

306. Ed. Donath und Jos. Mayrhofer:¹⁾ Bemerkungen über Affinität und deren Beziehungen zu Atomvolum, Atomgewicht und specifischem Gewicht.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Seit der allgemeinen Beachtung und Anerkennung des von Mendelejeff und Lothar Meyer ausgebildeten periodischen Systems der Elemente hat man bekanntlich mehrfach versucht zwischen den wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe und deren Atomgewichten gesetzmässige Beziehungen aufzustellen.

Heinrich Baumhauer²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Atomgewichte der im periodischen System gewissermassen homologe Reihen bildenden Elemente und deren specifischen Gewichte in gleicher Richtung wachsen und Wächter³⁾ hat auf einen Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Affinität hingewiesen, ohne jedoch eine nähere Definition dessen zu geben, was er unter Affinität versteht, obzwar in dieser Richtung die Anschauungen wesentlich divergiren.

Bevor im folgenden jedoch auf den Zusammenhang zwischen Affinität und Atomvolumen, beziehungsweise specifischem Gewichte selbst hingewiesen werden soll, soll zuerst eine kurze Darlegung der physikalischen Bedeutung dieser Begriffe versucht werden.

Bekanntlich wird sehr häufig die Affinität oder die chemische Verwandtschaft als eine den Atomen innewohnende mit der allgemeinen Gravitation nicht identische Anziehung aufgefasst, die jedoch nur in unendlich kleinen Entfernungen wirksam und bei den verschiedenen Grundstoffen verschieden gross sein soll.

Die Annahme einer neuen anziehenden Kraft, die bei den verschiedenen Elementen auch verschieden gross sein soll, steht jedoch

¹⁾ Vorliegende Mittheilung wurde mit Ausnahme einiger unwesentlichen Zusätze von Einem von uns (in Folge der langwierigen Erkrankung des Andern) bereits 1881 im Jahresberichte der steiermärkischen Landes-Oberrealschule zu Leoben veröffentlicht. Da inzwischen jedoch W. Müller-Erbach in diesen Berichten XVI, 758 und in den Ann. Chem. Pharm. 218, p. 113—120 Mittheilungen gemacht hat, welche mit den von uns angestellten Betrachtungen übereinstimmen, ohne die obgenannte, freilich sehr schwer zugängliche Quelle zu nennen, so sehen wir uns veranlasst, die angeführte Abhandlung nach 2 Jahren nochmals hier zu veröffentlichen.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, 652 und »Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der chemischen Natur der Elemente. Braunschweig 1870.«

³⁾ Diese Berichte XI, 11.

in einem gewissen Gegensatz zu den heutigen Anschauungen der Physik.

Eine ganz entgegengesetzte Auffassung der Affinität hat Fr. Mohr in seinem Werke: »Mechanische Theorie der chemischen Affinität, 1868« entwickelt. Nach ihm besitzen die elementaren Atome zweierlei Bewegungen, eine Wärmebewegung, welche thermometrisch vergleichbar ist und eigne »chemische Bewegung«, welche es nicht ist, welche aber die verschiedenen Qualitäten der Körper bedingt. Treten zwei Körper in Verbindung, so wird ihre chemische Bewegung in Wärmebewegung umgesetzt, welche sodann als Verbindungswärme messbar ist. Je grösser die lebendige Kraft der chemischen Bewegung war, desto grösser ist die Affinität und dem entsprechend die Verbindungswärme.

Mohr stützt seine Ansicht insbesondere darauf, dass der Wärmehalt zweier in Verbindung tretenden Substanzen ein viel kleinerer ist, als die bei der Vereinigung derselben entwickelte Wärme, die demnach also nur durch Umsetzung der »chemischen Bewegung« der Atome erzeugt werden konnte. Jedoch sind gerade diese Beweise nicht durchaus stichhaltig. Wenn Mohr¹⁾ zum Beispiele annimmt, dass in 2 Liter Wasserstoffgas = 0.17873 g und in 1 Liter Sauerstoffgas = 1.43028 g bei 0° C. 6161.2 Calorien enthalten seien, indem er die mittlere spezifische Wärme zwischen — 273° und 0° zu 0.2371 bestimmt, so ist dies gar nicht gerechtfertigt, indem diese Körper bei — 273° nicht mehr in Gasform vorhanden sind und ihre spezifische Wärme mit der Aenderung des Aggregatzustandes jedenfalls auch eine Aenderung erfahren haben wird.

Man kann sich jedoch der Auffassung Mohr's insofern anschliessen, als dass man die chemische Affinität nicht als eine Art Spaunkraft, als potentielle Energie²⁾, sondern als kinetische Energie auffasst.

Unter Atomvolum, jenem zuerst von Hrn. Kopp in die Wissenschaft eingeführten Begriff versteht man bekanntlich den Quotienten aus der Dichte in das Atomgewicht, $V = \frac{A}{D}$.

Nach Kopp darf man aber die Atomvolumina nicht als die wirklichen relativen Raumerfüllungen der einzelnen Atome der verschiedenen Körper ansehen, sondern es bezeichnen dieselben vielmehr das Volum der Atome nebst den diesen zukommenden, dieselben umgebenden

1) Diese Berichte IV, 38.

2) Obzwar uns die Einwürfe gegen die Auffassung der Affinität als kinetische Energie und namentlich die gewichtigen Gründe gegen die Annahme einer eigenen chemischen Bewegung wohl bekannt sind, so wollen wir, um eben Mittheilung in der ursprünglichen Form zu erhalten, gegenwärtig keine Zusätze oder Veränderungen vornehmen.

Zwischenräume, und da diese nach äusseren Umständen, wie Druck und Temperatur, veränderlich sind, so sind es auch die Atomvolumina.

Gmelin und Christian Wiener verstehen unter Atomvolumen die faktisch von den einzelnen Atomen ausgefüllten Räume und da nach Gmelin, in Uebereinstimmung mit dem Gesetze der Schwerkraft, den Atomen der verschiedenen Materien einerlei spezifisches Gewicht beizulegen ist, so ist auch das Atomvolum unveränderlich und proportional dem Atomgewicht.

Wächter¹⁾ hat in neuerer Zeit diese Anschauung Gmelin's dadurch zu stützen gesucht, indem er zeigte, dass nur diese dem heute wohl allseitig angenommenen und anerkannten Gesetze von der Constanz des Kraft- und Stoffquantums entspricht.

Nach ihm wären die Atome der chemischen Elemente nicht als untheilbare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe einer bestimmten Anzahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl eben durch das Atomgewicht angegeben wird.

Diese materiellen Raumelemente würden die Atome im engeren Sinne, die Uratome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt sein, und wenn das Atomgewicht constant ist, so muss es auch das Atomvolum sein, denn eine Veränderung des Volumens (unter Volum immer die absolute Raumerfüllung gedacht) ist gleichbedeutend mit einer Veränderung der Quantität der Materie, was ebenso absurd ist, wie die Annahme einer Gewichtsänderung.

Hält man jedoch an der ursprünglichen von Kopp gegebenen Formel für das Atomvolum $V = \frac{A}{D}$ fest, so muss, da die Dichte sich ändern kann, auch das Atomvolumen veränderlich sein, und die Schlüsse Wächter's kann man nur dann den Thatsachen entsprechend finden, wenn man gleich ihm unter Atomvolum dasjenige Volum versteht, welches von den einzelnen Atomen thatsächlich erfüllt ist. Fasst man aber Wärme und Affinität als eigenthümliche Bewegungsformen auf, so gelangt man ungezwungen zu der Anschauung, dass die Atomvolumina jene relativen Räume vorstellen, innerhalb welcher die Atombewegungen, Wärme und chemische Bewegung, stattfinden.

Man kann dann aber weiter annehmen, dass, je grösser diese Räume sind, innerhalb welcher die chemische Bewegung in Bezug auf die Gewichtseinheit eines Atomes erfolgt, auch die lebendige Kraft dieser Bewegung, und somit die Affinität eine grössere sein²⁾

¹⁾ Sitzungsberichte d. kaiserl. Akad. d. Wiss. LXXVII, 729.

²⁾ Damit sei jedoch nicht gesagt, dass die Intensität der Bewegung ausschliesslich nur von der Grösse des Raumes, innerhalb welcher sie erfolgt, abhängig sei.

wird, dass mithin die Quotienten Atomvolum: Atomgewicht der einzelnen Grundstoffe in gewissen Beziehungen zu der Affinität derselben stehen werden.

Nun ist aber der Quotient

$$\frac{\text{Atomvolum } \overline{D}}{\text{Atomgewicht } \overline{A}} = \frac{1}{\overline{D}}$$

nichts anderes als der reciproke Werth der Dichte, und es ergeben sich daraus einfache Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Elemente und ihren Volumgewichten. Wie schon eingangs bemerkt wurde, hat Hr. Baumhauer¹⁾ bereits auf einen solchen Zusammenhang, und auf die Wichtigkeit der specifischen Gewichte bezüglich der Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente aufmerksam gemacht.

Unterwerfen wir die genannten Quotienten, welche das relative Volumen der Gewichtseinheit der Atome darstellen, und welche man vielleicht die specifischen Volumina nennen dürfte, einer vergleichenden Betrachtung. In der Tabelle A sind die Elemente nebst ihren specifischen Gewichten und den daraus berechneten reciproken Werthen zusammengestellt, in der Tabelle B, die Elemente mit den ihnen zukommenden specifischen Volumen in der Weise angeordnet, dass die Körper mit den grössten Quotienten und zugleich entgegengesetzten chemischen Eigenschaften die Grenzglieber einer Reihe bilden, nach deren Mitte zu sich die anderen Elemente mit abnehmenden Zahlenwerthen ihrer Quotienten gruppiren.

Unter den vielen ausgeführten Bestimmungen der Dichten der Elemente sind nur die in die Tabelle aufgenommen, welche gewissermassen als Grenzwerte anzusehen sind.

Man sieht sofort, dass die so gebildete Reihe in vielen Beziehungen der elektrochemischen Spannungsreihe gleicht, und dass im Allgemeinen die Körper mit grösserer chemischer Affinität auch die grösseren Werthe für ihre specifischen Volumina beziehungsweise die kleinsten für ihre Dichten zeigen. So haben von den elektropositiven Elementen Wasserstoff und die Alkalimetalle, von dem elektromagnetischen Sauerstoff, Fluor und Chlor die grössten specifischen Atomvolumina und die kleinsten Dichten.

¹⁾ a. a. O.

Tabelle A.

Element	Specificsches Gewicht	$\frac{1}{D}$	Element	Specificsches Gewicht	$\frac{1}{D}$
Aluminium	2.967 (Eckenberg) 3.07 (Geuther)	0.337 0.326	Kalium	0.865 (Gay-Lussac u. Thenard) 0.875 (Baumhauser)	1.156 1.142
Antimon	6.697 (Im Vacuum) Schröder	0.1493	Kobalt	8.513 (Berzelius)	0.117
Arsen	5.728 (Bettendorf) 5.67 (Herapath)	0.1745 0.176	Kohlenstoff	8.132—9.495 (Rammelsberg) Diamant: 3.5	Mittel: 0.111 0.285
Baryum	4.0 (und darüber) (Clarke)	0.25 u. weniger	Kupfer	Graphit: 2.14 (Fuchs) organ. Kohle = 1.57 (Gmelin)	0.468 0.637
Beryllium	2.1 (Debray)	0.476		8.94 (Marchand u. Scheerer)	0.112
Blei	11.376 (Holzmann) 11.445 (Karsten)	0.0879 0.0873		8.952 (galvan. red.) Schröder	0.1117
Bor (diamant- artig)	2.68 (Wöhler und Deville)	0.373		8.958 gehämmert	0.1116
Brom	2.97 (flüssig)	0.336	Lithium	0.594 (Bunsen)	1.683
Cadmium	8.54—8.57 (geschmolzen)	0.117—0.116	Magnesium	1.743 (Bunsen)	0.5737
Calcium	8.667 gehämmert (Schröder) 1.578 (Bunsen u. Mathiessen)	0.115 0.6337		1.75 (Caron u. Deville)	0.571
Cerium	1.55 (Lies Bordart u. John) 5.5 (Wöhler)	0.6451 0.182	Mangan	1.87 (Wöhler)	0.535
Chlor (flüssig)	1.38	0.724	Molybdän	7.138—7.206 (Bunsen)	0.1401—0.1387
Chrom	6.81 (Wöhler)	0.147	Natrium	8.62 (Buchholz)	0.115
Eisen	7.79 (Karsten)	0.128		0.9722 (Gay-Lussac u. Thenard)	1.0285
Gallium	4.7 (Lecco de Boisbaudran)	0.169	Nickel	0.985 (Schröder)	1.015
Gold	5.93 19.265 (Mathiessen)	0.0519		8.9 (Im Vacuum) (Schröder)	0.112
Indium	20.72 mit FeSO ₄ gefällt (Rose)	0.0482	Niob	7.37 (Marignac)	0.135
Iridium	7.42	0.1349	Osmium	6.27—6.67 (Roscoe)	0.159—0.149
Jod	21.15 (Deville und Debray) 4.948 (Gay-Lussac)	0.0472 0.2021	Palladium	21.3—21.4 (Deville)	0.0169—0.0467
			Phosphor	11.4 (Deville u. Debray) gewöhnlich 1.826—1.840	0.0877 0.547—0.544

Element	Specificsches Gewicht	$\frac{1}{D}$	Element	Specificsches Gewicht	$\frac{1}{D}$
Phosphor	rother amorph. metall. 2.089— 2.106 kryst. metall. 2.34 (Gräh. Otto Michael. 297)	0.4788—0.4748	Silber	10.428 (Karsten) 10.56—10.62 (gefällt) Rosc 2.49 (Wöhler)	0.0959 0.0947—0.0941 0.402
Platin	21.15 (Deville) fein zertheilt 26.14 (G. Rose)	0.419 0.0472	Silicium	2.542 (Bunsen)	0.3934
Quecksilber	flüssig: 13.55 (Regnault)	0.0382	Strontium	6.2445 (Berzelius)	0.1601
Rhodium	12.1 (Deville und Debray)	0.0738	Tellur	6.1379 (Magnus)	0.1629
Rubidium	1.516 (Bunsen)	0.0827	Thallium	11.86 (Crookes)	0.0844
Ruthenium	11.4 (Deville und Debray)	0.6596	Thorium	11.78 (Werner)	0.0847
Sauerstoff	0.989 (Pictet) 0.840 (J. Offret)	0.0877 1.19	Uran	7.657—7.795 (Chydenius)	0.1306—0.1283
Schwefel	rhombisch 2.045 (Gmel. Hndb.) monoklin 1.982 (Marchand und Scheerer)	0.489 0.5046	Vanadin	18.33 (Menier)	0.0545
	amorph. 1.957 do. do.	0.511	Wasserstoff	5.5 (Roscoe) fest 0.733 (Graham) 0.62 (Dewar)	0.181 1.36 1.61
	amorph. 4.245—4.286 (Schaff- gotsch)	0.2355—0.2333	Wismuth	9.8 (Marchand u. Scheerer)	0.0585—0.0587
Selen	krystallisirt 4.796—4.805 do. 4.808 (Hittorf)	0.2085—0.2081 0.208	Wolfram	17.1—17.3 mit Wasserstoff reducirt » 17.9—18.2 » Kohle 6.915 (Karsten) 7.291 » 4.15 (Troost)	0.0559—0.0549 0.1446 0.1371 0.241

*) Elemente, von denen das specificsches Gewicht unbekannt, oder nur in Gasform bekannt ist, sind hier nicht angeführt.

Tabelle B.

Elemente	$\frac{1}{D}$ ¹⁾		Elemente		$\frac{1}{D}$		Elemente		$\frac{1}{D}$	
Lithium	168.3		Cadmium		11.7—11.5	Antimon		14.93		
Hydrogenium	136—161		Nickel		11.5—11.2	Niob		13.5—15.9		
Kalium	115.6—114.2		Kupfer		11.2—11.16	Tellur		16.01—16.29)		
Natrium	102.8—101.5		Silber		9.59—9.41	Arsen		17.4		
Rubidium	65.96		Blei		8.79—8.73	Vanadin		18.1		
Calcium	64.5—63.37		Thallium		8.91—8.44	Jod		20.21		
Magnesium	57.3—53.5		Ruthenium		8.77	Selen		20.8—23.5		
Beryllium	47.6		Palladium		8.77	Kohlenstoff ²⁾		28.5—(63.7)		
Strontium	39.34		Rhodium		8.27	Brom (flüssig)		33.6		
Aluminium	33.7—32.6		Quecksilber		7.38	Bor		37.3		
Baryum	25		Uran		5.45	Silicium		40.2		
Zirkonium	24.1		Gold		5.19—4.82	Schwefel		48.9—51.1		
Gallium	16.9		Platin		4.72	Phosphor				
Chrom	14.7		Iridium		4.72	(gewölmlich)		54.7		
Zink	14.46		Osmium		4.69—4.67	Chlor (flüssig)		72.4		
Mangan	14.01—13.87		Wolfram		5.49—5.85	Sauerstoff				
Indium	12.49		Wismuth		10.18—10.20	(flüssig)		119		
Eisen	12.8		Molybdän		11.5	Fluor ³⁾		?		
Kobalt	11.7—11.1		Zinn		13.71					
	(Mittel)									

1) Die in der Tabelle A angeführten Werthe $\frac{1}{D}$ sind in B mit 100 multiplicirt.

2) Diamant. Nach dem für organische Kohle gefundenen Werth würde der Kohlenstoff zwischen Chlor und Phosphor zu stehen kommen.

3) Obgleich das spezifische Gewicht des Fluor unbekannt ist, dürfte es dennoch diese Stelle in der Reihe einnehmen.

Es ist jedoch nicht zu verkennen, dass die so entwickelte Reihe sehr viele Abweichungen von der Reihe zeigt, die sich ergeben würde, wenn man die Elemente nach ihrer chemischen Aehnlichkeit und zugleich nach der aus ihrem chemischen Verhalten gefolgerten Affinität anordnen würde. Es sei aber gestattet, hier einzelne besonders auffallende Unregelmässigkeiten in dieser Beziehung zu besprechen. So besitzt Lithium ein viel grösseres specifisches Volumen als Kalium, Baryum ein geringeres als Magnesium, was der Affinitätsgrösse dieser Metalle widerspricht.

Es wäre gewagt, wollte man diese Abweichungen irgendwie direkt zu erklären versuchen, oder sie gar als nur einstweilen unaufgeklärte Ausnahmen einer Gesetzmässigkeit hinstellen.

Doch so viel sei bemerkt, dass bereits Baumhauer auf solche bezüglich der specifischen Gewichte in der Reihe der Alkalimetalle aufmerksam gemacht hat, und noch viel wichtiger für die Beurtheilung dieser Unregelmässigkeit müssen die in dieser Richtung von Lockyer und Dumas gemachten Beobachtungen erscheinen, denen zufolge verschiedene Metalle im Vacuum erhitzt, beträchtliche Mengen Wasserstoffgas lieferten.

Lockyer¹⁾ fand, dass Lithium unter diesen Bedingungen fast das 100fache seines Volumens an Wasserstoffgas abgab, welche Thatsache er sogar nebst anderen spektroskopischen Resultaten zur Stütze seiner Ansicht, dass Wasserstoff ein näherer Bestandtheil vieler metallischen Elemente sei, benutzte.

Dumas²⁾ beobachtete beim Erhitzen von Aluminium und Magnesium in einer Porzellanretorte, dass Ersteres ein gleiches, Letzteres das $1\frac{1}{2}$ fache Volum eines vorzugsweise aus Wasserstoff bestehenden Gases abgab.

Es lässt sich also annehmen, wenn man die angeführten Beobachtungen nicht auf Hypothesen zurückführen will, dass zum Mindesten diese angeführten Leichtmetalle Wasserstoff in occludirtem Zustande enthalten, und dass demnach ihre specifischen Gewichte im reinen Zustande andere sein müssen, als die bislang an ihnen beobachteten³⁾.

Bezüglich des Baryums macht Julius Do nath⁴⁾ auf die Schwierigkeit aufmerksam, dasselbe frei vom Quecksilber zu erhalten.

Lässt man die bei der chemischen Vereinigung zweier Elemente freiwerdende Wärme als ein Maass der Affinität derselben gelten, was

¹⁾ Diese Berichte XII, 1220. Natrium liefert das 20fache, und Phosphor das 70fache seines Volumens an Wasserstoffgas.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1369 aus Compt. rend. 90, 1027—1029.

³⁾ Auch für andere Metalle wurde dies wiederholt nachgewiesen. Indium (Lockyer), Kupfer (Johnson, Lietzemayer) u. s. w.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 746.

unter gewissen Bedingungen geschehen kann, und ganz gewiss bei den allotropen Modifikationen erlaubt ist, so müssen die Verbrennungswärmen solcher Substanzen und deren spezifische Volumina gewisse Regelmässigkeiten erkennen lassen.

Und in der That ersieht man durch Vergleichung der hierfür gefundenen Zahlen, dass diese Regelmässigkeit vorhanden ist, indem diejenige Modifikation, welche die grösste Verbrennungswärme besitzt, auch das grösste spezifische Volumen und die kleinste Dichte zeigt.

Diamant	Verbrennungswärme	7700 c spec. Vol.	285
Graphit	»	7797 c » »	468
Holzkohle	»	8080 c » »	637
Schwefel (rhomb.)	»	2221 c » »	489
» (monoklin.)	»	2260 c » »	504
Phosphor (roth. amorph.)	»	5070 c » »	478—474
» gelber	»	5953 c » »	547—544

Auf ähnliche Beziehungen rücksichtlich der organischen Verbindungen hat jüngst Müller-Erbach in seiner Mittheilung¹⁾ »Ueber die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit« hingewiesen.

Aus der von ihm dort zusammengestellten Tabelle ist ersichtlich, dass unter mehreren isomeren Körpern ebenfalls demjenigen eine grossere Umsetzungswärme zugeschrieben werden muss, der ein geringeres Volumgewicht, demnach ein grösseres Molekularvolumen, besitzt.

307. Ad. Claus und H. Becker: Ueber Trinitrotoluol und das flüssige Dinitrotoluol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Feststellung der Constitution des Trinitrotoluols bietet ein ganz besonderes Interesse deswegen, weil von Friedländer²⁾ aus den krystallographischen Untersuchungen der Schluss gezogen ist, dass dasselbe analog dem Trinitrobenzol eine symmetrische Gruppierung der Nitrogruppen besitzt, also der Formel $1.2.4.6$ ($\text{CH}_3 = 1$) entspricht. Wir hofften zu einer definitiven Entscheidung über die Stellung der Nitrogruppen am einfachsten durch Oxydation des Trinitrotoluols gelangen zu können, bei welcher entweder die entsprechende Trinitrobenzoësäure oder, wenn die Oxydation gleich unter Abspaltung der Carboxylgruppe weiter geht, Trinitrobenzol respektive Tetranitro-

¹⁾ Müller-Erbach, diese Berichte XVI, 758.

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. und Miner. 1879, 171.