

über ungleichwerthig, der CO_2H -Gruppe gegenüber symmetrisch liegen. Dadurch ist also nachgewiesen, daß entweder $1.2 = 1.6$ oder $1.3 = 1.5$.

Legt man die von Kekulé gemachten Propositionen den Betrachtungen über Bestimmung des chemischen Orts zu Grunde, wie dies schon mehrfach geschehen ist, so läßt sich aus den angeführten Thatsachen ein Schluß über die Lagerung der Atome in der Paraoxybenzoësäurereihe ziehen.

Gewöhnliche Brombenzoësäure kann dann nur 1.2 oder 1.3 sein, wo 1 die Stellung der CO_2H -Gruppe anzeigt; denn sonst lassen sich keine zwei H-Atome finden, welche gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen, daß sie dem Carboxyl gegenüber symmetrisch, dem Brom gegenüber unsymmetrisch gestellt sind. Weiter ergibt sich, daß die NO_2 -Gruppe entweder an 3 und 5 oder 2 und 4 eintritt. Da nun die entstehende Amidosäure mit Anthranilsäure identisch gefunden wurde, so wird man schließlich dazu geführt, die Stellung der Paraoxybenzoësäure durch 1.4 auszudrücken, ein Resultat, welches mit den von Gräbe und Baeyer aus anderen Thatsachen gefolgerten Ansichten übereinstimmt.

57. H. L. Buff: Einige Bemerkungen zur Affinitätslehre.

Ueber die chemische Affinität sind in neuerer Zeit namentlich zwei verschiedene Auffassungsweisen in den Vordergrund der Betrachtung getreten.

Nach der einen Anschauung ist die Affinität der Atome stets eine constante Größe, während sie nach der anderen auch veränderlich sein kann.

Jene Lehre, die der absoluten Atomigkeit, stützt sich darauf, daß die meisten Verbindungen, deren Gas- oder Dampfdichte bestimmt werden konnte, die Auslegung zulassen, in ihnen seien die Elemente mit constanten Verwandtschaftseinheiten wirksam.

Zu dieser Auslegung hat das Studium der Verbindungen des Kohlenstoffs geführt. Die Atome dieses Elementes besitzen nämlich, wie man nach und nach in den letzten Jahrzehnten erkannt hat, ein ausgeprägtes Vermögen, sich zu Ketten zu vereinigen, wodurch das Entstehen der so zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs sich erklärt. Indem man nun die Erkenntnis, zu welcher das Studium der Kohlenstoffverbindungen geführt hat, verallgemeinerte, kam man zu der Annahme, das Gesetz der multiplen Proportionen sei ausschließlich durch das Ketten bildende Vermögen mehrwerthiger Atome zu erklären.

Die Annahme, daß mehrwerthige Atome sich zu Ketten vereinigen können, ist ohne Zweifel außer beim Kohlenstoff, dem vornehmsten

der Ketten bildenden Elemente, auch noch bei vielen anderen Elementen zulässig, so namentlich beim Aluminium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und den Platinmetallen. Aber es ist nicht möglich, das Gesetz der multiplen Proportionen ausschliesslich durch diese Annahme zu erklären. Selbst für gasförmige Verbindungen ist diese Annahme nicht unbedingt zulässig, indem das Vorkommen von Kohlenoxyd neben Grubengas und von Stickoxyd neben Ammoniak mit der Lehre von der absoluten Atomigkeit sich in keiner Weise vereinigen läßt.

Die öfters gebrauchte Ausdrucksweise, Kohlenoxyd und Stickoxyd seien unvollständig gesättigte, mit Lücken behaftete Verbindungen, giebt zu, dafs in diesen Körpern der Kohlenstoff nicht mit vier und der Stickstoff nicht mit drei Affinitäten wirksam angenommen werden könne, sucht daneben aber die Annahme absoluter Atomigkeit bei diesen Elementen durch Unklarheit zu retten.

Der Fundamentalsatz der Lehre von der absoluten Atomigkeit, „dafs in den auf Grund ihrer Dampfdichte unzweifelhaft aus einheitlichen Molecülen bestehenden Körpern die Valenz der Atome eine constante Gröfse sei“*), ist also nicht zutreffend. Wenn er aber auch zutreffend wäre, so würde zur Entscheidung der Frage, welches die Valenz der Atome sei, doch noch sehr viel fehlen, indem es an einer Methode zur Bestimmung der Valenz derjenigen Elemente, welche keine flüchtigen Verbindungen bilden, gänzlich mangelt, wenn lediglich die Resultate von Dampfdichte-Bestimmungen bei der Feststellung der Valenz der Atome und der Moleculargröfse ihrer Verbindungen zur Benutzung kommen dürfen.

Die der Lehre von der absoluten Atomigkeit entgegenstehende Auffassungsweise, nach welcher die Atome der meisten Elemente ihre Valenz wechseln können, legt bei der Bestimmung der Valenz der Atome und der Moleculargröfse der Verbindungen ebenfalls das grösste Gewicht auf die Resultate von Dampfdichte-Bestimmungen, sie berücksichtigt daneben aber auch im vollen Umfange die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Körper, und namentlich ihr chemisches Verhalten.

Dem Gründer der atomistischen Lehre, John Dalton, verdanken wir auch die ersten Anfänge der Lehre vom Wechsel in der Valenz. Derselbe führte nämlich das Gesetz der multiplen Proportionen auf die Annahme zurück, dafs sich ein oder auch mehrere Atome eines Elementes mit einer wechselnden Anzahl anderer elementarer Atome vereinigen könnten. Berzelius theilte diese Auffassungsweise, welche er weiter ausbildete, und sie herrschte unbestritten, bis die Lehre von der absoluten Atomigkeit auftrat.

Von den einfachen Verbindungsverhältnissen der meisten Elemente

*) Wichelhaus, Ann. d. Chem. VI. Suppl. S. 257.

macht Kohlenstoff eine auffallende Ausnahme. Dieselbe wurde nach und nach erklärt durch das Gesetz der Substitution von Resten an die Stelle von Atomen in Verbindungen, oder wie ein neuerer und allgemeinerer Ausdruck sagt, durch kettenförmige Bindung der Kohlenstoffatome.

Diese Erkenntnifs führte endlich, wie schon erwähnt, zur Lehre von der absoluten Atomigkeit, welche sich als ein Rest der starren Typen, einer eben erst überwundenen Anschauungsweise, betrachten läßt.

Im Kampfe mit dieser neueren Lehre ist dann die ältere zur größeren Klarheit entwickelt worden, und zur Bezeichnung der veränderlichen GröÙe der Affinität wurde der Ausdruck Wechsel in der Valenz eingeführt.

Das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt sich nach der einen Ansicht also lediglich durch kettenförmige (und mehrfache) Bindung mehrwerthiger Atome, während es sich nach der anderen Anschauungsweise nur in gewissen Fällen durch kettenförmige (und mehrfache) Bindung, und in anderen Fällen durch Wechsel in der Valenz der Atome erklärt.

Zur Erkenntnifs der Valenz solcher Elemente, welche keine Verbindungen bilden, deren Dampfdichte bestimmt werden kann, sehen wir uns in erster Linie auf die Betrachtung ihres chemischen Verhaltens angewiesen. Daneben liefert uns das chemische Verhalten derjenigen Elemente, welche isomorph mit dem Elemente sind, dessen Valenz bestimmt werden soll, werthvolle Anhaltspunkte. Und diese erlangen namentlich dann eine große Bedeutung, wenn die Dampfdichte von Verbindungen solcher isomorphen Elemente bekannt ist. Dies wird durch ein Beispiel klar werden. Bekanntlich bilden die Elemente der Magnesium-Gruppe zahlreiche isomorphe Verbindungen. Zu dieser Gruppe gehört Zink, und man kennt die Dampfdichte einiger Verbindungen dieses Metalls. Dasselbe ist darnach zweiwerthig. Man folgert nun, daß die übrigen Elemente dieser Gruppe von Metallen ebenfalls bivalent auftreten können. Gestützt wird diese Folgerung dadurch, daß die isomorphen Verbindungen der Metalle der Magnesium-Gruppe sich in einigen Beziehungen auch chemisch ähnlich verhalten.

Wie uns die Dampfdichte, das chemische Verhalten und der Isomorphismus leiten bei der Bestimmung der Moleculargröße von Verbindungen, und zur Erkenntnifs derjenigen Valenz, welche die herrschende bei gewissen Elementen zu sein scheint, so dienen sie uns auch zur Erkenntnifs des Wechsels in der Valenz.

Das spec. Gewicht des Kohlenoxyds zeigt uns, daß Kohlenstoff, welcher in den meisten Verbindungen mit vier Affinitäten wirksam ist, auch zweiwerthig auftreten kann. Stickoxyd läßt uns Bivalenz beim Stickstoff erkennen. Eisen und Mangan sind als Glieder der Magne-

sium-Gruppe bivalent; als quadrivalente Metalle bilden sie mit Aluminium und Chrom eine andere Gruppe, welche gleichfalls viele chemisch ähnliche und isomorphe Verbindungen liefert.

Das chemisch ähnliche Verhalten isomorpher Verbindungen, in welchen die von einander verschiedenen Bestandtheile nach unserer Annahme gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten bethätigen, verdient unsere ganze Aufmerksamkeit. Es zeigt uns nämlich, wie mit dem Wechsel in der Anzahl der thätigen Affinitäten auch Veränderung in der chemischen Qualität der Atome verbunden zu sein scheint. Die Verbindungen des zwei-, vier- und sechswerthigen Eisens können bekanntlich leicht in einander übergeführt werden, aber in ihrem chemischen Verhalten sind sie sehr verschieden. Hierin stehen sie entschieden weiter von einander ab, als die entsprechenden Verbindungen der bivalenten Metalle Eisen, Mangan, Zink, Magnesium etc., oder der quadrivalenten Metalle Eisen, Mangan, Aluminium und Chrom, oder endlich der sechswerthigen Elemente Eisen, Mangan, Chrom, Tellur, Selen und Schwefel.

Diese Verhältnisse können lediglich darauf beruhen, daß die analogen Verbindungen der verschiedenen Elemente gewisse Bestandtheile in gleicher Menge enthalten, oder auch mit darauf, daß mit der Veränderung der Valenz der Atome ihre chemische Qualität Umänderung erleidet.

Durch diese Betrachtungen werden wir zum tiefsten Grunde der Verschiedenheit in der Auffassungsweise der chemischen Affinität von den Anhängern der absoluten Atomigkeit einerseits und denjenigen der wechselnden Valenz andererseits geführt.

Nach der einen Auffassungsweise ist „die chemische Verwandtschaftskraft im Grunde nichts anderes als die reine Anziehungskraft und sie ist so zu sagen von derselben mechanischen Beschaffenheit wie die Schwerkraft.“ Hiernach muß die Affinität der Atome so unwandelbar wie ihr Gewicht sein. Nach der anderen Auffassungsweise aber ist die chemische Affinität nur eine Form der Kraft, welche vielfach als Bewegung erkannt wird, und sie ist, wie alle diese Bewegungsarten, veränderlich. Veränderung in der Menge der chemisch thätigen inneren Arbeit dürfte dann aber auch wohl Veränderung in der chemischen Qualität der Atome bedingen.

Vielleicht finden wir, wenn wir das tiefe Geheimniß des Wesens der chemischen Affinität erkennen, daß sie eine, je nach der Anzahl der thätigen Verwandtschaftseinheiten, mehr oder weniger gehemmte Bewegung der Atome ist.

Zu dieser Vorstellung führt das Auftreten von Wärme beim Statt haben chemischer Vereinigung — Verwandlung mechanischer Bewegung in Wärme — das, wie es scheint, geringere spec. Vol. flüssiger Verbindungen hochwerthiger Elemente, und die geringere spec. Wärme

solcher Verbindungen im festen Zustande*); ferner auch die Zersetzung chemischer Verbindungen bei Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes, wodurch die Kraft, welche die Bewegung der Atome in den zusammengesetzten Moleculen zu hemmen scheint — die Affinität — überwunden werden kann.**)

Der Idee, dafs mit Wechsel in der Valenz der Atome Veränderung ihrer chemischen Natur verbunden sein könnte, habe ich vor einigen Jahren einen leisen Ausdruck gegeben.***) Mit grosser Kühnheit tritt nun Blomstrand in seiner Schrift: „Die Chemie der Jetztzeit“ für diese Vorstellung in die Schranken. Ihm sind die wechselnde Sättigungscapacität der Atome der meisten Elemente und der Gegensatz des Positiven und Negativen bei den Elementen und ihren Verbindungen besonders wichtige Eigenschaften der Materie, und er sucht durch zahlreiche, den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft entnommene Beispiele innige Beziehungen zu zeigen, welche statthaben zwischen dem electrochemischen Gegensatze und dem Gesetze der Sättigung. Nach seiner Auffassung bestimmt das Streben zur Ausgleichung der chemischen Gegensätze vor Allem den Verlauf der Reactionen; als äufere Impulse zur Hebung oder Erniedrigung der Sättigungscapacität wirken also in der Mehrzahl von Fällen Säuren und Basen. Positive Radicale rufen sauerstoffreichere negative hervor, und umgekehrt. Im Streben zur Bildung neutraler Verbindungen erkennt Blomstrand eine Erklärung der prädisponirenden Verwandtschaft.

Als ein prägnantes Beispiel zur Erläuterung dieser Vorstellungen führe ich einige Bemerkungen Blomstrand's über Stickstoff an.

„Die eigenthümlich unbestimmte Natur dieses merkwürdigen Grundstoffes spricht sich besonders eben darin aus, dafs er, an und für sich sehr indifferent, ebensowohl mit Wasserstoff wie mit Sauerstoff gut characterisirte Verbindungen giebt; deshalb im höchsten Grade interessant, weil sich zwei von ihnen vollständig, jene (mit H) auf der positiven, diese (mit O) auf der negativen Seite entsprechen. $H \cdot O \cdot NO_2$ nimmt unter den Säuren denselben Platz ein, wie $H_4N \cdot O \cdot H$ unter den Basen.“

*) Geringeres spec. Vol. flüssiger Verbindungen hochwerthiger Atome erklärt sich, wenn diese Atome eine engere Bewegungssphäre besitzen, als geringwerthige Atome; und hierdurch würde sich auch die geringere spec. Wärme solcher Verbindungen im festen Zustande erklären, indem zur Errichtung gleicher Geschwindigkeit der Bewegung (also gleicher Temperatur) bei enger Bewegungssphäre eine geringere Menge Wärme nöthig ist, als bei weiter Bewegungssphäre.

***) Für die Veränderlichkeit der chemischen Verwandtschaftskraft in quantitativer Beziehung spricht namentlich auch das Vorkommen von freien Atomen (Hg und Cd), deren thätige Affinität $= 0$ ist. Vielleicht würden eingehende Untersuchungen über alle Vorgänge bei der Verdampfung und Condensation von Hg, und bei der Zersetzung seiner Verbindungen durch blofses Erhitzen wichtige Anschlüsse über die Natur der chemischen Affinität geben.

***) 1866. Grundlehren der theoretischen Chemie. S. 187.

„Der Stickstoff giebt uns also das seltene Beispiel eines Körpers, der nicht nur durch positive, sondern auch durch negative Impulse eine erhöhte Sättigungscapacität erlangen kann. Es fehlt ihm die Fähigkeit, mit voller Kraft, wie das Chlor negativ, oder wie das Kalium positiv zu wirken. Nicht einmal die viel schwächere, wenn doch immer noch gut markirte Wirksamkeit des einatomigen Wasserstoffs steht ihm zu Gebote. Möglicherweise ist sogar im Oxydul, N_2O , die Einatomigkeit nur scheinbar da. Aber ein genügender Ersatz ist gegeben, indem er sich zur Fünfatomigkeit hebend, mit Wasserstoff und Sauerstoff Verbindungen hervorbringen kann, die uns, wie das kautische Ammoniak, die Salpetersäure und der Ammoniumsalpeter, Beispiele der seit alter Zeit bekannten drei Hauptfamilien der chemischen Substanzen, der Basen, Säuren und Salze darbieten.“

„Wie die Alkalien die Salpeterbildung bedingen, so wird die Entstehung des Ammoniaks durch Säuren erleichtert.“

In diesen Ideen Blomstrand's begrüße ich einen weiteren Schritt zur näheren Erkenntniß der von mir schon^{*)} hervorgehobenen Bedeutung des Wechsels in der Valenz für das Entstehen und Vergehen chemischer Verbindungen.

58. C. Rammelsberg: Ueber die Bildung von Perjodaten aus Jodüren durch Superoxyde.

Im Anschluß an frühere Mittheilungen über das Verhalten der Perjodate in höheren Temperaturen^{**)} will ich hier einige weitere Beobachtungen zusammenstellen, zuvörderst aber das Verhalten einiger Jodate besprechen.

Jodsaures Kali, KJO_3 , zersetzt sich ohne Freiwerden von Jod und ohne Bildung von Perjodat in irgend einer Periode des Processes.

Jodsaures Natron, $NaJO_3$, hingegen entwickelt stets Joddämpfe, es hinterläßt also nicht bloß Jodnatrium, sondern einen alkalischen Rückstand. Nach längerem Schmelzen erhält man statt $75\frac{1}{2}\%$ NaJ nur $62 - 64\%$ einer Substanz, welche Na^4J^3O , d. h. $6NaJ$, Na^2O^2 , ist, in Wasser sich leicht auflöst, von allen Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird, bei der Einwirkung des Wassers aber keine Bildung von Perjodat zeigt. Harcourt erhielt direct aus Jod und Na^3O^2 die Verbindung Na^2J^3O , welche sich gegen Säuren ebenso verhält.

Die normalen Perjodate von Kalium, Natrium und Silber verwandeln sich in der Hitze zuerst vollständig in Jodate.

^{*)} 1865. Ann. d. Chem. 4. Suppl. S. 167.

^{**)} Diese Berichte Jahrg. I, S. 131.