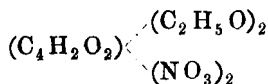


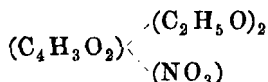
bewirken, wenn sie in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen werden, die Niederschläge von gebildetem nitroapfelsauren, resp. nitroweinsteinsauren Aether in der Form dickflüssiger Oele. Diese Körper wurden nach der oben angegebenen Weise gereinigt.

Der nitroweinsteinsäure Aether



frisch bereitet, ist ein öliger, sehr dickflüssiger Körper, welchen man nur auf 46° erwärmt filtriren kann. Seine Dichte ist gleich 1,2778, nach einiger Zeit nimmt er feste Form an, die aus krystallinischen Nadeln gebildet ist. Aus seiner Lösung in absolutem Alkohol oder Aether krystallisirt er bei freiwilliger Verdunstung in Prismen oder in Nadeln, welche sich unregelmässig gruppiren; er schmilzt bei $45-46^\circ$.

Der nitroapfelsäure Aether



ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel von schwachem, nicht süßem, stechendem Geschmack, er erstarrt noch nicht bei 10° unter Null. Seine Dichte ist bei $+16^\circ = 1,2024$.

Diese Aether, der nitroapfelsäure und der nitroweinsteinsäure, sind fest; in der Hitze zersetzen sie sich unter Ausgabe von salpetrigen Dämpfen.

Sie verhalten sich, ebenso wie der nitromilchsäure Aether, gegen kaustische Alkalien, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, gleich den gewöhnlichen Salpeteräthern.

Man weiss, mit welcher Leichtigkeit die Schwefelsäure die Nitroweinsteinsäure im festen Zustande aus ihrer Lösung in Salpetersäure fällt; nicht ebenso verhält sich die Apfelsäure. Dieser Körper löst sich wohl in starker Salpetersäure, aber ein Zusatz von Schwefelsäure bewirkt keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von kaltem Wasser in grossem Ueberschuss.

Ich beabsichtige zunächst, die Einwirkung der Cyansäure auf die Aether der Alkohol-Säuren zu prüfen, besonders auf den Milchsäureäther; ich hoffe hierdurch zu interessanten Resultaten für die Theorie der Harnsäure-Verbindungen zu gelangen.

Loewen, 22. Mai 1870.

154. C. W. Blomstrand: Bemerkungen über die Elemente.

(Eingegangen am 24. Mai.)

„In einer factischen Anleitung eine sicherere Stütze findend als in einer selbst gemachten Voraussetzung“ leitete Berzelius aus den

Volumenverhältnissen die Formeln H^2O , Cl^2O , N^2O u. s. w. ab, und fand sich also genöthigt, Grundstoffe anzunehmen, deren Sauerstoffäquivalent regelmässig 2 Atomen entsprachen, während nach dem Principe der Einfachheit überall die Formel RO über die Grösse des Atomgewichtes entscheiden musste. Das Eintheilen der Elemente in diejenigen, die nach einfachen, und die nach Doppelatomen wirken, wurde hiervon die nächste Folge.

Bezeichnen wir nach den beiden, in jeder Hinsicht massgebenden Grundstoffen jene als Elemente der Wasserstoffgruppe, diese als Elemente der Sauerstoffgruppe, so gehörten nach Berzelius zur Gruppe des Wasserstoffs: H, Cl, Br, J, Fl, N, P, As, Sb, Bi, Au.

Wir haben jetzt Anlass genug gefunden, die Doppelatome dieser Grundstoffe aufzulösen und frei wirken zu lassen, aber die wesentlich unterscheidenden Merkmale sind allerdings damit nicht aufgehoben. Die Gruppenvertheilung ist im Wesen der Elementaratome begründet.

Nur hat sich bei genauerem Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Atome, die Zahl der Elemente der Wasserstoffgruppe vermehrt. Wir zählen also jetzt zu derselben:

H, Cl, Br, J, Fl
 N, P, As, Sb, Bi
 B, Ta, Nb, Vd
 Au, Ag, Tl
 K, Na, Li, Rb, Cs

also etwa ein Drittel (22) der ganzen Menge (53).

Um die seit uralter Zeit bekannten Gegensätze der Säuren und Basen und ihr nie ruhendes Streben zur gegenseitigen Neutralisirung zu erklären, stellte Berzelius mit Anleitung der eben erkannten hydro-electrischen Erscheinungen seine electrochemische Theorie auf, wonach sich die Elemente in electropositive und negative mit ihrer verschiedenen Zwischenstufen von K, Na, Ba bis Cl, O, Fe vertheilen.

Weil Berzelius in Bezug auf die Verbindungen der Grundstoffe nach Aequivalenten, also immer nach Einheiten zählte, gab es kaum Anlass, die Regelmässigkeit der multiplen Proportionen genauer zu beachten oder sie auch dort aufzufinden zu suchen, wo sie, wie z. B. im organischen Gebiete der Wissenschaft noch gänzlich zu fehlen scheinen. Wir rechnen es jetzt für die Ehre unserer Zeit, dass wir die Sättigungscapacität der Grundstoffe erkannt haben.

Für Berzelius waren also die qualitativen Eigenschaften der Elementaratome noch die Hauptsache. Die neuere Chemie, seitdem sie sich endlich zu einer Atomtheorie zurückgearbeitet hat, will überhaupt nur auf die quantitativen Rücksicht nehmen.

Ich habe auf die Nothwendigkeit hinzuweisen gesucht, beim Versuche die chemischen Erscheinungen zu erklären, die eine ebenso wie die andere Seite dieser Grundeigenschaften der Atome genau zu

beachten, und zwar um so mehr, weil sie unverkennbar im innigsten Zusammenhang mit einander stehen.

Es wird allerdings dieser nahe Zusammenhang ganz in den Hintergrund gedrängt, wenn man die electrochemische Theorie widerlegt findet, weil die electrolytische Zersetzung der Amphidsalze den atomistisch rationellen Formeln besser entspricht, als den älteren rein additionellen und demnach auch rein empirischen Aequivalentformeln, oder so lange man den typischen Grundsatz nicht verlassen will, die Sättigungscapacität der Grundstoffe sei jeder Wechselung von vornherein unfähig.

Es lassen sich wenigstens die alten electrochemischen Principien sehr leicht mit den neueren Ergebnissen in Einklang bringen.

Für Berzelius waren die Atome electrochemisch polar mit der einen Polarität nach der Regel bestimmt vorherrschend. Um die Bindung mehrerer Atome zu erklären, musste er doch die Möglichkeit einer Theilung noch mehrerer Polarisationsaxen annehmen.

Beim bestimmteren Unterscheiden der oben genannten Hauptgruppen der Elemente müssen wir die Zweiatomigkeit als entschieden vorwaltend erkennen. Die doppelpolare Wirkungsart muss also jetzt als Regel angenommen werden. Die kräftig wirkenden Grundstoffe, wo die nach zwei Richtungen verschiedene Wirkungsart besonders deutlich hervortritt, nennen wir Amphide, im Gegensatz zu den uninegativen Haloïden.

Theilt sich nun die bindende Kraft auf mehrere Angriffspuncte, oder erhebt sich die Sättigungscapacität zur Bindung mehrerer Atome, so lässt sich kaum die Annahme vermeiden, dass in jedem einzelnen Puncte das positive schwächer positiv, das negative schwächer negativ wirke als vorher.

Ich brauche kaum zu erwähnen, dass die Combustoren, wenn sie als Haloïde oder Amphide wirken, immer ein- und zweiatomig, die Alkalimetalle, in so fern sie als Radicale wirken, nur ein- und zweiatomig sind, ferner dass die Sauerstoffverbindungen der positiven und negativen Grundstoffe sich um so mehr nähern, je höher die Sättigungscapacität steigt, wie z. B. MnO^2 und SO^2 , MnO^3 und SO^3 , während MnO und H^2S unbedingt von Grundstoffen zeugen, die in jeder Hinsicht electrochemisch entgegengesetzt wirken.

Es zeigt nun die Erfahrung, dass in den beiden Hauptgruppen die Sättigungscapacität sich in der Regel nach geraden Zahlen steigert, was überhaupt in irgend einer Weise mit der allgemeinen Polarität der Atome zusammenhängen möchte. Auch bei erhöhter Sättigungscapacität bewährt sich also die Verschiedenheit der beiden Hauptabtheilungen der Elemente. Bei der Wasserstoffgruppe steigert sich der Verbindungswerth von 1 zu 3, 5, 7, bei der Sauerstoffgruppe von 2 zu 4, 6, 8.

Es entsprechen diese Zahlen, wie man sich ausdrücken könnte, den bisher beobachteten vier Sättigungsstufen der Grundstoffe. Berzelius fand es bemerkenswerth, dass, wie es schien, die Zahl 7 die höchst mögliche Sauerstoffmenge angab, womit sich das Aequivalent eines Grundstoffes verbinden konnte. Es würde jetzt heissen: wir kennen noch mit Sicherheit keinen Fall, wo sich der Verbindungswerth eines Grundstoffes über die vierte Sättigungsstufe erhebt. Sogar diese kommt nur ausnahmsweise vor.

Je mehr nun die Sättigungscapacität sich über die erste Verbindungsstufe, 1 und 2, steigert, desto weniger macht sich die sonst deutlich hervortretende electrochemische Natur des Elementes geltend oder desto mehr lässt sich das Element als electrochemisch unbestimmt bezeichnen.

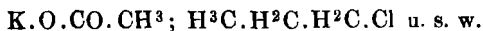
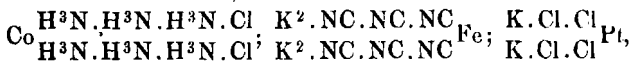
Aber auch hier ist die Möglichkeit gegeben, eine kräftig hervortretende electrochemische Thätigkeit auszuüben, indem sich das mehratomige Element theilweise mit Sauerstoff oder Wasserstoff sättigt und damit ein electrochemisches Ganze bildet, das wir als sogenanntes zusammengesetztes Radical in jeder Beziehung mit den ein- und zweiatomigen negativen oder positiven Grundstoffen vergleichen können.

Wir könnten somit die mehratomigen Elemente als electrochemisch passive, den Wasserstoff und Sauerstoff vor anderen als electrochemisch active Radicalbilder bezeichnen.

Der Körper $H^4N.O.NO^2$ giebt uns ein augenfälliges Bild dieser Beziehungen.

Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass alles, was über die als Radicale einfach wirkenden Grundstoffe bemerkt worden ist, sich auch bei ihren Vertretern, den zusammengesetzten Radicalen, wiederholen muss. Sie bilden wie diese ein electrochemisches Ganze, die Sauerstoffradicale sind bei den Elementen der Wasserstoffgruppe ein-, drei- bis fünfatomig, bei denjenigen der Sauerstoffgruppe zwei- und vieratomig u. s. w.

Endlich giebt es noch eine Möglichkeit, den dualistischen Gegensatz zwischen + und --- so zu sagen künstlich herzustellen, indem nämlich zwei oder mehrere Atome derselben oder verschiedener mehratomiger Elemente sich an einander paaren, und so als gemeinschaftliches Ganzes wirken, wie z. B. in



Vergleichen wir nun etwas näher die beiden Hauptgruppen der Elemente, mit deren Erwähnung wir den Anfang dieser Bemerkungen machten, so lässt es sich kaum verkennen, dass sie in jeder Hinsicht parallel laufende Reihen bilden, die sich in verschiedene, ihrerseits

einander entsprechende kleinere Familien vertheilen, sowohl in Bezug auf andere weniger wesentliche Analogien, wie vor allem in Betreff der rein electrochemischen Beziehungen und den nach obiger Auffassungsweise damit nahe zusammenhängenden, vorzugsweise obwaltenden Sättigungsstufen.

Ich erlaube mir, die Elemente, diesen Grundsätzen gemäss geordnet und zwar mit ihren respectiven Atomgewichten bezeichnet, hier mitzutheilen, indem ich, sowohl von links nach rechts wie von oben nach unten das electrochemisch positive dem negativen nachfolgen lasse:

Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe	Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe	Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe
		H 1			
Fl 19	O 16		Hg 200		
Cl 35,5	S 32		Os 199,2	Tl 204	Pb 207
Br 80	Se 79,4		Ir 198		
I 127	Te 128	Au 197	Pt 197,4		Cu 63,4
B 11			Ru 104,4		Zn 65,2
			Rh 104,4		In 74
N 14	C 12	Ag 108	Pd 106,6		Cd 112
P 31	Si 28			Li 7	Be 93
As 75	Ti 50			Na 23	Mg 24
	Zr 30			K 39,1	Ca 40
Sb 122	Su 118			Rb 85,4	Sr 87,6
Bi 210	Th 231,3			Cs 133	Ba 137
Nb 94	Mo 92				
Ta 182	W 184				
	Al 27,4				
Vd 51,3	Cr 52,2				
	Mn 55				
	Fe 56				
	Ni 58				
	Co 60				

Der Platz des Urans ist noch ziemlich unentschieden. Die Cer- und Yttermetalle kommen zwischen die Eisen- und den alkalischen Erdmetallen.

Ich habe, der besseren Uebersicht wegen, die sogenannten edlen Metalle in einer besonderen Reihe aufgestellt. Sie stehen auch in mancherlei Hinsicht ziemlich vereinzelt da und bilden so zu sagen eine Chemie für sich. Zählen wir den Wasserstoff mit seiner in jeder Hinsicht eigenthümlich centralen Stellung, den chemischen Eigenschaften nach zu den Metallen, so nimmt er in seiner Gruppe einigermassen denselben Platz ein, wie das Quecksilber, das allein flüssige Metall, in der Sauerstoffgruppe.

In der linken Reihe begegnen uns zunächst die beiden Gruppen von Combustoren mit ihren genau einander entsprechenden Unterabtheilungen: Fluor und Sauerstoff einerseits, die Chlor- und die Schwefelgruppe andererseits, wovon jene immer als Combustoren oder immer mit dem niedrigsten Verbindungswerthe wirken, während diese auch als mehratomige Radicalbilder (bis IV und VI) auftreten können.

In den beiden folgenden Gruppen ist wiederum die Mehratomigkeit Regel. Die Stickstoff-, die Kohlenstoffkörper u. s. w. haben eben als Radicalbilder ihre grösste Bedeutung, bis zuletzt in der Eisen-Gruppe die Mehratomigkeit sich immer mehr verliert und zur selbständig metallisch wirkenden Ein- und Zweiatomigkeit übergeht.

In der letzten Reihe endlich finden wir zuletzt den wahren Gegensatz der Combustoren, die positiven Alkalimetalle, die durch verschiedene Zwischenstufen mit den schwächer positiven, bis nach der Regel mehratomigen im Zusammenhang stehen.

Eine jede wichtigere Familie von Grundstoffen der einen Hauptgruppe hat also ihre entsprechende in der anderen, nur ist bei den metallischen Grundstoffen die Sauerstoffseite viel stärker vertreten als diejenige des Wasserstoffs.

Besonders augenfällig tritt dieser kaum zu verkennende Parallelismus hervor, wenn wir auch die Atomgewichte berücksichtigen.

So zeigen unter den edlen Metallen Gold und Silber in der Wasserstoffgruppe sehr annähernd dieselben Atomgewichte wie Platina und Palladium in der Sauerstoffgruppe. Bei Au und Pt ist die zweite, bei Ag und Pd ist die erste Sättigungsstufe vorherrschend. So entsprechen sich mehr oder minder vollständig die Atomzahlen der beiden Reihen von Combustoren einerseits, von Alkalimetallen andererseits. Durch die Entdeckung des Rubidiums und Caesiums hat sich, so zu sagen, die Zahlreihe an der Wasserstoffseite ergänzt.

Auch andere Entdeckungen der neueren Zeit, sei es in Bezug auf die Erkennung neuer Elemente oder auf den Nachweis einer bisher fehlerhaften Auffassung von früher bekannten, sind auch rücksichtlich der in Rede stehenden Beziehungen von besonderem Interesse.

Ist man z. B. zweifelhaft, wohin das Thallium am ehesten zu stellen wäre, so könnte man das Atomgewicht darüber entscheiden lassen. Das Thallium wäre das Blei der Wasserstoffgruppe. Bei beiden macht sich neben der ersten Sättigungsstufe auch die zweite mehr oder minder entschieden geltend. PbO^2 vereinigt sich mit Essigsäure. Tl^2O^3 ist eine vollkommene Base, obgleich die Salze noch keine grössere Beständigkeit zeigen.

Durch das leichte Ueberführen des Niobiums in niedere blaue bis schwarze Oxydationsstufen, an das Verhältniss bei Molybdän in hohem Grade erinnernd, wurde ich zu meiner Untersuchung über die Tantalmetalle von Anfang an geführt, wobei ich mir zur Aufgabe stellte:

was Tantal und was Niob ist, nachzuweisen. Nach den Ergebnissen von Marignac's Arbeiten über denselben Gegenstand zählen wir jetzt das Niobium zur Wasserstoffgruppe. Die Atomgewichte des Niobiums und des Tantals entsprechen dann denjenigen des Molybdäns und Wolframs genau ebenso vollständig, wie die Eigenschaften einander entsprechen. Tantal und Wolfram treten fast ausschliesslich in der dritten Sättigungstufe auf (das Chlorid WCl^4 existirt z. B. nicht). Bei Niob und Molybdän ist das Verhältniss, wie schon bemerkt ist, ein anderes.

Die auffallende Aehnlichkeit des Chroms und des Vanadins musste früh bemerkt werden. Die nach Roscoe's Untersuchungen veränderte Auffassung des Vanadins macht diese Aehnlichkeit nicht weniger bemerkenswerth. Die Atomgewichte sind nahezu dieselben geworden. Das Vanadin ist das Chrom der Wasserstoffgruppe.

Man könnte versucht sein, für die jetzt ziemlich allgemeine Annahme, das Berylliumoxyd sei BeO und nicht Be^2O^3 , auch darin eine gewisse Stütze zu finden, dass so das niedere Atomgewicht des Lithiums sein sonst fehlendes Analogon auf der Sauerstoffseite erhielt u. s. w.

Von anderen Gesichtspunkten her hat Mendelejeff (Zeitschr. f. Chem. N. F. VI, 405) auf gewisse Beziehungen der Atomgewichte aufmerksam gemacht. Ich habe mich deshalb veranlasst gefunden, diese Bemerkungen hier mitzuthemen. Die Anordnung der Elemente in die beiden Hauptfamilien und ihre verschiedenen Untergruppen war mir dabei die Hauptsache. In der schon früher in meiner „Chemie der Jetztzeit“ mitgetheilten Aufstellung der Elemente waren nur die Atomgewichte noch nicht angeführt. Die näheren Erörterungen in Bezug darauf würden mich von dem eigentlichen Gegenstande zu weit abgeführt haben.

155. H. Hlasiwetz: Ueber die Constitution der Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im dritten Heft dieses Jahrgangs der Berichte, S. 116, hat Meyer eine Ansicht über die Constitution des Camphers und der Campher-säure vorgetragen, welche sich auf einige Versuche stützt, die er neuerdings mit diesen Verbindungen angestellt hat und die bezüglich des ersteren darthun, dass er weder ein Aldehyd, noch ein Keton, noch ein Alkohol sein könne, und dass die letztere nothwendig zweimal die Gruppe $COOH$ einschliesst.