



**Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der
Chemie**

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Theoretisches zu den chemischen Verbindungsgesetzen

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](#)

Theoretisches zu den chemischen Verbindungs-gesetzen.

Vergl. S. 235 und 334.

Die durch eine unendliche Reihe von Beobachtungen und Versuchen im Gebiete der Chemie und Physik entdeckten wunderbaren Naturgesetze erwecken den Drang nach einem tieferen Einblick in die innere Structur der Körperwelt, denn nur hierdurch ist uns die Hoffnung gegeben, über die Ursachen jener Gesetze Aufschluss zu erlangen. Soweit jedoch unsere jetzigen Hülfsmittel reichen, sind wir nur im Stande, aus gewissen gegenseitigen Beziehungen einiger jener Naturgesetze Schlüsse zu ziehen, welche zur Grundlage für die Aufstellung einer allgemein angenommenen Hypothese geworden sind. Diese Hypothese besteht im Wesentlichen darin, dass man sich alle Körper als durch Anhäufung äusserst kleiner, einzeln nicht wahrnehmbarer Theilchen gebildet denkt, welchen man die Namen Moleküle und Atome gegeben hat. Man nennt daher die hierauf gegründete und nach und nach sehr scharfsinnig ausgearbeitete Theorie, deren wichtigste Punkte im Folgenden dargelegt werden sollen,

Molecular- oder Atomtheorie.

536. Moleküle. Molekül wird der kleinste als für sich bestehend denkbare Theil eines Körpers genannt.

Pulverisiert man einen festen Körper, ein Stück Kreide, noch so fein, so wird jedes auch nur durch das stärkste Mikroskop wahrnehmbare Stäubchen davon immer noch aus einer Anzahl ganzer Moleküle bestehen; denn die mechanische Zertrümmerung eines Moleküls ist undenkbar, weil dasselbe eben schon den allerkleinsten Theil darstellt, bei dessen Zerstörung also die Fortexistenz des betreffenden Körpers aufhören müsste. Da nun aber die Kreide, auch in feinsten Staub verwandelt, stets noch Kreide bleibt, so müssen dabei auch ihre Moleküle unverletzt geblieben sein.

Die Moleküle werden vermöge der ihnen innewohnenden Anziehungskraft (Cohäsion) zusammengehalten, jedoch so, dass sie sich nie berühren, sondern stets noch mehr oder weniger grosse Zwischenräume vorhanden sind — denn jeder Körper ist porös. Bei den festen Körpern sind diese Zwischenräume am kleinsten und bei den Gasen am grössten.

Die Stärke der Cohäsionskraft ist dem Abstande der Moleküle umgekehrt proportional. In den starren Körpern sind die Moleküle durch die Cohäsion derartig festgebannt, dass sie nur kleiner Vibrationen und geringer Ortsveränderungen fähig sind, welche durch Erschütterung von aussen, durch Temperaturwechsel oder Elektricität u. dergl. veranlasst werden können. Bei den tropfbarflüssigen Körpern dagegen befinden sich die Moleküle bereits in solchen Abständen von einander, dass die Cohäsionskraft theilweise der Gravitation nachgeben muss. Die Moleküle bewegen sich hier mit solcher Leichtigkeit, dass sich diese Körper stets den sie umschliessenden Gefässen genau anpassen und eine ebene, wagerechte Oberfläche bilden. Bei den gas- oder dampfförmigen Körpern endlich sind sogar die Moleküle so weit von einander entfernt, dass die Cohäsion fast wirkungslos geworden ist und sich vielmehr die Tendenz zu immer weiterem Auseinanderweichen der Moleküle zeigt. Die Gase füllen jeden ihnen zugänglichen leeren Raum aus, vermischen sich mit Leichtigkeit untereinander und dringen in viele flüssige und feste Körper ein (Absorption der Gase). Diese Erscheinungen werden dadurch erklärt, dass die Gasmoleküle in beständiger Bewegung begriffen sind und ihren Weg so lange fortsetzen, bis sie auf ein Hinderniss stossen und so in andere Richtungen gelenkt werden.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist sonach durch die grössere oder geringere Entfernung seiner Moleküle von einander bedingt.

Alle Einflüsse, welche die Moleküle in Bewegung versetzen, können deren gegenseitigen Abstand verändern und jenachdem der Cohäsion förderlich sein oder ihr entgegenwirken.

Obenan steht hierin die Wärme, welche sich gewissermaassen in beständigem Kampfe mit der Cohäsion befindet. Durch sie werden die Moleküle auseinandergedrängt und somit deren gegenseitige Anziehung abgeschwächt. Hierbei bemerkt man stets ein Verschwinden (Latentwerden) von Wärme, indem dieselbe sich

mit einem Theile der Cohäsion ausgleicht. Den Uebergang in den Gaszustand kann man als den Sieg der auseinandertreibenden Wärme über die Cohäsion betrachten. Bei der Verdichtung der Körper (das ist Zunahme der Cohäsion) wird solche gebunden gewesene Wärme wieder frei und fühlbar. Alle Volumveränderungen der Körper, auch wenn sie durch andere Ursachen bewirkt worden, sind entweder von einem Latentwerden oder einem Freiwerden von Wärme begleitet.

Eine zweite der Cohäsion oft entgegenarbeitende Kraft ist die Adhäsionskraft der Moleküle. Während die Cohäsion sich nur unter gleichartigen, demselben Körper angehörigen Molekülen äussert, bewirkt die Adhäsion die Annäherung ungleichartiger, respective verschiedenen Körpern zugehöriger Moleküle.

Giesst man z. B. Wasser und Spiritus zusammen, so entsteht eine gleichförmige Mischung, indem die Spiritusmoleküle vermöge der Adhäsion sich gleichmässig zwischen die Wassermoleküle lagern. Löst man ein Salz in Wasser, so findet dasselbe mit den Salzmolekülen statt und der feste Körper wird, indem er sich löst, flüssig. Umgekehrt bewirkt die Adhäsion bei vielen Gasen eine starke Verdichtung. Ammoniakgas z. B. verdichtet sich bis nahezu um das Fünfhundertfache, um mit Wasser vereinigt die gesättigte Ammoniakflüssigkeit zu bilden. Diese molecularare Adhäsion findet aber nur zwischen gewissen Körpern statt (Oel mischt sich nicht mit Wasser, viele Stoffe lösen sich nicht in demselben etc.), man spricht daher auch von adhäsiver Verwandtschaft der Körper.

Eine Aenderung in der Anordnung der Moleküle tritt auch in den festen Körpern zuweilen scheinbar ohne besondere Veranlassung ein. So sieht man z. B. die durchsichtige, glasartige, arsenige Säure milchweiss, den durchsichtigen Gerstenzucker un-durchsichtig werden, was nur durch eine veränderte Lagerung der Moleküle zu erklären ist.

Bei den krystallisierten Körpern sind offenbar die Moleküle nach feststehenden Regeln derartig gruppirt, dass nach gewissen Richtungen hin ihre Abstände grösser sind, als nach den übrigen. Hieraus erklärt sich die Gesetzmässigkeit in der Krystallbildung und der Spaltbarkeit der Krystalle.

537. Atome. Obgleich man sich die Moleküle schon fast unendlich klein vorstellen muss, so steht dennoch fest, dass sie,

wenige Ausnahmen abgerechnet, sämmtlich aus noch kleineren Theilchen — aus Atomen — zusammengesetzt sind.

Atom nennt man den kleinsten, weder einer mechanischen Zertheilung, noch einer chemischen Zersetzung unterziehbaren Theil eines einfachen Körpers; oder mit anderen Worten: Das Atom ist der kleinste, chemische Verbindungen einzugehen fähige Theil eines Elements.

Diejenige Kraft, welche die Atome zu Molekülen vereinigt, ist die Affinität oder chemische Verwandtschaft. Alle chemischen Vorgänge sind durch die Affinität der Atome bedingt, welche bei jedem Elemente in charakteristischer Weise verschieden ist und in naher Beziehung zur Elektricität steht.

Die grosse Schnelligkeit, mit welcher man oft chemische Processe vor sich gehen sieht, sowie mehrere andere Wahrnehmungen nöthigen zu der Vermuthung, dass auch die Atome, indem sie sich zu Molekülen vereinigen, nicht in directe Berührung treten, sondern gewisse Abstände oder Zwischenräume innehalten. Jedoch muss als feststehend angenommen werden, dass die Wärme u. dergl. diese Zwischenräume nicht zu verändern vermag, ohne zugleich eine Zersetzung des Moleküls herbeizuführen. Dagegen bewirken Wärme und Elektricität, zuweilen auch Licht und äussere Erschütterung eine Bewegung der Atome in den Molekülen, welche oft eine Aenderung in der Stärke der Affinität zur Folge hat. — So verbindet sich das Eisen in glühendem Zustande direct mit Sauerstoff, während wiederum das Quecksilberoxyd beim Erhitzen sich in seine Bestandtheile zersetzt. Chlor verbindet sich mit Wasserstoff durch Vermittlung des elektrischen Funkens oder des Sonnenlichtes und Jodstickstoff zersetzt sich in Folge blosser Erschütterung.

Die Affinität vermag ihre Wirkung nur in nächster Nähe zu äussern und es ist daher nöthig, dass sich die Moleküle derjenigen Körper, welche gegenseitig in chemische Action treten sollen, innig vermischen. Es müssen daher die festen Körper erst durch Schmelzen oder Auflösen dazu befähigt werden. — *Corpora non agunt nisi fluida* lautet ein schon sehr alter Lehrsatz.

538. Gewicht der Moleküle. Ueber die absolute Zahl und Grösse der in einem Kilogramm oder Liter enthaltenen Moleküle irgend eines Körpers wird man, deren Kleinheit wegen, stets im Ungewissen bleiben, dagegen ist es eine Haupt-

aufgabe des Chemikers, die Art und Anzahl der in den Molekülen aller Körper enthaltenen Atome auf indirektem Wege zu erforschen. Hierzu ist vor Allem die Kenntniss des relativen Gewichtes der Atome eines jeden Elementes sowie das des zu untersuchenden Moleküls nöthig. Um diese Data zu erlangen, giebt es verschiedene Methoden, welche sich theilweise ergänzen und zur gegenseitigen Controle dienen.

Bei den Gasen beginnt die Ermittlung ihres Molekulargewichtes mit der Bestimmung ihrer specifischen Schwere. Da nämlich alle gas- und dampfförmigen Körper bei gleicher Wärmezufuhr und unter Einwirkung desselben Druckes ganz übereinstimmende Volumenveränderungen erfahren, so nimmt man an, dass dieselben bei Uebereinstimmung obiger Verhältnisse in gleichen Raumtheilen ganz dieselbe Anzahl gleichgrosser Moleküle enthalten. Wenn aber z. B. ein Liter Wasserstoff eben so viel Moleküle enthält, als ein Liter Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefeldampf, so ergiebt die Gewichtsdifferenz dieser gleichen Gasvolumina auch den Gewichtsunterschied der Moleküle. Indem man nun die Gewichte gleicher Volumina (also die specifischen Gewichte) der Gase verglich, hat man gefunden, dass der Wasserstoff am leichtesten ist und sonach auch die leichtesten Moleküle enthalten muss. Im Vergleich zu dem Molekül des Wasserstoffs (dieses gleich 1 gesetzt) fand man die Moleküle

von Chlor	35,5mal schwerer
" Stickstoff	14 " "
" Sauerstoff	16 " "
" Schwefeldampf	32 " "
" Chlorwasserstoffgas .	18,25 " "
" Wasserdampf	9 " "
" Ammoniakgas	8,5 " "
" Grubengas	8 " "

u. s. f.

Wenn man demnach das Gewicht des Wasserstoffmoleküls als Einheit annimmt, so stellen obige Zahlen die relativen Molekulargewichte für die betreffenden Körper dar. Dies kann aber nur dann geschehen, wenn man überzeugt ist, dass ein Molekül Wasserstoff nur aus einem Atom besteht, da man dieses doch, als den eigentlichen Minimaltheil, zur Einheit wählen muss. Geht man aber, um hierüber Aufschluss zu erlangen, sämmtliche

bekannte Verbindungen des Wasserstoffs durch, so findet man, dass die kleinste Quantität desselben, welche man darin antrifft, gleich einem halben Molecül ist und letzteres somit aus zwei Atomen Wasserstoff besteht.

Es vereinigen sich z. B. bei der Bildung des Chlorwasserstoffs gleiche Volumina von Wasserstoff und Chlor, also von beiden Elementen gleichviel Molecüle, respective je ein und ein Molecül. Das Product müsste demnach, wenn das Wasserstoffmolecül, als aus einem Atom bestehend, gleich 1 angenommen würde, $1 + 35,5$, also 36,5 mal schwerer sein. Nach obiger Angabe ist das Chlorwasserstoffmolecül aber nur 18,25 mal so schwer, als das des Wasserstoffs und es kann in demselben daher von jedem dieser beiden Elemente nur so viel wie $\frac{1}{2}$ Molecül enthalten sein. Man muss also das Moleculargewicht des letzteren, um sein Atomgewicht = 1 setzen zu können, = 2 schreiben, und damit gestaltet sich obige kleine Tabelle folgendermaassen:

Moleculargewicht von Wasserstoff	=	2
" " Chlor	=	71
" " Stickstoff	=	28
" " Sauerstoff	=	32
" " Schwefel	=	64
" " Chlorwasserstoff	=	36,5
" " Wasser	=	18
" " Ammoniak	=	17
" " Grubengas	=	16

Nicht nur die Molecüle des Wasserstoffs, sondern die fast sämmtlicher Grundstoffe bestehen aus zwei Atomen; nur beim Quecksilber und Cadmium glaubt man annehmen zu müssen, dass das Molecül nur von je einem Atome gebildet wird, während man beim Phosphor und Arsen dagegen dasselbe zu je 4 Atomen annimmt.

Wird durch irgend einen chemischen Process ein Element in freiem Zustande abgeschieden, so pflegen sich also je zwei Atome davon zu einem Molecül zu verbinden. Man beobachtet daher an den Elementen im *statu nascendi* eine stärkere Verbindungsneigung, als im bereits isolirten Zustande, wo ein Theil der Affinität der Atome schon durch die Bildung der Molecüle in Anspruch genommen ist.

539. Gewicht der Atome. Bei denjenigen Körpern, welche nicht im gasförmigen Zustande beobachtbar sind, ist eine Ermittlung

lung ihres Molekulargewichtes aus dem specifischen Gewichte nicht möglich und es ergiebt sich dasselbe hauptsächlich aus der Summe der Atomgewichte ihrer Elementarbestandtheile. Um nun das Atomgewicht solcher Elemente festzustellen, welche wenig oder keine flüchtigen Verbindungen bilden und auch selbst nicht verdampfbar sind, kann daher nicht, wie oben, vom Molekulargewichte ausgegangen werden. Dafür giebt gerade bei diesen die specifische Wärme einen Anhalt für die Atomgewichtsbestimmung. Es zeigt sich dieselbe nämlich dem Atomgewichte umgekehrt proportional; je grösser also dieses ist, desto weniger Wärmezufuhr wird erfordert, um den gleichen Erwärmungseffect zu erzielen. Dieselbe Wärmemenge bewirkt z. B., dass vom Schwefel 32 Gramm, vom Kupfer 63 Gramm, vom Silber 108 Gramm und so fort in ihrer Temperatur um 1° gesteigert werden. Obige Wärmemenge beträgt 6 bis 7 Wärmeeinheiten und würde durch eine völlig constante Zahl ausdrückbar sein, wenn man darüber im Klaren wäre, wie viel Wärme ein jeder Körper verbraucht, um sich seiner Temperatur entsprechend auszudehnen.

Diese zwischen 6 und 7 schwankende Zahlengrösse hat man mit dem Namen Atomwärme belegt und sie ist es, welche hauptsächlich die Atomgewichtsbestimmung vermittelt. Dividirt man nämlich dieselbe durch die Zahl, welche die specifische Wärme (42) ausdrückt, so erhält man entweder einen dem Aequivalent des betreffenden Elementes gleichen oder doppelt so grossen Quotienten;

$$\begin{aligned} \text{z. B. specif. Wärme des Kupfers} &= 6 : 0,093 = 64,5 \text{ (63,5)} \\ " " " \text{ Silbers} &= 6 : 0,056 = 107,1 \text{ (108)} \\ " " " \text{ Magnesiums} &= 6 : 0,250 = 24 \text{ (24)} \end{aligned}$$

Da die Atomwärmezahl nicht ganz constant ist, so stimmt das Resultat bei manchen Elementen nur annähernd und man würde dadurch in Unsicherheit gebracht worden sein, wenn nicht durch gewisse Aehnlichkeiten im chemischen Verhalten und namentlich auch durch den Isomorphismus, welcher auf Uebereinstimmung in der Grösse der Atome schliessen lässt, ein weiterer Anhalt geboten würde.

Selbstverständlich stehen die S. 337 aufgeföhrten Verbindungsgewichte oder Aequivalente stets in naher Beziehung zu den Atomgewichten, da jene ja schon das Verhältniss angeben, in welchem die einzelnen Elemente sich gegenseitig verbinden.

Es blieb daher nur noch auf obige Art zu ermitteln, ob durch jene Zahlen zugleich die kleinsten Gewichtsmengen angegeben werden, welche in chemischer Verbindung anzutreffen sind.

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der Atom- und Molekulargewichte der wichtigsten Elemente, welchen zur bequemen Vergleichung die Aequivalente zur Seite gestellt sind. Die den Symbolen der ersteren zugleich beigefügten Valenzzeichen finden ihre Erklärung weiter unten. Die Molekulargewichte der letzten Spalte beziehen sich auf je zwei Atome der Elemente, mit Ausnahme von Hg, Cd (1 At.) wie von P und As (4 At.), wie oben schon erwähnt worden (538).

	Aequivalent- gewichte (Aeq. G.).	Atom- gewichte (A. G.).	Molecular- gewichte (M. G.).
Wasserstoff (Normalelement.)	H = 1	1 = H^I	$H_2 = 2$
Sauerstoff	O = 8	16 = $O^{II}(\Theta)$	= 32
Stickstoff	N = 14	14 = N^V	= 28
Kohlenstoff	C = 6	12 = $C^{IV}(C)$	= 24
Schwefel	S = 16	32 = $S^{II}(S)$	= 64
Phosphor	P = 31	31 = P^V	= 124
Chlor	Cl = 35,5	35,5 = Cl^I	= 71
Brom	Br = 80	80 = Br^I	= 160
Jod	J = 127	127 = J^I	= 254
Fluor	Fl = 19	19 = F^I	= 38
Bor	B = 11	11 = B^{III}	= 22
Silicium	Si = 14	28 = $Si^{IV}(Si)$	= 56
Kalium	K = 39	39 = K^I	= 78
Natrium	Na = 23	23 = Na^I	= 46
Lithium	Li = 7	7 = Li^I	= 14
Calcium	Ca = 20	40 = $Ca^{II}(Ca)$	= 80
Barium	Ba = 68,5	137 = $Ba^{II}(Ba)$	= 274

	Aequivalent- gewichte (Aeq. G.).	Atom- gewichte (A. G.).	Molecular- gewichte (M. G.).
Strontium	Sr = 43,7	87,5 = Sr ^{II} (Sr)	= 175
Magnesium	Mg = 12	24 = Mg ^{II} (Mg)	= 48
Aluminium	Al = 13,7	27,5 = Al ^{IV} (Al)	= 55
Eisen	Fe = 28	56 = Fe ^{IV} (Fe)	= 112
Mangan	Mn = 27,5	55 = Mn ^{IV} (Mn)	= 110
Kobalt	Co = 29,5	59 = Co ^{IV} (Co)	= 118,6
Nickel	Ni = 29,5	59 = Ni ^{IV} (Ni)	= 118
Uran	U = 60	120 = U ^{IV} (U)	= 240
Zink	Zn = 32,5	65 = Zn ^{II} (Zn)	= 65
Cadmium	Cd = 56	112 = Cd ^{II} (Cd)	= 112
Blei	Pb = 103,5	207 = Pb ^{IV} (Pb)	= 414
Kupfer	Cu = 31,7	63,5 = Cu ^{II} (Cu)	= 127
Quecksilber	Hg = 100	200 = Hg ^{II} (Hg)	= 200
Silber	Ag = 108	108 = Ag ^I	= 216
Platin	Pt = 98,7	197,4 = Pt ^{IV} (Pt)	= 394,8
Gold	Au = 197	197 = Au ^{III}	= 394
Zinn	Sn = 59	118 = Sn ^{IV} (Sn)	= 236
Wismuth	Bi = 208	208 = Bi ^{III}	= 416
Chrom	Cr = 26,2	52,2 = Cr ^{IV} (Cr)	= 104,4
Molybdän	Mo = 48	96 = Mo ^{VI} (Mo)	= 192
Wolfram	W = 92	184 = W ^{VI} (W)	= 378
Antimon	Sb = 122	122 = Sb ^V	= 244
Arsen	As = 75	75 = As ^V	= 300

Der scheinbare Widerspruch, dass bei den meisten Elementen die Atomgewichtszahl, welche doch die kleinste verbindungs-fähige Quantität bezeichnet, doppelt so gross ist, als das Aequivalent, verschwindet, wenn man sich erinnert, dass für die



Aequivalente das zwei Atome enthaltende Molecül des Wasserstoffes als Einheit angenommen worden war, während bei den Atomgewichten ein Atom desselben = 1 gesetzt wurde. Es haben also diejenigen Elemente, bei welchen beide Zahlen übereinstimmen, eigentlich ein halb so grosses Atomgewicht ergeben.

540. Chemische Formeln. Nachdem man sich über die Atom- und Moleculargewichte genügend klar geworden war, sah man sich veranlasst, die chemischen Symbole nicht mehr auf die Aequivalente, sondern auf die Atome (resp. Atomgewichte) zu beziehen, da diese ja die eigentlichen Repräsentanten der einzelnen Elemente in den chemischen Verbindungen darstellen.

Hierdurch ist aber eine tiefgehende Änderung in der chemischen Formelschreibweise herbeigeführt worden. Während man z. B. nach alter Weise die Formel des Wassers HO schrieb und damit andeutete, dass dasselbe aus 1 Aeq. Wasserstoff = 1 und 1 Aeq. Sauerstoff = 8 bestehe, so lautet die neue Formel H_2O und besagt, dass darin 2 Atome Wasserstoff = 2 und 1 Atom Sauerstoff = 16 enthalten sind, woraus sich sein Moleculargewicht = 18 ergiebt.

Welche Vorzüge diese neue Bezeichnungsweise vor der alten hat, wird insbesondere bei der organischen Chemie fühlbar. Für die anorganische Chemie ist ihr Werth zwar nicht geringer, nur verliert die Formelsprache hier viel von ihrer leicht fasslichen Einfachheit. Aus diesem Grunde wurden auch bisher in diesem Buche noch die Aequivalentformeln beibehalten; da diese jedoch mehr und mehr ausser Gebrauch kommen, so ist es sehr ratsam, sich mit den neuen Molecularformeln immer schon recht vertraut zu machen.

Durch die nachstehenden und weiter unten folgenden Beispiele sollen Fingerzeige für derartige Uebungen gegeben werden.

Vergleichung einiger alter und neuer Formeln.

	Alte Formel und Aequivalent.	Neue Formel und Moleculargewicht.
Wasserstoff	H = 1	HH = 2
(in freiem Zustande.)		
Wasser	HO = 9	H ₂ O = 18
Schwefelwasserstoff . . .	HS = 17	H ₂ S = 34
Schwefelsäureanhydrid .	SO ₃ = 40	SO ₃ = 80
Ammoniak	H ₃ N = 17	H ₃ N = 17
Salpetersäureanhydrid .	NO ₅ = 54	N ₂ O ₅ = 108
Stickstoffoxyd	NO ₂ = 30	N O = 30
Chlorwasserstoff	HCl = 36,5	H Cl = 36,5
Phosphorsäureanhydrid .	PO ₅ = 71	P ₂ O ₅ = 142
Kohlensäureanhydrid .	CO ₂ = 22	C O ₂ = 44
Grubengas	C ₂ H ₄ = 16	C H ₄ = 16
Oelbildendes Gas	C ₄ H ₄ = 28	C ₂ H ₄ = 28
Kieselsäureanhydrid .	SiO ₂ = 30	Si O ₂ = 60
Schwefelkalium	KS = 55	K ₂ S = 110
Aetzkalk	CaO = 28	Ca O = 56
Thonerde	Al ₂ O ₃ = 51,4	Al ₂ O ₃ = 102,8
Eisenoxydul	FeO = 36	Fe O = 72
Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃ = 80	Fe ₂ O ₃ = 160
Kupferoxyd	CuO = 39,5	Cu O = 79
Kupferchlorid	CuCl = 67	Cu Cl ₂ = 134
Schwefelkupfer	CuS = 47,5	Cu S = 95
Silberoxyd	AgO = 116	Ag O = 116



Um Verwechslungen zwischen neuen und alten Formeln vorzubeugen, pflegt man, für die Uebergangszeit, die Symbole aller der Elemente, bei welchen das Atomgewicht doppelt so gross ist, als das Aequivalent, wagerecht zu durchstreichen (z. B. Θ. S. Ε. Εa. Fe). Hier ist aus gleichem Grunde dieser Gebrauch noch beibehalten worden, obgleich derselbe sonst in Abnahme begriffen ist.

541. Empirische und Constitutionsformeln. Bei den zusammengesetzteren chemischen Verbindungen bedient man sich zur Bezeichnung ihrer Zusammensetzung entweder der empirischen oder der typischen und Constitutionsformeln. Im ersten Falle stellt man die in einem Molecül enthaltenen Atome der betreffenden Elemente unmittelbar neben einander; die empirischen Formeln repräsentiren die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Körper, ohne jedoch über die innere Structur der letzteren und die Art und Weise, wie die Atome neben einander geordnet und mit einander verbunden sind, eine Andeutung zu geben. Letzteres ist jedoch mit den typischen und Constitutionsformeln (oder rationellen) der Fall, welche zugleich ein Bild davon geben sollen, in welcher Gruppierung die Atome in dem Molecül vorkommen und welche Atome fester mit einander verbunden sind, als die anderen. Schon früher (236) war von einfachen und zusammengesetzten Radicalen die Rede. Diese Begriffe sind durch die neue atomistische Betrachtungsweise chemischer Vorgänge wesentlich erweitert worden und man versteht jetzt unter Radical allgemein jedes bei chemischen Prozessen selbstständig auftretende Atom oder jeden sich analog verhaltenden Atomcomplex.

Wenn also z. B.

Salzsäure mit Kalihydrat Chlorkalium und Wasser
 $HCl + KH\Theta = KCl + H_2\Theta$
 giebt, so beobachtet man bei diesem Vorgange die 3 einfachen Radicale H, Cl und K und ein zusammengesetztes $H\Theta$ (Hydroxyl).

Dieses Radical, $H\Theta$ oder ΘH , und viele andere sind nicht in freiem Zustande darstellbar, weil sie für sich kein abgeschlossenes Molecül bilden; ihre Existenz ergiebt sich daher nur bei Beobachtung der chemischen Prozesse.

Den Austausch eines Radicals in einem Molecül gegen ein anderes nennt man Substitution. Um diese deutlicher zu veranschaulichen, pflegt man die neuen Formeln, namentlich bei Erläuterung von wechselseitigen Zersetzung, oft in solcher Weise zu schreiben, dass die Radicale, welche in Action treten, getrennt stehen, z. B.

die Salpetersäure: das Kalihydrat: den Kalisalpeter:

empirisch	$\text{HN}\Theta_3$	$\text{K}\Theta\text{H}$	$\text{KN}\Theta_3$
rationell	$\text{N}\Theta_2 \cdot \Theta\text{H}$	$\text{K} \cdot \Theta\text{H}$	$\text{N}\Theta_2 \cdot \Theta\text{K}$
	$\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{N}\Theta_2 \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \Theta \end{array} \right\}$	$\text{K} \left\{ \begin{array}{l} \text{N}\Theta_2 \\ \Theta \end{array} \right\}$

Die beiden letzten Formeln für die Salpetersäure geben an, dass die fester mit einander vereinigte Atomgruppe $\text{N}\Theta_2$ das Radical der Salpetersäure darstellt und durch das dritte Atom Θ mit dem H verbunden wird. Bei der Neutralisation derselben mit Kali findet eine einfache Substitution statt, ihr H wird durch K ersetzt und tritt mit dem Hydroxyl des Kalihydats zu Wasser ($\text{H}_2\Theta$) zusammen.

Die nachfolgenden Beispiele mögen diese verschiedenen Darstellungsweisen zu näherer Anschauung bringen und die Leser dieses Buches dazu anregen, auch die anderen alten Formeln desselben in Molecularformeln umzusetzen.

Es finden sich in der ersten Colonne die alten, nur auf die Aequivalente gegründeten Formeln; in der zweiten sind dieselben Verbindungen empirisch durch atomistische Symbole ausgedrückt und in der dritten durch die nämlichen Symbole unter gleichzeitiger Andeutung der muthmaasslichen Verkettung der Radicale. Diese letztere ist noch Gegenstand eifriger Studien und es herrschen zur Zeit verschiedene gut begründete Ansichten über die passendste Art, die innere Structur der chemischen Verbindungen durch Constitutionsformeln auszudrücken. Die ihrer Uebersichtlichkeit wegen besonders beliebt gewordenen typischen Formeln (542) sind in der dritten Colonne in erste Linie gestellt und werden auch in der folgenden Nummer noch zu näherer Betrachtung kommen. Die an letzter Stelle gegebenen Formeln sind nach verschiedenen Theorien construiert, über deren Principien in den am Ende der zweiten Abtheilung dieses Buches folgenden „Schlussbetrachtungen vom theoretischen Standpunkte“ weiter die Rede sein wird.

Stöckhardt, die Schule der Chemie.

Alte (Aequivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Schwefelsäureanhydrid = SO_3	$\text{S}\Theta_3$	$\text{S}\Theta_2 \cdot \Theta$
Schwefelsäurehydrat = HO, SO_3	$\text{H}_2\text{S}\Theta_4$	$\frac{\text{H}_2}{\text{S}\Theta_2} \cdot \Theta_2$ oder $\text{S}\Theta_2\Theta_2\text{H}_2$
Phosphorsäure (3basisch) = 3HO, PO_6	$\text{H}_3\text{P}\Theta_4$	$\frac{\text{H}_3}{\text{P}\Theta} \cdot \Theta_3$ oder $\text{P}\Theta \cdot (\Theta\text{H})_3$
Pyrophosphorsäure (2basisch) = 2HO, PO_5	$\text{H}_4\text{P}_2\Theta_7$	$\frac{\text{H}_4}{2\text{P}\Theta} \cdot \Theta_5$ oder $\frac{\text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2}{\text{P}\Theta(\Theta\text{H})_2}$
Metaphosphorsäure (1basisch) = HO, PO_6	$\text{HP}\Theta_3$	$\frac{\text{H}}{\text{P}\Theta} \cdot \Theta_2$ oder $\text{P}\Theta_2 \cdot \Theta\text{H}$
Phosphorige Säure = 3HO, PO_3	$\text{PH}_3\Theta_3$	$\frac{\text{P}\Theta\text{H}}{\text{H}_2} \cdot \Theta_2$ oder $\text{P}\Theta \left\{ \frac{\text{H}}{\Theta\text{H}} \right\}$
Kieselsäurehydrat = 2HO, SiO_2	$\text{H}_4\text{Si}\Theta_4$	$\frac{\text{H}_4}{\text{Si}} \cdot \Theta_4$ oder $\text{Si}(\Theta\text{H})_4$
Oxalsäure = $2\text{HO, C}_4\text{O}_6$	$\text{C}_2\text{H}_2\Theta_4$	$\frac{\text{H}_2}{\text{C}_2\Theta_2} \cdot \Theta_2$ oder $\left\{ \frac{\Theta\Theta}{\Theta\Theta} : \frac{\Theta\text{H}}{\Theta\text{H}} \right\}$
Salpetersaures Ammoniak = $\text{H}_4\text{NO, NO}_6$	$\text{H}_4\text{N}_2\Theta_3$	$\frac{\text{H}_4\text{N}}{\text{N}\Theta_2} \cdot \Theta$ oder $\text{N}\Theta_2 \cdot \Theta \cdot \text{H}_4\text{N}$

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Kohlensaures Kali = KO, CO ₂	K ₂ EO ₃	$\left. \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{E}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{E}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{OK} \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{E}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OK} \end{array} \right\}$
Doppeltkohlens. Kali = KO, CO ₂ + HO, CO ₂	HKEO ₃	$\left. \begin{array}{l} \text{KH} \\ \text{E}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{E}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OK} \end{array} \right\}$
Chlorsaures Kali = KO, ClO ₅	KClO ₃	$\left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Cl}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta \text{ oder } \frac{\text{K}-\text{O}}{\text{Cl}-\text{O}} > 0$
Schwefelsaures Kali = KO, SO ₃	K ₂ SO ₄	$\left. \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{S}\Theta_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{OK} \end{array} \right\}$
Saures schwefels. Kali = KO, SO ₃ + HO, SO ₃	HKS Θ_4	$\left. \begin{array}{l} \text{KH} \\ \text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{S}\Theta_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$
Saures oxals. Kali = KO, C ₂ O ₃ + HO, C ₂ O ₃	HK $\Theta_2\Theta_4$	$\left. \begin{array}{l} \text{HK} \\ \text{C}_2\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ oder } \text{C}_2\Theta_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\}$
Saures weins. Kali = HO, KO + C ₈ H ₄ O ₁₀	HK $\Theta_4\text{H}_4\Theta_6$	$\left. \begin{array}{l} \text{HK} \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_4 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ od. } \text{C}_2\text{H}_4\Theta_2 \cdot (\text{EO})_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{KH}$
Brechweinstein = Sb O ₃ , KO + C ₈ H ₄ O ₁₀	K $\text{Sb}\Theta_4\text{H}_4\Theta_7$	$\left. \begin{array}{l} (\text{Sb}\Theta)\text{K} \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_4 \end{array} \right\} \Theta_2 \text{ od. } \text{C}_2\text{H}_4\Theta_2 \cdot (\text{EO})_2 \cdot \Theta_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Sb}\Theta \end{array} \right\}$
Essigsauers Bleioxyd = Pb O, C ₄ H ₃ O ₃	Pb $\Theta_4\text{H}_6\Theta_4$	$(\text{C}_2\text{H}_3\Theta_2)_{\text{Pb}}^2 \right\} \Theta_2 \text{ od. } [\text{EH}_3, \text{EO}]_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{Pb}$

22*

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Phosphorsaures Natron		
a) 3basisches (neutrales) = $3\text{NaO}, \text{PO}_5$	$\text{Na}_3\text{P}\Theta_4$	$\text{NaNaNa}_{\{\text{PO}\}} \Theta_3$ oder $\text{P}\Theta \cdot \Theta_3 \cdot \text{Na}_3$
b) 2basisches (einfachs.) = $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$	$\text{HNa}_2\text{P}\Theta_4$	$\text{HNaNa}_{\{\text{PO}\}} \Theta_3$ oder $\text{P}\Theta \cdot \Theta_3 \cdot \text{Na}_2$
c) 1basisches (zweifachs.) = $\text{NaO}, 2\text{HO}, \text{PO}_5$	$\text{H}_2\text{NaP}\Theta_4$	$\text{HHNa}_{\{\text{PO}\}} \Theta_3$ oder $\text{P}\Theta \cdot \Theta_3 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{H} \end{array} \right\}$
Kalkhydrat = CaO, HO	$\text{H}_2\Theta_a\Theta_2$	$\text{H}_2\}_{\{\Theta_a\}} \Theta_2$ oder $\Theta_a(\Theta\text{H})_2$
Kohlensaurer Kalk = CaO, CO_3	$\Theta_a\Theta_b\Theta_3$	$\Theta_a\}_{\{\Theta_b\}} \Theta_2$ oder $\Theta\Theta_{\{\Theta\}} \Theta_a$
Schwefelsaurer Kalk = CaO, SO_3	$\Theta_a\text{S}\Theta_4$	$\Theta_a\}_{\{\Theta_2\}} \Theta_2$ oder $\text{S}\Theta_2 \cdot \Theta_2 \Theta_a$
Phosphorsaurer Kalk		
a) 3basischer (neutraler) = $3\text{CaO}, \text{PO}_5$	$\Theta_a\text{P}_2\Theta_8$	$\Theta_{a3}\}_{\{2\text{P}\Theta\}} \Theta_6$ oder $[\text{P}\Theta \cdot \Theta_3]_2 \Theta_{a3}$
b) Superphosphat (zweifachsaurer)		
= $\text{CaO}, \text{HO}, \text{HO} \dashv \text{PO}_5$	$\text{H}_4\Theta_a\text{P}_2\Theta_8$	$\text{H}_4\Theta_a\}_{\{2\text{P}\Theta\}} \Theta_6$ oder $[\text{P}\Theta \cdot \Theta_3]_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \Theta_a \end{array} \right\}$

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Unterchlorigsaurer Kalk = CaO, ClO	CaClO_2	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $(\text{Cl}\Theta)_2 \text{Ca}$
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia = $(2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O})\text{PO}_5$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$	$\text{H}_4\text{N} \cdot \left. \begin{array}{l} \text{Mg} \\ \text{PO} \end{array} \right\} \Theta_3$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{Mg} \end{array} \right\} \text{PO}_4$
Dieselbe, gegläut = $2\text{MgO}, \text{PO}_6$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\Theta_7$	$\left. \begin{array}{l} \text{Mg}_2 \\ 2\text{PO} \end{array} \right\} \Theta_6$
Thonerdehydrat = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$	$\text{H}_6\text{Al}_2\Theta_6$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Al}_2 \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $\text{Al}_2(\Theta\text{H})_6$
Schwefelsaure Thonerde = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$	$\text{Al}_2 3(\text{S}\Theta_4)$	$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ 3\text{S}\Theta_2 \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $3\text{SO}_2 \cdot \Theta_6 \text{Al}_2$
Kalialaun = $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{Al}_24(\text{S}\Theta_4)$	$\left. \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ 3\text{SO}_2 \end{array} \right\} \Theta_2 + \left. \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ 3\text{SO}_2 \end{array} \right\} \Theta_6$
Eisenoxydulhydrat (Eisenhydroxydul) = FeO, HO	$\text{H}_2\text{Fe}\Theta_2$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{Fe} \end{array} \right\} \Theta_2$ oder $\text{Fe}(\Theta\text{H})_2$
Eisenoxydhydrat (Eisenhydroxyd) = $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$	$\text{H}_6\text{Fe}_2\Theta_6$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Fe}_2 \end{array} \right\} \Theta_6$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{Fe}(\Theta\text{H})_3 \\ \text{Fe}_2(\Theta\text{H})_6 \end{array} \right\}$

Alte (Äquivalent-) Formeln.	Empirische Formeln.	Constitutionsformeln.
Kaliumeisencyanür = $2\text{KC}_y\text{FeC}_y$	$\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}(\text{EN})_6]_{\text{K}_4}^{\text{IV}}$ oder $\text{Fe}(\text{EN})_2 + 4\text{KEN}$
Kaliumeisencyanid = $3\text{KC}_y\text{FeC}_y_3$	$\text{K}_8\text{FeC}_6\text{N}_6$	$[\text{Fe}_2(\text{EN})_{12}]_{\text{K}_6}^{\text{VI}}$ oder $\text{Fe}(\text{EN})_3 + 3\text{KEN}$
Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau $\equiv 3\text{FeC}_y, 2\text{Fe}_2\text{C}_y_3$	$\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18}$	$[\text{Fe}(\text{EN})_6]_{\text{Fe}_2}^{\text{IV}}$ oder $3[\text{Fe}(\text{EN})_2] + 4[\text{Fe}(\text{EN})_3]$
Natriumsulfantimoniat $\equiv 3\text{NaS}, \text{SbS}_6$	Na_3SbS_4	Na_3Sb_4
Weisser Präcipitat = $\text{HgH}_2\text{N}, \text{HgCl}$ (Bimercurammoniumchlorid)	HgH_2NCl	$\text{H}_2\text{N}_2\left\{\begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}\right\} \text{H}_4\text{O}$ oder $\text{HgH}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$

542. Typentheorie. Diese Theorie entstand, indem man bei Beobachtung der Volumenverhältnisse, welche sich bei den flüchtigen Verbindungen gasförmiger Körper ergeben, folgende drei Verbindungsschemata fand:

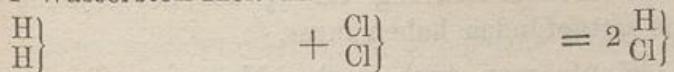
1 Vol. (= 1 Mol.) + 1 Vol. (= 1 Mol.) giebt 2 Vol. (= 2 Mol.)

2 " (= 2 Mol.) + 1 " (= 1 Mol.) " 2 " (= 2 Mol.)

3 " (= 3 Mol.) + 1 " (= 1 Mol.) " 2 " (= 2 Mol.)

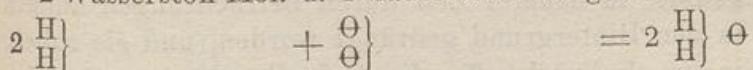
Im ersten Falle findet gar keine Verdichtung statt, z. B.:

1 Wasserstoff-Mol. und 1 Chlor-Mol. bilden 2 Salzsäure-Mol.



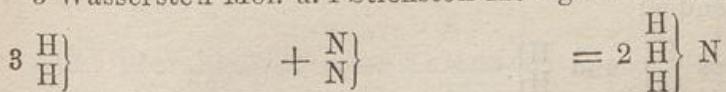
Bei den Verbindungen zweiter Art ist das Product um $\frac{1}{3}$ dichter, als das noch unverbundene Gasgemisch, z. B.:

2 Wasserstoff-Mol. u. 1 Sauerstoff-Mol. geben 2 Wasser-Mol.



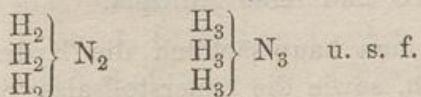
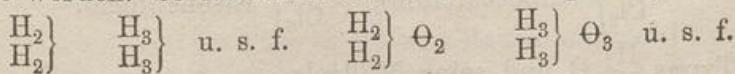
Die dritte Art ergiebt eine Verdichtung von 4 Volumen auf 2, also um die Hälfte, z. B.:

3 Wasserstoff-Mol. u. 1 Stickstoff-Mol. geben 2 Ammoniak-Mol.



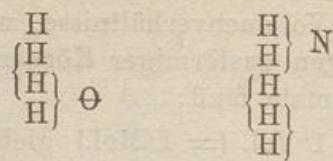
Diese drei hier als Beispiele aufgeführten Verbindungen bezeichnete man als Haupttypen und man glaubte in ihnen gewissermaassen die Modelle zu besitzen, welchen alle übrigen Verbindungen entsprechen, so dass diese gleichsam Substitutionsproducte derselben darstellen.

Um aber der vielgestaltigen chemischen Formeln auf solche Weise Herr zu werden, mussten die Typen noch bedeutend vermehrt werden. So kamen zunächst die multiplen Typen auf, wie



(Selbstverständlich sind dies hier nur Schemata und keine wirklich existirenden Körper.)

Ferner nahm man auch gemischte Typen an, z. B.:



von welchen dasselbe gilt.

Endlich fügte man auch noch einen vierten Typus, den des Grubengases (GeH_4), hinzu, worin 4 At. H mit 1 At. Ge ein Molecül bilden und somit eine Verdichtung um $\frac{3}{5}$ des berechneten Gesamtvolumens sattgefunden haben muss.

Jedenfalls könnte man auch noch mehr neue Typen aufstellen, was schon die grosse Mannichfaltigkeit der chemischen Verbindungen vermuten lässt. Es ist aber die reine typische Anschaungsweise in neuerer Zeit durch Betrachtungen anderer Art etwas in den Hintergrund gedrängt worden, und sie scheint überhaupt mehr als Brücke für die Aufstellung neuer Gesichtspunkte in der theoretischen Chemie gedient zu haben.

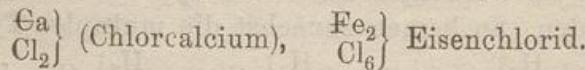
Um obige Typen noch durch einige Beispiele zu erläutern, diene Folgendes:

1. Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ und $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{J} \end{array} \right\}$.

Hierher gehören die 2 Atome enthaltenden Moleküle der freien Elemente und die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Alkalimetalle und des Silbers, z. B.:

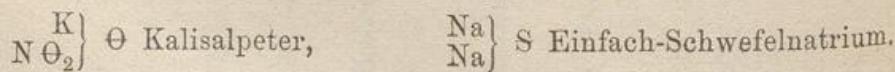
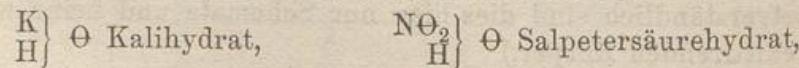


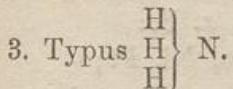
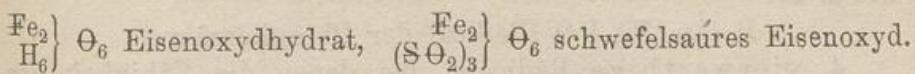
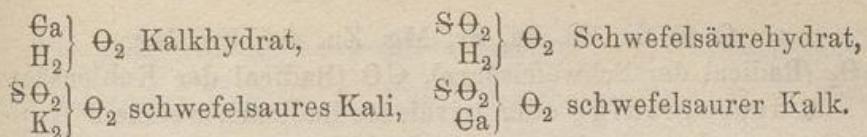
Ferner gehören hierher, gleichsam als Substitutionsproducte multipler Typen, die übrigen Haloidverbindungen, z. B.:



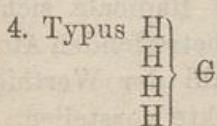
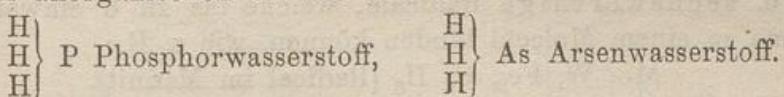
2. Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ und seine Multipla.

Hierzu rechnet man hauptsächlich die Hydrate der Sauerstoffsäuren und Basen, sowie die Sauerstoffsalze, Sulfosalze u. s. w.





Dieser umfasst vorzüglich organische Basen; Repräsentanten in der anorganischen Chemie sind noch



gehört mit allen seinen Ableitungen der organischen Chemie an.

543. Werthigkeit oder Valenz der Atome und Radicale.

Bei obigen Beispielen für die typische Formelschreibweise fällt zunächst auf, dass im Kalkhydrat und Chlorcalcium gewissermaassen 1 At. Calcium an Stelle von 2 At. Wasserstoff gesetzt ist. Bei dem Eisenoxydhydrat und Eisenchlorid ferner sind 6 At. Wasserstoff durch nur 2 At. Eisen substituirt. Diese und zahlreiche ähnliche Erscheinungen werden durch die Lehre von der Werthigkeit oder Valenz der Radicale aufgeklärt.

Man unterscheidet nämlich unter den einfachen und zusammengesetzten Radicalen

1. einwerthige oder univalente Radicale, welche nur 1 Atom Wasserstoff oder Chlor zu binden vermögen, wie z. B.:

Cl, Br, J, Fl, K, Na, Li, Ag.

H Θ (Hydroxyl), N Θ_2 (Radical der Salpetersäure) etc.;

2. zweiwerthige oder bivalente Radicale, bei denen zur vollen Ausgleichung ihrer Affinität 2 Atome Wasserstoff oder ebenso viel von anderen einwerthigen Radicalen erforderlich sind.

Hierher gehören z. B.:

Θ , S, Se, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Cu, Hg.

$S\Theta_2$ (Radical der Schwefelsäure), $C\Theta$ (Radical der Kohlensäure);

3. dreiwerthige oder trivale Radicale, welche 3 Wasserstoffatome oder was dem gleichwerthig ist, zu binden vermögen, wie z. B.:

B, Au, Bi, $P\Theta$ (Radical der Phosphorsäure);

4. vierwerthige Radicale, bei denen die Fähigkeit vorhanden ist, 4 einwerthige Atome zu binden, z. B.:

C, Si, Sn, Al, U, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Pt;

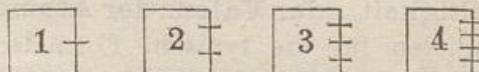
5. fünfwerthige Radicale, wie

N, P, As, Sb, und

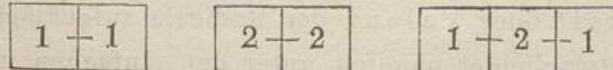
6. sechswertige Radicale, welche bis zu 6 einwerthige Atome zu einem Molekül binden können, wie z. B.:

Mo, W, Fe_2 , $C_6 H_8$ (Radical im Mannit).

Um dieses verschiedene Verhalten der Radicale sich anschaulich zu machen, kann man sich an den betreffenden Atomen oder Atomgruppen besondere, in ihrer Anzahl der Werthigkeit entsprechende Anziehungs- oder Affinitätspunkte vorstellen. Ein einwerthiges Radical hat nur einen, ein zweiwerthiges zwei u. s. f., wie durch folgende graphische Symbole angedeutet werden soll.



Verbinden sich 2 einwerthige oder 2 zweiwerthige oder 1 zweiwerthiges mit 2 einwerthigen Radicalen, so gleichen sich die vorhandenen Affinitäten gegenseitig aus und das Molekül ist ein gesättigtes.



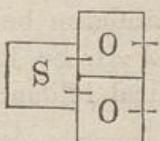
Solche Körper sind daher keiner directen weiteren Verbindung fähig, sondern können nur Substitutionen erleiden.

Bei den mehrwerthigen Radicalen pflegt aber häufig der Fall stattzufinden, dass nur ein Theil der disponibeln Affinität befriedigt wird, und solche Körper haben dann zumeist die Fähigkeit, als Radicale aufzutreten und weitere Verbindungen einzugehen. So verhält sich z. B. das Cyan ganz wie ein einwerthiges Element

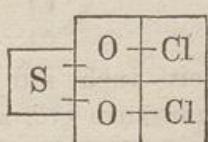


Das Anhydrid der schwefligen Säure, $S\begin{array}{c} \backslash \\ \backslash \\ O \end{array}$, verwandelt sich unter geeigneten Umständen, z. B. in den Bleikammern, in das zweierthige

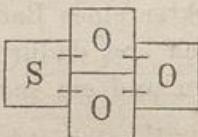
Schwefelsäure-Radical



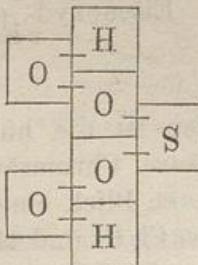
Chlorschwefelsäure



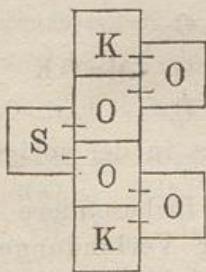
Schwefelsäureanhydrid



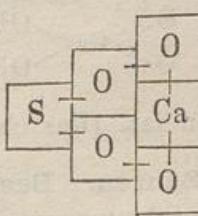
Schwefelsäurehydrat



Schwefelsaures Kali



Schwefelsaurer Kalk

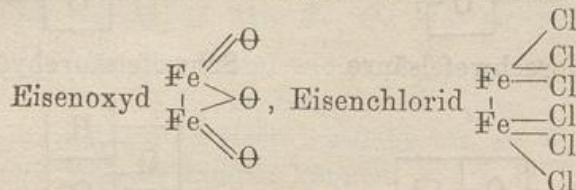


Zur Markirung der Werthigkeit beim Schreiben chemischer Formeln bedient man sich folgender Zeichen:

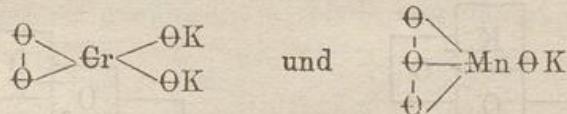
R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} , R^{VI} ,
z. B.: $(\text{N}\Theta_2)^I$, $(\text{S}\Theta_2)^{II}$, Sn^{IV} , $(\text{Fe}_2)^{VI}$.

Für die Elemente sind diese Valenzzeichen schon S. 492 mit angegeben worden. In einzelnen Fällen herrscht noch Ungewissheit darüber, wie hoch man die Werthigkeit eines Elements schätzen soll. Das Jod gilt z. B. für univalent, da es aber sich mit 3 At. Chlor verbinden kann, so sollte es eigentlich als dreierthig bezeichnet werden. Sehr beachtenswerth ist der Umstand, dass bei den mehrererthigen Elementen sich oft die Valenzeinheiten verschieden stark äussern. Fast alle Elemente bilden

mehrere Oxydationsstufen, zumeist auch mehrere Chloride, Sulfide etc., so dass z. B. der fünfwerthige Stickstoff im Stickoxydul ($N_2\Theta$) nur einwerthig, im Ammoniak (NH_3) als dreiwerthig erscheint. Im Eisenoxydul sind nur die beiden stärksten der vier Valenzeinheiten des Fe gesättigt, ohne dass deshalb das Product den Charakter eines Radicals zeigt; die anderen beiden Valenzen machen sich erst dadurch geltend, dass 2 At. Fe je eine Valenz austauschen und ein sechswertiges Radical bilden:



Zuweilen ist die höhere Werthigkeit auch nur scheinbar. Die Chlorsäure, Chromsäure, Uebermangansaure etc. zeigen z. B. auf den ersten Blick einen höheren Sauerstoffgehalt, als man der Capacität des Cl, Gr und Mn gemäss erwarten sollte. Das chemische Verhalten weist jedoch darauf hin, dass man das chromsaure Kali und das übermangansaure Kali



zu schreiben hat. (Das chlorsaure Kali s. in der vorigen Tabelle.)

544. Säuren. Basen. Salze. Insbesondere durch die typische Anschauungsweise chemischer Verbindungen sind die Begriffe „Säure“, „Base“, „Salz“ u. dergl. einigermassen verschmolzen worden; wenigstens ist die frühere Definition dafür durch eine neue, mehr theoretisch begründete, zu ersetzen.

Alle Säuren sind nach den neueren Ansichten wasserstoffhaltig, und von den Sauerstoffsäuren gehören daher nur die Hydrate (Hydrosäuren) zu den eigentlichen Säuren.

Die drei neuen Begriffserklärungen lauten:

1. Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen elektronegativer Radicale, bei welchen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch elektropositive Radicale substituiert werden kann, z. B.: Schwefelsäure u. Zink geben schwefelsaures Zink u. Wasserstoff



Schwefelsäure u. Zinkhydroxyd geben schwefels. Zink u. Wasser

$$\text{S}\Theta_4\text{H}_2 + \text{Zn}(\Theta\text{H})_2 = \text{S}\Theta_4\text{Zn} + 2\text{H}_2\Theta.$$

Einbasige Säuren enthalten nur 1 ersetzbares Wasserstoffatom.

Zweibasige Säuren enthalten 2 ersetzbare Wasserstoffatome.

Dreibasige " " 3 " "

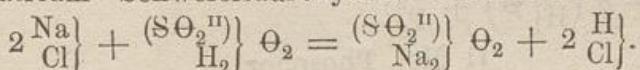
2. Basen sind Verbindungen elektropositiver Radicale, welche in Berührung mit Säuren ihr Radical gegen deren Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasser auszutauschen im Stande sind. Einsäurige Basen bilden mit 1 Molecül einer einbasigen Säure ein neutrales Salz, zweisäurige mit 2, dreisäurige mit 3 Molekülen derselben.

3. Salze sind chemische Verbindungen, in denen sich durch Reactionen sowohl ein Säureradical, als auch ein Basenradical nachweisen lässt.

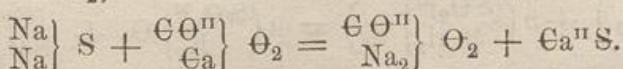
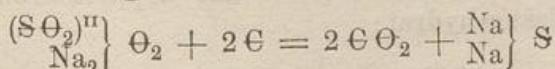
545. Chemische Verbindungen und Zersetzung. Zur weiteren Verdeutlichung der neuen Formelschreibweise mögen noch folgende symbolische Erläuterungen einiger bekannter chemischer Processe dienen. Man stellt den stattfindenden chemischen Vorgang am besten in der Form einer Gleichung dar.

1. Darstellung von Salzsäure:

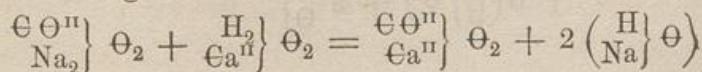
Chlornatrium Schwefelsäurehydrat Glaubersalz Salzsäure.



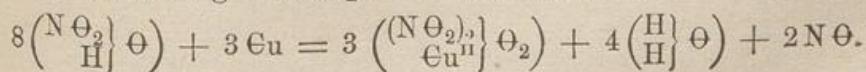
2. Darstellung von Soda aus Glaubersalz:



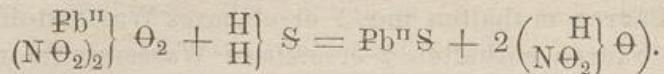
3. Darstellung von Aetznatronlauge:



4. Auflösung von Kupfer in Salpetersäure:

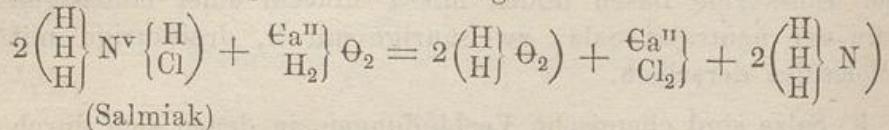


5. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaures Bleioxyd (Bleinitrat):

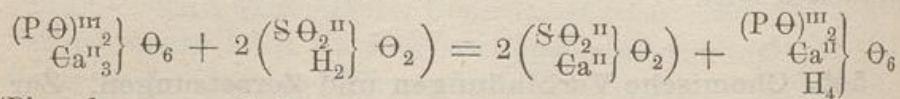


(Das Pb ist hier nur als zweiwerthig bezeichnet, da es die beiden anderen Affinitäten nur unter besonderen Umständen zur Geltung bringt, wie z. B. im Hyperoxyd: Pb O_2 .)

6. Darstellung von Ammoniakgas:

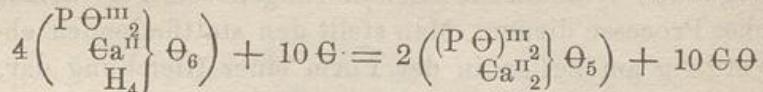


7. Darstellung des Phosphors:

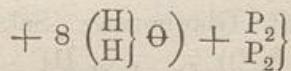


(Phosphorsaurer Kalk der Knochenasche)

(Saurer phosphor-
saurer Kalk)

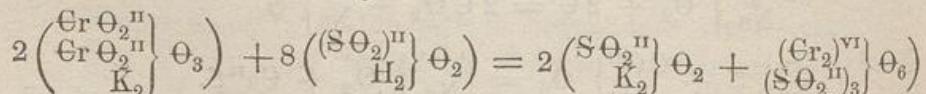


(Pyrophosphorsaurer Kalk)



(1 Mol. Phosphor)

8. Darstellung des Sauerstoffgases aus doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat:



(Chromalaun)

