

Unsere, nicht völlig gereinigte Verbindung schmolz bei  $146^{\circ}$  (der Schmelzpunkt wird bei  $150^{\circ}$  angegeben) und lieferte 42.02 pCt. C und 3.39 pCt. H, statt der berechneten 40.2 pCt. C und 3.0 pCt. H.

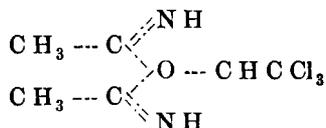
Vermindert man die Menge des Chloralhydrats im Verhältniss zum Benzotrill, dann erhält man Gemenge von der eben besprochenen Verbindung mit einer andern, welche zu der zuerst von Hübner und Schreiber entdeckten, später von Hepp und Spiess genauer untersuchten Klasse von Verbindungen:



gehört; wenigstens gaben von uns analysirte Produkte, welche wir durch Einleiten von HCl in eine Mischung von je zwei Molekülen  $C_6H_5CN$  und einem Molekül  $C_2HCl_3O \cdot H_2O$  erhielten, Mittelwerthe zwischen beiden:

	Berechnet für $C_6H_5CN + C_2HCl_3O + H_2O$ .	Gefunden.	Berechnet für $2 C_6H_5CN + C_2HCl_3O + H_2O$ .
C	40.2 pCt.	46.81 pCt.	51.68 pCt.
H	3.0 -	3.82 -	3.50 -
Cl	39.7 -	30.98 -	28.67 -
N	5.2 -	6.61 -	7.54 -

Wir müssen daher unsere Ansicht, dass die von Hübner und Schreiber dargestellte Verbindung von einem Molekül Chloralhydrat und zwei Molekülen Acetonitril, so wie die analogen von Hepp und Spiess dargestellten die Constitution



besitzen, vorläufig als unbewiesen betrachten und der von Hepp aufgestellten Constitutionsformel den Vorzug einräumen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

## 2. Fr. Waechter: Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist schon von sehr vielen Forschern hingewiesen worden auf die Regelmässigkeiten, welche die Atomgewichte der chemischen Elemente untereinander zeigen und die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente. — Nachstehende Tabelle dürfte sich jedoch von ähnlichen Zusammenstellungen und speciell auch von den Mendelejeff'schen dadurch unterscheiden, dass sie nicht nur Regelmässigkeiten innerhalb einzelner Gruppen erkennen lässt.

Tabelle I.

Valenz	a	a + (1. 16)	a + (2. 16)	a + (3. 16)	a + (4. 16)	a + (5. 16)	a + (6. 16)	a + (7. 16)	a + (8. 16)
Einwertig . . . . .	Fl = 18,96	Cl = 35,457	—	—	Br = 79,952	—	—	J = 126,850	—
Zweiwertig . . . . .	O = 16	S = 31,978	—	—	Se = 79,43	—	—	Te = 128	—
Dreiwertig . . . . .	N = 14,044	P = 31,045	—	—	As = 74,915	—	—	Sb = 122,265	—
Vierwertig . . . . .	C = 11,97	Si = 28,05	—	—	76	—	—	—	—
Dreiwertig . . . . .	Bo = 10,8	Al = 27,48	Y = 46,2	—	—	Ce = 92,50	—	—	Di = 138,1
Zweiwertig . . . . .	Bc = 9,3	Mg = 24,38	Ca = 39,974	—	—	Sr = 87,51	—	—	Ba = 137,166
Einwertig . . . . .	Li = 7,022	Na = 23,043	K = 39,137	—	—	Rb = 85,36	—	—	Cs = 133,036



Die Tabelle giebt einen Ausdruck für die gegenseitigen Verhältnisse der verschiedenen Gruppen.

Auf derselben enthalten die Horizontalreihen analoge Elemente von gleicher Werthigkeit, deren Atomgewichte nahezu um ein Multiplum von 16 Einheiten zunehmen. In den Vertikalreihen sind die Elemente gleichzeitig nach den fallenden Atomgewichten untereinander gesetzt, wobei die Werthigkeit stets in der Reihe I, II, III, IV, III, II, I zu- und abnimmt.

Bei dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

1) Die Affinität der Elemente nimmt, vom Fluor angefangen bis zum Silicium, mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab; von da an bis zum Cäsium nimmt sie wieder zu mit dem steigenden Atomgewichte und der fallenden Valenz.

Es haben demnach die beiden Endglieder, Fluor und Cäsium, die stärksten, aber entgegengesetzten Affinitäten; die übrigen Elemente dagegen eine um so geringere Affinität, je näher sie zur Mitte stehen.

Beurtheilt man die Stärke der Affinität eines Elementes, im Vergleich zur Affinität eines anderen Elementes, nach der Art, in welcher die Zersetzungen vor sich gehen (ob z. B. das Kalium das Chlornatrium zersetzt, oder das Natrium das Chlorkalium), so begreift obiger Satz 6706 Zersetzungsfälle in sich.

Auf Grund der bisher angestellten Versuche und aus Analogie-Schlüssen kann jedoch nur von 658 Zersetzungsvorgängen behauptet werden, dass sie entsprechend dem obigen Satze statthaben, während 26 Fälle entschieden dieser Regel nicht entsprechen. — Zur Beurtheilung der übrigen, theoretisch möglichen 5922 Zersetzungsfälle, liegen, soweit mir bekannt, keine Beobachtungsdaten vor. —

2) Die arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten zweier Elemente mit gleichintensiver, aber entgegengesetzter Affinität sind einander nahezu gleich, nämlich = 76.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass diese Zahl 76 dem Atomgewichte eines hypothetischen Elementes entspricht, welches den Mittelpunkt der Reihe bildet.

$$\begin{array}{l} \frac{\text{Fl} = 18.96 + \text{Cs} = 133.036}{2} = 75.998 \\ \frac{\text{N} = 14.044 + \text{Di} = 138.1}{2} = 76.272 \\ \frac{\text{Te} = 128 + \text{Mg} = 24.38}{2} = 76.19 \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{\text{O} = 16 + \text{Ba} = 137.166}{2} = 76.583 \\ \frac{\text{J} = 126.850 + \text{Na} = 23.043}{2} = 74.996 \\ \frac{\text{Sb} = 122.265 + \text{Al} = 27.48}{2} = 75.372 \end{array}$$

Betrachtet man die bei einer chemischen Verbindung auftretende Wärmemenge, als das Maass der chemischen Affinität, so müsste nach

Satz 2. die nämliche Wärmemenge erzeugt werden, wenn gleiche Mengen, ein Mal Jod mit Magnesium, das andere Mal Tellur mit Natrium sich verbinden; ebenso bei Tellur mit Aluminium, wie bei Antimon mit Magnesium.

Es müsste ferner das arithmetische Mittel aus der Bildungswärme bei Entstehung von Chlorarsen plus der Bildungswärme des Jodarsens gleich sein der Bildungswärme des Bromarsens; ebenso bei Chlor-, Jod- und Brom-Selen — insofern diese Elemente gleiche chemische Affinität haben. — Diesbezügliche Versuche sind nicht bekannt.

3) Die Schmelzpunkte und die Siedepunkte der auf der Tabelle enthaltenen Elemente nehmen, soweit bekannt, vom Fluor bis Silicium mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz zu; von da bis zum Cäsium nehmen sie ab mit dem steigenden Atomgewichte und der fallenden Valenz.

Es sind 22 Schmelzpunkte beobachtet, wovon 20 dem voranstehenden Satze entsprechen, zwei Fälle — Phosphor und Silicium — machen eine Ausnahme. — Siedepunkte sind 10 bekannt, wovon 9 der Regel entsprechen.

4) Die specifischen Wärmen im festen Zustande der auf der Tabelle enthaltenen Elemente nehmen, soweit bekannt, mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab.

Die specifische Wärme von 16 dieser Elemente ist bekannt, wovon 14 der Regel entsprechen, während zwei Fälle — Arsen und Antimon — eine Ausnahme bilden. — Es ist daher die specifische Wärme des einwerthigen Broms grösser, als diejenige des zweiwerthigen Selens; die specifische Wärme des Jods grösser, als diejenige des Tellurs; die specifische Wärme des zweiwerthigen Schwefels grösser, als diejenige des dreiwerthigen Phosphors; die specifische Wärme des dreiwerthigen Phosphors grösser, als diejenige des vierwerthigen Kohlenstoffs oder Siliciums — obwohl nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze gerade das Gegentheil statthaben sollte. — Die specifische Wärme des festen Chlors müsste daher abnorm 0.24 bis 0.25 sein.

5) Das specifische Gewicht im festen Zustande der auf der Tabelle enthaltenen Elemente ist bei correspondirenden (in einer Vertikalreihe stehenden) Atomgewichten um so grösser, je höher die Valenz.

Das specifische Gewicht von 25 dieser Elemente ist bekannt, wovon 24 dieser Regel entsprechen, während ein Fall — Silicium — eine Ausnahme macht.

Alle übrigen der 64 bekannten Elemente, welche auf der Tabelle nicht enthalten sind, und zwar sind dies die eigentlichen Metalle,

müssen ihrem chemischen Verhalten nach zwischen Silicium und Bor eingeschaltet werden, wie dies bereits in der elektrochemischen Reihe von Berzelius der Fall ist. — Es gruppiren sich demnach alle Metalle um das hypothetische Element mit dem Atomgewichte 76 und das chemische Verhalten der Metalloide (unter welchem Namen ich alle auf der Tabelle enthaltenen Elemente verstehe, also auch die sogenannten Alkali-, Erdalkali- und Erd-Metalle) zu den eigentlichen Metallen ist im Allgemeinen auch durch Satz 1 ausgedrückt.

6) Es nimmt daher die Affinität der negativen Metalloide — Fluor bis Silicium — zu den eigentlichen Metallen mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab.

Für die Wasserstoffverbindungen (Wasserstoff als gasförmiges Metall betrachtet) ist dieser Satz durch Versuche als gültig erwiesen. — Die thermochemischen Versuche von J. Thomsen<sup>1)</sup> haben ferner ergeben, dass die Bildungswärme des Bromwasserstoffs beiläufig das arithmetische Mittel ist aus der Bildungswärme des Chlor- und Jodwasserstoffs.

$$\begin{array}{r} \text{H} + \text{Cl} = 22001^\circ \\ \text{H} + \text{J} = -6036^\circ \\ \hline 15965^\circ \end{array} \qquad \begin{array}{r} \frac{15965}{2} = 7983^\circ \\ \text{H} + \text{Br} = 8440^\circ \end{array}$$

Schliesslich will ich bemerken, dass, meiner Ansicht nach, weniger Gewicht darauf zu legen ist, ob die angeführten Regelmässigkeiten ausnahmslos statthaben oder nicht, als vielmehr darauf, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente von dem Atomgewichte und der Valenz in ganz ähnlicher Weise abhängig sind, wie die Eigenschaften der Verbindungen abhängig sind von dem Gewichte und der Constitution ihrer Moleküle.

Es lassen sich in der That die auf der Tabelle verzeichneten sieben Reihen homologer Elemente vergleichen der Sumpfgasreihe, Aethylenreihe, Acetylen-, Valylen-, Benzolreihe u. s. w. — sowohl in Bezug auf die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes, der Schmelz- und Siedepunkte von dem Molekulargewichte, als auch bezüglich der stufenförmigen Abänderungen der chemischen Eigenschaften, worüber später zu sprechen ich mir vorbehalte.

Heidelberg, im December 1877.

<sup>1)</sup> Poggendorff 148, 202.