuO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ entsprechend $R_n \text{M}^n + 3n \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ²⁾,
 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ³⁾ entsprechend $R_n \text{M}^n + 2n \text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund des Aequivalenz-Gesetzes, dass Substituenten, die sich in bestimmten Verhältnissen verbinden, sich auch in eben denselben Verhältnissen gegenseitig ersetzen können, müssen Substitutionsfälle von Wasser durch Salze erwartet werden. Es müssen z. B. die Salze der Orthophosphorsäure, welche dem ersten Anhydride der Grundform $\text{P}(\text{OH})_5 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$ entspricht, Wasser in der Weise ersetzen können, dass jede darin enthaltene PO_4 -Gruppe auf je ein Molekül H_2O kommt. Solche Substitutionen finden wir in einer ganzen Gruppe von Mineralien — den Apatiten — in welchen die phosphorsauren Salze durch arsensaure und vanadinsaure ersetzt werden können:

Apatit $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 Pyromorphit $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$,
 Mimetesit $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$,
 Vanadinit $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

Ditte³⁾ zeigte, dass auch die künstliche Darstellung von Mineralien möglich ist, die phosphor-, arsen- und vanadinsaure Salze des Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn und Pb in Verbindung derselben Metalle nicht nur mit Chlor, sondern auch mit Brom und Jod enthalten.

Nimmt man an, dass jedem Halogenatom in seinen Metallverbindungen sechs freie Affinitäten zukommen, so lässt sich auch die Existenz der von Gustavson⁴⁾ entdeckten Verbindungen von Chlor- und Bromaluminium mit Benzol und Toluol leicht erklären:



Diese Verbindungen entsprechen der Grundform, d. h.

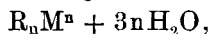
¹⁾ Carnegil, Ber. 24, Ref. 619.

²⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 99, 276.

³⁾ Compt. rend. 99, 792.

⁴⁾ Ber. 23, Ref. 767.

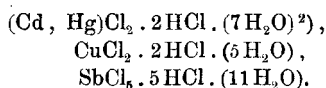
78 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den dem Typus der Verbindungen mit drei Wassermolekülen



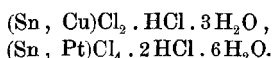
denn jedes Molekül Benzol und Toluol kann mit sechs freien Affinitäten auftreten.

Die angeführten Beispiele rechtfertigen das von der Theorie Vorausgesagte mehr, als erwartet werden konnte, überzeugen daher von der Richtigkeit derselben; gleichzeitig veranlassen sie aber auch weitere Schlussfolgerungen aus den Thesen, die sich so vollkommen bestätigen.

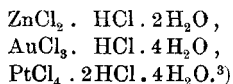
Wenn die Halogenwasserstoffe und ihre Derivate als dritte Anhydride zu betrachten sind, d. h. als Verbindungen, die $3H_2O$ addiren und folglich auch substituiren können, so erscheint als nothwendige Folgerung die Annahme, dass auch Verbindungen von Haloidsalzen und Haloidanhydriden mit den Halogenwasserstoffsäuren möglich sind. Verbindungen dieser Art sind von Engel¹⁾ beschrieben. Entsprechend der Grundform, d. h. den Salzen vom Typus der Trihydrate, haben wir bei vollständiger Substitution des Wassers:



Die Substitution von HCl durch drei Wassermoleküle führt zu folgenden Verbindungen:



Ausser den der Grundform entsprechenden Verbindungen sind auch solche möglich, die den Anhydriden entsprechen. Die Form der ersten Anhydride besitzen:



Die Form der zweiten Anhydride endlich erscheint in:



¹⁾ Bull. Soc. [3] 1, 693.

²⁾ Ueber die Bedeutung des eingeklammerten Wassers vergleiche weiter unten.

³⁾ L. Pigeon, Compt. rend. 112, 1218.

Die Existenz von sauren Salzen der Halogenwasserstoffsäuren schliesst auch die Existenz von doppelten Haloidsalzen in sich, deren Bildung nach dem allgemeinen Gesetz der Substitution des Wasserstoffs von Säuren durch Metalle vor sich gehen muss. Die Zahl der Doppelsalze ist so gross und ihre Zusammensetzung ist so verschiedenartig, dass ich noch viele Beispiele anführen könnte, durch welche meine Klassification der Halogenverbindungen in Bezug auf die drei Typen der Mono-, Di- und Trihydrate gerechtfertigt werden würde. Man kann sich hiervon überzeugen durch Nachschlagen im klassischen Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie von C. F. Rammelsberg und in der Abhandlung von G. Neumann in Liebig's Annalen 244, 329.

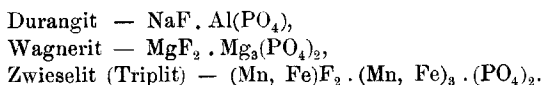
Alle theoretischen Thesen entsprechen also den factischen Daten, so dass es auf Grund derselben möglich wird, analoge Verhältnisse auf die gleichen Grundthesen zurückzuführen.

Diese Betrachtungsweise ist zur Ableitung der Werthigkeit des Fluors nothwendig, da keine Sauerstoffverbindungen derselben bekannt sind, und folglich auch die Ableitung der Form der Fluorverbindungen aus dem vollständigen Hydrate, wie dies bei den anderen Halogenen geschehen ist, keinen Grund hätte. Trotz des Fehlens von Sauerstoffverbindungen beim Fluor, ist die Analogie des Fluorwasserstoffs, seiner einfachen Metallsalze und der Fluoranhydride, sowie seiner Doppelsalze, mit den entsprechenden Verbindungen der übrigen Halogene so gross, dass die Werthigkeit des Fluors unmöglich als verschieden von der seiner Analoga betrachtet werden kann.

Wir beginnen die Zusammenstellung der Fluorverbindungen mit dem Fluorwasserstoffe, in welchem alle Eigenschaften der übrigen Haloidwasserstoffe sich wiederholen und dabei besonders scharf hervortreten. Der Fluorwasserstoff bildet gleichfalls ein bestimmtes Hydrat, das bei 120° siedet und dieselbe Zusammensetzung $\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wie die krystallinischen Hydrate $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diesem Hydrate entspricht auch die Zusammensetzung des Salzes $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Marignac). Beide Verbindungen entsprechen dem ersten Anhydride $\text{FH}_3(\text{OH})_2$. Als Repräsentant der Grundform

80 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den $\text{FH}_4(\text{OH})_3 = \text{FH} + 3\text{H}_2\text{O}$ kann das Salz vom Typus $\text{CrF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ dienen, das $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ entspricht.

Die Fluoride bilden auch Apatite, welche, wie wir gesehen, als Salze vom Typus der Trihydrate $\text{R}_n\text{M}^n + 3n\text{H}_2\text{O}$ betrachtet werden können. Ausser dem gewöhnlichen Apatit $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sind noch Doppelsalze vom Typus der Monohydrate $\text{R}_n\text{M}^n + n\text{H}_2\text{O}$ bekannt:



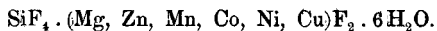
Die Fähigkeit, H_2O , $2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{H}_2\text{O}$ zu addiren und folglich zu substituiren, tritt mit besonderer Deutlichkeit in den Doppelverbindungen des Fluors hervor, deren Bildung vollkommen verständlich wird, wenn man in Betracht zieht, dass jede Fluorverbindung in Bezug auf andere Verbindungen $3n\text{H}_2\text{O}$ entspricht, wenn n die Zahl der Fluoratomie angiebt. Von diesem Standpunkte aus findet die Existenz der sauren Fluorsalze durch die Siebenwerthigkeit des Fluors eine vollständige Erklärung; die Verbindungen $\text{KF} \cdot \text{HF}$, $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ erscheinen als Analoga der Trihydrat-Salze. Besonders scharf treten die gut untersuchten Doppelfluoride mit vierwerthigen Elementen hervor, als deren Typus die Verbindungen des Siliciums dienen können.

Die Reaction der wässrigen HF -Lösung auf Kieselerde geht unter sehr bedeutender Entwicklung von Wärme vor sich, deren Menge der angewandten Säuremenge proportional ist, so lange als auf ein Molekül SiO_2 bis zu 8HF zugesetzt werden. Thomsen²⁾ hält daher die Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot 4\text{HF}$ für normal. Obgleich die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure der Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$ entsprechen, so muss dennoch aus mehreren Gründen die Existenz von $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden. Erstens zeigte Berzelius, dass eine wässrige Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, so weit eingedampft werden kann, dass $6\text{H}_2\text{O}$ auf H_2SiF_6 kommen, was auf die Bildung eines bestimmten Hydrats

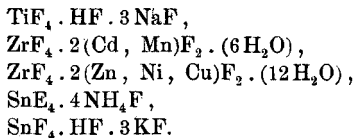
¹⁾ Ber. 23, Ref. 760.

²⁾ Thermochem. Unters. von J. Thomsen, Bd. 2, S. 419.

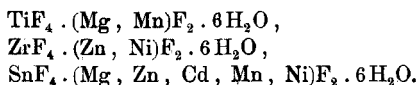
hinweist. Zweitens entspricht diesem Hydrate eine ganze Reihe von Salzen:



Es offenbart sich hier ganz deutlich, dass $6\text{H}_2\text{O}$ 2 Mol. HF entsprechen. Einen vollständigeren Beweis liefern jedoch die Doppelfluoride der nächsten Analoga des Siliciums, des Titans, Zirkoniums und Zinns. Diese Elemente bilden Verbindungen, die der vollständigen Form $\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_4 \cdot 4\text{HF}$ entsprechen:

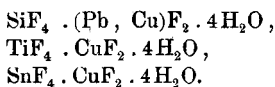


Die Substitution von MF durch drei Wassermoleküle führt zu folgenden Verbindungen:

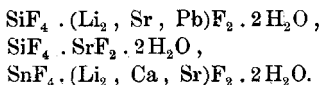


In diesen Verbindungen liegt die Grundform $\text{FH}_4(\text{OH})_3$ vor, welche dem Typus der Trihydratsalze entspricht. Es sind aber auch Anhydridformen möglich, für welche gleichfalls viele Repräsentanten aufgefunden werden können.

Dem ersten Anhydride $\text{FH}_3(\text{OH})_2$ müssen Salze vom Typus der Dihydrate entsprechen:

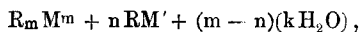


Dem zweiten Anhydride $\text{FH}_2(\text{OH})$ entsprechen Salze vom Typus der Monohydrate:



Auf Grund dieser Daten, welche alles vorhandene Material natürlich nicht erschöpfen, folgt zweifellos, dass die Fluorverbindungen ihren Formen nach mit den übrigen Halogenverbindungen vollkommen identisch sind, daher lässt sich die Erklärung der letzteren auch vollständig auf die Fluorverbindungen anwenden. Hierdurch wird aber zweifellos die Sieben-

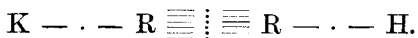
82 Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den werthigkeit des Fluors bewiesen, die der Werthigkeit der anderen Halogene gleich ist. Auf Grund dieser Werthigkeit ergibt sich für die Halogenverbindungen die folgende allgemeine Formel:



wo m die höchste Werthigkeit des mit dem Halogen verbundenen Atoms bedeutet. Bei den wasserfreien Doppelhaloidsalzen ist $n = m$ oder $k = 0$. Der Gehalt an Wasser wird hierbei durch den Werth von $(m - n)$ bestimmt, der am grössten bei $n = 0$ ist (bei den einfachen Hydratsalzen); sodann ist $k = 3, 2, 1$ oder 0 .

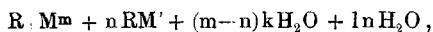
Diese allgemeine Formel entspricht der grossen Anzahl von einfachen Hydratsalzen, sauren Salzen und Doppelsalzen der Halogene, sie umfasst aber nicht alle vorkommenden Formen von Hydratsalzen, da viele derselben Wasser in solcher Menge enthalten, dass diese die Menge, welche durch die Formel bestimmt wird, bedeutend übersteigt. Zur Erklärung solcher Formen braucht man nicht zu einer neuen These seine Zuflucht zu nehmen, denn es genügt vollkommen, wenn man allen den Folgerungen nachgeht, welche aus der Annahme gezogen werden, dass die Halogene in ihren Wasserstoffderivaten siebenwerthig sind.

Die Bindung der Moleküle der Halogenverbindungen, z. B. in den sauren Salzen, kann man sich analog den organischen Verbindungen, in denen eine mehrfache Kohlenstoffbindung angenommen wird, als eine sechsfache Halogenverbindung vorstellen, z. B.:



Der Zusammenhang dieser Moleküle kann aber bei einer einfacheren Bindung bestehen bleiben, wenn also 2, 4, 6, 8 oder 10 Affinitäten frei werden, d. h. höchstens je fünf auf jedes Halogenatom. Auf Kosten dieser freien Affinitäten kann die Addition neuer Gruppen erfolgen, bei welchen freie Affinitäten auftreten können, und als Resultat wird es möglich, dass auf zwei mit einander verbundene Halogenatome fünf Moleküle Wasser addirt werden.

Hieraus ergibt sich für die doppelten Hydratverbindungen der Halogene die allgemeine Formel:



wo $l = 0, 1, 3, 4$ oder 5 .

Folglich wird sich für die Zahl der Wassermoleküle in der Grundform oder den Trihydratsalzen, wenn $k = 3$ und $l = 5$, ergeben:

$$3m - 3n + 5n = 3m + 2n;$$

in den Formen des ersten Anhydrids oder der Dihydratsalze:

$$2m - 2n + 5n = 2m + 3n;$$

in den Formen des zweiten Anhydrids oder der Monohydratsalze:

$$m - n + 5n = m + 4n.$$

Als Beispiel der Anwendbarkeit der allgemeinen Formel führe ich die gewöhnlichste Form der Doppelsalze $M^{IV}R_4 \cdot 2MR$ an. Für dieselbe leiten sich die folgenden Hydrate ab:



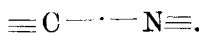
und für die vollständige Form, wenn $n = m$ ist:



Ich habe keinen einzigen Fall angetroffen, in welchem der Wassergehalt nach der Formel sich als ungenügend zur Erklärung der bestehenden Form erwiesen hätte. In der ungeheuren Mehrzahl der Fälle findet man Salze mit einem bedeutend geringeren Gehalt an Wasser. Die oben in Klammern beigefügten Zahlen geben diesen geringeren Gehalt in Wassermolekülen an, sie entsprechen dem letzten Gliede der allgemeinen Formel.

Ausser den hier nur in Betracht gezogenen einfachen Anhydriden, die sich aus einem Molekül der Grundform durch Ausscheiden einer ganzen Zahl von Wassermolekülen bilden, sind noch zusammengesetzte Anhydride möglich, analog mit N_2O_5 , P_2O_5 , $H_4P_2O_7$, Cl_2O und ähnlichen, welche durch Ausscheiden einer unpaaren Zahl von Wassermolekülen aus zwei Molekülen der Grundform entstehen. Die Anhydride dieser Art lassen sich, meiner Ansicht nach, zum Unterschiede von den anderen, am besten als Pyroanhydride oder Polyanhydride bezeichnen. Pyroanhydridformen finden sich öfters auch unter den Hydratverbindungen der Halogene, doch will ich dieselben hier nicht weiter betrachten, um meine Aufgabe nicht unnütz zu compliciren.

Zur weiteren Kontrolle der von mir aufgestellten These über die Siebenwerthigkeit der Halogene in den Derivaten der Halogenwasserstoffe kann die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens der Halogene dienen, welche dieselben Unterschiede dieser Fähigkeit in Abhängigkeit von der Sättigung der Verbindungen ergeben muss, wie in den vorhergehenden Gruppen beim Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens kann meiner Ansicht nach auch die Structur der Cyanverbindungen aufklären, die so viel Aehnlichkeit mit den Haloidsalzen aufweisen. Diese Aehnlichkeit erklärt sich durch die Werthigkeit der Cyangruppe. Nimmt man den Kohlenstoff für ein vierwerthiges und den Stickstoff für ein fünfwerthiges Element, so muss die Cyangruppe siebenwerthig sein:



Hieraus ergibt sich die Aehnlichkeit der Formen der Cyanverbindungen mit den Halogenverbindungen in den wichtigsten Merkmalen und der Unterschied in den Einzelheiten, welcher durch den qualitativen Unterschied in den Affinitäten der verschiedenen Elemente bedingt wird.

Die Folgerung, dass das Fluor siebenwerthig ist, trotzdem es keine Sauerstoffverbindungen bildet, nur auf Grund der Aehnlichkeit der Formen der Derivate des Fluorwasserstoffes, entspricht vollkommen der Stellung dieses Elementes im periodischen System. Die Sicherheit dieses letzteren Kriteriums — wovon man sich immer mehr und mehr überzeugen muss — bei der Beurtheilung der Eigenschaften und Formen der Verbindungen eines jeden Elementes ermöglicht, die Folgerung zu ziehen, dass der Sauerstoff in seinen Wasserstoffderivaten sechswerthig ist. Obgleich diese Folgerung sich gegenwärtig nicht direct beweisen lässt, so erscheint dennoch eine Kontrolle derselben als möglich. Wenn man von dem Begriffe besonderer molekularer Verbindungen ganz absieht und alle chemischen Verbindungen als atomistische betrachtet, so ist man gezwungen, nach der noch unbekannten Ursache der Bindung in den so wenig beständigen, aber alle Merkmale chemischer Individuen besitzenden Verbindungen, wie die Hydrate im krystallinischen Zustande und in Lösungen, zu suchen. Zur Erklärung dieser

Bindung braucht man jedoch nur zuzugeben, dass, ausser den zwei so scharf ausgeprägten Affinitäten, der Sauerstoff noch vier unvergleichlich schwächere besitzt, die bei der Bildung schwacher, wenig beständiger Verbindungen zum Ausdruck kommen. Eine genauere Betrachtung dieser Frage liegt ausserhalb des Zweckes vorliegender Abhandlung und erfordert seiner Wichtigkeit wegen eine besondere Untersuchung, die ich in nächster Zukunft auszuführen gedenke.

Zum Schluss meiner Betrachtung der Verbindungsformen der Elemente will ich, der Vollständigkeit wegen, noch die höchste Werthigkeit, die der 8. Gruppe der Elemente, erwähnen. Es müssen in dieser Gruppe selbständige, in den vorhergehenden Gruppen unbekannte Formen auftreten, schon allein auf Grund der höheren Werthigkeit, die, von den Sauerstoffverbindungen OsO_4 und RnO_4 ganz abgesehen, in solchen Verbindungen wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$, mit besonderer Schärfe zum Ausdruck kommt. Wendet man die allgemeine Methode zur Ableitung der Verbindungsformen auch bei der 8. Gruppe der Elemente an, so erhält man 54 Formen, welche sich in fünf Reihen vertheilen: Grundformen und vier Reihen von Anhydridformen. In die Reihe der vierten Anhydride gehören die wasserstofffreien Verbindungen:



In Anbetracht der in den vorhergehenden Gruppen beschriebenen Abhängigkeit der Stabilität der Formen von der Reihe der Anhydride müssen in der 8. Gruppe die stabilen Formen in die Reihe der vierten Anhydride gehören, d. h. der eben niedergeschriebenen Sauerstoffverbindungen. Dass in dieser Gruppe beständige Hydratformen fehlen, erklärt sich also als Folge des Gesetzes, dem die stabilen Formen in allen Gruppen, von der 5. angefangen, unterliegen. Den Grund dieses Gesetzes kennen wir gegenwärtig nicht, aber die Anwendung desselben zur Erforschung chemischer Formen verspricht schon jetzt, dass Vieles erkannt werden wird, was in der atomistischen Zusammensetzung chemischer Verbindungen noch unerklärt ist.
