

Zwei neuere Versuche, dieses Verhältniss experimental zu bestimmen, gaben zu kleine Zahlen.

Koblrausch (Pogg. 136, 618) fand 1,302 und Witte (Pogg. 138, 161) fand 1,356. In Erwägung, dass damals nur die eine Bestimmung aus der Schallgeschwindigkeit vorlag, hält Witte seine Zahl 1,35 für den wahren Werth dieses Quotienten. Die oben gegebene Ableitung aus der Wärmetheorie dürfte diesen Schluss hinfällig machen.

#### 147. Friedr. Mohr: Die Lehre vom Molecül.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 24. April von Hrn. C. A. Knop.)

Die Discussionen über das Avogadro'sche Gesetz haben eine sehr unerquickliche Form angenommen, nachdem Hr. A. Naumann (S. 272) sich darauf beschränkt, die Behauptungen seiner Gegner „zurückzuweisen“ und dann einfach auf seiner Meinung zu beharren.

Es hat auch Hr. Lothar Meyer (S. 25) das Wort ergriffen und erklärt sich mit Hrn. Thomsen einverstanden, dass das Gesetz bis jetzt nur als eine Hypothese anzusehen ist. Es ist dies sehr anzuerkennen, da gerade Hr. L. Meyer durch seine Darstellung in seiner Schrift: „Die modernen Theorien der Chemie, 1864“ wesentlich zur Anerkennung der Molecularlehre in Deutschland beigetragen hat. Derselbe sagt S. 26: „Es ist vom rein physikalischen Standpunkt aus sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, die bekannten Thatsachen ohne die Avogadro'sche Hypothese unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen“, ferner S. 27: „Die empirischen Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur sind nur begreiflich, wenn man Avogadro's Hypothese annimmt, dass bei gleichem Druck und Temperatur alle Gase eine gleiche Anzahl Molekeln in gleichen Räumen enthalten.“ S. 30: „Diese Annahme scheint die einzig mögliche zu sein, ja die Avogadro'sche Hypothese dürfte unentbehrlich bleiben, welche Ansicht man auch über das Wesen des Gaszustandes haben möge. Gegen diese Hypothese sind noch niemals erhebliche Gründe geltend gemacht worden. Als nachweislich irrig dürfte sie kaum bezeichnet werden sein.“ Und: „Beim gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft kann ihre Annahme nicht wohl verweigert werden.“

Wenn nun auch schliesslich die Ansicht Avogadro's von Lothar Meyer nur als Hypothese behandelt wird, so ist doch die Wirkung der gehäuften Behauptungen, dass nur mit ihr etwas begreiflich sei, dass sie die einzig mögliche sei dass sie unentbehrlich sei und nicht abgewiesen werden könne, der Art, dass daraus sich ein Dogma bilden kann. Es kann deshalb mit Dank anerkannt werden, dass Hr. L. Meyer (S. 25 dieser Berichte) selbst wieder abwiegelt und die Ansicht auf den blossen Rang einer Hypothese zurückführt.

Zunächst sind sämtliche Aeusserungen über die Unentbehrlichkeit der Avogadro'schen Hypothese nicht stichhaltig, denn die Spannungserscheinungen hängen lediglich von der Masse und der Geschwindigkeit der bewegten Theilchen, aber nicht von ihrer Zahl ab. Ganz unzweifelhaft würde die doppelte Anzahl Individuen vom halben Gewicht bei gleichbleibender Geschwindigkeit genau dieselben Spannungserscheinungen bedingen, wie die halbe Zahl von dem doppelten Gewicht. Es kann deshalb gerechtfertigt erscheinen, die ganze Frage nachdem sie durch die gegenseitigen Erörterungen in ein neues Licht gestellt ist, von theoretischer und praktischer Seite noch einmal ins Auge zu fassen. Die Theorie der Molecüle fand ihre wesentlichste Stütze in dem Verhalten von Chlor- und Wasserstoff bei ihrer Verbindung zu Salzsäure. 1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff verbinden sich zu 2 Volum Salzsäuregas. „Sollen nun“, sagt Avogadro, „alle drei Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl Molecüle enthalten, so müssen nach der Verbindung zweimal so viel Molecüle Salzsäure vorhanden sein, als vorher Molecüle Chlor oder Wasserstoff vorhanden waren; folglich kann jedes Molecül Salzsäure nur ein halbes Molecül eines jeden Bestandtheils enthalten. Demnach besteht jedes Molecül Chlor oder Wasserstoff aus mindestens zwei Atomen.“ Hierbei ist die erste Frage, warum sollen gleiche Volumina Gase eine gleiche Anzahl wägbarer und mechanisch trennbarer Theile enthalten. Die Ansicht, die bewiesen werden soll, wird vorausgesetzt, und daraus die Schlüsse gezogen. Da die Gase sich durchdringen, so ist vor der Verbindung in jedem Volum  $\frac{1}{2}$  Vol. Chlor und  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoff enthalten; nach der Verbindung findet dasselbe statt, da eine Raumveränderung nicht eintritt, nur sind je 2 Atome der beiden Stoffe zu Salzsäure verbunden.

Sinnlich betrachtet erscheint uns das Schema:

1 Mol. Chlor.

1 Mol. Wasserstoff.

2 Mol. Salzsäure.



Hier ist der Bedingung genügt, dass in den 2 Vol. Salzsäure ebensoviel Körperchen ClH vorhanden seien, als vorher Doppelatome oder Molecüle von Cl und H vorhanden waren.

Betrachten wir nun denselben Vorgang nach den Lehren der mechanischen Theorie. Wenn man 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff bei gleichbleibendem Druck mengt, so dass sie 2 Vol. füllen, so bewegen sich die hypothetischen Einzelkörperchen ganz unabhängig von einander. Sie springen sowohl von den Wänden als von sich selbst ab. In der Raumeinheit sind jetzt nur halb soviel Einzelkörper von jedem Gase vorhanden, als vorher in 1 Vol. enthalten waren. Die hellgrüne Farbe des Gemenges zeigt sowohl die Verdünnung als

die Abwesenheit jedes chemischen Eingriffs an. Leiten wir nun die Verbindung durch zerstreutes Tageslicht oder einen electrischen Funken ein, so entsteht eine bedeutende Menge Wärme, aber nach dem Abkühlen auf die vorige Temperatur ist Volum und Spannung ganz unverändert geblieben. Für jedes Gramm Wasserstoff (etwa 11,2 Liter) sind 23,783 Wärmeeinheiten ausgetreten. Druck- und Wärmeverhältnisse sind unverändert geblieben, denn das salzsaure Gas folgt dem Mariette'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz. Der Wärmeverlust kann also nur auf die chemischen Qualitäten bezogen werden: das neue Gas ist vollständig zu einer Flüssigkeit durch Druck verdichtbar, während vorher nur ein Bestandtheil (das Chlor) verdichtbar war.

Auf S. 86 dieser Berichte ist entwickelt, wie aus der gleichen Spannung und dem specifischen Gewichte der Gase die relative Geschwindigkeit der schwingenden Körpertheilchen berechnet werden kann, und zwar ohne Beziehung auf deren Zahl, weil man davon nichts wissen kann. Darnach ist die Geschwindigkeit des Wasserstoffs = 100, die des Chlors = 16,7. Wäre bei der Verbindung keine Wärme ausgetreten, so würde die Geschwindigkeit der Salzsäure  $\frac{100 + 16,7}{2} = 58,35$ . Sie ist aber nur 23,4. Dieselbe Bewegung würde allerdings auch dem Chlorknallgase vor der Vereinigung zukommen, da sich das specifische Gewicht durch die Verbindung nicht ändert. Es würde dann in 2 Vol. Salzsäuregas 1 Atom Salzsäure vorhanden sein, und dies Verhältniss würde in allen Fällen stattfinden, wo keine Condensation stattfindet, und das Atom Salzsäure würde gleich dem Gewicht von 1 Atom Cl und 1 Atom H sein. Es ist dies die ältere bis zur Aufstellung und Annahme der Avogadro'schen Hypothese allgemein übliche Ansicht. Es liegt darin nicht die geringste Schwierigkeit die Spannungserscheinungen zu erklären, da dieselben, wie wir gesehen, selbst nach Austritt von 23,783 Wärmeeinheiten ganz un geändert bleiben, und nur die chemische Natur des Gasgemenges sich geändert hat.

Man hat ferner in dem Ausdruck „Atom Salzsäure“ einen logischen Fehler oder Widerspruch finden wollen, da dieselbe offenbar aus 2 Körpern besteht, die wieder getrennt werden können. Trennt man aber das Atom Salzsäure, so hört es auf Salzsäure zu sein, und insofern ist es ein Untrennbares, ein Atom. Es ist wie mit dem Individuum, was auch getheilt werden kann, aber mit Verlust des Begriffes. Untersuchen wir nun, welche mechanische Nothwendigkeiten der Begriff Molecül mit sich führt.

Wir kennen zweierlei Art von Aggregation: 1) die chemische und 2) die mechanische. Die chemische Vereinigung zweier verschiedener Elemente nach bestimmten Proportionen ist immer mit Veränderung

der Eigenschaften beider Körper verbunden, und in den meisten Fällen tritt dabei Wärme aus, in einigen auch (Schwefelkohlenstoff, Kalium-Natrium, Salzlösungen etc.) tritt Wärme ein. Der Begriff des Molecüls hat mit dieser Art der Vereinigung nichts zu thun, da hier nur ungleichartige Dinge gemeint sind.

Die mechanische Aggregation von Theilchen desselben Elements nennen wir Cohäsion, und diese ist immer mit Austreten von Bewegung in Gestalt von Wärme verbunden. Die Vereinigung zweier Atome desselben Körpers zu einem Molecül konnte nur auf diese Aggregation zurückgeführt werden. Allein wir haben keinen Beweis, dass wirklich eine solche Vereinigung stattfindet, noch dass dieselbe mit Austreten von Wärme verbunden ist. Dieser letzte Fall darf auch eigentlich nicht stattfinden, denn er würde voraussetzen, dass dasselbe Gas als Molecül eine geringere Spannung, als wie aus Atomen bestehend, besäße. Vereinigen sich also 2 Atome zu einem Molecül ohne Verlust von Wärme, so bleiben alle Spannungserscheinungen vollkommen ungeändert, denn die halbe Anzahl doppelt so schwerer Körper hat bei gleicher Geschwindigkeit eben so viel lebendige Kraft, als die ganze Anzahl von einfachen Gewicht. Nun haben wir aber in der ganzen Natur keinen Fall, dass Cohäsion ohne Austreten von Wärme entsteht. Alle einfachen Gasarten mechanisch gemengt sind indifferent gegen einander, d. h. die kleinsten Körperchen stossen sich einander ab, wie sie auch von den Wänden des Gefässes abspringen. Hier würden wir eine Vereinigung zweier Atome sogleich bemerken, nicht sowohl an dem Austreten von Wärme, als an den veränderten Eigenschaften (Farbe, Spannung) der Gase.

Was sollte nun für ein Grund vorhanden sein, dass je 2 Atome desselben Elements sich aneinander legen, ohne in ihren Bewegungserscheinungen die geringste Veränderung zu erfahren. Ferner ist nicht einzusehen warum nur 2, und nicht 3 und 4 Atome sich zu mechanischen Individuen vereinigen, wenn sie durch diese Vereinigung gar nicht an ihren Qualitäten verlieren. Bei der Vereinigung verschiedener Elemente zu einem chemischen Individuum ist die ursprünglich verschiedene Art der Molecularbewegung der letzte Grund, dass sie sich unter Entwicklung von Wärme vereinigen wenn die Bedingungen der Vereinigung (höhere Temperatur) herbeigeführt werden. Bei Atomen derselben Art fällt dieser Grund weg, und es bleibt uns nur die Cohäsion übrig. Allein die Cohäsion hat keine Grenze der Vereinigung, wie die chemische Verbindung sie in der Sättigung hat, worüber hinaus nichts mehr aufgenommen wird. Es ist also kein Grund aufzufinden warum nur je 2 Atome sich zu einem Molecül vereinigen sollen, denn die äusseren Theile dieser Vereinigung müssen sich nach der Vereinigung gerade so verhalten, wie die inneren, an welchen sich die Atome berühren. Das ist aber bei einer chemischen Verbindung

ganz anders. Das Wasserstoffatom im Wasser hat eine ganz andere Molecularbewegung als im freien Zustande, weil bei der Vereinigung viel Wärme ausgetreten ist, und ein herantretendes freies Atom Sauerstoff sich mit dem seiner natürlichen Bewegung beraubten, (gebundenen) Atom Wasserstoff nicht weiter ausgleichen kann. Es ist also kein Grund vorhanden, dass freier Sauerstoff auf den Wasserstoff im Wasser noch solle wirken können. Wenn nun die Bildung des Molecüls bloß auf einer mechanischen Vereinigung zweier ganz gleichartigen Körper beruht, so kann man die Frage stellen, wie sich diese Gruppe zu einer höheren Temperatur verhalte. Bis jetzt haben wir die Cohäsion sämtlicher Körper, etwa mit Ausnahme des Kohlenstoffs, durch erhöhte Temperatur auflösen können. Sollen nun die Atome des flüchtigsten aller Körper, des Wasserstoffs, in ihrer Molecularform diesem Agens widerstehen, dem sich Platin und Eisen fügt? Offenbar muss man dies annehmen, wenn man das Molecül für diejenige kleinste Grösse hält, die im freien Zustande, d. h. mit der ihr zukommenden Summe von Bewegung, bestehen kann. Wenn die Molecüle\*) der einfachen Körper sich von denen der zusammengesetzten nur dadurch unterscheiden, dass sie aus der Aneinanderlegung gleichartiger Atome bestehen, während bei den zusammengesetzten Körpern ungleichartige Körper zu einem Molecül vereinigt sind, so übersieht man, dass bei der chemischen Verbindung zweier verschiedener Atome ein Grund in der verschiedenartigen Molecularbewegung liegt, die sich durch Aus-treten von Wärme zu erkennen giebt, während bei gleichartigen dieser Grund wegfällt. Es lassen sich ferner die ungleichartigen Atome einer Verbindung durch Hitze oder den electricischen Strom dissociiren, und das soll bei der Gruppierung der Molecüle unzulässig sein.

Avogadro\*\*) nimmt den Fall an, dass die Verbindung das vierfache Volum eines Bestandtheils annehme. Für diesen Fall müsse das Molecül sich in 4 Theile spalten, also aus 4 Atomen bestehen, und die Zahl der Molecüle wäre die 4fache von der Zahl Molecüle des einen Bestandtheils. Dieser Fall kommt bei Phosphor- und Arsenwasserstoff vor. 1 Vol. Phosphordampf und 6 Vol. Wasserstoff geben 4 Vol. Phosphorwasserstoff. Setzt man  $P = 31$  und  $H = 1$ , so ist die Formel nach dem analytischen Resultat  $PH_3$ . Da nun in den Verbindungen Atome und nicht Molecüle der Elemente angenommen werden, so müsste man das Phosphoratom  $= \frac{31}{4} = 7,75$  setzen, und mit diesem Atomgewicht würde die Formel des Phosphorwasserstoffs  $P_4H_3$  werden. Die 6 Vol. Wasserstoff  $= 6$  Mol.  $= 12$  At. sind in 4 Vol. enthalten, also in einem Volum  $\frac{12}{4} = 3$  Atome.

\*) Kekule, Lehrbuch 1, 97.

\*\*) Loth. Meyer, Die modernen Theorien, S. 22.

Folgerichtig würde dann Phosphorsäure  $P_4O_5$  werden. Es sind dies alles Folgen einer willkürlich aufgestellten Hypothese. Was man gewöhnlich Begründungen nennt, sind nur fernere Hypothesen zur Stützung der ersten. Jede „Schwierigkeit“ beseitigt man mit einer Hypothese; womit beseitigt man aber die Hypothese?

Wir kennen mit Bestimmtheit drei verschiedene Fälle des nämlichen Verhaltens der Gase bei ihren Verbindungen, indem jene Beispiele, wo Kohlenstoff, Lithium, Bor, Titan, Zinn in gasförmigen Verbindungen auftreten, hier nicht zur Sprache kommen können, weil man diese Körper für sich nicht in Gasform kennt.

Nehmen wir die Voraussetzungen der Moleculartheorie vorläufig an und bezeichnen wir das Molecül, wie früher das Doppelatom mit dem durchstrichenen Buchstaben, also  $H = H_2$ ,  $O = O_2$ ,  $N = N_2$ , so stellen sich diese drei Fälle wie folgt:

1) Die Gase verdichten sich nach der Verbindung gar nicht. In diesem Falle sind von jedem Element gleiche Volumina vorhanden, wie bei den Wasserstoffsäuren. 1 Vol. Chlor =  $Cl = Cl_2$ , und 1 Vol. Wasserstoff =  $H = H_2$ . Nach der Verbindung haben wir 2 Vol. Salzsäure =  $Cl_2H_2$ , also in einem Volum nach der Theorie  $ClH$ , welche nun jetzt als 1 Mol. Salzsäure gelten. Da diese in  $Cl_2H_2$  zweimal enthalten sind, so ist die Zahl der Salzsäuremolecüle doppelt so gross, als Molecüle eines einzelnen Elementes vorhanden waren, und das Gewicht jedes Molecüls die Summe von je einem halben Molecül = 18,25.

2) Die Volumina contrahiren sich von 3 auf 2 wie bei Wasser. Wir haben  $O = O_2$  und 2  $H = H_2$ , also in 2 Volumen Wasserstoff  $O_2H_4$ , in einem Volum  $OH_2$ . Die Zahl der Molecüle ist also doppelt so gross, als in dem Gase, welches mit 1 Vol. eingeht, und ihr Gewicht die Hälfte von 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Wasserstoff, also =  $\frac{16 + 2}{2} = 9$ .

3) Die Volumina contrahiren sich von 4 auf 2, wie bei Ammoniak. 1 Vol. Stickstoff =  $N = N_2$  und 3 Vol. Wasserstoff = 3  $H = H_2$ . Nach der Verbindung sind 2 Vol. Ammoniak vorhanden mit  $N_2H_6$ , also in 1 Vol.  $NH_3$ . Die Zahl der Ammoniakmolecüle beträgt eben so viel als Stickstoffmolecüle in 1 Vol. waren, da die  $N_2H_6$  in 4 Vol. enthalten waren, und jetzt in 2 enthalten sind.

Gegen diese Anschauung lassen sich in Kürze folgende Einwendungen erheben:

1) Sie nöthigt uns Molecül und Atom durch verschiedene Zeichen zu unterscheiden.

2) Das Moleculargewicht ist in den beiden ersten Fällen nicht die Summe der Bestandtheile, sondern nur die Hälfte der Summe, und

die Zahl der Molecüle die doppelte von der Zahl der Molecüle eines Elementes.

3) Die angenommene Vereinigung zweier Atome zu einem Molecül hat keinen physikalischen Grund und keinen Beweis in der Erfahrung, und es ist nicht einzusehen, warum das Molecül die kleinste Grösse sein soll, die für sich bestehen kann, wenn die Molecüle bei ihrer Entstehung aus Atomen weder Bewegung verlieren noch ausgeben.

4) Es ist nicht abzusehen, warum sich nur 2 und nicht mehr Atome zu einem Molecül vereinigen sollen.

5) Es ist nicht zu begreifen, warum die Molecüle nicht durch erhöhte Temperatur in Atome zerfallen sollen.

6) Die Vereinigung zweier Atome in einem Molecül soll ohne Wärmeentwicklung vor sich gehen, wozu wir kein analoges Beispiel kennen.

7) Man ist wegen der analytischen Resultate genöthigt, die Molecülform auch für diejenigen Stoffe, die man nicht in Dampfform kennt, anzunehmen.

8) Phosphor und Arsen machen eine unerklärliche Ausnahme. Der Phosphordampf ist bei hoher Temperatur nicht 31 mal, sondern 62 mal, und Arsen nicht 75 mal, sondern 150 mal so schwer, als ein Volum Wasserstoff bei derselben Temperatur. Darnach muss man im Phosphor- und Arsenwasserstoff 6 Vol. Wasserstoff mit je 1 Vol. eines dieser Gase verbunden ansehen, während in dem analogen Ammoniak nur 3 Vol. Wasserstoff vorkommen. Wenn sich 1 Vol. Phosphordampf mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. verdichten, so muss das Phosphormolecül aus 4 Atomen bestehen, damit in jedem Volum Phosphorwasserstoff 1 Atom Phosphor sein könne. Die 6 Volum Wasserstoff enthalten 6 Molecül = 12 Atom Wasserstoff, also in 4 Phosphorwasserstoff  $\frac{12}{4} = 3$  Atom Wasserstoff oder  $1\frac{1}{2}$  Molecül.

9) Die von Deville und Troost angeblich bei 1040° C. gefundene Dampfdichte des Schwefels von 2,2 stimmt nicht mit der von Mitscherlich gefundenen von 6,6, obgleich die experimentellen Beweise für beide Zahlen mindestens gleich sicher sind. L. Meyer \*) hält es nicht für unwahrscheinlich, dass bei niederen Temperaturen nicht 2, sondern 6 Atome in einem Molecül vereinigt sind, die sich bei einer höheren Temperatur in 3 kleinere Gruppen von je 2 Spalten. Warum zerfällt denn der viel flüchtigere Wasserstoff bei Weissglühhitze nicht auch in Atome? Auf diese Weise kann man freilich viel erklären, wenn man die Eigenschaften des Körpers wie Wachs für jedes Element zurechtknetet, um ein allgemeines Gesetz für alle Körper giltig zu machen. Mitscherlich's Schwefeldampf

\*) l. c. S. 37.

von dicht über dem Siedepunkt muss einen ganz anderen Ausdehnungsquotienten, als den Gay-Lussac'schen haben, wenn er bei 1040° C. auf die Dichte von 2,2 herabgekommen sein soll. Und dennoch konnte diese Dichte nur mit der Gay-Lussac'schen Zahl 0,00366 berechnet werden, weil wir keine andere kennen. Danach stünde zu vermuthen, dass diejenigen Dämpfe, welche bei geringem Temperaturüberschuss über den Siedepunkt normale Dampfdichten gegeben haben, bei weit höheren Wärmegraden ganz abnormale geben würden.

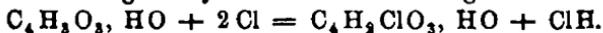
10) Das Quecksilber allein soll kein Molecül haben, oder bei ihm Molecül mit Atom zusammenfallen.

11) Man muss Molecüle annehmen, die aus 1 Atom (Quecksilber, Cadmium?), aus 2 Atomen (Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff etc.), aus 4 Atomen (Phosphor, Arsen, Antimon?) oder aus 6 Atomen (Schwefel, Selen?) bestehen. Da würde es viel einfacher sein anzunehmen, dass 1 oder 2 oder 4 Volumen 1 Atom der Verbindung enthielten. Alle Unzuträglichkeiten, die man bei den Volumen beobachtet hat, werden hier einfach dem Molecül zugewiesen.

12) Was wird überhaupt durch die Annahme des Molecüls gewonnen, wenn diese Hypothese mit so vielen Annahmen und Ausnahmen erkauf werden muss, während Spannungs- und Wärmeerscheinungen sich sehr gut ohne das Molecül erklären lassen.

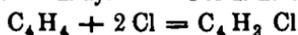
Der Beweis, dass die Molecüle aus je 2 Atomen bestehen, wird auch durch die Behauptung geführt, dass niemals weniger als 2 Atome in Wirkung treten, und dass, wenn mehr als 2 Atome (Chlor) einwirken, die Anzahl der Atome stets eine paare sei. Durch das beliebte Verdoppeln der Atomgewichte entstehen nothwendig Formeln und Zahlen, die sich durch 2 ohne Rest theilen lassen. Die zum Beweise aufgeführten Zersetzungsformeln entsprechen nothwendig sämmtlich dieser Bedingung. Da man aber annimmt, dass das freie Chlor aus Molecülen zu je 2 Atomen bestehen soll, so kann ein einzelnes Atom gar nicht vorkommen. Man nimmt das als Beweis, was man als eine Vorbedingung vorausgesetzt hat.

z. B. Essigsäurehydrat                      Chloressigsäure



In diesem Falle entstehen zweierlei chlorhaltige Körper, die Chloressigsäure, welche Chlor an Stelle des Wasserstoffs, und Salzsäure, welche Chlor an Stelle des Sauerstoffs enthält. Es ist unzweifelhaft, dass wenn sich die Salzsäure nicht bilden könnte, auch keine Chloressigsäure entstehen würde. Dieser Fall tritt jedesmal ein, wenn Chlor den Wasserstoff ersetzt. Dass also hier 2 Atome Chlor eintreten müssen, ist Folge der Zersetzung, aber nicht die Eigenschaft des Molecüls.

ferner:    Elayl            Oel d. h. Ch.



Es ist aber gar kein Grund vorhanden, das Elayl nicht auch  $C_2H_2$  zu schreiben, und dann ist  $C_2H_2 + Cl = C_2H_2Cl$ , oder will man es  $CH$  schreiben, so ist  $2(CH) + Cl = C_2H_2Cl$ . Dass man das Elayl  $C_4H_4$  schreibt ist schon eine Consequenz der Moleculartheorie, und diese kann man nicht zum Beweise derselben Theorie aufstellen.

Die Dampfdichte des Elayls ist 0,9688 und die des Wasserstoffs 0,0692; nun ist  $\frac{0,9688}{0,0692} = 14 = C_2H_2$  und 1 Vol. Elaylgas enthält 1 Atom. Hat man aber vorher die Atome bereits verdoppelt, so ist  $C_2H_2 = 28$  und 2 Volume enthalten 1 Atom.

$JK + Cl = ClK + J$ . Hier reicht 1 Atom Chlor zur Zersetzung hin, und wendet man mehr Chlor an, so entsteht Chlorjod in wechselnden Verhältnissen. Will man ein Doppelsalz von Jod zersetzen, etwa  $HgJ, KJ$ , so müssen nothwendig 2 Atome Chlor zur Zersetzung vorhanden sein.

Aus so willkürlichen Annahmen kann man unmöglich einen Schluss auf die verborgensten Eigenschaften der Materie machen, und nicht daraus schliessen\*), „dass die geringste Menge Chlor, welche in freiem Zustande existiren kann, zwei Atome Chlor enthält, dass also ein Molecül Chlor aus 2 Atomen Chlor besteht.“

Die Molecularchemie ist die Binärchemie in des Worts verwegener Bedeutung.

Die Dampfdichte giebt eigentlich nichts als das specifische Gewicht eines Gases im Zustande eines ideellen Gases. Alle Schlüsse auf die Grösse des Molecüls oder Atoms sind nur Voraussetzungen und zwar willkürliche.

Nehmen wir z. B. die Polymeren, die zugleich Isomere sind, Methylen, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, Paramylen etc., so enthalten alle diese gleich viel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff in ungleicher Verdichtung.

Nimmt man die Dampfdichten dem Atom- oder Moleculargewicht entsprechend, so folgen die Formeln  $C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6$  etc.

Beim Verbrennen geben alle gleichviel Kohlensäure und Wasser und müssten also auch gleichviel Verbrennungswärme entwickeln. Das ist aber nicht der Fall. Von denjenigen, deren Verbrennungswärmen untersucht sind, haben Favre und Silbermann folgende Resultate erhalten:

1 Grm.		entwickelt
Aethylen ( $C_2H_2$ )	11858	Wärmeeinheiten,
Amylen ( $C_{10}H_{10}$ )	11401	„
Paramylen ( $C_{20}H_{20}$ )	11363	„
Metamylen ( $C_{40}H_{40}$ )	10923	„

\*) Kekulé, I., 101.

Der Unterschied der beiden äussersten beträgt 935 Wärmeeinheiten. Man kann denselben nicht dadurch erklären, dass mehr Atome in 1 Vol. seien, sondern dass in der Gewichtseinheit weniger chemische Bewegung ist, welche die Verdichtungsfähigkeit, aber nicht die Spannungserscheinungen im ideellen Gaszustande bedingt. Man kann sich diese Polymeren als Isomere von der Formel  $CH$  vorstellen, die nur mit ungleichen Mengen chemischer Bewegung begabt sind, und dass diese darin enthalten sind, leidet nach dem Gesetz d. E. d. Kr. keinen Zweifel, weil sonst alle Bedingungen gleich sind, und die 935 Wärmeeinheiten nicht aus Nichts entstanden sein können.

Die moderne Chemie, welche von diesen Beziehungen keine Kenntniss nimmt, wird sich vergeblich nach einer Erklärung umsehen, wenn sie sich nicht auf die von mir eingeschlagene Bahn begiebt. Es ist tausendmal sicherer, dass diese Körper ungleiche Verbrennungswärmen, und zwar steigend mit der Flüchtigkeit, besitzen, als dass es materielle Molecüle oder Atome giebt. Die Verbrennungswärme ist keine constante Grösse für die Gewichtseinheit, wie Kopp angenommen hat, sondern sie ist wechselnd nach den Eigenschaften des verbrennlichen Körpers, wie ich schon früher an den Allotropieen des Phosphors, Schwefels, Kohlenstoffs etc. nachgewiesen habe, und wie es sich nun auch hier bei den isomeren organischen Körpern herausgestellt hat.

Bestimmt man die Verbrennungswärme für 1 Grm. Sauerstoff, so ergibt sich

bei Holzgeist	3538 Wärmeeinheiten,
„ Alkohol	3442 „
„ Amylalkohol	3285 „

Diese Alkohole sind nach der Formel  $C_{2n} H_{2n} + 2 O_2$  zusammengesetzt. Rechnet man für die 2 Atome Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff ab, so sind bei allen  $C_{2n} H_{2n}$  d. h. gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff zu oxydiren. Sie müssten also auch für die gleiche Menge Sauerstoff gleiche Verbrennungswärme ausgeben. Vergleicht man die Siedepunkte

bei Holzgeist	60° C.
„ Alkohol	78° C.
„ Amylalkohol	132° C.

so steigt auch hier die Verbrennungswärme umgekehrt wie der Siedepunkt. Je flüchtiger eine Verbindung ist, um desto leichteres Gas giebt sie, desto weniger Wärme bedarf sie um Gas zu bilden bei gleicher Zusammensetzung.

Allgemein sind die Spannungserscheinungen der Gase der Temperatur proportional, d. h. von der Wärmebewegung abhängig, dagegen die Verdichtungsverhältnisse, wobei chemische Bewegung in gemeine Wärme übergeht, beruhen auf der chemischen Bewegung allein. Einen Beweis hat uns schon das Chlorknallgas gegeben, bei welchem

Druck und Ausdehnung genau dieselben sind vor und nach der Verbindung, dagegen die Verdichtung ganz verschieden. Ebenso sind die genannten Isomeren weit über ihrem Siedepunkt vollkommene Gase, aber von ungleicher Dichtigkeit und ungleichem Verdichtungspunkt. Ihre Unterschiede erklären sich durch ungleiche Mengen anhaftender chemischer Bewegung, die durch die Verbrennung nachgewiesen wird, aber nicht durch die Grösse des Atoms oder Molecüls.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt für eine grosse Anzahl einfacher Körper, aber nicht mehr für zusammengesetzte Körper. Die Atomwärme, welche bei den Elementen um 6 herum steht, steigt bei Salzen, Oxyden, Chloriden ausserordentlich und geht bei Doppelsalzen bis zu 350. Hier ist entschieden nachgewiesen, dass was für Elemente gilt, für Verbindungen nicht mehr gilt. Der Fehler der Avogadro'schen Hypothese beruht eben darauf, dass eine Annahme, welche für die einfachen Gase eine grosse Wahrscheinlichkeit hat, auch für die zusammengesetzten gelten soll. Die ungleichen Verdichtungsverhältnisse nöthigten zur Spaltung des Molecüls in Atome, und dadurch zur Annahme einer grossen Zahl hypothetischer Sätze. Nimmt man, wie beim Dulong'schen Gesetz an, dass die Avogadro'sche Hypothese für die einfachen Gase gilt, aber nicht für die zusammengesetzten, so enthalten diese Gase in 1 Volum 1 Atom; Salzsäure, Wasser, Ammoniak enthalten in 2 Volum 1 Atom, und Phosphorwasserstoff in 4 Volum. Eine solche Verschiedenheit hat man ja trotz dem Avogadro'schen Gesetz für organische Körper beibehalten. Durch diese Beschränkung der Hypothese fällt die Nothwendigkeit weg, Molecül und Atom zu unterscheiden, es fallen alle die obigen Einwendungen ab, das Atom wird gleich der Summe seiner Bestandtheile, und die ganze Moleculartheorie erscheint als eine sehr überflüssige Episode, welche der Wissenschaft nicht den geringsten Nutzen gebracht hat.

#### 148. C. Gräbe: Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 19. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Hübner\*) vor Kurzem veröffentlichten Bemerkungen über die Ortsbestimmung der aromatischen Bisubstitutionsderivate veranlassen mich, mit einigen Worten auf die vor ungefähr drei Jahren von mir über die Stellung der Carboxyle\*\*) in den drei isomeren Phtalsäuren ausgesprochenen Ansichten zurückzukommen.

\*) Ann. Chem. Pharm. 158, 33.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. 149, 26.