

sind Körper, die lose gebundene und eben nur deshalb kräftig wirksame Sauerstoffatome enthalten, oder, wie die Halogene, Sauerstoffatome aus Wasser frei machen. Das Ozon selbst verdankt seine chemische Activität ebenfalls dem schwach gebundenen Sauerstoffatom, wäre demnach sowohl ein Ozonid, als ein Holoxyd.

237. Moritz Traube: Ueber den Wechsel der Valenz und über Verbindungen von Molekülen mit Atomen.

(Eingegangen am 17. April.)

Der Sauerstoff bildet, wie in den vorangehenden Abhandlungen nachgewiesen wurde, mit dem Wasserstoff, den Alkali-, Erdalkali- und einigen Schwermetallen 2 Reihen von Verbindungen, Oxyde und Holoxyde. Wäre nicht nachgewiesen, dass der Sauerstoff in letzteren als Molekül enthalten ist, so würde man zu der Annahme gezwungen sein, dass dieses, sonst immer zweiwerthige Element in einer Reihe von Fällen einwerthig ist.

Es giebt nun auch andere Elemente, die mehr, als eine Reihe von Verbindungen bilden, in denen sie anscheinend verschiedenwerthig auftreten, und es liegt die Vermuthung nahe, dass auch hier die Ursache der wechselnden Valenz in der Fähigkeit dieser Elemente zu suchen ist, gleich dem Sauerstoff als geschlossene Moleküle in Verbindungen einzutreten. In der That giebt es Fälle, in denen eine derartige Annahme kaum zu umgehen ist.

Das Aluminium ist, wie aus seinen organischen Verbindungen $(C_2H_5)_3Al$ und $(CH_3)_3Al$ hervorgeht, unzweifelhaft dreiwertig. Seine Halogenverbindungen müssten demnach auf 1 Atom des Metalls 3 Atome Chlor, Brom oder Jod enthalten. Statt dessen besitzen sie, wie aus ihrer Dampfdichte hervorgeht, die Zusammensetzung Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , Al_2J_6 und um diese Zusammensetzung, die sich selbst in sehr hohen Temperaturen nicht ändert, aus den Valenzen der Atome erklären zu können, ist man genöthigt, dem Aluminium trotz der durch die organischen Verbindungen erwiesenen Dreiwertigkeit, mindestens vier Valenzen zuzuschreiben:



Dieser anscheinend unlösbare Widerspruch der Thatsachen schwindet, sobald man annimmt, dass das Aluminiumatom constant dreiwertig ist, dass aber 2 Atome unter gegenseitiger Sättigung ihrer Valenzen ein Molekül bilden, dass als solches, ohne directen Zusammenhang mit den Valenzen seiner Atome, sechswertig ist.

VI

$\text{Al} \equiv \text{Al}$. Hiernach sind sämtliche Verbindungen des Aluminiums mit Ausnahme der organischen, Verbindungen des Aluminiummoleküls.

Eine Bestätigung dieser Annahme liefert das dem Aluminium nahe stehende Gallium. Seine Dampfdichte bei 270° entspricht der Formel Ga_2Cl_6 , bei 440° der Formel GaCl_3 . Sein Molekül ist sechs-, sein Atom nur dreiwertig.

Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom sind, wie aus ihren Oxydulverbindungen hervorgeht, zweiwertig. Die Zweiwertigkeit dieser Metalle wird bestätigt durch die Isomorphie ihrer Oxydulverbindungen mit den Magnesiumverbindungen und aus der Vertretbarkeit jener Metalle durch die Metalle der Magnesiumgruppe in den natürlich vorkommenden Carbonaten, Olivinen, Spinellen, Phosphaten und Arseniaten.

Dagegen ist das geschlossene Molekül dieser Elemente (oder wie man es bis jetzt aufgefasst hat: das Doppelatom) stets sechswertig. Durch die Dampfdichte ist die Zusammensetzung des Eisenchlorids als Fe_2Cl_6 (nicht etwa FeCl_3) festgestellt.

Das Kupfer und Quecksilber sind als Atome (in ihren Oxydverbindungen) zweiwertig. In den Oxydulverbindungen aber treten sie als doppelatomige Moleküle auf, die ebenfalls zweiwertig sind.

In der That hat das Kupferchlorür seiner Dampfdichte nach nicht die Formel CuCl (wonach es einwertig wäre), sondern Cu_2Cl_2 . Im Kupferwasserstoff ist 1 Molekül Kupfer mit 2 Atomen Wasserstoff zu $\text{Cu} = \text{Cu H}_2$, im Kupferquadrantoxyd sind 2 Moleküle Kupfer mit 1 Atom

Sauerstoff zu $\left\langle \begin{array}{l} \text{Cu} = \text{Cu} \\ \text{Cu} = \text{Cu} \end{array} \right\rangle \text{O}$ verbunden.

Das Silber, dessen Verbindungen so grosse Aehnlichkeit mit den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen besitzen, tritt jedenfalls ausschliesslich als Molekül auf. So wäre Chlorsilber $\text{Ag} = \text{Ag Cl}_2$, Silberoxyd $\text{Ag} = \text{Ag O}$ und das Silbermolekül zweiwertig. Als Beweis für diese Annahme kann die Existenz des Silber-

quadrantoxys, $\text{Ag}_4\text{O} = \left\langle \begin{array}{l} \text{Ag} = \text{Ag} \\ \text{Ag} = \text{Ag} \end{array} \right\rangle \text{O}$ gelten. Wäre das Silber einwertig, so könnten sich nicht 4 Atome desselben mit 1 Atom

Sauerstoff verbinden. Auf chemischem Wege ist sein Molekül überhaupt nicht spaltbar.

Besonders lehrreich ist das Verhalten des Arsens, das, wie die Gasdichte beweist, aus vier Atomen besteht. Als solches vieratomiges Molekül tritt es auch in Verbindung mit Sauerstoff auf, denn bekanntlich führt der Dampf der arsenigen Säure zu der Formel As_4O_6 .

Der Nachweis, dass es Moleküle giebt, die, wie Atome, mit einer ihnen eigenthümlichen Werthigkeit in Verbindungen ¹⁾ eintreten, steht nicht im Widerspruch mit der Werthigkeitslehre, sondern ist eine Erweiterung derselben, die schon jetzt in einigen Fällen eine schärfere Gruppierung der Elemente ermöglicht. So stehen Eisen und Chrom nicht dem dreiwerthigen Aluminium nahe, sondern sie gehören in die grosse Gruppe der zweiwerthigen Metalle, die in folgende Untergruppen zerfallen:

1) Metalle, die immer nur als zweiwerthige Atome in Verbindungen eintreten: Baryum, Calcium, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium, Beryllium.

2) In solche, die nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, die sechswerthig sind: Eisen, Mangan, Nickel, Cobalt, Chrom.

3) In solche, die ebenfalls nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, die aber zweiwerthig sind: Kupfer, Quecksilber. An diese reiht sich das Silber, das immer als zweiwerthiges Molekül eintritt.

Ob die Fähigkeit, sich geschlossen mit Atomen verbinden zu können, nur auf Moleküle, die aus Atomen eines und desselben Elementes bestehen, beschränkt ist, oder ob sie auch bei solchen Molekülen vorkommt, die aus Atomen verschiedener Elemente zusammengesetzt sind, bleibt vorläufig dahingestellt. — Ich hoffe später darauf zurückkommen zu können.

¹⁾ Man könnte sie Molekülatomverbindungen nennen zur Unterscheidung von den molekularen Verbindungen, die durch Addition von Molekülen entstehen.