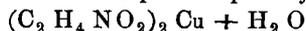


mit Oxalsäure, Salpetersäure, Salzsäure. Das letzte Salz geht Doppelverbindungen ein mit Quecksilber- und Platinchlorid. Die wässrige Lösung des Glycocolls mit Kupferoxyd gekocht lieferte ein Kupfersalz; durch Glühen lieferte dies 35.15 pCt. Kupferoxyd; die Formel



verlangt 35.25 pCt.

Nimmt man diese Bildung von Glycocoll mit der obigen allerdings noch unvollständigen analytischen Bestimmung des ursprünglichen Körpers zusammen, so ergibt sich als höchst wahrscheinlich, dass der letztere ein Polymeres der Cyanwasserstoffsäure ist. In diesem Falle erklärt sich die Bildung des Glycocolls aus folgender Gleichung: $C_3 H_3 N_3 + Ba H_2 O_2 + H_2 O = C_2 H_3 N O_2 + C Ba O_3 + 2 NH_3$. In dem Polymeren der Blausäure wäre alsdann wohl eine Verbindung zweier Cyan- mit einer Isocyangruppe zu suchen.

Die Untersuchung dieses Körpers wird im Laboratorium des Hrn. Professor Carius zu Marburg fortgesetzt.

(Ausgeführt bis Ende August 1871.)

35. L othar Meyer: Zur Systematik der anorganischen Chemie.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 10. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der ersten Abhandlung dieses Jahrgangs, S. 2 dieser Berichte, hat Hr. Julius Thomsen den experimentellen Nachweis gebracht, dass die Ueberjodsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten ist, wenn man in ihrem Molekulargewicht nur ein Atom Jod annimmt, dagegen als vierbasische, sobald man der Ansicht huldigt, die Molekel derselben enthalte zwei Atome Jod. Er giebt der letzteren Auffassung den Vorzug und bedient sich daher der Rammelsberg'schen Formel $H_4 J_2 O_9 \cdot 3 H_2 O$ für die Ueberjodsäure.

Um von der Atomverkettung in dieser Verbindung Rechenschaft zu geben, bedient sich Hr. Thomsen einer Schablone, welche auf der Voraussetzung ruht, dass das Atom des Jodes einwerthig, das des Sauerstoffes aber vierwerthig sei. Gegen diese Unterstellung möchte ich mir eine Bemerkung zu machen erlauben.

Ich habe an einem anderen Orte¹⁾ mehrfach darauf hingewiesen, dass die Uebertragung des aus der Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen hergeleiteten Begriffes des chemischen Werthes auf tropf-

¹⁾ Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, 2. Aufl. §. 151, S. 285; §. 177, 178, S. 335 ff. u. a. a. O.

bare und starre Verbindungen sehr misslich ist, und dass das Gesetz der Atomverkettung höchst wahrscheinlich erheblicher Modificationen, Einschränkungen oder Erweiterungen bedürfen wird, um von der Zusammensetzung auch der nicht gasförmigen Verbindungen genügende Rechenschaft geben zu können, seine Anwendung auf solche Verbindungen daher zunächst nur versuchsweise zu geschehen hat.

Versucht man nun eine solche Anwendung auf die Ueberjodsäure, so ist es, meiner Ansicht nach, sehr gezwungen, hier den Sauerstoff als vierwerthig, das Jod aber, obschon es Verbindungen wie JCl_3 und JCl_4 bildet, als einwerthig anzusehen. Ich will die Möglichkeit nicht bestreiten, dass unter Umständen vielleicht auch ein Sauerstoffatom, analog dem Schwefel, Selen und Tellur, mehr als zwei Affinitäten äussern könnte; es scheint mir aber unzulässig, die Constitution der Ueberjodsäure nicht auf die Eigenthümlichkeit des Jodes, sondern auf eine solche des Sauerstoffes zurückzuführen. Diese Unzulässigkeit scheint mir aus dem natürlichen, nach den Zahlenwerthen der Atomgewichte geordneten Systeme der Elemente hervorzugehen, mit welchem Hr. Mendelejeff und ich¹⁾ uns in den letzten Jahren mehrfach beschäftigt haben. In diesem Systeme ist die Zusammensetzung der Oxyde und Hydrate, wie zuerst Hr. Mendelejeff gezeigt hat²⁾, eine so regelmässige periodische Funktion des Atomgewichtes und somit der Stellung jedes Elementes im Systeme, dass ihre Ursache nur in der Natur der Elemente selbst gesucht werden kann. Betrachten wir z. B. nur die vier aufeinander folgenden natürlichen Familien:

Si, P, S, Cl,
 Ti, V, Cr, Mn,
 —, As, Se, Br,
 Zr, Nb, Mo, —,
 Sn, Sb, Te, J,
 Pb, Ta, W, —,

so finden wir sowohl in den Hauptreihen, wie in den Nebenreihen, auf deren Zugehörigkeit zu jenen ich bereits vor mehreren Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt habe³⁾, dieselbe regelmässige Reihenfolge der Hydrate. Schreiben wir alle Formeln so, dass sie je zwei Atome des charakteristischen Elementes enthalten⁴⁾, so haben wir z. B. für die Zusammensetzung der den höchsten Oxyden ent-

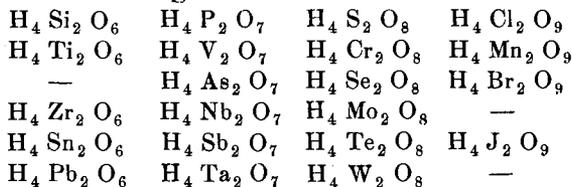
¹⁾ Für die Literatur und die Uebersicht des Systemes verweise ich auf den IX. Abschnitt meiner oben angeführten Schrift.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1871, 8. Suppl.-Band., S. 141 ff. In meiner oben angeführten Schrift ist S. 330 die betreffende Stelle der Abhandlung des Hrn. Mendelejeff fälschlich mit „a. a. O. S. 141,“ statt wie vorstehend citirt worden.

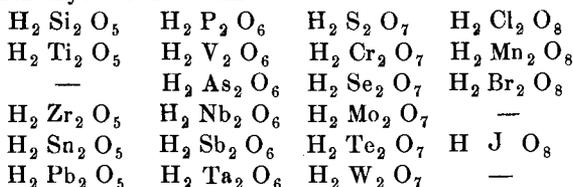
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1870, 7. Suppl.-Bd., S. 357.

⁴⁾ Diese Formeln sollen nicht die uns meist ganz unbekanntem Molekulargewichte darstellen.

sprechenden vier Wasserstoffatome enthaltenden Hydrate oder der ihnen entsprechenden Salze folgende Schablonen:



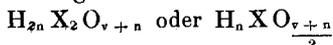
und ebenso für die nur zwei Wasserstoffatome oder deren Aequivalent enthaltenden Hydrate und Salze:



Wenngleich bis jetzt nur ein Theil dieser Hydrate selbst, für einen andern Theil nur entsprechende Salze, und für einige auch diese noch nicht dargestellt sind, so genügen die vorhandenen Beobachtungen doch zum Nachweise einer durchgreifenden Regelmässigkeit in der Zusammensetzung solcher homologer Verbindungen der Elemente. Diese Gesetzmässigkeit würde noch sehr viel grösser erscheinen, wenn die Experimental-Untersuchungen auf die Erforschung derselben mehr als bisher gerichtet gewesen wären.

Aus obigen Reihen homologer Formeln geht hervor, dass die Jodsäure $H_4 J_2 O_9$ und ihre Salze, der Zusammensetzung nach betrachtet, in eine und dieselbe Kategorie gehören mit der bei Mitteltemperatur getrockneten Kicselsäure, Titansäure und Metazinnssäure, den augitischen Silicaten, den Pyrophosphaten, den sogen. Metantimoniaten, den neutralen, sauren und übersauren Sulfaten, Chromaten etc., während die Säure $H_2 J_2 O_8$ den Metaphosphaten, den sogen. gewöhnlichen Antimoniaten, den Pyrosulfaten, Parachromaten, den Perchloraten und Permanganaten homolog zusammengesetzt ist.

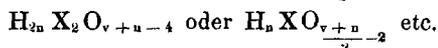
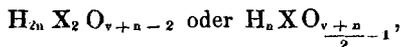
Will man, was meiner Ansicht nach wohl etwas verfrüht sein dürfte, diese Regelmässigkeiten auf den Begriff des chemischen Werthes zurückführen, so bleibt offenbar nichts anderes übrig, als die Gruppe des Si und Ti für vier-, die des P und V für fünf-, die des S und Cr für sechs- und endlich die des Cl und Mn für siebenwerthig zu erklären. Bezeichnen wir mit v die Zahl, welche dem so bestimmten chemischen Werthe (der Valenz) der Elemente entsprechen würde, so wird, wie leicht ersichtlich, die Zusammensetzung der oben aufgeführten so wie der meisten sonstigen, den höchsten Oxyden zugehörigen Hydrate durch die eine allgemeine Formel:



ausgedrückt, in welcher X das Atomgewicht irgend eines Elementes, v dessen in der angegebenen Art aus seiner Stellung im Systeme abgeleiteten chemischen Werth und n eine kleine ganze Zahl bezeichnet, die, wenn nur basische oder saure Wasserstoffatome in die Formel aufgenommen werden, das sogen. Krystallwasser aber unberücksichtigt bleibt, nur selten grösser als 4 ist. Unter diesen allgemeinen Ausdruck fallen z. B. nachstehende Oxyde, Hydrate und Salze:

	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4	v = 5	v = 6	v = 7
n = 0	Na ₂ O Cu ₂ O	Mg ₂ O ₂ Zn ₂ O ₂	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	Si ₂ O ₄ Ti ₂ O ₄	P ₂ O ₅ V ₂ O ₅	S ₂ O ₆ Cr ₂ O ₆	(Cl ₂ O ₇) (Mn ₂ O ₇)
n = 1	H ₂ Na ₂ O ₂ H ₂ K ₂ O ₂ H ₂ Rb ₂ O ₂ H ₂ Cs ₂ O ₂	—	H ₂ Al ₂ O ₄ (Diaspor) MgAl ₂ O ₄ (Spinell) H ₂ B ₂ O ₄	H ₂ Si ₂ O ₅ (Opal f)	H ₂ P ₂ O ₆ SrV ₂ O ₆ FeNb ₂ O ₆ K ₂ Sb ₂ O ₆ FeTa ₂ O ₆	H ₂ S ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ Mo ₂ O ₇	H ₂ Cl ₂ O ₈ H ₂ Mn ₂ O ₈
n = 2	—	H ₄ Mg ₂ O ₄ H ₄ Ca ₂ O ₄ H ₄ Zn ₂ O ₄ H ₄ Sr ₂ O ₄ H ₄ Cd ₂ O ₄ H ₄ Ba ₂ O ₄	H ₂ Ag ₂ B ₂ O ₅	Ca ₂ Si ₂ O ₆ (Wollastonit) Fe ₂ Ti ₂ O ₆ (Titanisen) H ₄ Sn ₂ O ₆ (Metazinstrukture)	H ₄ P ₂ O ₇ Ag ₄ V ₂ O ₇ H ₄ Nb ₂ O ₇ K ₄ Sb ₂ O ₇	H ₂ KS ₂ O ₈ K ₄ Cr ₂ O ₈ K ₄ Se ₂ O ₈ Pb ₂ Mo ₂ O ₈ K ₄ Te ₂ O ₈ Ca ₂ W ₂ O ₈	K ₄ J ₂ O ₉
n = 3	—	—	H ₆ Al ₂ O ₆ (Hydrargillit) H ₆ Be ₂ O ₆ (Sassolin)	H ₄ CaSi ₂ O ₇ (Okentit)	H ₆ P ₂ O ₈ Ag ₆ V ₂ O ₈ Ag ₆ As ₂ O ₈	—	Pb ₂ J ₂ O ₁₀
n = 4	—	—	—	Zn ₄ Si ₂ O ₈ (Willemit) Be ₄ Si ₂ O ₈ (Phenakit)	H ₈ Sb ₂ O ₉ (Antimon- oekerv-Con- stantine)	H ₆ S ₂ O ₁₀ H ₄ Li ₄ S ₂ O ₁₀ H ₈ W ₂ O ₁₀	Zn ₄ J ₂ O ₁₁
n = 5	—	—	—	—	—	H ₆ K ₂ Te ₂ O ₁₁	Ag ₅ J ₂ O ₁₂ H ₁₀ J ₂ O ₁₂

Die Zusammensetzung der den niederen Oxydationsstufen zugehörigen Hydrate wird durch analoge Formeln, z. B.:



ausgedrückt. Unter erstere fallen z. B. die Nitrite, Phosphite, Sulfite und Chlorate, unter die zweite die Hypophosphite, Schützenberger's wasserstoffschweflige Säure, die Chlorite etc.

Analoge Schablonen drücken die Zusammensetzung der Chloride, Oxychloride etc. aus. Ob in diesen für v derselbe Werth zu setzen ist, welcher für die Oxyde und Hydrate gilt, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Dass für viele Elemente die den höchsten Oxyden und Hydraten entsprechenden Chloride uns zur Zeit unbekannt sind, ist kein Grund gegen die Annahme eines überall gleichen Werthes von v .

Ob diese Grösse mit der Valenz oder dem chemischen Werthe der Elemente zu identificiren ist oder nicht, möchte ich zunächst dahingestellt sein lassen und die Zahl v lieber vorläufig als „Verwandtschaftsindex“ bezeichnen, um möglichst jeden Einfluss vorgefasster Meinungen auf die mit Hülfe dieses rein empirisch bleibenden Index durchzuführende Classification der anorganischen Verbindungen fern zu halten.

Diese Classification führt, wie leicht ersichtlich, zu einem Systeme von Reihen homologer und heterologer Verbindungen, welches dem von Gerhardt in die organische Chemie eingeführten vollkommen analog ist. Die nach einer und derselben allgemeinen Formel, z. B. nach der oben benutzten $H_n X O_{\frac{v+n}{2}}$, zusammengesetzten Verbindungen bilden zwei

Arten von Reihen, in deren einer n , in der anderen X , und damit v veränderlich ist. Diesen parallel gehen wieder andere Systeme von Reihen, in welchen statt v kleinere Werthe (wie $v-2$, $v-4$ etc., seltener auch $v-1$, $v-3$ etc.), ferner solche, in welchen statt O und H andere Elemente auftreten. Ich glaube, dass die Analogie mit dem seit zwanzig Jahren mit grossem Erfolge ausgebauten Systeme der organischen Chemie ganz unverkennbar ist.

Dass die gegenwärtig vorhandene Systemlosigkeit der anorganischen Chemie nicht lange mehr beibehalten werden kann, wird jeder zugeben, der nur eine Anzahl auch der besten neueren Hand- und Lehrbücher durchzusehen sich die Mühe nimmt. Die Willkür, gegen deren schrankenlose Herrschaft in der organischen Chemie A. Laurent vor hjetzt 20 Jahren in seiner „*Méthode de chimie*“ zu Felde zog, herrscht jetzt noch, trotz aller modernisirten Form, in der anorganischen Chemie; und ihrer Ueberwindung stehen dieselben Hindernisse entgegen, welche er schon damals so scharf und rücksichtslos kritisirte: das dualistische Kleid der beobachteten Thatsachen und die Weglassung von Wasserstoff und Sauerstoff aus den chemischen Formeln solcher Verbindungen, aus welchen sie sich leicht als werth-

loses Wasser austreiben lassen. Diese beiden und noch einige kleinere Hindernisse lassen zur Zeit noch jeden Versuch, eine rationelle Classification der anorganischen Verbindungen vollständig durchzuführen, auf weniger als halbem Wege scheitern. Es ist zunächst nothwendig, das vorhandene Beobachtungsmaterial kritisch neu zu bearbeiten, besonders auch diejenigen anorganischen Verbindungen aufzusuchen, welche weder in das dualistisch-electrochemische, noch in das typische System hineinpassen, und keinen ihrer Bestandtheile, wie werthlos er auch scheinen möge, zu vernachlässigen oder zu ignoriren.

Im hiesigen Laboratorium werden in diesem Sinne gegenwärtig die Chloride und Oxychloride des Schwefels und des Molybdänes bearbeitet, hoffentlich in nächster Zeit auch noch die einiger anderer Elemente. Aber die Kräfte eines einzigen Laboratoriums sind gering, und nur wenige Laboratorien schenken gegenwärtig der anorganischen Chemie besondere Aufmerksamkeit. Dem fast überwältigenden Material gegenüber, das reiche Ausbeute verspricht, wäre es ohne Zweifel im Interesse der gleichförmigen Entwicklung der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn sich wieder mehr Kräfte als bisher der Bearbeitung der anorganischen Chemie zuwenden wollten.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums, 3. Febr. 1873.

36. H. Fudakowski: Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen.

(Eingegangen am 10. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Kohlenwasserstoffe des Erdöls, und zwar die flüchtigsten Theile desselben, die das Petroleumbenzin oder das Benzin des Handels bilden [Siedep. über 30° C., steigend bis 100° C. und darüber, — Spec. Gew. 0,67—0,68 bei 22° C.], bieten ein neues, für die Richtigkeit der von Schönbein aufgestellten Lehre sprechendes Beispiel.

Wird Benzin in einem geräumigen, nur zum kleinen Theil damit gefüllten Gefäss, unter häufigem Oeffnen und Schütteln einige Tage bei Sommertemperatur der Einwirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt, so wirkt es oxydirend und die darüber stehende Luft giebt Ozonreactionen. Im diffusen Tageslicht, ja sogar in einem dunklen Raum und bei niedriger Temperatur, erlangt es auch diese Eigenschaft, allein es bedarf dann einer viel längeren Zeit. Die langsame Verdunstung scheint also dabei die Hauptrolle zu spielen.

Dieses activgewordene Benzin wirkt oxydirend:

Schüttelt man es einige Minuten mit einer reinen Jodkaliumlösung, so wird diese gelb, und es lässt sich in derselben mit Schwefelkohlen-