

Zweifel an der Richtigkeit der von Eisefeldt ausgesprochenen Vermuthungen zu folgern, wie das Gegentheil.

Erlangen, den 28. Januar 1872.

19. A. Michaelis: Ueber die Bedeutung der Atomigkeit der Elemente.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Da die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in der neusten Zeit viele Widersprüche erfahren hat, Mendelejeff*) sogar ein Grundprincip derselben, nämlich die gegenseitige Bindung der Atome im Molekül als unbedingt zu verwerfen bezeichnet hat, so schien es mir nicht unwichtig zu sein einige Betrachtungen mitzutheilen, die, wie es mir scheint, einen entfernten Anhaltspunkt bieten dürften, die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in die mathematische Sprache zu übersetzen.

Der Kern besagter Theorie scheint mir darin zu bestehen, dass die Atome eine gewisse Anzahl von Angriffspunkten besitzen, an denen überhaupt andere Atome hinzutreten können, denn nur eine solche Anzahl von Angriffspunkten kann constant sein, während die Intensität, mit welcher die Atome im Molekül festgehalten werden, von allen im Molekül vorhandenen Atomen abhängig ist. Diese Angriffspunkte sind so zu verstehen, dass die Anziehungskraft des als Punkt gedachten Atoms nicht im ganzen Umkreise gleichmässig ausgebildet ist, wie dies bei der Gravitation der Fall, sondern nach einigen Richtungen eine besondere Stärke besitzt. Die Anzahl solcher Hauptrichtungen wäre dann die Atomigkeit.

Nun kann man sich diese Richtungen als eine Art Pole denken, so dass nur nach diesen Richtungen Anziehungen stattfindet, oder aber diese sind nur Maxima und es findet in anderen Richtungen nur eine geringere Anziehung statt. Letzteres scheint der Existenz molekularer Verbindungen wegen am wahrscheinlichsten zu sein, denn es lässt sich leicht zeigen, dass bei eintretender Erwärmung die nicht in den Maxima der Anziehung befindlichen Atome leicht aus ihrer Gleichgewichtslage hinaus geführt werden, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Die Beschleunigung, welche ein Atom dem anderen ertheilt, würde also nicht allein eine Funktion der Entfernung, sondern auch der Richtung dieser Entfernung im Raume sein.

Was nun die erstere Funktion betrifft, so ist uns dieselbe bis jetzt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VIII, S. 217.

völlig unbekannt. Sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass dieselbe nicht in ihrem ganzen Verlauf negativ, also anziehend ist, wie dies bei der Gravitation der Fall, sondern dass dieselbe für kleine Werthe der Entfernung ihr Zeichen umkehrt und abstossend wirkt, wie dies auch Clausius*) für die Molekularkräfte angenommen. Mit einer solchen Funktion der Entfernung würde zugleich eine oscillirende Bewegung der Atome verbunden sein, welche überdies auch aus anderen Gründen wahrscheinlich ist. Unter der Voraussetzung, dass die Kraft, mit der die Atome analog der Gravitation aufeinander wirken, in einer reciproken Potenz der Entfernung wirkt, hätte man, um obige Beziehungen auszudrücken, die Gleichung:

$$p = \frac{A}{r^n + m} - \frac{A}{r^m},$$

wenn wir zunächst den Fall betrachten, dass ein ruhendes als Punkt gedachtes Atom auf ein bewegliches wirkt. In dieser Gleichung bedeutet p die Beschleunigung, r die Entfernung der Atome und n und m beliebige ganze, positive Zahlen. A ist eine für jedes Element verschiedene Constante. Giebt man nun dem beweglichen Atom für $r = 1$ eine negative, also nach dem einwirkenden Punkt hin gerichtete Geschwindigkeit, so wird diese, da für alle Werthe für $r < 1$ die Beschleunigung positiv wird, verringert, bis sie $= 0$. Durch die dann erfolgende Abstossung erhält das bewegliche Atom eine positive Geschwindigkeit, welche es dann wieder über $r = 1$ hinausführt. Für Werthe > 1 wird aber p negativ, die Geschwindigkeit aber wieder verringert. Durch die, wenn $c = 0$, erfolgende Anziehung wird aber dann der Punkt wieder nach dem festliegenden zugeführt und es treten wieder dieselben Erscheinungen wie vorher auf.

Wenn nun auch nur diese allgemeine Formel einige Wahrscheinlichkeit für die chemische Anziehung der Atome besitzt, so will ich doch auf einen speciellen, und zwar den einfachsten Fall näher eingehen, um die Eigenschaften der obigen Funktion daran zu zeigen.

Setzt man $n = 2$, $m = 1$, so wird

$$p = \frac{A}{r^3} - \frac{A^{**})}{r^2}.$$

Um aus dieser Gleichung die Geschwindigkeit zu erhalten, setzt man für p den bekannten Ausdruck $\frac{cdc}{dr}$, worin c die Geschwindigkeit bedeutet.

*) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II., S. 262.

***) Ich betrachte, wie schon gesagt, diese Funktion nur als Beispiel, da sie am einfachsten zu behandeln ist. Funktionen, die wirklich gültig sein sollen, müssen jedenfalls gerade Exponenten besitzen.

$$\frac{c dc}{dr} = \frac{A}{r^3} - \frac{A}{r^2}$$

$$\int c dc = A \int \left(\frac{1}{r^3} dr - \frac{1}{r^2} dr \right)$$

Es sei nun für $r = 1$, $c = -c_0$. Dann erhält man durch Ausführung der Integration

$$\frac{c^2}{2} - \frac{c_0^2}{2} = A \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$c = \sqrt{c_0^2 + 2A \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{2} \right)}$$

Aus dieser Gleichung kann man die Oscillationsamplituden berechnen, indem man $c = 0$ setzt. Man erhält dann

$$r_1 = \frac{\sqrt{A}}{c_0 + \sqrt{A}}$$

$$r_2 = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A} - c_0}$$

Folglich sind die Amplituden

$$f' = 1 - \frac{\sqrt{A}}{c_0 + \sqrt{A}} = \frac{c_0}{c_0 + \sqrt{A}}$$

$$f'' = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A} - c_0} - 1 = \frac{c_0}{\sqrt{A} - c_0}$$

Setzt man in letzteren Ausdruck, welcher die Amplitude bedeutet, welche das bewegliche Atom von den festliegenden hinweg gerichtet, beschreibt, die Geschwindigkeit $= \sqrt{A}$, so wird die Amplitude unendlich gross, d. h. das bewegliche Atom kehrt nicht wieder zurück, oder in chemischer Sprache ausgedrückt, die Verbindung zerfällt. Es hinge also von der Constanten A , welche für jedes Element eine verschiedene, die Beständigkeit der Verbindung ab. Ebenso wäre die Beständigkeit von der Temperatur abhängig, da c_0 eine Funktion der letzteren ist.

Die Betrachtung des Falls, dass sich beide Atome anziehen, kann immer auf den vorhergehenden zurückgeführt werden, da man stets einen festliegenden Punkt zwischen den beweglichen fingiren kann, der beide so anzieht, dass sie dieselbe Bewegung machen, wie bei ihrer gegenseitigen Anziehung.

Um nun die Atomigkeit in obigem Sinne in der Beschleunigung auszudrücken, wäre die $f(r)$ noch mit einer von der Richtung abhängigen Funktion zu multipliciren. Dazu könnte man durch das als Punkt gedachte Atom ein rechtwinkeliges dreieckiges Coordinatensystem legen und dann die Richtung durch den Winkel φ , welchen dieselbe

mit der xy Ebene und durch den Winkel ψ , welchen die Projection dieser Richtung mit der x Axe bildet, ausdrücken. Diese Funktion (φ, ψ) bildete dann soviel Maxima als das betreffende Element, welchem die Funktion zugehörte, atomig wäre. Bestimmte Funktionen für die verschiedenen Elemente anzugeben ist bis jetzt nicht möglich, da *a priori* sehr viele möglich sind.*) Jedenfalls ist aber die Möglichkeit angedeutet, die Atomigkeit mathematisch auszudrücken.

Bei kleinen Werthen von C_0 , also in niedriger Temperatur, könnten dann die ausser den Maxima noch vorhandenen Kräfte zur Wirkung kommen und sich so Verbindungen bilden, die den jetzt als molekulare Additionen bezeichneten Verbindungen entsprechen würden.

Dabei ist noch zu bemerken, dass, wenn die Anziehungsmaxima auch an sich völlig gleich wären, dennoch, wenn an einige derselben Atome hinzugesetzt wären, durch die Wirkung letzterer die übrigen Anziehungsmaxima ihrer Grösse nach verändert würden. Nimmt man deshalb auch eine constante Atomigkeit an, so werden doch aller Wahrscheinlichkeit nach einige dieser Werthigkeiten schwach, andere stark sein. Die schwächeren Affinitäten bedingen aber wiederum ungesättigte Verbindungen, denn da die Atome zu Molekülen vereinigt sind, so muss eine bestimmte Kraft vorhanden sein, um diese zu trennen und genügen dazu die schwächeren Affinitäten nicht, so muss eben eine ungesättigte Verbindung entstehen. Als Beispiel dazu hätte man die Bildung von PCl^5 und PCl^3O aus PCl^3 . Das im allgemeinen viel energischer als Sauerstoff wirkende Cl^2 wird durch die freien Affinitäten des Phosphorchlorürs getrennt, während dies bei dem beständigern Sauerstoffmolekül erst beim Erhitzen der Fall ist.

Der im Obigen ausgesprochene Gedanke, dass die Anziehungskraft der Atome eine Funktion der Anziehungsrichtung ist, scheint mir das die Lehre von der Atomigkeit zu Grunde liegende, allgemeine Gesetz zu sein, so problematisch die Grösse der Atomigkeit für einzelne Elemente auch sein mag. Es würde dies Gesetz für die Thermochemie, wenn auch vielleicht erst in einer späteren Epoche ihrer Entwicklung, von fundamentaler Bedeutung sein.

Carlsruhe, Januar 1872.

*) Z. B. $\frac{a}{\varphi^2 + \psi^2 + 1} (\varphi^2 - n) (\varphi^2 - m) + \frac{a}{(\psi^2 - n_1) (\psi^2 - m_1)} + 1$
 u. s. w. Erstere Funktion hätte ein Maximum für $\varphi = 0$, $\psi = 0$, letztere zwei Maxima für $\varphi^2 = n$, $\psi^2 = n_1$, und $\varphi^2 = m$, $\psi^2 = m_1$.