

**THE
FIVE
MISTERS
OF
HONOLULU**

III A

1750⁶



THE
NEW YORK
LIBRARY
ASTOR LENOX
TILDEN FOUNDATION
100 N. 4TH ST.
NEW YORK, N. Y.

DIE
MODERNEN THEORIEN
DER
CHEMIE

UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE
CHEMISCHE MECHANIK

VON
DR. LOTHAR MEYER,
ORD. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

SECHSTE AUFLAGE.

ERSTES BUCH.
DIE ATOME.

BRESLAU
VERLAG VON MARUSCHKE & BERENDT.
1896.

DIE ATOME

UND IHRE EIGENSCHAFTEN

VON

DR. LOTHAR MEYER,
ORD. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

SECHSTE AUFLAGE.

1 Tag.

BRESLAU
VERLAG VON MARUSCHKE & BERENDT.
1896.



III A 1455²

Das Recht der Uebersetzung wird vorbehalten.

HERRN

PROF. DR. R. W. BUNSEN,

GROSSHERZOGL. BADISCHEM GEHEIMEN RATH IN HEIDELBERG,

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Vorwort zur sechsten Auflage.

Dem letzten Werke meines verstorbenen Bruders einige Worte vorauszuschicken, ist mir eine schwere, aber liebe Pflicht.

Lothar Meyer's Buch „die modernen Theorien der Chemie“, dessen erste Auflage 1864 als ein nur zehn Druckbogen starkes Heftchen erschien, hat durch 30 Jahre hindurch einen Erfolg gehabt, wie im voraus selbst der Verfasser ihn nicht zu hoffen gewagt hatte. Es war damals eine Zeit, in der die Chemiker theoretischen Spekulationen nicht hold waren; aber seit jener Zeit trat ein Wechsel der Ansichten ein, und diesen angeregt zu haben, ist nicht zum geringsten Theile das Verdienst jenes Schriftchens. Lothar Meyer, der in der Physik durch Franz Neumann ebenso gründlich wie in der Chemie durch Robert Bunsen unterrichtet war, erkannte die Nothwendigkeit, dass die chemische Forschung und Wissenschaft, wenn sie nach den in der Physik befolgten Grundsätzen und Methoden weiter entwickelt werden sollte, nicht scheuen dürfe, das Gebiet der Hypothese zu betreten und die Wahrheit dadurch zu finden, dass sie die Folgerungen aus hypothetischen Annahmen nachher mit der Erfahrung vergliche. Darum wagte er, was damals seit langer Zeit unerhört war, ein Buch über chemische Theorien zu schreiben; er nannte es „die modernen Theorien der Chemie“.

In den verflossenen 30 Jahren hat sich die Chemie von Grund aus verändert. Gar vieles von dem, was damals eine moderne Theorie war, erscheint heute als eine alte Wahrheit, an der Niemand zweifelt, oder, wie Lothar selber sich im Scherze ausdrückte: „Was früher eine moderne Theorie war, ist jetzt eine alte Geschichte“. Aber es giebt immer noch moderne Theorien in der

•

Chemie, heutzutage vielleicht eher zu viel als zu wenig. Lothar Meyer ist in den fünf Auflagen, welche sein Buch erlebt hat, der fortschreitenden Entwicklung der theoretischen oder, wie man mit gleichem Rechte sagen kann, der physikalischen Chemie treu und gewissenhaft gefolgt. Jede der fünf Auflagen enthält eine Darstellung der chemischen Theorien, welche zur Zeit ihres Erscheinens theils als richtig anerkannt waren, theils gerade damals den Gegenstand experimenteller Prüfung bildeten. Das Buch, das mit jeder neuen Bearbeitung an Umfang und Inhalt gewachsen ist, hat daher 30 Jahre lang seinen Titel „die modernen Theorien der Chemie“ mit Recht geführt.

Die fünfte Auflage ist seit Ostern 1894 vergriffen. Das Buch nach dem heutigen Stande der Wissenschaft abermals umzuarbeiten, erforderte grossen Aufwand emsiger Arbeit. Der Verfasser entschloss sich, sie wiederum auf sich zu nehmen, obwohl seine Zeit durch seine Vorlesungen, durch die Leitung des Laboratoriums und noch dazu in jenem Jahre durch die Geschäfte, welche er als Rektor der Universität Tübingen zu versehen hatte, stark beschränkt war. Die Häufung seiner Pflichten zwang ihn aber zu einer tief eingreifenden Aenderung seines Werkes; er zerlegte es in drei Bände, deren jeder ein selbständiges Buch bilden sollte. Er hatte schon, als er die vierte Auflage bearbeitete, das Werk in drei Bücher eingetheilt, deren erstes die Atome und ihre Eigenschaften, das zweite die Statik oder die Lehre vom Gleichgewichte der Atome in den Verbindungen, das dritte die Dynamik oder die Lehre vom chemischen Umsatze behandelte. Wenn er jetzt unternahm, diese drei Abtheilungen zu drei einzelnen Büchern umzugestalten, die unabhängig von einander herausgegeben werden und einzeln verkäuflich sein sollten, so war dieser Gedanke nicht nur wegen der Arbeitshäufung des Verfassers berechtigt, sondern auch und in höherem Grade geboten durch das bedeutende Anwachsen des Stoffes, der zu bewältigen war.

Von dieser Aufgabe hat Lothar Meyer das erste Drittel ausführen können. Am Vormittage des 11. April 1895 sandte er das druckfertige Manuscript des ersten Buches an die Verlagshandlung ab; am Nachmittage desselben Tages traf ihn der Schlaganfall, dem er am Abend erlag. Er konnte daher das in seinem letzten Briefe gegebene Versprechen, Vorrede und Inhaltsverzeichniss nachzuliefern, nicht mehr erfüllen; auch war es ihm nicht mehr möglich, die zugehörige Curventafel dem Texte entsprechend abzuändern.

Das erste Buch „die Atome“ liegt jetzt gedruckt vor. Wer sich die Mühe giebt, den neuen Text mit der fünften Auflage zu vergleichen, wird finden, dass der Verfasser bestrebt gewesen ist, neue Beobachtungen und Erfahrungen sorgfältig zu berücksichtigen, trotzdem aber die Darstellung zu kürzen. Er hat das, ohne die Eigenart des Buches zu verändern, möglich zu machen verstanden, weil er sich jetzt vielfach entschiedener und darum klarer und kürzer aussprechen konnte als früher. Die Anordnung ist im Ganzen dieselbe geblieben; es ist nur manches eingeschaltet, und anderes, wie z. B. die Besprechung der optischen Eigenschaften auf Grund des periodischen Systems, hier fortgelassen worden, weil er diese Gegenstände in das zweite Buch aufzunehmen gedachte.

Die Durchsicht der Correcturbogen hat auf meine Bitte Herr Professor Hans Jahn aus Freundschaft für den verewigten Verfasser besorgt. Herzlichen Dank sage ich ihm im Namen der Hinterbliebenen und der Verlagshandlung.

An dem Texte, so wie ihn mein Bruder an seinem Sterbetage als druckfertig absandte, ist nichts geändert worden. Die Tafel ist nach dem Texte und nach handschriftlichen Aufzeichnungen des Verfassers verbessert worden.

Statt der Vorrede, die Lothar nicht mehr liefern konnte, habe ich aus den Vorreden zu früheren Auflagen das jetzt noch Zutreffende, soweit es sich auf das erste Buch bezieht, wieder abdrucken lassen. Was der Verfasser sonst noch im Vorwort gesagt haben würde, kann ich mit Sicherheit nicht wissen. Nur über einen Punkt kann ich eine Vermuthung hegen: er würde sich wahrscheinlich über die Wahl der Einheit der Atomgewichte, über die er in seinen letzten Lebenstagen manches geschrieben hat, auch hier ausgesprochen haben. Im Buche hat er für das Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes an dem Werthe

$$1 : 15,96,$$

den er selbst mit K. Seubert in ihrem 1883 erschienenen gemeinsamen Werke festgestellt hatte, festgehalten, obwohl neuere Bestimmungen davon abweichen. Er hielt jenes Zahlenverhältniss keineswegs für unbedingt sicher, aber er glaubte die Zeit noch nicht gekommen, eine Neuberechnung auszuführen, und hielt es daher für unnütze Arbeit, schon jetzt sämmtliche auf Wasserstoff als Einheit bezogene Atomgewichte umzurechnen.

Das zweite und das dritte Buch des ganzen Werkes neu zu bearbeiten, hat Lothar Meyer nicht mehr selbst unternommen. Ob nach dem Wunsche der Verlagshandlung eine von einem anderen Chemiker bearbeitete neue Auflage dieser Bücher nachfolgen wird, darüber vermag ich noch keine bestimmte Zusage zu geben. Schlägt diese Hoffnung fehl, und müssen wir auf die Fortsetzung verzichten, so bleibt als einziger Trost der Gedanke, uns dankbar darüber freuen zu müssen, dass der Verfasser dieses Erste Buch noch zum Abschluss bringen konnte. Er hat uns damit ein Werk hinterlassen, welches auch ohne die beabsichtigte Fortsetzung dauernden Werth besitzt als eine interessante Monographie über die Atome.

Breslau im November 1895.

Oskar Emil Meyer.

Aus dem Vorwort des Verfassers zu früheren Auflagen.

Als ich im Jahre 1862 die Ausarbeitung der ersten Auflage dieser Schrift begann, liess ich mich von der Absicht und der Hoffnung leiten, durch deren Veröffentlichung zur Beseitigung der Unklarheiten und Zweifel, welche sich in den damals um die Beherrschung der Chemie streitenden Ansichten und Theorien so zahlreich nachweisen liessen, mein Scherflein beizutragen. Ich war der Meinung, dass die Verworrenheit der Polemik jener Zeit in der Hauptsache auf falschen Auffassungen der Bedeutung der Hypothesen und Theorien beruhe, denen die Einen einen gar zu grossen, die Anderen einen viel zu geringen Werth beizulegen geneigt waren. Die Hypothesen und die auf sie gegründeten Theorien als nothwendige Hilfsmittel auch der chemischen Forschung darzustellen, ihre Geltung aber auf das Maass einzuschränken, welches ihnen in der theoretischen Physik seit lange zugestanden wird, war der Hauptzweck meines Unternehmens. Ich hoffte damit der weiteren Entwicklung der theoretischen Chemie die Wege zu ebnen und zugleich die neueren Ergebnisse derselben weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Als ich aber zwei Jahre später nach dreimaliger Bearbeitung das Manuscript dem Drucke übergab, glaubte ich zwar noch den der Chemie ferner stehenden Naturforschern einen Dienst zu erweisen; aber meine Hoffnung, der Chemie selbst und manchem ihrer Vertreter einigen Nutzen zu bringen, war einem bangen Zweifel gewichen. Ich war mir wohl bewusst, dass ich durch eine Schrift rein theoretischen Inhaltes schroff gegen das allgemein befolgte Herkommen versties, nach welchem nur gelegentlich der Veröffentlichung experimenteller Arbeiten einige vorsichtige Andeutungen theoretischer Betrachtungen erlaubt waren. Hatte ich mich trotzdem muthig an die Arbeit gemacht, so erschien es mir doch sehr fraglich, ob das Ergebniss derselben so ausgefallen sei, dass die Verzeihung der Fachgenossen dem Verstosse gegen die Regel zutheil

werden möchte. Dazu erschien mir mein Schriftchen zu wenig eingehend und zu arm an positivem Inhalte, so sehr, dass ich nicht mehr wagte, es, wie ich beabsichtigt hatte, meinem verehrten Lehrer zu widmen.

Die freundliche Aufnahme, welche dasselbe auch bei den Chemikern, ich darf wohl sagen, aller Richtungen und Parteien gefunden, hat mir zu meiner Freude gezeigt, dass meine Zweifel einer, wenn auch nicht ganz ungerechtfertigten, so doch übertriebenen Besorgniss entsprungen waren. Gerade eine gedrängte, durch unparteiische Kritik gesichtete Zusammenstellung der herrschenden oder um die Herrschaft streitenden Theorien war, wie mir vielfach versichert wurde, auch den Chemikern zu jener Zeit sehr erwünscht und wurde daher freundlich aufgenommen. Ob sie wirklich, wie ich gehofft, zum besseren Verständnisse und damit zur Ausgleichung der einander scheinbar oder wirklich widerstreitenden Ansichten beigetragen, steht zu beurtheilen nicht mir zu.

Das Ziel indessen, das die erste Auflage sich steckte, auf die nothwendige Klärung der gährenden Meinungen der Chemiker hinzuwirken und zugleich auch den anderen Naturforschern die kürzlich erfolgte Umwälzung des chemischen Systemes verständlich zu machen, dieses Ziel war ein wesentlich ephemeres, das seinen Charakter auch der Form der Schrift aufdrückte. Es konnte zweifelhaft erscheinen, ob jemals eine zweite Bearbeitung derselben nöthig, ja räthlich sein würde. Da indessen das etliche Jahre vergriffene Buch fortwährend in seiner ersten Gestalt begehrt blieb, so habe ich, dem Wunsche der Verlagshandlung nachgebend, in die Herstellung der zweiten und folgenden Auflagen gewilligt. Um diese den veränderten Verhältnissen anzupassen, war eine durchgreifende Umarbeitung erforderlich, bei welcher ich einerseits bestrebt war, auch die neueste Entwicklung der chemischen Theorien zur Darstellung zu bringen, andererseits aber glaubte, durch Einfügung der wichtigsten empirischen Daten das Verständniss der aus denselben gezogenen theoretischen Schlussfolgerungen erleichtern und ihre Begründung besser hervorheben zu sollen. Durch diese Vermehrung des Beobachtungsmaterials hat sich das Buch der Form eines Lehr- und Handbuches mehr genähert; es ganz in eine solche zu bringen, schien mir, bisher wenigstens, nicht rathsam. Um seine Brauchbarkeit als Hand- und Nachschlagebuch zu erhöhen, habe ich die in der ersten Auflage äusserlich nicht hervorgehobene Eintheilung durch Zerlegung des ganzen Buches, ausser Einleitung und Schlusswort, in bestimmte

Abschnitte deutlich hervortreten lassen. Die Zahl derselben ist in der vierten Auflage von neun auf sechzehn gestiegen, eingetheilt in drei Bücher, deren erstes die Atome und ihre Eigenschaften, das zweite die Statik oder die Lehre vom Gleichgewichte der Atome in den Verbindungen, das dritte die Dynamik oder die Lehre vom chemischen Umsatze behandelt.

Ich habe diese Schrift „die modernen Theorien der Chemie“ genannt und diese Bezeichnung auch für die zweite und folgenden Auflagen beibehalten, obschon gegen dieselbe Bedenken erhoben worden sind. Ich brauche wohl kaum zu sagen, dass ich bei diesem Titel nicht an Modesachen gedacht, sondern den Ausdruck „modern“ im Gegensatze zu „antik“ oder „alt“ in dem Sinne gebraucht habe, wie er in der Geschichte von Kunst und Wissenschaft gebraucht wird. Ein solcher Gegensatz bestand, als die erste Auflage erschien, ganz unbedingt, ein Gegensatz von derselben Schroffheit, wie er nur je zwischen antiker und moderner Kunst und Bildung bestanden hat. Wenn ich demnach noch heute glaube, dass der Ausdruck nicht unpassend gewählt war, so bin ich doch nie damit einverstanden gewesen, dass spätere Autoren das Beiwort „modern“, das ich von den Theorien gebraucht hatte, auf die Chemie selbst übertrugen; denn meines Erachtens war keine der in den letzten hundert Jahren eingetretenen Aenderungen der Chemie, mit alleiniger Ausnahme vielleicht des Ueberganges vom phlogistischen zum antiphlogistischen Systeme, so durchgreifend, dass man sie als Grenzpunkt einer alten und einer neuen oder modernen Chemie anzusehen befugt wäre. Der Uebergang vom dualistischen zum unitaren Systeme, so viel Aenderungen er auch mit sich bringen mochte, berechtigt dazu gewiss nicht; denn der wesentlichste Inhalt der Wissenschaft, die wichtigsten Forschungsmethoden sind ungeändert geblieben oder haben sich allmählich und stetig weiter entwickelt. Dass von einer Anzahl längst vorhandener Hypothesen einige zurückgedrängt, andere zu allgemeiner Anerkennung gelangt sind, ist gewiss kein genügender Grund, die heutige Chemie der in der ersten Hälfte des Jahrhunderts gelehrten als eine neue, moderne Wissenschaft entgegenzustellen, während allerdings zwischen den heute und den damals herrschenden Theorien ein scharf ausgesprochener Gegensatz besteht. Aus diesen Gründen war ich schon bei einer früheren Gelegenheit im Begriffe, mich gegen die Uebertragung der Bezeichnung „modern“ von den Theorien auf die Chemie selbst auszusprechen, habe dieses aber unterlassen, weil ich fand, dass dieselbe Uebertragung bei dem

Uebergänge von dem phlogistischen zum antiphlogistischen Systeme schon einmal dagewesen ist. Lavoisier gab sein antiphlogistisches System heraus unter dem Titel: *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*“, während einige Jahre später Fourcroy seine „*Philosophie chimique ou vérités fondamentales de la chimie moderne*“ veröffentlichte. Beide Arten der Anwendung des Wortes „modern“ haben also eine gewisse historische Berechtigung, die um so eher beachtet zu werden verdient, als eine Aehnlichkeit zwischen dem fünften und sechsten Jahrzehnte dieses und dem Ende des vorigen Jahrhunderts nicht zu verkennen ist¹⁾.

Um ein weiter eingehendes Studium der behandelten Gegenstände zu erleichtern, sind, wie in der ersten Auflage, auch in den folgenden die wichtigsten Literaturnachweise gegeben worden. In diesen habe ich mir indessen eine gewisse Beschränkung auferlegen müssen, da es unmöglich war, bei jedem Gegenstande jeden Autor zu citiren, der sich erfolgreich mit demselben beschäftigt hat. Bei empirischen Daten, die aus den Hand- und Lehrbüchern oder den Jahresberichten leicht entnommen werden können, habe ich in der Regel jedes Citat weggelassen, bei weniger leicht aufzufindenden dagegen die Quellen möglichst vollständig angegeben. Theoretische Ansichten bin ich gewissenhaft bestrebt gewesen auf ihren wirklichen Urheber zurückzuführen, ohne indessen bei jedem benutzten Satze anzugeben, wann und wo er zuerst gedruckt worden. Ich habe geglaubt, dass, wo allgemeine Regeln und leitende Grundsätze in die Wissenschaft eingeführt wurden, es genüge, die Autoren anzugeben, welche dieselben zuerst ausgesprochen, erweitert oder den Umfang ihrer Geltung klar bezeichnet haben, dass es dagegen nicht nur unnöthig, sondern ganz unthunlich sei, auch alle die Schriftsteller zu citiren, welche diese Grundsätze im einzelnen zur Anwendung gebracht haben. So z. B. habe ich die Arbeiten angeführt, welche zu der Feststellung der jetzt für die Bestimmung der Atomgewichte maassgebenden allgemeinen Regeln wesentlich beigetragen, nicht aber auch, so werthvoll sie sein mögen, alle diejenigen, welche für die Anerkennung dieser Regeln und die Anwendung derselben auf die einzelnen Elemente gewirkt haben.

¹⁾ Diese schon in der Vorrede zur zweiten Auflage enthaltene Stelle hat Herr Albrecht Rau (Die Entwicklung der modernen Chemie, Braunschweig 1879, S. 34) in unglaublicher Weise dahin missverstanden, als hätte ich die Person eines der „Männer der modernen Chemie“ mit Lavoisier vergleichen wollen.

Inhalts-Uebersicht.

Vorwort zur sechsten Auflage	Seite VII
Aus dem Vorwort des Verfassers zu früheren Auflagen	XI
Inhaltsübersicht	XV

Einleitung zur ersten Auflage.

Berthollet's Ansichten und seine Ziele	1
Sein Einfluss	3
Entwicklung der atomistischen Chemie	5
Nothwendigkeit des Empirismus	6
Einfluss der Theorien	7
Gleichzeitiger Zustand der Physik	8
Entwicklung und gegenwärtiger Zustand der Chemie	10

Erstes Buch. Die Atome.

I. Die atomistische Hypothese.

§ 1. Nothwendigkeit der Atomistik	13
§ 2. Stöchiometrische Quantitäten; Atome, Molekeln	14
§ 3. Numerische Bestimmungen	17
§ 4. Accessorische Hilfsmittel	18

II. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Dichte der Gase.

§ 1. Gay-Lussac's Entdeckung	20
§ 2. Avogadro's Hypothese	21
§ 3. Scheinbare Schwierigkeit derselben	22
§ 4. Beispiele	23
§ 5. Ampère's Ansichten	24
§ 6. Geltung und Einfluss der Hypothese Avogadro's	24
§ 7. Vermeintliche Bestimmbarkeit der Molekular-Gewichte aus den stöchiometrischen Quantitäten	26
§ 8. Physikalische Begründung der Hypothese Avogadro's	27
§ 9. Grundzüge der kinetischen Gastheorie	28

	Seite
§ 10. Beziehungen derselben zu Avogadro's Hypothese	32
§ 11. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dichte der Gase	35
§ 12. Stöchiometrische Correction der Werthe	37
§ 13. Verhalten der Dämpfe	39
§ 14. Molekulargewichte der Elemente	40
§ 15. Molekulargewichte der Verbindungen	41
§ 16. Mittelbare Bestimmungen derselben	43
§ 17. Bestimmung der Atomgewichte der Elemente aus den Molekulargewichten ihrer Verbindungen	44
§ 18. Unsicherheit dieser Bestimmung	46
§ 19. Numerische Werthe der Molekulargewichte von Verbindungen	48
§ 20. Schlussfolgerung aus denselben auf die Atomgewichte der Elemente	56
§ 21. Verhältniss der Atomgewichte der Elemente zu ihren Molekulargewichten	57
§ 22. Erklärung des Status nascendi	60
§ 23. Schluss auf die absolute Zahl der Atome in den Molekeln aus der specifischen Wärme des Quecksilberdampfes	61
§ 24. Abweichungen der Beobachtungen von der Hypothese Avogadro's; Beispiel: Dampfdichte der Essigsäure	62
§ 25. Theoretische Erklärung der Abweichungen	64
§ 26. Abweichendes Verhalten von Halogenverbindungen der Metalle	66
§ 27. Anscheinende Anomalie des Salmiaks und analoger Verbindungen	67
§ 28. Zerfall dieser Verbindungen	69
§ 29. Unzulänglichkeit der Hypothese Avogadro's für die Bestimmung der Atomgewichte	71

III. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Wärmecapacität im starren Zustande.

§ 1. Hypothese von Dulong und Petit	73
§ 2. F. Neumann's Entdeckung	74
§ 3. Werth der Hypothese von Dulong und Petit; Regnault's Untersuchungen	75
§ 4. Untersuchungen von Weber, Nilson und Pettersson	77
§ 5. Thermische Atomgewichte, Zahlenwerthe derselben	82
§ 6. Einfluss der Disgregation auf die specifische Wärme; Grenzen der Geltung des Gesetzes von Dulong und Petit	87
§ 7. Frage, ob dasselbe streng oder nur angenähert gilt	89
§ 8. Folgerungen aus der Wärmecapacität der Verbindungen	91
§ 9. Neue durch dieselben gefundene Ausnahmen	94
§ 10. Einfluss des Atomgewichtes auf die Geltung der Regel von Dulong und Petit	97
§ 11. Uebersicht der nach Avogadro oder nach Dulong und Petit bestimmten Atomgewichte	98
§ 12. Beziehungen zwischen der Atomwärme im starren und der im Gaszustande	101

	Seite
§ 13. Theoretische Betrachtungen über den inneren Zusammenhang beider Hypothesen	102
§ 14. Erklärung der Ausnahmen durch eine Modification der Hypothese von H. Kopp	103

IV. Die Bestimmung der Atomgewichte aus dem Isomorphismus.

§ 1. Mitscherlich's Entdeckung	105
§ 2. Schluss aus derselben auf die Atomgewichte	107
§ 3. Unsicherheit dieses Schlusses; polymerer Isomorphismus	108
§ 4. Schwierigkeit der Verallgemeinerung der aus dem Isomorphismus gezogenen Folgerungen	110
§ 5. Irrthümliche Schlüsse aus dem Isomorphismus	112
§ 6. Bestätigung der aus den Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit gezogenen Folgerungen durch den Isomorphismus	114
§ 7. Berichtigung früher angenommener Atomgewichte durch den Isomorphismus	115

V. Das Wesen der chemischen Atome.

§ 1. Dimensionen der Atome	118
§ 2. Verhältniss der Grösse der Atome zu der der Molekeln	120
§ 3. Theilbarkeit der sogenannten Atome; Prout's Hypothese	122
§ 4. Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte; Döbereiner's Triaden; Analogie zwischen Atomen und Radicalen	124
§ 5. Feste Gestaltung dieser Regelmässigkeiten durch Anwendung der Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit; Ordnung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte; Periodicität ihrer Eigenschaften	127
§ 6. Periodicität des Atomvolumens als Function des Atomgewichtes der Elemente	130
§ 7. Graphische Darstellung derselben	133
§ 8. Die Dehnbarkeit der Elemente als periodische Function des Atomgewichtes betrachtet	135
§ 9. Härte der Elemente	136
§ 10. Die Schmelzbarkeit als Function des Atomgewichtes	136
§ 11. Schmelzbarkeit von Verbindungen	139
§ 12. Die Flüchtigkeit. Allgemeiner Ausdruck für die Abhängigkeit der betrachteten Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes	140
§ 13. Krystallform	142
§ 14. Ausdehnung durch die Wärme	143
§ 15. Brechung des Lichtes	144
§ 16. Einfluss der Grösse des Atomgewichtes auf die Geltung der Regel von Dulong und Petit	144
§ 17. Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität vom Atomgewichte der Elemente	145

	Seite
§ 18. Abhängigkeit des elektro-chemischen Verhaltens vom Atomgewichte	147
§ 19. Beziehungen des elektro-chemischen Verhaltens zum Atomvolumen	150
§ 20. Wahrscheinliche Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens von demselben	151
§ 21. Aufgabe der physikalischen Forschung, die Erscheinungen als Function der stofflichen Natur zu erforschen und darzustellen .	153
§ 22. Die Atomgewichte als Grundlage der Systematik	155
§ 23. Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Mischungsgewichte . .	158
§ 24. Ermittlung von Fehlern in der Bestimmung der Atomgewichte mit Hülfe der gesetzmässigen Beziehungen zwischen denselben .	160
§ 25. Fingerzeige für das Dasein noch unentdeckter Elemente. . . .	163
§ 26. Mendelejeff's „typische“ Elemente	167
§ 27. Mendelejeff's Reihen	168
§ 28. Gefahr einer voreiligen Verallgemeinerung der entdeckten Regelmässigkeiten	169

Druckfehler.

- Auf S. 53 in der Tabelle bei Siliciumäthyl 144,1 statt 134,1;
 auf S. 55 in der Tabelle bei Tantalchlorid 176,85 statt 170,85;
 auf S. 56 in der Fussnote § 39 statt § 35;
 auf S. 58 in der Tabelle sind die Worte Nickel und Eisen mit einander zu vertauschen;
 auf S. 129 ist in der Tabelle der Atomgewichte bei Y zu lesen 88,7 statt 83,7;
 auf S. 132 in der Tabelle der Atomvolumina bei Co 6,9 statt 6,7.
-

Einleitung.

Es ist nahezu ein Jahrhundert verflossen, seit Claude Louis Berthollet sein classisches Werk „Versuch einer chemischen Statik“¹⁾ der wissenschaftlichen Welt übergab. Er versuchte in demselben die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen auf bestimmte unveränderliche Grundeigenschaften der Materie in derselben Art zurückzuführen, wie die Astronomie die Himmelserscheinungen auf ein einheitliches Prinzip, auf das der allgemeinen Gravitation, zurückgeführt hat.

Berthollet ging dabei von der Ansicht aus, dass die wechselseitige Anziehung der Materie, welche unter dem Namen der Verwandtschaft oder Affinität seit den Jugendjahren der chemischen Wissenschaft als die Ursache der chemischen Erscheinungen angesehen wird, höchst wahrscheinlich eine Aeusserung derselben Grundeigenschaft der Materie sei, aus welcher auch jene allgemeine Gravitation entspringe. Nur darum erschienen, meinte er, die Wirkungen der Affinität so ausserordentlich viel verwickelter als die der Gravitation, weil bei sehr geringen Entfernungen der auf einander wirkenden Körper, ausser ihrer Masse und Entfernung, auch die Gestalt ihrer kleinsten Theile, ihrer Molekeln, deren Abstände von einander und die besonderen Zustände, in denen sie sich befinden, von Einfluss seien. Dieser Einfluss besonderer und uns meist unbekannter Umstände, fügte Berthollet hinzu, bewirke, dass wir nicht im Stande sind, die chemischen gleich den astronomischen Erscheinungen aus einem einzigen allgemeinen Principe im voraus abzuleiten. Es seien bis dahin nur einige wenige Wirkungen der Affinität aus der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen so auszusondern, dass sie der scharfen Methode der Rechnung

¹⁾ Essai de Statique chimique, Paris an XI, 1803.

unterworfen werden könnten. Darum seien die Chemiker gezwungen, die Erscheinungen Schritt für Schritt mit der Beobachtung zu verfolgen; aber es sei zu erwarten, dass, je allgemeiner die Grundsätze würden, zu denen die chemische Beobachtung leite, diese Grundsätze stets mehr und mehr Aehnlichkeit mit den Grundprincipien der Mechanik gewinnen würden. Aber nur die Beobachtung allein dürfe zu dieser Stufe der Vollkommenheit führen, die man schon jetzt als das Ziel bezeichnen könne.

Wenn es die Aufgabe aller Naturwissenschaft ist, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so zu erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im voraus bestimmen können, so ist das von Berthollet gesteckte Ziel auch für die Chemie sicherlich der Gipfelpunkt, auf welchen in letzter Linie alles Streben gerichtet sein muss. Es bleibt dieses Ziel unverrückt dasselbe, auch wenn die Annahme Berthollet's, dass Affinität und Gravitation derselben Ursache entspringen, nicht gerechtfertigt sein sollte. Wollen wir die chemischen Erscheinungen nicht als Wirkungen des blinden Zufalls betrachten, so müssen wir zugestehen, dass auch sie den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichts und der Bewegung, unterworfen sind, und dass „die Curve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten; dass zwischen beiden kein anderer Unterschied besteht, als der, welchen unsere Unwissenheit hinein-trägt“.¹⁾

Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muss daher die Entwicklung der chemischen Statik und Mechanik sein, der Lehre vom Gleichgewichte der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einflusse. Sind wir im Besitze der allgemeinen Principien dieser Lehre, so lassen sich die chemischen Erscheinungen für jeden einzelnen Fall aus den gegebenen Bedingungen im voraus bestimmen. Damit würde das Ziel erreicht sein, das Berthollet der Wissenschaft steckte.

Zur Erreichung desselben ist es aber nothwendig, zuerst die umgekehrte Aufgabe zu lösen, in der Mannigfaltigkeit der einzelnen Erscheinungen diejenigen Grössen zu entdecken und zu messen, welche unter allen Umständen unverändert bleiben, und die Gesetze zu finden, welche die Abhängigkeit der Erscheinungen von diesen

¹⁾ Laplace, Essai philosophique sur les probabilités; 3me éd. Paris 1816, p. 6.

Constanten und den variablen äusseren Bedingungen ausdrücken. Daher die Forderung Berthollet's, die Erscheinungen Schritt für Schritt zu verfolgen; denn bevor nicht eine grosse und zweckmässig ausgewählte Zahl derselben empirisch und logisch analysirt worden, ist an die Aufstellung einer allgemeinen Theorie nicht zu denken. Nach der gründlichen Erforschung der Erscheinungen aber und der Bedingungen, unter denen sie eintreten, ist es in der Regel die leichtere Aufgabe, von den gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkten aus rückwärts, sei es mit oder ohne Hülfe der Mathematik, die einzelnen Erscheinungen vorauszusagen.

Werfen wir nun einen Blick auf die Entwicklung der Chemie seit der Zeit Berthollet's, so zeigt sich allerdings, dass ein sehr umfangreiches Material seither der Untersuchung unterworfen und eine ausserordentlich grosse Menge von Thatsachen erforscht wurde; wir können aber nicht verkennen, dass nur ein geringer Theil derselben so allseitig und vollständig zergliedert wurde, dass der Einfluss jeder einzelnen wesentlichen Bedingung systematisch durch die Beobachtung verfolgt, und so der ursächliche Zusammenhang der Erscheinungen klar erkannt wurde. Dem Ziele, das Berthollet vorschwebte, hat sich die Chemie zunächst nur wenig genähert; die chemische Statik blieb lange auf demselben Punkte stehen, auf den sie jener geniale Forscher geführt hatte. Wie ein verllorener Posten stand lange Zeit sein grosses Werk da inmitten unserer colossal angeschwollenen Literatur, vielen ganz unbekannt, von wenigen studirt und von keinem vervollkommenet und ausgebaut.

Aber der Vorwurf, den man daraus den Chemikern zu machen hätte versucht sein können, wäre nur scheinbar begründet gewesen. Wenn von so vielen bedeutenden Männern, welche ihre ganze Kraft der Chemie widmeten, nur einzelne in der von Berthollet eingeschlagenen Richtung weiter vorzudringen suchten, die meisten aber dieselbe verliessen und die Wissenschaft nach einer ganz anderen Seite hin ausbauten und erweiterten, so drängt sich dem unbefangenen Kritiker sofort die Ansicht auf, es müsse wohl eine innere Nothwendigkeit die Wissenschaft in andere Bahnen gelenkt haben. Diese Ansicht wird durch die neuere Geschichte der Chemie vollkommen gerechtfertigt. Eine nur einigermaassen eingehende Betrachtung lehrt, dass die Chemie nur dadurch den kaum erworbenen Rang einer selbstständigen Wissenschaft behaupten konnte, dass sie zunächst eine der Berthollet'schen fast direkt entgegengesetzte Richtung einschlug.

Wenn die genialen Ideen Berthollet's zunächst einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie gehabt haben, so liegt der Grund vorzugsweise darin, dass er glaubte, der von ihm erstrebten Entwicklungsstufe der Wissenschaft näher zu sein, als er und seine Zeit es in Wirklichkeit waren. Er konnte zwar aus dem damals vorliegenden Beobachtungsmateriale eine ansehnliche Reihe allgemeiner Gesichtspunkte herleiten, durch welche aus den Eigenschaften, namentlich der Aggregatform der auf einander einwirkenden Körper und der aus ihrer Wechselwirkung entspringenden neuen Verbindungen die Art der eintretenden Erscheinungen sich im voraus bestimmen lässt; aber die verhältnissmässig doch nur geringen Anfänge einer chemischen Statik, zu welchen er dadurch gelangte, genügten ihm nicht. Er versuchte daher aus der Physik und Mechanik andere, a priori plausible, Principien in die Chemie einzuführen, welche indessen weder durch die damals bekannten, noch durch spätere Beobachtungen gerechtfertigt wurden. Dadurch aber entfernte er sich, wie er später selbst zugestand,¹⁾ von seinen eigenen Grundsätzen und schadete so dem Ansehen auch seiner berechtigten und wohlbegründeten Lehren.

Berthollet hat die Einsicht in die chemischen Erscheinungen ausserordentlich gefördert, indem er den Einfluss der Masse der wirksamen Substanzen einer genauen Forschung unterwarf. Er zeigte für sehr viele Fälle, wie je nach dem Mengenverhältnisse der Stoffe die Erscheinung eine andere werde, und wie auch die Aggregatform der Stoffe, namentlich der feste und der gasförmige Zustand, gerade durch ihren Einfluss auf die chemisch wirksame Masse den Charakter der Erscheinungen zu bestimmen vermögen. Diese Lehren Berthollet's sind der Wissenschaft nicht verloren gegangen; aber sie wurden oft mehr als nützliche Winke für die Praxis der chemischen Analyse, denn als fundamentale wissenschaftliche Gesetze angesehen.

Berthollet glaubte den Einfluss der Masse auf Maass und Zahl zurückführen zu können, auf einem Wege, der keine Berechtigung hatte. Er gerieth in den Trugschluss, dass, weil die Wirkung der wirkenden Masse proportional sei, in jede entstehende

¹⁾ z. B. Ann. chim. 77, 295 (März 1811) in Bemerkungen zu einer Abhandlung von Pfaff: „J'avoue que je me suis écarté de mes principes, en regardant la capacité comparative de saturation comme une mesure absolue de l'affinité etc.“ Ferner: „Troisième suite des recherches sur les lois de l'affinité § XVII, p. 288 (Mém. de l'Inst. T. 7, part. I, p. 229, 1806).“

Verbindung um so mehr von einem ihrer Bestandtheile eingehen müsse, je mehr desselben vorhanden sei. Im engsten Zusammenhange mit dieser Ansicht steht die andere, dass die Affinität der chemisch wirksamsten Stoffe, der Säuren und Basen, durch ihre Sättigungscapacität gemessen werde. Gegen beide wandte sich die gerade zur Zeit des Erscheinens der „chemischen Statik“ beginnende neue Epoche in der Entwicklung der Chemie, in welcher alle chemische Wirkung auf die Wechselwirkung constanten Gewichte, der Mischungs- oder Atomgewichte, zurückgeführt wurde.

Jene Ansichten Berthollet's führten ihn in den so berühmt gewordenen Streit mit seinem Landsmanne Proust über die Frage, ob das Mengenverhältniss, in dem sich zwei oder mehr Stoffe chemisch vereinigen, stets constant sei oder mit den Umständen continuirlich wechsele. In diesem Streite, gleich bewundernswerth durch die Hartnäckigkeit und den grossen Aufwand von Scharfsinn, wie durch die Höflichkeit und Objectivität, mit denen er Jahre lang geführt wurde, unterlag Berthollet seinem Gegner, dem die Arbeiten einer stets wachsenden Zahl ausgezeichneten Forscher zu Hülfe kamen.

Noch während dieses Streites war es dem speculativen Kopfe Dalton's gelungen, eine Hypothese zu finden, welche der von Berthollet bestrittenen constanten Zusammensetzung chemischer Verbindungen eine überraschend lichtvolle Erklärung verlieh. Es war die atomistische Hypothese, die seitdem die Grundlage des ganzen chemischen Lehrgebäudes geworden ist. Die Theorie, welche sich aus dieser Hypothese entwickelte, gab der Chemie eine ganz neue, ihr vollständig eigenthümliche Gestaltung. Die Bestimmung der Mischungs- oder Atomgewichte und der Verhältnisse, in denen dieselben zu Verbindungen zusammentreten, absorbirte für lange Zeit die Kraft der begabtesten Männer. Alle Erscheinungen, die sich nicht auf bestimmte Atomgewichtsverhältnisse zurückführen liessen, wurden, als nicht eigentlich chemisch, von den übrigen ausgesondert und häufig vernachlässigt. Die Chemiker verliessen damit die Brücke, die Berthollet zwischen den Schwesterwissenschaften, der Physik und der Chemie, geschlagen; sie verfolgten die neue eigne Bahn, die zu so unendlich reichen Erfolgen führte, dass kaum je eine Wissenschaft in einem einzigen halben Jahrhundert solche Riesenschritte der Entwicklung gethan haben dürfte, wie die Chemie unserer Zeit sich rühmen kann.

Es war natürlich, dass bei dieser raschen Entwicklung der Wissenschaft in der neu eröffneten eigenthümlichen Richtung die von Berthollet versuchte, der physikalischen näher stehende Art der Forschung, für's erste wenigstens, in den Hintergrund treten musste. Es geschah dies um so mehr, als dieselbe, zwar zufällig und keineswegs nothwendig, von Gesichtspunkten ausgegangen war, welche mit der neuen atomistischen Lehre in geradem Widerspruche standen. Was Berthollet über die Abhängigkeit der chemischen Erscheinungen von den äusseren physikalischen Verhältnissen und von den Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Substanzen sowohl, als auch der aus dieser Wirkung hervorgehenden Produkte gelehrt hatte, verblieb zwar der Wissenschaft; aber die Affinität selbst und die Art ihrer Wirkung war nicht mehr der Hauptzweck der Forschung; vielmehr interessirten vor allem die Produkte ihrer Wirkung. Nur insofern die Bedingungen auf die Entstehung neuer interessanter Verbindungen von Einfluss waren, pflegten sie Berücksichtigung zu finden. Ebenso wurde und wird vielfach noch heute den Eigenschaften der neu entdeckten Stoffe nur soweit einige Aufmerksamkeit geschenkt, als zur Charakterisirung und Identificirung derselben nothwendig erschien, obwohl wieder und wieder die ersten Autoritäten der Wissenschaft mahnten, die physikalische Seite der Forschung nicht zu vernachlässigen.

Es lässt sich nicht leugnen, durch die Annahme und Ausbildung der atomistischen Theorie wurde die Chemie der ihr so nahe verwandten Physik zunächst mehr und mehr entfremdet. Die Gebiete wurden schärfer gesondert; jede Disciplin ging auf dem ihrigen den eigenen Weg; die gemeinschaftlichen Grenzdistrikte blieben vielfach un bebaut, wenn nicht, wie es öfter geschah, die Chemie allein sich ihrer bemächtigte. Fast täglich zwar wurden neue Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen entdeckt; aber auch die grossartigsten Entdeckungen, welche die Anwendung physikalischer Methoden auf chemischem Gebiete hervorrief, konnten das gelockerte Band zwischen beiden Disciplinen nicht fester knüpfen, weil die Ziele beider verschieden geworden waren.

Den Chemikern lag es zunächst und vor allem ob, von den unzähligen Verbindungen, deren Möglichkeit die Atomtheorie voraussehen liess, eine möglich grosse Zahl darzustellen, zu untersuchen und systematisch zu ordnen. Damit wurde die Chemie mehr und mehr zu einer beschreibenden Naturwissenschaft, in welcher allgemeine theoretische Speculationen, wie sie Berthollet in den

Vordergrund gestellt, nur in zweiter Linie Bedeutung behielten. Dieser Umschlag war nothwendig. Wie die Geologie die Mineralogie und die Palaeontologie, wie die Physiologie der Pflanzen und Thiere die systematische Botanik und Zoologie und ausser diesen die Anatomie beider Reiche voraussetzt, wie überhaupt jede spekulative Naturwissenschaft ein reiches und übersichtlich geordnetes Material verlangt, wenn sie sich nicht in leere unfruchtbare Phantasmen verlieren soll, so verlangt auch eine theoretische Chemie die genaue Kenntniss einer ausserordentlich grossen Zahl chemischer Verbindungen, ohne welche sie sehr bald Gefahr laufen würde, auf den Sand zu gerathen. Nur nachdem durch die unermüdliche Anstrengung der scharfsinnigsten Forscher das ungeheure Material, das sich, je weiter man kam, stets höher zu thürmen schien, gesichtet und geordnet worden, konnte und kann daran gedacht werden, die Fundamente eines Baues zu legen, den vielleicht erst kommende Jahrhunderte ausbauen werden zu einer Theorie der Chemie, welche, wie jetzt die Theorie des Lichtes oder der Elektrizität, die Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im voraus berechnen lehrt.

Diesem Ziele, das Berthollet vorschwebte, entgegenzustreben, hat die Chemie zunächst kaum gewagt. Sie glich vielmehr lange Zeit der Pflanze, welche ihre Wurzeln im Boden ausbreitet und Nahrungsstoffe sammelt für das spätere rasche Emportreiben von Stengeln, Blüten und Früchten. Durch das reiche Material, das die rasche Entwicklung der atomistischen Theorie lieferte, sicherte sich die Chemie ihre dauernde Selbstständigkeit, so dass sie nie mehr eine Dependenz, eine Unterabtheilung der Physik werden kann.

Wie aber kein Zweig des menschlichen Wissens sich nur nach einer Richtung entwickeln kann, ohne auch für die nebenliegenden fruchttragend zu wirken, so hat sich auch die systematische, die beschreibende Chemie nicht entwickeln können, ohne dem theoretischen, spekulativen Theile der Wissenschaft reiche Nahrung zuzuführen. Die Chemiker haben fast alle erdenklichen physikalischen Hilfsmittel angewandt, um bekannte Stoffe zu zerlegen oder neue zu bilden; sie haben ausserdem die physikalischen Eigenschaften von vielen tausend Substanzen mehr oder weniger vollständig erforscht, deren Kenntniss zur Classificirung derselben erforderlich schien. Dadurch sind viele neue und allgemeine Gesichtspunkte gewonnen worden für die Erkenntniss der Abhängigkeit sowohl der chemischen Erscheinungen von den physikalischen Bedingungen,

unter denen sie eintreten, als auch der physikalischen Eigenschaften der Stoffe von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Wie wichtig und interessant aber auch diese Entdeckungen waren, keine der aus denselben hergeleiteten Theorien hat so rasch und sicher sich geltend gemacht, wie die Atomtheorie Dalton's. Fast alle haben harte Kämpfe bestehen müssen, manche sind in denselben erlegen, andere haben erst nach mehreren Decennien die verdiente Anerkennung gefunden. Es ist gewiss ein sicheres Zeichen der gesunden Entwicklung unserer Wissenschaft, dass, während die Erkenntniss der Thatsachen ausserordentlich rasch sich mehrte, die Verallgemeinerungen, welche sich aus denselben ziehen liessen, verhältnissmässig langsam anerkannt wurden. Auf einem Gebiete, auf dem fast täglich des neuen so viel zu erwarten, läuft jede verallgemeinernde Idee Gefahr, nach wenig Schritten auf Thatsachen zu stossen, durch welche sie widerlegt oder wenigstens erheblich modificirt wird. Daher die Nothwendigkeit grosser Vorsicht. Hätte die Chemie jede auftauchende Theorie sofort anerkennen und aufnehmen wollen, so hätte sie leicht sich in ein Chaos verwandeln können, dem alle Uebersichtlichkeit verloren gegangen wäre.

Mit richtigem Takte diese Gefahr erkennend, sind die Chemiker in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts fast durchweg sehr vorsichtig gewesen, sowohl in der Aufstellung allgemeiner Theorien, als namentlich in der Anerkennung der von einzelnen Forschern für berechtigt gehaltenen. Ja, man kann eher behaupten, dass der Widerstand gegen solche Verallgemeinerungen der Resultate zu gross, als dass er zu gering gewesen sei. Manche jetzt fast allgemein als vollkommen berechtigt anerkannte Theorien haben gegen sachlich sehr unbedeutende Hindernisse Jahrzehnte hindurch vergeblich kämpfen müssen. Erst nachdem dieser Kampf sie gekräftigt und sicherer begründet, sind sie angenommen worden. Andere wieder sind zwar ohne Kampf, aber sehr langsam, wie sich die stützenden Thatsachen mehrten, zur Geltung gekommen, nachdem sie anfangs wenig berücksichtigt worden. Nur einige wenige Theorien haben zeitweilig ein grösseres Ansehen genossen, als sie verdienten und dauernd zu behaupten im Stande waren.

Es war aber noch ein anderer Umstand fast die ganze erste Hälfte dieses Jahrhunderts hindurch der Entwicklung allgemeiner chemischer Theorien ausserordentlich hinderlich, der Zustand der Physik und deren Verhältniss zur Chemie. Es liegt in der Natur

der Sache, dass eine Fundamentalhypothese, welche zur Erklärung der Eigenschaften der Materie dienen soll, nicht ausschliesslich auf das Gebiet der Chemie beschränkt bleiben kann, vielmehr der Uebereinstimmung mit den Grundbegriffen und allgemeinen Lehren der Physik und der direkten Bestätigung durch dieselben bedarf.

Die Physik aber war zu Anfang dieses Jahrhunderts, als die Chemie auf Grund der atomistischen Hypothese ihre neue glänzende Entwicklung begann, nicht im Stande, auf dieses Gebiet zu folgen. Wenn auch die Physiker in ihren Betrachtungen oft auf die kleinsten Theile der Materie zurückzugehen schienen, von Partikeln und Molekeln sprachen, von Poren und Interstitien, so legten sie ihren Rechnungen in Wirklichkeit doch meist die Annahme homogener, continuirlicher Massen zu Grunde und gingen nicht auf die einzelnen Atome zurück, ohne deren Annahme das chemische Lehrgebäude nicht mehr bestehen konnte.

Das einzige Gebiet, auf dem auch die Physiker direkt und wirklich auf die Wirkung der kleinsten Theile zurückgingen, war die Lehre von der Wärme: und gerade hier war dieses Zurückgehen nur die Folge einer Ansicht, welche der Entwicklung der theoretischen Chemie ausserordentlich hinderlich gewesen ist und in derselben viel Verwirrung erzeugt hat, der Ansicht von der Existenz eines Wärmestoffes.

Zwar hatte schon im Anfange des siebzehnten Jahrhunderts Franz Baco von Verulam¹⁾ die Wärme für eine lebhafte Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper erklärt, und Benjamin Thompson, bekannt unter dem Namen eines Grafen von Rumford,²⁾ hatte 1798 schlagend nachgewiesen, dass Wärme nichts anderes als eine Form der Bewegung seine könne; aber der

¹⁾ Im zweiten Buche seines „Novum Organum“ sagt er von der Wärme: „ut calor sit motus, non expansivus uniformiter secundum totum, sed expansivus per particulas minores corporis, et simul cohibitus, et repulsus, et reverberatus, adeo, ut induat motum alternativum et perpetuo trepidantem, et tentantem, et nitentem, et ex repercussione irritatum; unde furor ille ignis et caloris ortum habet.“

²⁾ Lond. Phil. Trans. for 1798, 88, 89: An Inquiry concerning the source of Heat excited by Friction. By Benjamin Count of Rumford. (In den Phil. Trans. abridged, 18, 278). In dieser Abhandlung sagt R. S. 99:

„It is hardly necessary to add, that any thing which any insulated body, or system of bodies, can continue to furnish without limitation, cannot possibly be a material substance: and it appears to me to be extremely difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of any thing capable of being excited, and communicated, in the manner the heat was excited, and communicated in these experiments, except it be motion.“

allgemeinen Annahme dieser Lehre stand die damals noch geltende Newton'sche Emanationstheorie des Lichtes entgegen. Selbst Humphry Davy, der sich sofort zu Rumford's Ansicht bekannte und dieselbe durch sinnreich erdachte überzeugende Versuche bestätigte,¹⁾ erklärte gleichwohl sich für Newton's Lehre und gegen die von Hooke, Huyghens und Euler aufgestellte und vertheidigte Undulationstheorie.²⁾ Erst nachdem letztere, was Thomas Young und Wollaston vergeblich versucht hatten, durch Fresnel zur Geltung gekommen, und durch Poisson, der jetzt, statt ein continuirliches elastisches Medium anzunehmen, von der Voraussetzung discreter Aethertheilchen ausging, mit der mathematischen Theorie in Einklang gebracht worden, war der Boden für die seitdem so glänzend entwickelte mechanische Wärmetheorie bereitet und damit ein neuer Vereinigungspunkt chemischer und physikalischer Theorie gewonnen.

Einer umfassenden, ganz allgemeinen chemischen Theorie fehlte allerdings auch dann noch als eine der wesentlichsten Voraussetzungen eine solche Theorie der Elektrizität, welche den Zusammenhang der elektrischen Erscheinungen mit Licht und Wärme einerseits und andererseits mit den chemischen Kräften aus einem einheitlichen Gesichtspunkte übersehen und zusammenfassen liesse. Erstere Beziehung, die zwischen Licht und Elektrizität, ist kürzlich durch die von Hertz experimentell bestätigte Maxwell'sche Theorie unserem Verständniss nahe gerückt worden, während die Kenntniss des Zusammenhanges zwischen jenen Erscheinungen und den chemischen auch jetzt noch aussteht.

Endlich wurde die Entwicklung der theoretischen und physikalischen Chemie noch dadurch verzögert, dass die zwar nothwendige, aber darum nicht weniger einseitige stöchiometrische Entwicklung besonders der organischen Chemie diese zunächst der Physik entfremdete und dem Verständniss der Physiker entzog, so dass die wünschenswerthe Wechselwirkung beider Wissenschaften sehr erschwert wurde. In ihrer Isolirung wussten sich die Chemiker mit ihren eigenen Theorien nicht in der richtigen, den Physikern längst geläufigen Art abzufinden. Hypothesen und Theorien

¹⁾ Resarches on Heat, Light and Respiration in Dr. Beddoes West Country Contributions, p. 16. (Vergl. auch Joule, Phil. Trans. f. 1850, Part. I, p. 61 ff.); ferner: Elements of chemical philosophy, Div. I, Chap. V, Collect. Works 1840, Vol. IV, p. 66.

²⁾ Elements of chemical philosophy. Div. II, Chap. IV, Collect. Works Vol. IV, p. 157; Researches on Heat etc., p. 10 u. a. and. O.

wurden theils zu hoch, theils zu niedrig geschätzt; man scheute sich ebenso sehr, neue Hypothesen aufzustellen, wie unbrauchbar gewordene aufzugeben, weil man sich gewöhnt hatte, den Hypothesen den Charakter von nicht anzuzweifelnden Dogmen beizulegen, statt sie nur als Hilfsmittel zur Erforschung des ursächlichen Zusammenhanges der Erscheinungen anzusehen und zu verwenden.

Als die jüngere Generation an die auf der Berzelius'schen elektrochemischen Hypothese ruhenden Dogmen von der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nicht mehr glauben wollte, weil sie in der organischen Chemie sich durchaus nicht bewährten, die älteren Chemiker aber von diesen Dogmen sich nicht trennen mochten, kamen beide Theile zu einer scheinbaren Uebereinstimmung in der Behauptung, dass es unmöglich sei, die gegenseitigen Beziehungen und Stellungen der Atome in den Verbindungen zu ermitteln, ein Dogma, das im Herzen vielleicht nie auch nur ein einziger Chemiker wirklich anerkannt, das aber gerade die spekulativsten Köpfe zur wirksamen Unterstützung ihrer Polemik fort und fort aufgestellt haben. Es entwickelte sich dadurch ein höchst unerquicklicher Zustand, in dem jedermann sich scheute, seine Meinung klar zu bekennen. Spekulationen über Ursache und Wesen der beobachteten Erscheinungen wurden meist nur beiläufig und andeutungsweise, gewöhnlich mit dem Zusatze, dass auf sie gar kein Werth zu legen sei, oder auch gar nicht ausgesprochen, in der stillen Hoffnung, dass der Leser sie zwischen den Zeilen schon herausfinden werde. Der einzige Ausdruck, den die weit auseinander gehenden Meinungen über die Constitution der chemischen Verbindungen fanden, waren die Formeln, durch welche deren Zusammensetzung dargestellt wurde. Diese erhielten dadurch eine weit über ihren wirklichen Werth hinausgehende Bedeutung und eine um so grössere Mannigfaltigkeit der Gestaltung, als niemand gehalten war, sich und Anderen Rechenschaft abzulegen über das, was er durch seine Formeln eigentlich darstellen wollte; und unzweifelhaft ist sich mancher Urheber solcher Schablonen darüber selbst nicht ganz klar geworden.

Nur ganz allmählich und mit grösster Vorsicht brachten die Leiter der jüngeren Schule ihre Vorstellungen von der Verbindungsart der Atome auch zur Kenntniss weiterer Kreise, und mehr und mehr verstummte der Widerspruch gegen dieselben. Der lange Zeit hindurch in den verschiedensten Formen so heftig geführte Streit, ob die Eigenschaften der chemischen Verbindungen wesentlich

von der Natur oder von der Anordnung der Atome bedingt werden, erledigte sich endlich, indem beiden Parteien ihr Recht zu Theil wurde. Die neuen Hypothesen und Theorien wurden vereinfacht, geklärt und geläutert. Der Widerstand, der ihnen zunächst entgegengesetzt worden, hatte nur veredelnd auf sie gewirkt und sie von unnützem Beiwerk gesäubert. Dadurch wurden sie auch den Physikern und überhaupt allen ausserhalb der Chemie stehenden Naturforschern wieder zugänglich und verständlich. Von dieser Zeit ab konnten die chemischen Theorien die verlorene Fühlung mit den physikalischen wiedergewinnen und sich im Bunde mit ihnen so lebhaft weiter entwickeln, dass sie in unserer Zeit nicht selten ein zu eiliges Streben bekunden, den Thatsachen vorauszu-eilen, denen sie früher nur von ferne zu folgen vermochten. Mag in Folge dessen manche Frucht dieser Entwicklung zur Zeit noch nicht gereift erscheinen, so dürfen wir doch sagen, dass wir Einblicke in die Natur der chemischen Verbindungen gewonnen haben, von denen noch vor fünfzig Jahren auch die kühnsten Forscher kaum eine Ahnung haben konnten.

Erstes Buch.

Die Atome.

I. Die atomistische Hypothese.

§ 1.

Die Grundlage aller gegenwärtig geltenden chemischen Theorien ist die atomistische Hypothese. Dieselbe nimmt an, dass alle materiellen Körper, auch die, welche den Raum, den sie einnehmen, gleichförmig und zusammenhängend auszufüllen scheinen, aus Aggregaten von sehr vielen einzelnen ausserordentlich kleinen, räumlich von einander geschiedenen Massentheilchen, sogenannten Atomen bestehen, deren die Hypothese so viele verschiedene Arten annimmt, als es verschiedene bis jetzt unzerlegte Stoffe giebt. Die Atome jeder Art werden als unter sich vollkommen gleich angenommen.

Diese mit den Auffassungen alter griechischer Philosophen verwandte Hypothese verdankt ihre jetzige Gestalt in erster Linie chemischen Entdeckungen; aber sie ist durchaus in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen auch der physikalischen Forschung, und zwar so sehr, dass jede Theorie, welche dem gegenwärtigen Stande der spekulativen Naturwissenschaft genügen will, von der Hypothese ausgehen muss, dass die Materie aus discreten Massentheilen bestehe. Diese Vorstellung hat auf den ersten Blick nichts Einleuchtendes und widerstrebt dem Gefühle des Laien; sie ist zudem für die Entwicklung mathematisch-physikalischer Theorien oft sehr unbequem, weil sie der Rechnung Schwierigkeiten bereitet; aber sie ist unentbehrlich, weil nur aus der Annahme discreter Massentheilchen sich die beobachteten Erscheinungen als nothwendige Consequenzen ableiten lassen. Dieser Satz dürfte unter den Physikern wie Chemikern allgemein anerkannt sein. Viele der

Gründe, welche uns zu seiner Anerkennung zwingen, sind von Fechner ausführlich dargelegt worden.¹⁾ Es würde nicht schwer sein, durch weiteres Eingehen auf Specialitäten die Zahl derselben nicht unerheblich zu vermehren. Hier mag es genügen, daran zu erinnern, dass in der Chemie sofort jede Möglichkeit einer Theorie, ja aller concreten Vorstellung aufhören würde, wollte man die Atomistik fallen lassen. Gleichwohl sind nicht selten Versuche gemacht worden, die atomistische Hypothese zu verdrängen. Aber alles, was man an ihre Stelle zu setzen versucht hat, ist über die Bedeutung umschreibender Redensarten nicht hinausgekommen. Eine andere entwicklungsfähige Hypothese, deren Consequenzen auch nur entfernt den Thatsachen sich so genau anpassten, wie die der atomistischen Hypothese, ist bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Wir gehen demnach hier von der Vorstellung aus, die Materie bestehe aus discreten Theilchen, aus Atomen, deren wir so viele verschiedene Arten annehmen, als es heterogene einfache Stoffe, sogenannte chemische Elemente giebt. Ob diese traditionell „Atome“ genannten Theilchen wirkliche *ἄτομοι*, wirklich absolut untheilbar sind, ist uns ganz gleichgültig und nicht einmal wahrscheinlich. Constatiren aber müssen wir, und das genügt uns, dass wir sie vor der Hand nicht weiter zu theilen vermögen. Mag man in Zukunft die Theilung bewerkstelligen lernen oder nicht, auf unseren hier zu besprechenden Gegenstand ist dies ohne Einfluss.

§ 2.

Die Aufstellung und Annahme der chemischen Atomlehre ist eine Folge der Beobachtung, dass die Vereinigung chemisch verschiedener Grundstoffe zu neuen Körpern stets in bestimmten Gewichtsverhältnissen, nach sogenannten „Mischungs- oder Verbindungsgewichten“ oder „stöchiometrischen Quantitäten“ geschieht, so dass, wenn M , M_1 , M_2 etc. die unter allen Verhältnissen unwandelbaren Mischungsgewichte verschiedener Grundstoffe bezeichnen, die Zusammensetzung jeder chemischen Verbindung sich durch einen Ausdruck der Form

$$n \cdot M + n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 + \dots$$

darstellen lässt, in welchem die Coefficienten n , n_1 , n_2 ... ganze Zahlen bedeuten, die in verschiedenen Fällen verschiedene Werthe haben können.

¹⁾ Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre von G. Th. Fechner. Leipzig 1855; 2. Aufl. 1864.

Das Quecksilber z. B. verbindet sich mit dem Sauerstoffe in zwei verschiedenen Verhältnissen; in 100 Theilen sind enthalten

	im Oxyde:	im Oxydule:
Quecksilber	92,60	96,16
Sauerstoff	<u>7,40</u>	<u>3,84</u>
	100,00	100,00.

An diesen Zahlen ist eine besondere Regelmässigkeit nicht zu erkennen. Berechnet man aber, statt auf 100 Theile der Verbindung, die Zusammensetzung auf eine und dieselbe Menge des einen oder des anderen Bestandtheiles, so zeigt sich eine sehr merkwürdige Einfachheit der Verhältnisse. Auf einen Gewichtstheil Quecksilber enthält

das Oxyd: 0,07988, das Oxydul: 0,03994 Theile Sauerstoff;

dagegen auf einen Gewichtstheil Sauerstoff

das Oxyd: 12,519, das Oxydul: 25,038 Theile Quecksilber.

Diese Zahlen zeigen das einfache Verhältniss:

$$\begin{aligned} 0,07988 : 0,03994 &= 2 : 1, \\ 12,519 : 25,038 &= 1 : 2, \end{aligned}$$

es kommt also auf eine und dieselbe Quantität Quecksilber im Oxyde genau doppelt soviel Sauerstoff wie im Oxydule.

Drücken wir nun die Zusammensetzung des Oxydes durch die Formel

$$1 M + 1 M_1$$

aus, wo M das Mischungsgewicht des Sauerstoffes und M_1 das des Quecksilbers bedeutet, so haben wir für diese beiden Grössen das Verhältniss:

$$M : M_1 = 1 : 12,519 = 0,07988 : 1.$$

Die Zusammensetzung des Oxydules lässt sich dann darstellen durch die Formel

$$1 M + 2 M_1,$$

denn es ist:

$$1 M : 2 M_1 = 1 : 25,038 = 0,03994 : 1.$$

Die Zahlen sind nur Verhältnisszahlen; die absoluten Werthe der Mischungsgewichte kennen wir nicht, brauchen sie auch nicht zu kennen, da wir auch mit Hülfe ihrer relativen Werthe die Zusammensetzung der Verbindungen berechnen können. Machen wir aber willkürlich eines zum Maasse der übrigen, so können wir sie alle durch dieses als Einheit darstellen. Nehmen wir als solche

das Mischungsgewicht des Sauerstoffes an, setzen wird also $M=1$, so wird $M_1 = 12,519$.

Mit dieser Quantität sind im Zinnober 2,004 Theile Schwefel verbunden, während das niedere Sulfür nur halb so viel Schwefel oder auf dieselbe Menge Schwefel doppelt so viel Quecksilber enthält. Wir haben demnach:

$$\begin{array}{l} \text{für das Sulfid (Zinnober): } 1 \cdot M_1 + 1 \cdot M_2 \\ \text{und für das Sulfür: } 2 \cdot M_1 + 1 \cdot M_2, \end{array}$$

wo $M_1 = 12,519$ und $M_2 = 2,004$ ist.

Das so gefundene Mischungsgewicht M_2 des Schwefels gilt nun auch für dessen sonstige Verbindungen, z. B. auch für die mit dem Sauerstoffe, so dass wir haben:

$$\begin{array}{l} \text{für das Schwefligsäureanhydrid: } 2 \cdot M + 1 \cdot M_2 \\ \text{und für das Schwefelsäureanhydrid: } 3 \cdot M + 1 \cdot M_2, \end{array}$$

wo wieder $M=1$ und $M_2 = 2,004$ ist.

Wir kennen auch Verbindungen, welche zugleich Quecksilber, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Die Zusammensetzung einiger derselben wird dargestellt:

$$\begin{array}{l} \text{die des Oxydsulfates durch: } 4 \cdot M + 2 \cdot M_1 + 1 \cdot M_2, \\ \text{die des Oxydsulfates durch: } 4 \cdot M + 1 \cdot M_1 + 1 \cdot M_2, \\ \text{die des Mineralturbithes durch: } 6 \cdot M + 3 \cdot M_1 + 1 \cdot M_2 \\ \text{u. dgl. m.} \end{array}$$

Das Mischungsgewicht, mit welchem ein Element in die Verbindung mit irgend einem anderen eintritt, gilt auch für seine Verbindungen mit allen anderen Elementen; es ist eine nur von der Natur des betreffenden Elementes abhängige Constante.

Diese Thatsache erklärt Dalton's atomistische Lehre¹⁾ durch die Annahme chemischer Atome, welche, indem sie in verschiedener Zahl und Art zu Gruppen sich zusammenlagern, die kleinsten Theile derjenigen Stoffe bilden, welche wir als chemische Verbindungen bezeichnen. Die Massen dieser Atome sind die Grössen M , M_1 , M_2 etc., während die Coefficienten n , n_1 , n_2 etc. die Anzahl der zusammentretenden Atome bezeichnen. Die dadurch entstehenden Atomgruppen, deren Zusammensetzung und innere Anordnung als charakteristisch für die einzelnen Verbindungen

¹⁾ Ueber den Ursprung und die Entwicklung dieser Lehre vergleiche H. Kopp, Geschichte der Chemie, besonders 2, 385 ff. u. a. a. O.

angesehen wird, bezeichnet man jetzt gewöhnlich mit dem Namen der Molekeln oder Moleküle.¹⁾

Durch die Einführung dieser atomistischen Hypothese hat die chemische Statik und Mechanik, unmittelbar nachdem Berthollet diese Disciplin zu gründen unternahm, die wesentlichste Aenderung erfahren; sie ist zur Lehre vom Gleichgewichte und der Bewegung der Atome und Molekeln umgewandelt worden.

§ 3.

Für diese aber ist es vor allem nothwendig und wesentlich, diejenigen Grössen, um deren Gleichgewicht und Bewegung es sich handelt, die Atome und Molekeln selbst zu kennen. Es ist also die Bestimmung der Masse, des Gewichtes der Atome, eine der ersten Aufgaben der atomistischen Chemie geworden.

Da sich aber die absolute Grösse der Atome lange Zeit der Bestimmung entzog, und sich auch jetzt noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen lässt, so hat man sich mit der Kenntniss ihrer relativen Grösse begnügen müssen und auch begnügen können. Man drückt die Gewichte aller verschiedenen Atome durch das eines beliebig gewählten aus, und zwar in neuerer Zeit gewöhnlich durch das schon von Dalton zur Einheit genommene Gewicht eines Wasserstoffatoms, das man, als das kleinste von allen, der Einheit gleich setzt, während früher nach dem Vorgange von Wollaston und Berzelius die Atomgewichte auf das des Sauerstoffes bezogen wurden, das man $= 1$, $= 10$ oder $= 100$ setzte.

Für die durch eine solche conventionelle Einheit ausgedrückten Gewichte der Atome hat Berzelius die Anfangsbuchstaben der Namen der verschiedenen Elemente als ausserordentlich bequeme Symbole in die Wissenschaft eingeführt.²⁾

Aber auch die Bestimmung der relativen Atomgrösse ist nicht so unmittelbar ausführbar. Sie gründet sich in erster Linie auf die empirische Erforschung der Mischungs- oder Verbindungs-

¹⁾ Von „molecula“, eine kleine Masse, ein Massentheilen. Die deutsche Form des Wortes ist „die Molekel“, wie „die Partikel“ von „particula“ etc. Es ist nicht abzusehen, warum wir dafür, wie es manchmal geschieht, das fehlerhaft französirte „das Molekül“ oder gar „das Molécule“ (von „la molécule“) brauchen sollten.

²⁾ Lärbok i Kemien af Dr. J. J. Berzelius. Tredje delen. Stockholm 1818, p. 94; Theorie der chemischen Proportionen, deutsch von Blöde, 1820, S. 117.

gewichte, der Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die verschiedenen Stoffe vereinigen. Da uns aber unsere Analysen und Synthesen nur die relativen Mengen der Bestandtheile einer Verbindung, nicht aber zugleich die Anzahl von Atomen (die Grössen n , n_1 , n_2 etc. in obigem Ausdrucke), welche mit einander verbunden sind, angeben, so bleibt es a priori zweifelhaft, ob das gefundene Mischungsgewicht einem oder mehreren Atomen entspricht und proportional ist.

Die analytisch gefundenen stöchiometrischen Quantitäten Q , Q_1 , Q_2 etc. der Bestandtheile einer Verbindung lassen verschiedene Deutungen zu. Sie müssen zu einander und zu den Atomgewichten der Elemente in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Enthält z. B. eine Verbindung auf die Quantität Q des einen Elementes Q_1 des andern, so muss die Beziehung stattfinden

$$Q : Q_1 = nA : n_1A_1,$$

wo A und A_1 die Atomgewichte der beiden Elemente und n , n_1 ganze Zahlen bezeichnen. Da aber sowohl die Atomgewichte A und A_1 , als auch die Coefficienten n und n_1 unbekannt sind, so ist ersichtlich, dass aus der Kenntniss der stöchiometrischen Quantitäten allein die Atomgewichte nicht bestimmt werden können.

Demgemäss sind auch den Atomgewichten vieler, um nicht zu sagen fast aller Grundstoffe zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Werthe beigelegt worden. Ja, man hat sogar die sichere Bestimmung der relativen Atomgewichte öfter für eine unlösbare Aufgabe erklärt und demgemäss, statt der mehr oder weniger hypothetisch bleibenden Atomgewichte, den angeblich rein empirischen Begriff der sogenannten Aequivalentgewichte in die Wissenschaft einzuführen gesucht. Aber auch hier traf man auf Schwierigkeiten und ist in neuerer Zeit wieder auf die Atomgewichte im ursprünglichen Sinne zurückgekommen.

§ 4.

Das Atomgewicht steht zwar in naher Beziehung zu fast allen Eigenschaften der betreffenden Substanz, und man hat seit der Aufstellung der atomistischen Theorie vielfach versucht, aus diesen Beziehungen die relative Masse der Atome abzuleiten, aber erst ein halbes Jahrhundert nach Aufstellung der Atomtheorie ist dieses mit Sicherheit möglich geworden. Die höchst wichtigen Hilfs-

mittel, durch welche diese Sicherheit erreicht wurde, sind in erster Linie die Bestimmung der Dichte im Gaszustande und, in Verbindung mit dieser, die der Wärmecapacität im starren Zustande, zweier Grössen, deren Beziehungen zu den chemischen Einheiten schon seit den beiden ersten Decennien dieses Jahrhunderts durch Gay-Lussac (1808) und durch Dulong und Petit (1819) in die Wissenschaft eingeführt, deren Tragweite und Anwendbarkeit aber lange Zeit hindurch unterschätzt und verkannt worden sind, weil man die aus beiden gezogenen Folgerungen nicht mit einander in Einklang zu bringen verstand. Bis zum Jahre 1858 etwa glaubte man allgemein, dass für eine Reihe von Elementen die Dichte im Gaszustande zu einem anderen Atomgewichte führe, als die specifische Wärme. Damals aber zeigte Cannizzaro,¹⁾ dass dieser scheinbare Widerspruch lediglich aus einer unrichtigen Interpretation der längst bekannten Thatsachen entspringe, welche schon Avogadro richtig gedeutet hatte. Erst von da an begannen jene beiden wichtigen Hilfsmittel vollkommen richtig gewürdigt zu werden. Ein drittes, sehr werthvolles, aber nicht ganz so zuverlässiges Mittel bietet der von Mitscherlich (ebenfalls 1819) entdeckte Isomorphismus, den man daher häufig zu Rathe zu ziehen sucht, wo die beiden anderen Hilfsmittel versagen. Dagegen hat sich das an sich so werthvolle Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse, das manche Chemiker für ein Hilfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte hielten, als solches nicht bewährt. Die elektrolytischen Aequivalente sind nicht identisch mit den Atomgewichten.

¹⁾ Sunto di un corso di filosofia chimica, Pisa 1858; deutsche Uebersetzung von Arturo Miolati, herausgegeben von Lothar Meyer: Ostwald's Klassiker, No. 30, 1891; s. a. Kopp und Will, Jahresbericht für 1858, S. 11 ff.

II. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Dichte der Gase.

§ 1.

Nach Gay-Lussac's Entdeckung¹⁾ sind die Dichtigkeiten verschiedener Gase, chemisch einfacher sowohl als auch zusammengesetzter, wenn dieselben bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessen werden, proportional ihren empirisch gefundenen Verbindungsge-
wichten oder einfachen rationalen Vielfachen derselben. Wenn zwei Gase chemisch auf einander einwirken, so sind die sich verbindenden oder wechselseitig zersetzenden Volumina (Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt²⁾) entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander; und ebenso zeigt jedes Produkt der Verbindung oder Zersetzung, wenn es gasförmig erhalten werden kann, stets ein einfaches rationales Verhältniss seines Gasvolumens zu den Räumen, welche die Stoffe, aus denen es entstand, vor der Zersetzung oder Verbindung im Gaszustande erfüllten.

Nach der Dalton'schen Atomtheorie und den Erfahrungen, auf welche sich dieselbe gründet, ist aber jede chemische Verbindung oder Zersetzung eine Wechselwirkung zwischen einer endlichen, meist geringen Anzahl von Atomen.

Demgemäss folgt aus der Gay-Lussac'schen Entdeckung, dass die Anzahl der Atome, welche in einem bestimmten Volum irgend einer gasförmigen Substanz enthalten sind, in einfachem rationalem Verhältnisse stehe zu der Anzahl

¹⁾ Mém. d'Arcueil. T. II; Ostwald's Klassiker, No. 42, 1893.

²⁾ Wie im folgenden immer geschehen soll, auch wo es nicht ausdrücklich bemerkt wird.

von Atomen, welche bei demselben Drucke und derselben Temperatur ein gleicher Raumtheil jedes beliebigen anderen Gases enthält. Es bleibt aber der absolute Zahlenwerth dieses Verhältnisses zunächst unbestimmt. Nothwendige Consequenz der Atomlehre und der Gay-Lussac'schen Entdeckung ist nur der Satz, dass, wenn irgend ein Gas x Atome in einem Raumtheile enthält, ein zweites im gleichen Raume $\frac{n}{m}x$ enthalten muss, wo n und m ganze, meist nicht sehr grosse Zahlen bedeuten. Ueber den absoluten Werth dieser Zahlen lässt sich nur durch neue, in die Theorie eingeführte Hypothesen eine Bestimmung treffen.

§ 2.

Als „nächstliegende und, wie es scheine, einzig zulässige Hypothese“, welche man über diesen Punkt sich bilden könne, stellte schon 1811 Amadeo Avogadro¹⁾ eine Ansicht auf, zu welcher sich gegenwärtig wohl ausnahmslos die Chemiker bekennen. Avogadro nahm an, dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich eine Substanz beim Uebergange in den Gaszustand auflöse, in gleichen Raumtheilen aller Gase ohne Ausnahme gleich gross sei, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt. Daraus folgt weiter, dass bei jedem Gase das Gewicht eines einzelnen Theilchens denselben Bruchtheil vom Gewichte eines bestimmten Volumens darstelle, wie bei jedem anderen Gase, dass also die Massen der Theilchen den unter gleichen äusseren Bedingungen beobachteten Dichtigkeiten der Gase proportional seien. Avogadro nannte diese kleinsten Theile *molécules intégrantes* oder *constituantes* und definirte sie als diejenigen Massentheilchen, welche so weit von einander entfernt seien, dass sie keine wechselseitige Anziehung mehr auf einander ausübten, vielmehr nur der repulsiven Wirkung der Wärme folgten. Avogadro sprach die Ansicht aus, dass nur die Annahme einer gleichen Anzahl solcher Theilchen oder Molekeln in gleichen Räumen verschiedener Gase geeignet

¹⁾ Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons; par A. Avogadro. Journ. de phys. etc. par Delamétherie, 73, juillet 1811, p. 58—76. Zweite Abhandlung ibid. févr. 1814; Ostwald's Klassiker, No. 81, 1889.

erscheine, das gleichartige Verhalten aller gasförmigen Substanzen gegen Druck, Temperatur u. s. w. genügend zu erklären.¹⁾

Es ist lange Zeit so gut wie unberücksichtigt geblieben, dass Avogadro diese Hypothese ausdrücklich auf alle Gase ohne Ausnahme angewendet wissen wollte. Lange Zeit pflegte man sie nur auf die sogenannten Elementarstoffe einerseits, jedoch auch da durchaus nicht consequent, und andererseits auf die Verbindungen derselben anzuwenden, nicht aber mit Avogadro anzunehmen, dass zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen in dieser Hinsicht kein Unterschied bestehe. Und doch hatte schon Avogadro die einzige dieser Annahme scheinbar entgegenstehende Schwierigkeit auf eine ebenso einfache als glückliche Art beseitigt.

§ 3.

Diese Schwierigkeit rührte nur daher, dass man von vornherein geneigt sein konnte, die in Rede stehenden Gastheilehen, die Molekeln der elementaren Gase, mit deren chemischen Atomen zu identificiren, wozu kein zwingender Grund vorhanden ist. Avogadro beseitigte diese Schwierigkeit einfach dadurch, dass er die Nichtidentität geradezu aussprach und vielmehr annahm, die Molekel auch der einfachen Gase sei eine durch chemische Wirkung theilbare Masse, deren Grenze der Theilbarkeit durch Beobachtung ermittelt werden könne. Er betrachtete die Molekeln als Gruppen von mehreren einzelnen Atomen (*molécules élémentaires*), die durch wechselseitige Anziehung zu einer Verbindung vereinigt seien.

In der That hat diese Ansicht durchaus nichts widersinniges, da die Annahme einer wechselseitigen Anziehung, einer Cohäsion oder Molekularattraction auch zwischen gleichartigen Massentheilen in der Chemie wie in der Physik nicht zu vermeiden ist, mag man über das Wesen und die Ursache derselben auch noch so verschiedene Ansichten haben.

Avogadro führte seine Ansicht an allen damals bekannten Beispielen von Verbindungen und Zersetzungen gasförmiger Substanzen ausführlich durch. Er wies darauf hin, dass unter den bekannteren gasförmigen Verbindungen keine gefunden werde, bei

¹⁾ Da Avogadro der damals herrschenden Ansicht von der stofflichen Natur der Wärme folgt, so spricht er seine Hypothese dahin aus, dass der Abstand der Molekeln oder, was dasselbe ist, der Durchmesser ihrer Wärmeatmosphären unter gleichen äusseren Umständen für alle Gase gleich sei (a. a. O. p. 58. 59).

deren Entstehung nicht das Volumen desjenigen Elementarbestandtheiles, der sich mit einem gleichen oder mehrfachen Volumen des anderen verbinde, verdoppelt werde.¹⁾ Es sei auch wohl der Fall möglich, dass die Verbindung das vierfache Volumen des einen Bestandtheiles einnehme. Für den ersteren Fall zieht er aus seiner Hypothese die nothwendige Folgerung, dass die Molekel jenes Bestandtheiles sich in zwei Theile gespalten haben müsse; jede Molekel der Verbindung enthalte also nur je die Hälfte einer Molekel jenes Elementarstoffes. Für den andern Fall würde sich eine Theilung der Molekel in Viertel ergeben.

§ 4.

Auf S. 70 und 71 seiner Abhandlung (S. 16 der Uebersetzung) z. B. bespricht er die Entstehung der Salzsäure aus Chlor²⁾ und Wasserstoff. Ein Raumtheil Chlor verbindet sich mit einem Raumtheile Wasserstoff zu zwei Raumtheilen Salzsäuregas. Sollen nun alle drei Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Theilchen oder Molekeln enthalten, so sind nach der Verbindung zweimal so viele Theilchen Salzsäure vorhanden, als vorher Theilchen Wasserstoff oder Chlor vorhanden waren, folglich kann jede Molekel der Verbindung nur je eine halbe Molekel jedes Bestandtheiles enthalten.

Ebenso zeigt er S. 61 (Note), dass die Molekel des Wassers aus einer halben Molekel Sauerstoff und einer ganzen oder zwei halben Molekeln Wasserstoff entstehe; und in derselben Weise bespricht er die Zusammensetzung aller übrigen damals bekannten Gase.

Avogadro sagt dabei nicht ausdrücklich, in welchem Verhältnisse die Theilchen, welche er Molekeln nennt, zu den von ihm gar nicht erwähnten Atomgewichten stehen. Aber es ergibt sich aus seinen Betrachtungen ganz unzweifelhaft, dass er beide nicht für identisch hielt, vielmehr klar erkannte, dass die Verbindungsgewichte oder Atome in der Regel nur Bruchtheile der Molekeln sein könnten. Dies ist lange Zeit so vollständig übersehen worden, dass sogar Berzelius³⁾ Avogadro's von Dumas vertheidigte Auffassung für „absurd“ erklärte, weil sie eine Theilung der untheilbaren Atome annähme.

¹⁾ Später sind auch einige Fälle von Verbindungen ohne diese Verdoppelung des Volumens bekannt geworden.

²⁾ Das er mit H. Davy für ein Element hält, entgegen der damaligen Ansicht vieler seiner Zeitgenossen.

³⁾ Jahresbericht Nr. 7 für 1826, S. 80.

§ 5.

Im Jahre 1814 veröffentlichte auch Ampère eine Abhandlung,¹⁾ in welcher er ähnliche Gesichtspunkte aufstellte, wie Avogadro gethan, und namentlich versuchte, über die Zahl und die Gruppierung der die Molekeln²⁾ verschiedener Stoffe bildenden elementaren Atome³⁾ bestimmte Vorstellungen zu gewinnen. Andeutungsweise hatte etwas früher auch H. Davy⁴⁾ sich der Ansicht geneigt erklärt, dass die Atome zunächst zu regelmässig gestalteten Gruppen zusammenträten, und aus diesen Gruppen als elementaren Theilchen die Körper zusammengesetzt seien.

§ 6.

Alle diese Ansichten und Betrachtungen erregten allerdings sofort die Aufmerksamkeit der Chemiker, aber es gelang ihnen Verfechtern nicht, denselben volle Anerkennung und allgemeine Annahme zu verschaffen. Es erging diesen Hypothesen und Theorien wie vielen anderen, ebenso berechtigten. „Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten; die Spekulation greift der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag.“⁵⁾

Einerseits war die Aufnahme der Avogadro'schen Hypothese und der aus derselben entwickelten Theorie zu jener Zeit noch kein dringendes Bedürfniss der Wissenschaft, und andererseits reichte das damals bekannte Material nicht aus, um eine einigermaßen weitgreifende Anwendung derselben zu gestatten. Es versuchte daher schon Avogadro, die an gasförmigen Stoffen gewonnenen Resultate auf solche zu übertragen, über deren Dichtigkeit im Gaszustande keinerlei Beobachtungen vorlagen. Dadurch aber wurde eine Quelle grosser Unsicherheit in die neue Theorie ein-

¹⁾ Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. *Annal. de chim.* 90, 43; Ostwald's Klassiker, No. 8, 1889. Ampère's Ansichten sind weniger einfach als die Avogadro's, weil seine „Partikeln“ zugleich identisch sein sollten mit den die Krystallform der Körper bestimmenden Elementartheilchen, die Haüy „molécules intégrantes“ genannt hatte. Eine solche Ausdehnung der Hypothese hielt Avogadro für unberechtigt. S. dessen *Fisica de' corpi ponderabili*, 1838, 2, 854.

²⁾ Bei Ampère „particules“.

³⁾ „molécules“.

⁴⁾ *Elements of chemical philosophy*, Div. I, Ch. VI. Ausg. v. 1812, p. 124. *Collect. Works* 1840, vol. IV, p. 90.

⁵⁾ Berzelius, *Jahresber.* Nr. 11 f. 1830, S. 213.

geführt, die deren Werth in den Augen der Chemiker, wie es scheint, mehr herabsetzte, als vielleicht ohne die versuchten Erweiterungen geschehen wäre.

Erst die reiche Entwicklung der organischen Chemie und namentlich die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichte auch solcher Substanzen, welche nur bei höherer Temperatur in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen, machte fast ein halbes Jahrhundert nach Aufstellung der Hypothese Avogadro's das Bedürfniss fühlbar nach einer consequenten und allgemeinen Durchführung dieser Hypothese und der auf dieselbe gegründeten Theorie. Es ist besonders das Verdienst von Dumas, Gerhardt und Laurent, für diese Durchführung mit Erfolg gekämpft zu haben. Die Gründe aber, durch welche diese und die meisten anderen für die Avogadro'sche Hypothese eintretenden Forscher vor allem geleitet wurden, waren von denen Avogadro's wesentlich verschieden; sie waren durchweg hergenommen aus dem Verhalten der verschiedensten Substanzen bei chemischen Zersetzungen und Verbindungen. Zwar wurden vereinzelt auch aus den physikalischen Eigenschaften der Stoffe Gründe für Avogadro's Ansicht hergeleitet, so z. B. von H. Schröder¹⁾ aus den Siedpunkten der organischen Verbindungen. Aber, wie berechtigt sie an sich auch sein mochten, bei den Chemikern hatten sie damals noch keinen durchschlagenden Erfolg. Die Avogadro'sche Hypothese fand darum Aufnahme, weil nur die durch sie bestimmte Molekulargrösse geeignet erschien, einer theoretischen Betrachtung der verschiedensten chemischen Umsetzungen als Grundlage zu dienen, und besonders weil diese Hypothese zwischen den sogenannten Elementen und deren Verbindungen, indem sie jene als Verbindungen unter sich gleichartiger, diese als Verbindungen ungleichartiger Atome betrachtete, eine Analogie herstellte, welche später auch in vielen anderen Dingen hervortrat.

Es ist aber gewiss ein gewichtiges Zeichen für die Nothwendigkeit der Annahme dieser Hypothese, dass, während der Streit über dieselbe die Chemiker auf das lebhafteste bewegte, gleichzeitig und unabhängig, ja damals ganz unbekannt mit jenem Streite,²⁾ Clausius³⁾ aus rein physikalischen, der mechanischen Wärmetheorie entnommenen Gründen dieselbe Hypothese als nothwendig erkannte.

¹⁾ Die Siedhitze der chemischen Verbindungen, 1844, S. 27. 67. 138; Pogg. Ann. 1845, 64, 399.

²⁾ S. Pogg. Ann. 1858, 103, 645.

³⁾ Pogg. Ann. 1857, 100, 369.

§ 7.

Aus dem Umstande, dass erst das eingehende Studium zahlreicher chemischer Umsetzungen zur allgemeinen Annahme der durch die Regel Avogadro's bestimmten Molekulargrößen führte, hat man irrthümlich folgern wollen, dass die chemische Umsetzung an und für sich, auch ohne die Kenntniss der Raumerfüllung im Gaszustande, zur Bestimmung der Masse und der Zusammensetzung der Molekel jedes Stoffes genüge. Man hat demnach die Molekel auch wohl definirt als „die kleinste Menge Substanz, welche bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt“. Diese und ähnliche Definitionen sind indessen entweder unbestimmt oder unrichtig. Soll unter einer solchen „kleinsten Menge“ diejenige verstanden werden, welche in irgend einem chemischen Vorgange wirksam werden kann, so giebt die Definition das Molekulargewicht sehr oft viel kleiner, als es nach der Avogadro'schen Regel von allen Chemikern angenommen wird. Soll dagegen in der Definition jene kleinste Menge gemeint sein, welche oft oder meistens in chemische Wechselwirkung tritt, so wird die Bestimmung schwankend und willkürlich und führt mindestens sehr häufig ebenfalls zu anderen als den allgemein anerkannten Ergebnissen der Hypothese Avogadro's.

Wenn gleichwohl namhafte Chemiker glaubten anderer Ansicht sein zu dürfen, so rührte das wesentlich daher, dass sich ihrer Erinnerung besonders lebhaft die Ueberlegungen eingeprägt hatten, durch welche sie selbst in der Entwicklung ihrer Ansichten zur Anerkennung der Avogadro'schen Hypothese geführt wurden, und dass sie daher die Gründe für die Annahme der nach dieser Hypothese bestimmten Molekulargewichte verwechselten mit den Betrachtungen und Schlüssen, durch welche die Bestimmung derselben geschieht.

Das Studium der chemischen Umsetzungen ist für die Ermittlung der Molekulargewichte ohne die Hülfe der Hypothese Avogadro's ein mindestens sehr trügerisches und durchaus unzureichendes Mittel, wie schon daraus erhellt, dass zur Darstellung der chemischen Vorgänge lange Jahre hindurch ganz andere als die Avogadro'schen Molekulargewichte allgemein als genügend angesehen wurden; aber es liefert unschätzbare Beiträge zur Bestätigung der aus der Dichte im Gaszustande nach Avogadro's Regel berechneten Molekulargewichte, indem es zeigt,

dass bei Annahme derselben die chemischen Umsetzungen meist auf eine höchst einfache Art aufgefasst und dargestellt werden können.

§ 8.

Vom physikalischen Standpunkte aus aber ist es sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, die bekannten Thatsachen ohne die Avogadro'sche Hypothese unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Die Entdeckung Gay-Lussac's, dass die Gase sich nach einfachen Volumverhältnissen mit einander verbinden oder umsetzen, lässt nur die Annahme zu, dass sie entweder alle bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Theilchen im gleichen Volumen enthalten, oder das eine doppelt, dreifach oder auch anderthalbfach etc. so viele enthalte als ein anderes. Es wären nun aber die empirisch gefundenen Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur, das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz und das Gay-Lussac'sche über die Aenderung von Druck oder Volumen mit der Temperatur ohne erstere Annahme schwer verständlich; denn es ist nicht einzusehen, warum zwei Gase gerade dann gleichen Druck ausüben sollten, wenn das eine genau doppelt etc. so viele Theilchen im gleichen Raume enthielte wie das andere, während die Gleichheit des Verhaltens bei genau gleicher Zahl sehr einleuchtend erscheint. Hier-
auf hat schon Avogadro aufmerksam gemacht, der, wie der grösste Theil seiner Zeitgenossen, noch der Lehre von der Substantialität der Wärme anhing und demnach die Ausdehnung der Gase aus der zwischen den Wärmehüllen der einzelnen Molekeln wirksamen Abstossung erklärte. Dieselbe Erwägung gilt in verstärktem Maasse bei der gegenwärtigen Auffassung von der Ursache der Ausdehnung der Gase.

Jene Ansicht, das Ausdehnungsbestreben der Gase werde durch eine zwischen den Molekeln thätige Repulsivkraft hervorgebracht, ist nicht haltbar. Es haben nämlich die Schlussfolgerungen der mechanischen Wärmetheorie ergeben,¹⁾ und die zur Prüfung dieser Theorie und zur Bestimmung der in ihr vorkommenden Constanten angestellten Versuche haben bestätigt, dass bei den Volumänderungen der Gase nur eine kaum merkliche innere Arbeit gethan wird, und zwar eine um so geringere, je näher das Gas dem Zustande eines ideellen permanenten Gases kommt. Die geringe Arbeit aber, welche die Beobachtungen ergeben haben, besteht in der Ueber-

¹⁾ Clausius, Pogg. Ann. 79, 392; Gesamm. Abhandl. 1, 42, 2. Aufl., 46.

windung eines Hindernisses für die Ausdehnung, also einer geringen Anziehung, nicht einer Abstossung der Molekeln unter einander.¹⁾ Es kann daher die freiwillige Ausdehnung der Gase nicht von einer wechselseitigen Abstossung der Molekeln herrühren.

Vielmehr scheinen die bis jetzt bekannten Thatsachen über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes nur die Ansicht zuzulassen, auf welche Clausius,²⁾ Maxwell³⁾ und andere Forscher eine so umfassende Theorie gegründet haben. Diese geht von der alten, aber seit Anfang dieses Jahrhunderts fast ganz in Vergessenheit gerathenen Hypothese⁴⁾ aus, welche den Uebergang in den gasförmigen Zustand und das Wesen des letzteren bestehen lässt in einer Steigerung der in Form von Wärme den Körpern zugeführten inneren Bewegung bis zu solcher Heftigkeit, dass die einzelnen Molekeln über die Wirkungssphären ihrer Nachbarn hinaus sich bewegen, nun nicht mehr durch die Anziehungen der letzteren zurückgehalten werden und daher mit der einmal erlangten Geschwindigkeit geradlinig den Raum durchheilen, bis sie auf ein Hinderniss stossen, von dem sie abprallen oder festgehalten werden.

§ 9.

Die auf diese Hypothese gegründete Theorie hat man die Theorie der molekularen Stösse⁵⁾ oder die kinetische Gas-

¹⁾ W. Thomson und J. P. Joule, Lond. Phil. Trans. f. 1853, **143**, 357, und f. 1854, **144**, 321.

²⁾ In der Abhandl.: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, Pogg. Ann. 1857, **100**, 353, und in zahlreichen folgenden Abhandlungen in derselben Zeitschrift; s. a. Clausius, Ueb. d. Wesen d. Wärme, Zürich 1857.

³⁾ Phil. Mag. [4] **19**, 20 und 35.

⁴⁾ Ueber die Geschichte dieser Hypothese s. Gehler's phys. Wörterbuch **2**, Abth. 2, S. 1049; P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. 1859, **107**, 490; Clausius *ibid.* 1862, **115**, 2; Th. Graham, *ibid.* 1863, **120**, 416. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, S. 9; 2. Aufl. 1894, S. 10. Auch Humphry Davy sprach in seinen Elem. of chem. philos. (gegen Ende des V. Cap. d. I. Div., Collect. Works 1840, vol. IV, p. 67. „It seems possible to account etc.“) den jetzt von Clausius vertretenen sehr ähnliche Ansichten über die Formen der Wärmebewegung aus. Auch er unterschied schwingende, rotirende und geradlinig fortschreitende Bewegung. Seine sinnreichen und scharf durchgeführten Anschauungen unterscheiden sich von den Clausius'schen nur dadurch, dass er, als Anhänger der Newton'schen Emanationstheorie, die geradlinig fortschreitende Bewegung nicht den Gasen, sondern den „ätherischen Substanzen“, d. i. dem Lichtäther zuschrieb.

⁵⁾ Dieser Name ist eine Uebersetzung von Maxwell's „starting molecules“; s. Pogg. Ann. 1865, **125**, 178.

theorie¹⁾ genannt. Sie verdankt ihre weit gediehene Entwicklung besonders dem Umstande, dass die aus dem Zusammenhange mit anderen losgelöst sich bewegenden Molekeln von den nur auf geringe Entfernung wirkenden Molekularkräften kaum beeinflusst werden können und daher nur den allgemeinen Gesetzen der Mechanik gehorchen. Da nun diese uns viel genauer bekannt sind, als die schwer zu erforschenden Gesetze, nach denen die Molekularkräfte wirken, so hat man die Vorstellung von der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molekeln vollständig entwickeln und mit der Rechnung bis in die weitesten Consequenzen verfolgen können. Alle Folgerungen, welche die Theorie aus dieser Vorstellung gezogen hat, sind mit der Erfahrung in sehr genauer Uebereinstimmung befunden worden, so dass fast alle Eigenschaften, welche die Stoffe im Gaszustande zeigen, als nothwendige Folgerungen aus jener Grundhypothese erscheinen. Dadurch hat wiederum diese Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten, welcher der Gewissheit mindestens ebenso nahe kommt, wie etwa der, den wir der Undulationstheorie des Lichtes beilegen.

Für die Unterstützung und Begründung der Avogadro'schen Hypothese ist besonders die theoretische Erklärung des Druckes der Gase von Wichtigkeit. Schon eine von Daniel Bernoulli angestellte Betrachtung erklärte den Druck eines Gases als die Wirkung der zahlreichen und heftigen Stösse seiner rasch bewegten Theilchen auf den Körper, welcher den Druck erleidet, und leitete aus dieser Vorstellung das von R. Boyle empirisch gefundene, häufig aber nach Mariotte benannte Gesetz ab, dass der Druck eines Gases seinem Volumen umgekehrt, also seiner Dichtigkeit geradezu proportional ist. Dieselbe Betrachtung ergab aber zugleich, dass dieses Gesetz kein ganz streng gültiges sein könne, und dass die Gase demselben um so weniger gehorchen, je weniger vollständig ihre Theilchen dem Einflusse der Molekularkräfte entzogen sind und je weniger der Raum, den die Molekeln wirklich erfüllen, gegen den ganzen vom Gase eingenommenen Raum vernachlässigt werden kann. Dieser Schluss der Theorie ist durch die genauesten experimentellen Untersuchungen, insbesondere die von V. Regnault,²⁾ später von Amagat³⁾ u. A., vollkommen bestätigt worden.

¹⁾ Nach W. Thomson, s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. S. 5. Anm. 2.

²⁾ Relation des expériences etc. T. I, Mém. I, 1847.

³⁾ Siehe besonders: Ann. chim. phys. [5] 1881, 22, 353.

Abgesehen von diesen verhältnissmässig geringen Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze ergiebt die kinetische Gastheorie, dass der Druck eines Gases proportional ist der Masse der in der Raumeinheit enthaltenen Theilchen und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit, weil mit dieser nicht nur die Heftigkeit, sondern auch die Häufigkeit der Stösse zunimmt. Da das halbe Produkt aus der Masse und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit als „lebendige Kraft“ bezeichnet wird, so lässt sich dies Ergebniss der Theorie auch so ausdrücken, dass der Druck, den das Gas ausübt oder trägt, proportional ist der Summe der gesamten lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Raumeinheit enthaltenen Masse des Gases. Gleichheit des Druckes besteht in Gleichheit der lebendigen Kraft jener Bewegung, proportional deren Aenderungen auch der Druck sich ändert, gleichgültig ob die Aenderung der in der Raumeinheit enthaltenen lebendigen Kraft durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verdichtung der Masse bewirkt wird. Stehen also zwei verschiedene Gase unter gleichem Druck, so hat die in gleichen Raumtheilen derselben enthaltene Masse gleiche lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung. Da nun die Beobachtung ergiebt, dass der Druck jedes Gases proportional seiner Dichtigkeit und der absoluten (von -273° C. an gezählten) Temperatur ist, so folgt, dass bei gleichbleibender Dichtigkeit, also bei ungeändertem Volumen, der Druck und somit die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen der Temperatur proportional veränderlich ist. Durch eine gleiche Steigerung der Temperatur wird also gleichen, bei gleicher Temperatur abgemessenen Raumtheilen auch verschiedener Gase ein gleicher Zuwachs an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung mitgetheilt, während der in Form anderer (rotirender, vibrirender etc.) Bewegung übergehende Theil der mitgetheilten lebendigen Kraft, je nach der Natur der Gase, sehr verschieden sein kann.

Bezeichnen wir mit $\mathcal{M}$ das Molekulargewicht oder vielmehr die Masse einer Molekel und mit u deren Geschwindigkeit, so wird die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in einem bestimmten Raumtheile des Gases enthaltenen Masse dargestellt durch die Summe

$$\sum \frac{1}{2} \mathcal{M} u^2,$$

in welchem Ausdrucke das Summenzeichen Σ angiebt, dass die Grösse $\frac{1}{2} \mathcal{M} u^2$ für jedes Theilchen gebildet, und alle so erhaltenen Grössen summirt werden sollen.

Ist das Gas ein homogenes, so sind alle $\mathfrak{M}$ einander gleich; haben ausserdem alle Theilchen gleiche Geschwindigkeit, so geht die Summe in ein Produkt über:

$$\sum \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2 = n \cdot \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2,$$

wo n die Anzahl der in dem in Rede stehenden Raume, etwa der Raumeinheit, enthaltenen Molekeln bezeichnet. In Wirklichkeit kommt nun, wie sich theoretisch und experimentell nachweisen lässt, der Fall nicht vor, dass alle u gleich seien; die Theilchen haben vielmehr immer mehr oder weniger verschiedene Geschwindigkeiten. Es lässt sich aber stets eine gewisse Geschwindigkeit u angeben, welche der Gleichung

$$\sum \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2 = n \cdot \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2$$

genügt, also so bestimmt ist, dass, wenn sie allen Theilchen gleichförmig zukäme, die lebendige Kraft der ganzen Masse denselben Werth haben würde, den sie in Wirklichkeit hat. Es ist u die dem Mittelwerthe $\frac{1}{n} \sum \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2$ der lebendigen Kraft eines Theilchens entsprechende Geschwindigkeit.

Die Theorie ergibt nun, dass zwischen diesem von Clausius¹⁾ eingeführten Mittelwerthe der Geschwindigkeit und dem Drucke p des Gases die durch die Gleichung

$$p = \frac{1}{3} n \cdot \mathfrak{M} u^2$$

ausgedrückte Beziehung stattfindet.

In diesem Ausdrücke ist sowohl die Anzahl n der in der Raumeinheit des Gases enthaltenen Molekeln, wie auch die Masse $\mathfrak{M}$ einer solchen Molekel unbekannt. Aber das Produkt dieser beiden unbekannten Grössen ist die in der Raumeinheit enthaltene Masse des Gases, also eine leicht bestimmbare Grösse. Setzt man für diese ihren numerischen Werth ein und ebenso den für p , ausgedrückt nach absolutem Maasse durch die nach Metern gemessene Beschleunigung der Schwere, so ergibt sich schliesslich für die Geschwindigkeit einer Secunde der Werth in Metern:

$$u = 485^m \cdot \sqrt{\frac{1 + \alpha \cdot t}{d}} = 485^m \cdot \sqrt{\frac{T}{d \cdot 273}},$$

wo d die Dichtigkeit des betreffenden Gases, verglichen mit Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, $\alpha = 0,003665$ den Ausdehnungscoefficienten der Gase, t die vom Gefrierpunkte ab

¹⁾ Pogg. Ann. 100, 375; Abhandlungen üb. Wärmetheorie, 2. Abth., S. 251.

gezählte und T die absolute, nach Celsius'schen Graden ausgedrückte Temperatur bezeichnet.

Für den Gefrierpunkt, also für $t = 0$ und $T = 273^0$ hat beispielsweise Clausius so berechnet:

$$\begin{aligned} \text{für Sauerstoff } u_0 &= 461^m, \\ \text{,, Stickstoff } u_0 &= 492^m, \\ \text{,, Wasserstoff } u_0 &= 1844^m. \end{aligned}$$

§ 10.

Wendet man die oben angegebene Gleichung für den Druck p auf verschiedene unter gleichem Drucke stehende Gase an, so erhält man die Beziehung

$$p = \frac{1}{3} n_1 \cdot \mathcal{M}_1 \cdot u_1^2 = \frac{1}{3} n_2 \cdot \mathcal{M}_2 \cdot u_2^2 = \text{etc.},$$

wo die den verschiedenen Gasen angehörigen Grössen durch verschiedene Indices unterschieden sind. Dieser Ausdruck besagt, dass bei gleichem Drucke die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in gleichen Räumen enthaltenen Molekeln verschiedener Gase gleich ist.

Nimmt man ferner mit Avogadro an, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke sei

$$n_1 = n_2 = n_3 = \text{etc.},$$

d. h. es sei die Anzahl der Molekeln in gleichen Räumen aller Gase dieselbe, so folgt:

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 = \frac{1}{2} m_3 u_3^2 = \text{etc.},$$

der Mittelwerth der lebendigen Kraft der einzelnen Theilchen ist in allen Gasen bei gleicher Temperatur der gleiche. Diesen Satz können wir umgekehrt zur Definition der Temperatur benutzen, indem wir sagen:

Die Temperatur zweier Gase ist gleich, wenn der mittlere Werth der lebendigen Kraft, mit welcher sich die Molekeln geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist, die mittleren Werthe der Geschwindigkeiten also sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten.

Wollte man nicht die Hypothese Avogadro's, also nicht eine gleiche Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, z. B. im Wasserstoffe nur halb so viel als im Sauerstoffe annehmen, so würde man auf sehr eigenthümliche Folgerungen geführt werden. Sauerstoff und Wasserstoff würden dann gleiche Temperatur haben,

wenn die Molekeln des letzteren eine genau doppelt so grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung als die des Sauerstoffes hätten. Es würde mindestens sehr schwer zu begreifen sein, wodurch auch bei der Mischung der beiden Gase und dem damit nothwendig gegebenen häufigen Zusammenprallen ihrer Molekeln gerade dieses Verhältniss erhalten bliebe, während andererseits die Annahme sehr plausibel ist, das Gleichgewicht der Temperatur bestehe in Gleichheit der lebendigen Kräfte und stelle sich, wenn es nicht schon vorhanden, dadurch her, dass die mit grösserer lebendiger Kraft begabten Molekeln bei den häufigen Zusammenstössen so lange von derselben an die mit geringerer abgeben, bis dieselbe bei allen gleich geworden. Diese Annahme und somit die Annahme einer gleichen Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, scheint sogar die einzig mögliche zu sein, wenn man gewisse sehr allgemeine Betrachtungen berücksichtigt, welche zuerst J. C. Maxwell¹⁾ angestellt und begründet hat, und welche später von L. Boltzmann²⁾ und O. E. Meyer³⁾ erweitert, gegen mögliche Einwürfe vertheidigt und durch neue Beweise gestützt wurden. Diese Betrachtungen sind bestimmt, nach den Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung den endlichen Zustand der Bewegung zu ermitteln, welcher in einer sehr grossen Menge von Gasmolekeln nach längerer Zeit schliesslich eintreten muss, wenn das Gas, der Einwirkung äusserer Kräfte entrückt, sich selbst überlassen bleibt. In diesem Zustande können die Molekeln nicht alle eine und dieselbe Geschwindigkeit besitzen; vielmehr muss dieselbe durch die in den verschiedensten Richtungen erfolgenden Zusammenstösse sehr verschiedene Werthe annehmen, welche theils grösser, theils kleiner als der oben angegebene Mittelwerth u sein werden. Manche dieser Werthe werden häufiger, andere seltener vorkommen. Die Maxwell'sche Betrachtung hat nun den Zweck, die relative Häufigkeit jedes möglichen Werthes der Geschwindigkeit in dem nach sehr vielen Zusammenstössen der Theilchen endlich eintretenden Zustande der Bewegung zu ermitteln. Dieser endliche Gleichgewichtszustand ist dadurch charakterisirt, dass unter allen überhaupt möglichen Zuständen er die grösste Wahrscheinlichkeit hat zu entstehen und, wenn er einmal entstanden ist, sich dauernd zu

¹⁾ Phil. Mag. [4] 1860, 19, 22; 1868, 35, 185.

²⁾ Wien. Akad. Sitz.-Ber. 1868, 58, 517; 1871, 63, 397 u. 679; 1872, 66, 275.

³⁾ Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, S. 259 ff., 2. Aufl., mathematische Zusätze S. 17 ff.

erhalten. Er lässt sich ermitteln ohne Kenntniss der Gesetze, welche den Zusammenstoss der Molekeln beherrschen, lediglich mit Hülfe sehr allgemeiner Grundsätze der Mechanik, insbesondere des Gesetzes der Erhaltung der Kraft (oder Energie). Vorausgesetzt wird nur, dass beim Zusammenstosse der Theilchen keine lebendige Kraft verloren geht und, dass ausser der sehr kurzen Zeit der Zusammenstösse die Theilchen keinerlei Wirkung auf einander ausüben. Es wird aber berücksichtigt, dass bei mehratomigen, d. h. aus mehreren Atomen zusammengesetzten Molekeln die fortschreitende Bewegung der ganzen Molekel ganz oder theilweise in Bewegung der einzelnen Atome und umgekehrt diese in jene umgewandelt werden kann. Ferner lässt sich auch der Fall in Betracht ziehen, dass die Molekeln ungleicher Natur sind, also verschiedenartigen Gasen angehören.

Die auf diesen Grundlagen beruhenden Betrachtungen und Rechnungen haben nun zur numerischen Bestimmung des arithmetischen Mittelwerthes der Geschwindigkeit Ω geführt, welcher bestimmt wird durch die Relation:

$$p = \frac{\pi}{8} n \cdot M \cdot \Omega^2,$$

also zu dem Clausius'schen Mittelwerthe in dem Verhältnisse steht:

$$\Omega = u \cdot \sqrt{\frac{8}{3 \cdot \pi}} = 0,9213 \cdot u.$$

Um diesen Mittelwerth schwanken die wirklich vorkommenden verschiedenen Geschwindigkeiten, nach dem von Maxwell entdeckten Gesetze, in ähnlicher Weise, wie mit Beobachtungsfehlern behaftete Messungen um den richtigen Werth der zu messenden Grösse zu schwanken pflegen. Hier wie dort gilt das mathematische Gesetz, welches Gauss in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate benutzt hat. Grosse Abweichungen vom Mittel sind selten, kleine häufiger, so dass die Vorstellung, alle Geschwindigkeiten seien fast gleich, von der Wahrheit nicht sehr weit abweicht.

Mit Hülfe dieses Maxwell'schen Gesetzes lässt sich die relative Häufigkeit jedes beliebigen unter den vielen möglichen Werthen der Molekulargeschwindigkeit berechnen, und damit ist auch die relative Häufigkeit jedes bestimmten Werthes der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung gegeben. Diese Berechnung ergibt nun, dass in einem Gemische mehrerer Gase die

Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Werthes der lebendigen Kraft für die Molekel des einen Gases genau so gross ist wie für die jedes anderen. Darnach hat die oben besprochene, a priori zulässig erscheinende Annahme, es könnten in einem Gemische verschiedener Gase die Molekeln des einen eine im Durchschnitt doppelt, dreifach oder nur halb, drittel so grosse lebendige Kraft besitzen als die des anderen, durchaus keine Wahrscheinlichkeit für sich. Mithin muss bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur die Anzahl der Molekeln in gleichen Räumen verschiedener Gase nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung als gleich angenommen werden. Dadurch erhält die Avogadro'sche Hypothese die gleiche hohe Wahrscheinlichkeit, welche auch der kinetischen Gas-theorie zukommt. Ja, die Avogadro'sche Hypothese dürfte unentbehrlich bleiben, welche Ansicht man auch über das Wesen des Gaszustandes haben möge.

Gegen diese Hypothese aber sind noch niemals erhebliche Gründe geltend gemacht worden. Wenn überhaupt eine Discussion stattgefunden hat, so ist sie nur darüber geführt worden, ob die Annahme der Hypothese zweckmässig sei oder nicht,¹⁾ als nachweislich irrig dürfte sie kaum bezeichnet worden sein.

Da nur sie den physikalischen wie den chemischen Theorien Gleichförmigkeit und innere Uebereinstimmung gewährt, so konnte ihre Annahme nicht dauernd verweigert werden,²⁾ und sie ist denn auch allgemein erfolgt, wenn auch erst nach ziemlich langer Zeit.

§ 11.

Auf Grund dieser Hypothese nun, dass gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, können wir zwar nicht die absolute, wohl aber die relative Grösse der Molekulargewichte aller Stoffe angeben, deren Dichte im gasförmigen Zustande gemessen worden ist. Die Molekulargewichte sind proportional den Dichtigkeiten.

Da das Wasserstoffgas die geringste Dichte, folglich auch das kleinste Molekulargewicht hat, so wählt man zweckmässig dieses zum Maasse der übrigen. Demgemäss sind die Chemiker, welche die angegebene Hypothese angenommen haben, übereingekommen,

¹⁾ S. z. B. Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., 1, 62.

²⁾ Vergl. auch Ampère a. a. O. p. 47.

das Gewicht der Wasserstoffmolekel, die nach den Betrachtungen in § 8 mindestens zwei Atome enthält, gleich dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes, also = 2 zu setzen.

Da Avogadro die Molekel und nicht das Atom des Wasserstoffes der Einheit gleich annahm, sind die jetzt gebräuchlichen Zahlenwerthe der Molekulargewichte doppelt so gross als die von ihm aufgestellten.¹⁾

Das Molekulargewicht jedes anderen Gases lässt sich nun leicht ermitteln, sobald dessen Dichtigkeit bekannt ist, der ja nach der Hypothese das Molekulargewicht proportional sein soll. Ist d die auf Luft bezogene Dichte des Gases, dessen Molekulargewicht $\mathfrak{M}$ gesucht wird, so haben wir, da die Dichte des Wasserstoffes gegen Luft = 0,06926 ist,²⁾ und dessen Molekulargewicht $\mathfrak{H} = 2$ angenommen wurde:

$$\mathfrak{M} : \mathfrak{H} = \mathfrak{M} : 2 = d : 0,06926,$$

folglich

$$\mathfrak{M} = \frac{2 \cdot d}{0,06926} = 28,877 \cdot d.$$

Da es zweifelhaft erscheinen kann, ob die Dichtigkeit des Wasserstoffes mit derselben Genauigkeit und Sicherheit bestimmt sei, wie die dichter Gase, z. B. des Sauerstoffes, so hat man noch den etwas abweichenden Weg eingeschlagen, zunächst das Verhältniss des gesuchten Molekulargewichtes zu dem des Sauerstoffes zu ermitteln und das Ergebniss mit Hülfe der stöchiometrischen Zahlen auf Wasserstoff als Einheit umzurechnen.³⁾ Die Dichte des Sauer-

¹⁾ Einzelne Autoren haben sich wieder der von Avogadro gebrauchten Zahlenwerthe bedient, also als Moleculargewichte die Zahlen betrachtet, welche man erhält, wenn man die Dichtigkeiten der Gase, statt auf die der Luft, auf die des Wasserstoffes als Einheit bezieht. So lange man aber das Atom des letzteren $H = 1$ und nicht, wie Avogadro that, $H = 0,5$ setzt, ist dieses zwecklos und auch unpassend, da darnach das Moleculargewicht nicht mehr die Summe der Gewichte aller in der Molekel enthaltenen Atome darstellt.

²⁾ Vergl. Regnault, Relation des expériences etc. T. I, 1847, p. 143.

³⁾ Bödeker, Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit und spec. Wärme der Gase. Göttingen 1857. B. wählt die Einheit halb so gross, als hier geschehen, also gleich der Avogadro'schen, und stellt die analog berechneten Zahlen dar als die in Decigrammen ausgedrückten Gewichte von 1119,05 CC. der verschiedenen Gase. Es ist dies aber eine unnöthige Complication, da die aus obiger Relation berechneten Zahlen ganz unabhängig sind von jeder Einheit des Maasses und Gewichtes.

stoffes, bezogen auf die der Luft, ist nach Regnault¹⁾ = 1,10563; bezeichnen wir sein Molekulargewicht mit $\mathfrak{D}$, so folgt:

$$\mathfrak{M} : \mathfrak{D} = d : 1,10563,$$

mithin

$$\mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{D} \cdot d}{1,10563}.$$

Nach Avogadro's in § 8 angeführter Betrachtung über die Zusammensetzung des Wassers enthält die Molekel dieser Verbindung eine halbe Molekel Sauerstoff und eine ganze Molekel Wasserstoff. Nach den stöchiometrischen Bestimmungen von Dumas²⁾ sowohl, wie nach denen von Stas³⁾ kommen aber auf 2 Gewichtstheile (d. i. 1 Mol.) Wasserstoff im Wasser 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff. Daraus folgt

$$\mathfrak{D} : \mathfrak{H} = 31,92 : 2 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{D} = 31,92,$$

mithin:

$$\mathfrak{M} = \frac{31,92 \cdot d}{1,10563} = 28,864 \cdot d,$$

also sehr nahe übereinstimmend mit der obigen Zahl. Zur Berechnung der Molekulargewichte werden wir in der Folge das Mittel aus beiden benutzen, indem wir $\mathfrak{M} = 28,87 \cdot d$ setzen.

§ 12.

Die so erhaltenen Molekulargewichte müssen ganze rationale Vielfache des Atomgewichtes oder dieses selbst darstellen, da die Molekel aus einer endlichen Anzahl ganzer Atome bestehen muss und keine Bruchtheile der für uns untheilbaren Atome enthalten kann.

Nun kennen wir zwar zunächst nicht das Atomgewicht der Elemente, sondern nur ihr Verbindungsgewicht oder ihre stöchiometrische Quantität, d. h. die Quantität, in welcher sich das betreffende Element mit der bestimmten zur Einheit genommenen Quantität eines anderen Elementes verbindet. Diese stöchiometrische Quantität muss aber ebenfalls dem Atomgewichte gleich oder ein rationales Vielfache oder endlich ein rationaler Bruchtheil desselben sein, da sich die Elemente nur nach ganzen Atomen verbinden. Es folgt hieraus, dass das Molekulargewicht und das Verbindungs-

¹⁾ Regnault, a. a. O. p. 143.

²⁾ Compt. rend. 1842, 14, 537; Ann. chim. phys. [3] 1843, 8, 200.

³⁾ S. dessen Nouvelles Recherches sur le lois des proportions chimiques etc. Bruxelles 1865, p. 24.

gewicht entweder einander gleich sein oder in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander stehen müssen.

Ist keines von beiden der Fall, so liegt zunächst die Möglichkeit vor, dass entweder die Gasdichte oder das Verbindungsgewicht oder beide unrichtig bestimmt seien. In den meisten Fällen ist die Sicherheit der stöchiometrischen Bestimmung grösser als die in der Messung der Gasdichte zu erreichende. Hat man Grund dies anzunehmen, so setzt man das Molekulargewicht gleich demjenigen Vielfachen des Verbindungsgewichtes, dem der aus der Dichte berechnete Werth angenähert gleich ist.

So ist z. B. nach einer älteren Bestimmung von Regnault die Dichte des Chlorgases, bezogen auf die der atmosphärischen Luft als Einheit, gleich 2,440. Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem oben angegebenen Coefficienten 28,87 erhalten wir für das Molekulargewicht des Chlores daraus den Werth 70,44. Nun ist aber nach den sehr genauen analytischen Bestimmungen von Stas das chemische Mischungsgewicht des Chlores = 35,37, das des Wasserstoffes = 1 gesetzt. Das Doppelte dieses Werthes = 70,74 kommt dem aus der Dichte berechneten Werthe des Molekulargewichtes sehr nahe und wurde daher, da die analytische Bestimmung in diesem Falle eine unzweifelhaft viel grössere Genauigkeit und Sicherheit bietet, als die Messung der Dichte, als das wirkliche relative Gewicht der Molekel angesehen, schon bevor E. Ludwig¹⁾ die Dichte des Chlorgases bei 200° C. zu 2,450 bestimmte, welche Zahl das Molekulargewicht = 70,73, also völlig übereinstimmend mit der stöchiometrischen Zahl ergibt.

Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem aus der Dichtigkeit berechneten Werthe des Molekulargewichtes und der stöchiometrischen Quantität kann aber auch darauf beruhen, dass das in § 5 angegebene, von Gay-Lussac entdeckte Naturgesetz der Verbindung der Gase nach einfachen Volumverhältnissen nur innerhalb gewisser, für jede Gasart besonderer Grenzen des Druckes und der Temperatur streng gültig ist, weil verschiedene Gase in nicht ganz gleicher Weise durch Veränderungen des Druckes und der Temperatur ihre Raumerfüllung verändern. Es folgt hieraus, dass gleiche Raumtheile verschiedener Gase nicht unter allen Umständen genau gleich viel Molekeln enthalten können, dass also die Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gasdichte, welche auf dieser Voraussetzung beruht, nur unter ganz bestimmten Be-

¹⁾ Berichte der deutschen chem. Ges., 1868, 1, 232.

dingungen ein völlig genaues Ergebniss liefern kann. Demnach ist man ziemlich ausnahmslos genöthigt, die aus der Gasdichte berechneten Molekulargewichte nach der stöchiometrischen Zahl zu berichtigen. Die Nothwendigkeit dieser Berichtigung bringt den Vortheil mit sich, eine sehr grosse Genauigkeit in den zur Ermittlung des Molekulargewichtes ausgeführten Messungen der Dichtigkeit überflüssig zu machen. Schon eine nur angenäherte Bestimmung der Dichte genügt zur Berechnung des Molekulargewichtes, sobald das Verbindungsgewicht genau bekannt ist.

Es ist zwar selbstverständlich, jedoch einer ausdrücklichen Bemerkung nicht unwerth, dass die angegebene Art der Berechnung des Molekulargewichtes nur auf homogene Gase anwendbar ist. Für Gasgemische würde man nach derselben nur den Durchschnittswerth der heterogenen im Gemische vorhandenen Molekeln erhalten.¹⁾

§ 13.

Die zunächst für gasförmige Stoffe aufgestellte Regel Avogadro's gilt auch für Dämpfe, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass diese den Gesetzen des Gaszustandes wenigstens angenähert folgen, insbesondere ihre Dichtigkeit dem Drucke proportional und der absoluten Temperatur umgekehrt proportional verändern. Da manche Dämpfe, besonders unter Bedingungen, unter denen sie dem Uebergange in den flüssigen Zustand nahe kommen, von den Gasgesetzen sehr weit abweichen, so ist zur Bestimmung des Molekulargewichtes einer dampfförmigen Substanz, ausser der Messung der Dichte, auch noch der Nachweis erforderlich, dass diese unter Umständen gemessen wurde, unter welchen der Dampf den Gasgesetzen wenigstens angenähert folgt. Dieser Nachweis wird am einfachsten dadurch geliefert, dass man die Dichte bei verschiedenen, möglichst weit von einander abstehenden Temperaturen oder unter verändertem Druck bestimmt. Erhält man für das Verhältniss der gesuchten Dichtigkeit zu der der Luft oder irgend eines anderen Gases stets nahezu dieselbe Zahl, so ist diese zur Berechnung des Molekulargewichtes geeignet. Zeigt sich dagegen die Dichte, verglichen mit der der Luft, veränderlich, so werden sich in der Regel auch für das aus ihr berechnete Molekulargewicht Werthe ergeben, welche keiner stöchiometrischen Quantität so nahe kommen, dass man diese für jene setzen dürfte. In diesen Fällen versagt uns also die Regel Avogadro's den Dienst.

¹⁾ Vergl. § 31.

§ 14.

Die Dichtigkeit im Gaszustande ist nur für eine geringe Zahl von Elementen bekannt, da die meisten erst bei sehr hohen Temperaturen flüchtig sind, bei welchen unsere experimentellen Hilfsmittel zur Bestimmung der Dichte der Gase uns den Dienst versagen. Nur etwa ein Fünftel aller bekannten Elemente ist entweder schon bei mittlerer oder doch bei nicht sehr hoher Temperatur flüchtig. Die nachstehende Tafel, welche diese Elemente sämmtlich aufführt, enthält unter *d* die experimentell gefundenen Dichtigkeiten, wie sie von den in Spalte III genannten Beobachtern bei den in IV unter *t* angegebenen Temperaturen bestimmt wurden. In Spalte V ist das Produkt $28,87 \cdot d$, also das unmittelbar aus der Dichte berechnete, und in VI unter $\mathfrak{M}$ das nach den stöchiometrischen Zahlen corrigirte Molekulargewicht angegeben. Letzteres ist, nach dem Vorgange Cannizzaro's¹⁾ mit gothischem, den lateinischen Atomzeichen entsprechenden Buchstaben bezeichnet. Die Temperaturen für die Mitscherlich'schen Beobachtungen sind von mir aus Mitscherlich's Angaben berechnet.

I	II Dichte <i>d</i>	III Beob.	IV <i>t</i>	V $28,87 \cdot d$	VI $\mathfrak{M}$
Wasserstoff	0,06926	Rg	0° C.	2	$\mathfrak{H} = 2$
Stickstoff	0,9713	Rg	0°	28,04	$\mathfrak{N} = 28,02$
Sauerstoff	1,10563	Rg	0°	31,92	$\mathfrak{O} = 31,92$
Fluor	1,27	Ms	16°	36,66	$\mathfrak{F} = 38,12$
Schwefel	2,17	VM	cca. 1400°	62,7	$\mathfrak{S} = 63,96$
Schwefel	2,24	DT	940°	64,6	$\mathfrak{S} = 63,96$
Schwefel	2,23	DT	746°	64,4	$\mathfrak{S} = 63,96$
Zink	2,41	VM	geg. 1400°	68,9	$\mathfrak{Zn} = 65,1$
Zink	2,36	VM	cca. 1400°	68,1	$\mathfrak{Zn} = 65,1$
Chlor	2,44	VM	620°	70,45	$\mathfrak{Cl} = 70,74$
Chlor	2,450	L	200°	70,73	$\mathfrak{Cl} = 70,74$
Kadmium	3,94	DT	940°	113,7	$\mathfrak{Cd} = 111,7$
Phosphor	4,50	DT	940°	129,9	$\mathfrak{P} = 123,84$
Phosphor	4,58	M	515°	132,2	$\mathfrak{P} = 123,84$
Phosphor	4,35	Ds	500°	125,6	$\mathfrak{P} = 123,84$
Brom	5,54	M	100°	159,9	$\mathfrak{Br} = 159,52$
Brom	5,52	J	228°	159,4	$\mathfrak{Br} = 159,52$
Selen	5,68	DT	1420°	161,1	$\mathfrak{Se} = 157,74$
Quecksilber	6,81	VM	cca. 1400°	196,3	$\mathfrak{Hg} = 199,8$

¹⁾ S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica, Pisa 1858, p. 15 (Nuovo Cimento 7, Maiheft 1858); Ostwald's Klassiker No. 30, S. 15.

I	II Dichte d	III Beob.	IV t	V $28,87 \cdot d$	VI M
Quecksilber . . .	6,98	Ds	446°	201,5	$\text{Hg} = 199,8$
Quecksilber . . .	6,86	VM	440°	198,1	$\text{Hg} = 199,8$
Quecksilber . . .	7,03	M	424°	203,0	$\text{Hg} = 199,8$
Jod	8,72	DT	940°	251,7	$\text{J} = 253,06$
Jod	8,70	DT	447°	251,2	$\text{J} = 253,06$
Jod	8,72	Ds	185°	251,7	$\text{J} = 253,06$
Tellur	9,00	DT	1440°	259,8	$\text{Te} = 252,6$
Tellur	9,08	DT	1390°	262,1	$\text{Te} = 252,6$
Arsen	10,65	M	644—668°	307,4	$\text{As} = 299,6$
Arsen	10,2	DT	746°	294,5	$\text{As} = 299,6$

In III bedeutet Rg Regnault, 1847; Ds Dumas, 1826 und 1832; M Mitscherlich, 1833; Ms Moissan, 1892; DT Deville und Troost, 1859 und 1863; L Ludwig, 1868; VM Victor Meyer, 1879; J Hans Jahn, 1882.

Vergleicht man die so bestimmten Molekulargewichte der Elemente mit denen ihrer Verbindungen, so finden wir gar nicht selten das Molekulargewicht der letzteren kleiner als das eines der in ihnen enthaltenen Elemente, z. B. das des Wassers kleiner als das des Sauerstoffes, und das des Chlorwasserstoffes kleiner als das des Chlores. Es folgt hieraus mit Nothwendigkeit, dass das Molekulargewicht keiner dieser Verbindungen eine ganze Molekel der genannten Elemente enthalten kann.

Es geht schon aus dieser einen Bemerkung hervor, wie fehlerhaft der öfter gemachte Versuch war, den der Voraussetzung nach untheilbaren Atomgewichten Werthe zu geben, welche den hier angegebenen Molekulargewichten der Elemente gleich waren, also die Dichte im Gas- oder Dampfungszustande unmittelbar zum Maasse des Atomgewichtes, statt, wie es Avogadro verlangte, nur des Molekulargewichtes zu machen.

§ 15.

Nur mittelbar kann die Avogadro'sche Hypothese auch zu einer, freilich nicht unbedingt sicheren, Bestimmung des Atomgewichtes benutzt werden. Es gründet sich diese Möglichkeit auf die Erwägung, dass, zufolge der Atomtheorie, keine Molekel Bruchtheile von Atomen enthalten kann. Zur Ausführung dieser Bestimmung genügt in der Regel nicht die Kenntniss des Molekulargewichtes des Elementes im isolirten Zustande; es muss vielmehr auch noch das Molekulargewicht einer oder mehrerer seiner Ver-

bindungen bekannt sein. Dieses aber ist nach Avogadro's Hypothese ebenso, wie für die Elemente, zu ermitteln. Wir erhalten die relativen Molekulargewichte der Verbindungen ebenfalls durch Multipliciren ihrer auf atmosphärische Luft bezogenen Dichte im Gaszustande mit dem Coefficienten 28,87. Die so erhaltenen Werthe müssen auch hier in rationalem Verhältnisse zu den chemischen Verbindungsgewichten stehen und können daher mit Hülfe der letzteren corrigirt werden.

Die Dichte des Chlorwasserstoffgases z. B. ist nach Biot und Arago 1,247, woraus das Molekulargewicht zu $28,87 \times 1,247 = 36,00$ sich ergibt, nahe übereinkommend mit der Summe der analytisch gefundenen Verbindungsgewichte der Bestandtheile: nämlich auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,37 Gewichtstheile Chlor. Das corrigirte Molekulargewicht ist folglich = 36,37. Eine später von A. Halász auf Veranlassung von K. v. Than¹⁾ ausgeführte Dichtebestimmung des Chlorwasserstoffes ergab $d = 1,257$ bei 50° C, woraus sich das Molekulargewicht = 36,29, also sehr nahe gleich dem stöchiometrischem Werthe berechnet.

Die Dichte des Wasserdampfes ist nach Regnault bei 100° C. 0,623 von der der Luft, mithin das Molekulargewicht = $28,87 \times 0,623 = 17,99$. Mit einem Theile Wasserstoff verbinden sich zu Wasser aber 7,98 Theile Sauerstoff. Die Summe $1 + 7,98 = 8,98$ ist nahezu die Hälfte des aus der Dichte berechneten Molekulargewichtes, folglich ist dessen stöchiometrisch richtiger Werth $2 \times 8,98 = 17,96$; und in diesem Molekulargewichte sind 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten.

Kaum weniger einfach gestaltet sich die Rechnung, wenn die Verbindung keinen Wasserstoff enthält. Für das aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Anhydrid der Schwefligen Säure z. B. fand Berzelius die Dichtigkeit 2,247 woraus sich das Molekulargewicht zu $28,87 \times 2,247 = 64,87$ ergibt. In 64,87 Gewichtsth. dieser Verbindung sind aber, den stöchiometrischen Untersuchungen zufolge, enthalten 32,40 Gewichtsth. Sauerstoff und 32,47 Gewichtsth. Schwefel. Die Verbindungsgewichte dieser beiden Elemente, d. h. die Quantitäten derselben, welche sich mit 1 Gewichtsth. Wasserstoff verbinden, sind für Sauerstoff 7,98, für Schwefel 15,99. Zu diesen Gewichten sollten jene Quantitäten in einem rationalen

¹⁾ Die Einheit des Molekularvolumens der Gase von Dr. K. von Than, Sep.-Abdr. aus den Mathem. Naturw. Berichten aus Ungarn, Berlin, Friedländer & Sohn, 1889.

Verhältnisse stehen, was sie genau nicht thuen. Es kommen aber die Vielfachen $4 \times 7,98 = 31,92$ und $2 \times 15,99 = 31,98$ jenen im nicht corrigirten Molekulargewichte enthaltenen Quantitäten 32,40 und 32,47 so nahe, dass wir sie unbedenklich für diess setzen und das Molekulargewicht des Schwefligsäureanhydrides zu 31,92 + 31,98 = 63,90 statt 64,87 annehmen dürfen.

§ 16.

Die stöchiometrischen Zahlen dienen aber nicht nur zur Berichtigung der aus der beobachteten Dichtigkeit berechneten Molekulargewichte, sondern sie erlauben sogar unter Umständen, diese auch da zu berechnen, wo die Dichtigkeit nicht unmittelbar beobachtet wurde. Es ist dazu nur erforderlich, dass beobachtet worden sei, wie viel Raumtheile des einen oder anderen Bestandtheiles in einen Raumtheil der gasförmigen Verbindung eingehen, oder wie viel Raumtheile dieses oder jenes Zersetzungsproduktes aus einem solchen erhalten werden können.

Die Dichtigkeiten z. B. des Selenwasserstoffes und des Tellurwasserstoffes sind nicht unmittelbar bestimmt worden. Wir wissen aber aus Versuchen von Bineau,¹⁾ dass beide Gase, mit gewissen Metallen in Berührung gebracht, an diese alles Selen und Tellur abgeben unter Zurücklassung eines dem ihren gleichen Volumens Wasserstoff. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass jedes Theilchen Selenwasserstoff und jedes Theilchen Tellurwasserstoff genau so viel Wasserstoff enthält, wie in einem Theilchen Wasserstoff im freien Zustande enthalten ist, und das sind, wie wir oben (§ 8) gesehen haben, zwei Atome. Da nun die stöchiometrischen Bestimmungen ergeben, dass auf einen Gewichtstheil Wasserstoff im Selenwasserstoff 39,43 Gewichtstheile Selen und im Tellurwasserstoff 63 Gewichtstheile Tellur kommen, so folgt, dass in den Molekulargewichten dieser Verbindungen das Doppelte dieser Quantitäten enthalten ist, dass also die Molekel des Selenwasserstoffes besteht aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 78,87 Gewichtstheilen Selen, die des Tellurwasserstoffes aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 126 Gewichtstheilen Tellur. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen sind also $2 + 78,87 = 80,87$ und $2 + 126 = 128$, woraus sich rückwärts auch die Dichtigkeiten berechnen lassen, und zwar für Selenwasserstoff $d = \frac{80,87}{28,87} = 2,80$ und für Tellurwasserstoff

¹⁾ Siehe Gmelin's Handb. d. Chemie, 5. Aufl., 1, 684; 2, 804.

$d = \frac{128}{28,87} = 4,43$, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Ebenso lässt sich Molekulargewicht und Dichtigkeit des Bromwasserstoffes herleiten aus den beiden Beobachtungen, dass dieses Gas auf einen Gewichtstheil Wasserstoff 79,76 Gewichtstheile Brom enthält, und dass es, wenn ihm das Brom durch Metalle oder andere Stoffe entzogen wird, genau sein halbes Volumen Wasserstoff zurücklässt.¹⁾ Hieraus folgt, dass die Molekel Bromwasserstoff eine halbe Molekel, d. i. ein Atom Wasserstoff, und ausserdem 79,76 Gewichtstheile Brom enthält.

§ 17.

Aus den wie angegeben unmittelbar oder mittelbar bestimmten und stöchiometrisch corrigirten Molekulargewichten der Verbindungen lassen sich nun auch Schlüsse auf die Atomgewichte der Bestandtheile ziehen. Da wir als Atom diejenige Grösse bezeichnen, welche bei den chemischen Zersetzungen nicht weiter zerlegt wird, so folgt, dass keine Molekel einer Verbindung Bruchtheile von Atomen enthalten kann. Mithin muss jede Quantität eines Elementes, die in dem Molekulargewichte einer seiner Verbindungen gefunden wird, mindestens *ein*, sie *kann* auch zwei oder mehr Atomgewichte ausmachen. Sie kann aber nur entweder dem Atomgewichte selbst oder einem ganzen Vielfachen desselben gleich sein, niemals aber Bruchtheile eines Atomes darstellen oder enthalten. Folglich ist, wenn Q die in der Molekel enthaltene Quantität, A das Atomgewicht bezeichnet,

$$Q = n \cdot A \text{ und } A = \frac{1}{n} \cdot Q,$$

wo der unbekannte Faktor n nur eine ganze Zahl, also nur $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ u. s. w. sein kann. Für $n = 1$ wird $A = Q$, und dies ist der Maximalwerth, den wir für das Atomgewicht annehmen dürfen.

Mit dieser Betrachtung ist zwar das Atomgewicht noch nicht bestimmt, aber es ist damit ein nicht unwichtiger Schritt zu seiner Bestimmung gethan, da eine Anzahl der von vornherein für das Atomgewicht möglich erscheinenden Werthe ausgeschlossen wird.

¹⁾ Balard, Ann. chim. phys. 1826, 32, 350.

So ergibt sich z. B. das Molekulargewicht des Chlorsiliciums aus der Dampfdichte (5,94) nach der stöchiometrischen Berichtigung zu 169,8, bestehend aus 28,3 Theilen Silicium und 141,5 Theilen Chlor. Demnach kann das Atomgewicht des Siliciums nur einen der nachstehenden Werthe haben:

$$Si = 28,3 \text{ oder } \frac{28,3}{2} = 14,15 \text{ oder } \frac{28,3}{3} = 9,43 \text{ oder } \frac{28,3}{4} = 7,1 \text{ u. s. w.}$$

Es ist dagegen der früher angenommene Werth $Si = 21$ ausgeschlossen, weil die Molekel des Chlorides sonst $\frac{4}{3}$ Atom enthalten würde. Ob aber nun das Atomgewicht 28,3 oder 14,15 u. s. w. sei, ist zunächst nicht zu entscheiden.

Die Auswahl der für das Atomgewicht möglichen Werthe lässt sich aber noch weiter einschränken, sobald man verschiedene Verbindungen desselben Elementes vergleichen kann.

So ergibt sich sofort, dass die in der Molekel des Chlorsiliciums enthaltene Chlormenge 141,5 aus mehr als einem Atom bestehen muss, da es Verbindungen giebt, welche weniger Chlor enthalten.

Das Molekulargewicht des flüssigen Chlorphosphors z. B. ist = 138 mit 106,1 Thl. Chlor, das des Quecksilber-Sublimates = 270,5 mit 70,74 Th. Chlor und das der Salzsäure = 36,37 mit 35,37 Th. Chlor. Es verhalten sich aber diese Quantitäten Chlor wie 4:3:2:1, d. h. es ist

$$141,5 = 4 \cdot 35,37; 106,1 = 3 \cdot 35,37; 70,74 = 2 \cdot 35,37.$$

Für das Atomgewicht des Chlores bleibt uns jetzt nur noch die Wahl zwischen der Zahl 35,37 oder der Hälfte, einem Drittel, Viertel, Fünftel etc. dieses Werthes.

Da sich aber unter den zahlreichen Verbindungen des Chlores, deren Dichtigkeit im Gaszustande bestimmt wurde, deren Molekulargewicht sich also berechnen lässt, bis jetzt keine einzige findet,¹⁾ welche weniger als 35,37 Th. Chlor in der Molekel, d. h. im Gaszustande weniger enthielte, als ein gleicher Raumtheil Salzsäuregas enthält, da vielmehr alle diese Verbindungen entweder diese selbe Quantität oder ganze Vielfache derselben enthalten, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Chlores $Cl = 35,37$ und nicht etwa gleich der Hälfte, einem Drittel oder einem anderen Bruchtheile dieser Quantität zu setzen sei. Bewiesen ist aber die Richtigkeit dieser Annahme des Atomgewichtes damit keinesweges.

¹⁾ Die nur scheinbare Ausnahme, die der Salmiak und analoge Verbindungen bilden, wird weiter unten besprochen werden; s. II §§ 27 u. 28.

§ 18.

Wäre oder würde uns auch nur eine einzige gasförmige Verbindung bekannt, welche im gleichen Volumen nur halb so viel Chlor oder Wasserstoff enthielte, wie das Chlorwasserstoffgas,¹⁾ so würde es nothwendig sein, die Atomgewichte nur halb so gross, als eben geschehen, anzunehmen, mithin zu setzen:

$$H = 0,5 \text{ und } Cl = 17,685$$

und

$$\mathfrak{H} = H_4 = 2 \text{ und } \mathfrak{Cl} = Cl_4 = 70,74$$

oder, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffes wieder durch die Einheit auszudrücken für gut fände,

$$H = 1 \text{ und } Cl = 35,37$$

$$\mathfrak{H} = H_4 = 4 \text{ und } \mathfrak{Cl} = Cl_4 = 141,48.$$

Für das Wasserstoffgas würde dies hinauskommen auf die Ansicht Ampère's, der in einer Molekel (bei ihm „particule“) vier einzelne Atome („molécules“) annahm, die geringste Zahl, welche nach ihm überhaupt in einer Molekel anzunehmen sei. Zu dieser Annahme von mindestens 4 Atomen veranlasste ihn die Hoffnung, auf dem von ihm eingeschlagenen Wege zur Kenntniss der von Haüy angenommenen krystallographischen Elemente, der sogenannten *molécules intégrantes*, gelangen zu können. Er dachte sich die vier Atome wie die Ecken eines Tetraëders gruppirt und betrachtete den so begrenzten tetraëdrischen Raum als die gesuchte *molécule intégrante*. Es hat aber diese Betrachtung bisher keinerlei Früchte getragen und erscheint daher nicht gerechtfertigt. Vielmehr scheinen alle bekannten Thatfachen zu erweisen, dass die Molekel des freien Wasserstoffes nie weiter als in zwei Hälften getheilt wird, folglich die halbe Molekel als ein Atom, die Molekel als eine Verbindung von zwei Atomen betrachtet werden muss.

Ebensowenig hat sich die von Ampère über das Chlor ausgesprochene Ansicht bestätigt, in dessen Molekel er, veranlasst durch die Versuche H. Davy's über das sogenannte Euchloringas, acht einfache Atome annahm.

Zu den seinen ähnlichen Annahmen sind wir dagegen bei Phosphor und Arsen genöthigt, für welche wir wenigstens vier Atome in der Molekel annehmen müssen, weil es Verbindungen giebt, welche im Gaszustande im gleichen Raume nur den vierten Theil von der Quantität enthalten, welche sich in einem Raumtheile des Dampfes der unverbundenen Elemente findet.

¹⁾ Was einige Autoren für den Salmiak angenommen haben. S. u. II § 27.

In den bisher betrachteten Fällen ergab sich als wahrscheinlichster Werth des Atomgewichtes die geringste Quantität eines Elementes, welche in dem Molekulargewichte irgend einer seiner Verbindungen vorkommt. Es erhellt daraus, dass für die Bestimmung des Atomgewichtes die Kenntniss des Molekulargewichtes besonders derjenigen Verbindungen von Wichtigkeit ist, welche dem Volumen nach am wenigsten von dem betreffenden Elemente enthalten, in welchen also dieses mit der geringsten Dichtigkeit auftritt. In manchen Fällen lässt sich aber das Atomgewicht auch aus solchen Verbindungen ableiten, welche unzweifelhaft mehr als ein einfaches Atom in der Molekel enthalten. Der Maximalwerth für das Atomgewicht des Fluors ergibt sich z. B. aus dem Molekulargewichte $34,03$ des Fluormethyls, in welchem $19,06$ Gewichtstheile Fluor enthalten sind, zu $19,06$, folgt aber ebenso gut aus der Vergleichung der Molekulargewichte des Fluorbor's $68,08$ mit $57,18$ Gewichtstheilen Fluor, und des Fluorsilicums $104,54$ mit $76,24$ Gewichtstheilen Fluor. Da in der Molekel jeder dieser Verbindungen nur ganze Atome enthalten sein können, so muss auch der Unterschied der in beiden Molekeln enthaltenen Quantitäten mindestens ein ganzes Atomgewicht ausmachen. Es ist aber dieser Unterschied $76,24 - 57,18 = 19,06$, also gleich der im Molekulargewichte des Fluormethyls enthaltenen Quantität. Da von dieser die in den beiden anderen Verbindungen enthaltenen Mengen rationale Vielfache sind, nämlich $57,18 = 3 \times 19,06$ und $76,24 = 4 \times 19,06$, so betrachtet man $19,06$ als das Gewicht eines Atomes und nimmt im Fluorbor drei und im Fluorsilicium vier Atome Fluor in der Molekel an.

Allgemein können wir jetzt die Regel für die Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Molekulargewicht wie folgt ausdrücken. Das Atomgewicht eines Elementes ist so zu bestimmen, dass sämmtliche in den Molekulargewichten seiner Verbindungen vorkommenden Quantitäten ganze rationale Vielfache des Atomgewichtes werden. Der so bestimmte Werth kann (abgesehen von etwaigen Irrthümern in der Ermittlung des Molekulargewichtes) wohl zu gross, nicht aber zu klein ausfallen.

Ist er nicht der richtige Werth eines Atomes, so stellt er den von 2, 3, 4 oder irgend einer anderen Anzahl von ganzen Atomen dar. Wie viel Atomen er entspricht, lässt sich aber zunächst nicht mit Sicherheit angeben.

Die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichten und der aus ihnen gefolgerten Molekulargewichte ist also ein zwar werthvolles, aber doch nicht völlig ausreichendes Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte; sie giebt unmittelbar nur den Maximalwerth an, welcher denselben beigelegt werden darf, lässt aber unentschieden, ob nicht etwa das Atomgewicht in Wirklichkeit nur ein rationeller Bruchtheil jenes Maximalwerthes ist. Wo aber die Zahl der untersuchten Verbindungen sehr gross ist, wie z. B. beim Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und anderen Elementen, da ist auch die Wahrscheinlichkeit gross, dass die kleinste Quantität des Elementes, die in einer Molekel gefunden wurde, auch wirklich die kleinste Menge ist, welche in ihr vorkommen kann, also das Atomgewicht selbst und nicht ein Vielfaches desselben. Wo aber nur von einer oder einigen wenigen Verbindungen eines Elementes die Dichtigkeit im Gaszustande und folglich das Molekulargewicht bestimmt ist, da bleibt der allein auf diese gegründete Schluss auf das Atomgewicht in der Regel unsicher und bedarf der Bestätigung durch andere Hülfsmittel.

§ 19.

Die nachstehende Tabelle giebt die Dichtigkeiten und die aus denselben berechneten Molekulargewichte einer grösseren Anzahl solcher Verbindungen, welche den oben angegebenen Anforderungen für die Berechnung der Atomgewichte entsprechen, welche also die geringste Menge des betreffenden Elementes in der Raumeinheit enthalten.

Die Zusammenstellung umfasst alle Elemente, von denen überhaupt die Dichte gasförmiger Verbindungen gemessen ist. Elemente, welche sehr viele solcher Verbindungen bilden, sind nur durch eine Auswahl derselben vertreten.

Unter den aufgeführten Verbindungen befinden sich auch die solcher Elemente, welche in der Tafel des § 16 sich nicht finden, da ihr Molekulargewicht im isolirten oder sogenannten freien Zustande nicht bekannt ist. Die Kenntniss desselben ist, wie leicht ersichtlich, zur Bestimmung des Atomgewichtes nicht erforderlich.

Die erste Spalte in der Tafel enthält den Namen der Verbindung, die zweite unter *d* die Dichte im Verhältniss zu Luft, die dritte das Zeichen für den Namen des Beobachters, die vierte unter 28,87.*d* in runder Zahl das nicht corrigirte, die fünfte

unter $\mathfrak{M}$ das stöchiometrisch berichtigte Molekulargewicht, endlich die sechste die in letzterem enthaltenen Quantitäten der betreffenden Bestandtheile. Es sind diese Quantitäten diejenigen, welche die gasförmige Verbindung in einem Raume enthält, welcher gleich ist dem von zwei Gewichtstheilen Wasserstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur erfüllten Raume.

Die für die Namen der Beobachter gesetzten Abkürzungen bedeuten: BA Biot und Arago, Ba Balard, Bé Bérard, Bi Bineau, Bk Buckton, Bn Bunsen, Bt Butlerow, Bz Berzelius, Ch Cahours, Col Colin, Db Debray, DDb Deville und Debray, Ds Dumas, DsP Dumas und Peligot, DT Deville und Troost, Dv John Davy, ER Evans und Ramsay, EL Emmerling und Lengyel, Fd Friedel, FdC Friedel und Crafts, Fk Frankland, GL Gay-Lussac, Hz Halárz, J Joly, Jq Jaquelain, Kb Kolbe, L Löwig, LB Lecoq de Boisbaudran, LS Löwig und Schweitzer, MLQ Mond, Langer und Quincke, Mi Michaelis, Ms Moissan, Mt Mitscherlich, NK Nilson und Krüss, NP Nilson und Pettersson, Rc Roscoe, Rg Regnault, Rs Rose, Sl Salet, TH Troost und Hautefeuille, Tm Thomson, Tn Than, Tp Thorpe, VM Victor Meyer, WD Wöhler und Deville, Wd Wrede, Wk Wanklyn, Wt Walter, Wz Würtz, Z Cl. Zimmermann.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	$\mathfrak{M}$	Bestandtheile
Fluorwasserstoff .	—	Gore	—	20,06 ¹⁾	1 Th. Wasserstoff,
Fluorwasserstoff .	0,713	Tp	20,6	20,06	19,06 Th. Fluor.
Chlorwasserstoff .	1,247	BA	36,0	36,37	1 Th. Wasserstoff,
Chlorwasserstoff .	1,260	Hz	36,37	36,37	35,37 Th. Chlor.
Bromwasserstoff .	—	Ba	—	80,76 ¹⁾	1 Th. Wasserstoff,
Bromwasserstoff .	2,71	L	78,2	80,76	79,76 Th. Brom.
Jodwasserstoff .	4,443	GL	128,0	127,53	1 Th. Wasserstoff,
Jodwasserstoff .	—	—	—	—	126,53 Th. Jod.
Wasser	0,623	Rg	17,99	17,96	15,96 Th. Sauerstoff,
Wasser	0,623	DT	17,99	17,96	2 Th. Wasserstoff.
Schwefelwasserstoff	1,191	GL	34,4	33,98	31,98 Th. Schwefel, 2 Th. Wasserstoff.

¹⁾ Mittelbar bei 100° bestimmt; s. oben § 16, S. 43. 44. Nach Mallet (Amer. Chem. Journ. 1881, 3, 189) und nach Thorpe (Chem. Soc. Journ. 1889, 55, p. 173) ist bei 30° die Dichte des Fluorwasserstoffes doppelt so gross und bei 26° noch grösser.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	<i>M</i>	Bestandtheile
Schwefligsäureanhydrid	2,247	Bz	64,9	63,90	31,98 Th. Schwefel, 31,92 Th. Sauerstoff.
Sulfurylchlorid . .	4,67	Rg	134,8	134,64	31,98 Th. Schwefel, 31,92 Th. Sauerstoff. 70,74 Th. Chlor.
Selenwasserstoff . .	—	Bi	—	80,87 ¹⁾	78,87 Th. Selen, 2 Th. Wasserstoff.
Selentetrachlorid . .	7,638 ²⁾	ER	220,5	220,35	78,87 Th. Selen, 141,48 Th. Chlor.
Selenigsäureanhydrid	4,03	Mt	116	111,79	78,87 Th. Selen, 31,92 Th. Sauerstoff.
Tellurwasserstoff . .	—	Bi	—	128,3 ¹⁾	126,3 Th. Tellur, 2 Th. Wasserstoff.
Tellurdichlorid . .	6,9	Mi	199,2	197,04	126,3 Th. Tellur, 70,74 Th. Chlor.
Tellurtetrachlorid . .	9,22	Mi	266,2	267,78	126,3 Th. Tellur, 141,48 Th. Chlor.
Ammoniak . . .	0,597	BA	17,2	17,01	14,01 Th. Stickstoff, 3 Th. Wasserstoff.
Stickoxyd . . .	1,039	Bé	30,0	29,97	14,01 Th. Stickstoff, 15,96 Th. Sauerstoff.
Stickoxydul . . .	1,520	Col	43,9	43,98	15,96 Th. Sauerstoff, 28,02 Th. Stickstoff.
Phosphorwasserstoff	1,15	Rs	33,1	33,96	30,96 Th. Phosphor, 3 Th. Wasserstoff.
Phosphortrifluorid .	3,02	Ms	87,2	88,14	30,96 Th. Phosphor, 57,18 Th. Fluor.
Phosphorpentafluorid	— ³⁾	Tp	—	126,26	30,96 Th. Phosphor, 95,3 Th. Fluor.
Phosphorrichlorid	4,88	Ds	140,9	137,07	30,96 Th. Phosphor, 106,11 Th. Chlor.
Phosphoroxychlorid	5,40	Wz	155,9	153,03	30,96 Th. Phosphor, 15,96 Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Phosphorsulfchlorid	5,88	Ch	169,7	169,05	30,96 Th. Phosphor, 31,98 Th. Schwefel, 106,11 Th. Chlor.

¹⁾ Mittelbar bestimmt; s. oben § 16, S. 43. 44.

²⁾ Bei 180°; über 200° zersetzt sich die Verbindung.

³⁾ Dichte nicht angegeben. Chem. News 1875, 32, 232.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	<i>M</i>	Bestandtheile
Arsenwasserstoff .	2,695	Ds	77,8	77,9	74,9 Th. Arsen, 3 Th. Wasserstoff.
Arsentrichlorid . .	6,30	Ds	181,9	181,0	74,9 Th. Arsen, 106,11 Th. Chlor.
Kakodylchlorid . .	4,56	Bn	131,7	140,2	74,9 Th. Arsen, 35,37 Th. Chlor, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Kakodyleyanid . .	4,63	Bn	133,7	130,8	74,9 Th. Arsen, 14,01 Th. Stickstoff, 35,91 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Arsentrijodid . .	16,1	Mt	464,8	454,5	74,9 Th. Arsen, 379,59 Th. Jod.
Antimontrichlorid .	7,8	Mt	224,7	225,7	119,6 Th. Antimon, 106,11 Th. Chlor.
Antimontriäthyl .	7,44	LS	214,8	206,4	119,6 Th. Antimon, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Wismuthtrichlorid .	11,35	Jq	327,7	314,5	208,4 Th. Wismuth, 106,11 Th. Chlor.
Bortrifluorid . . .	2,312	Ds	66,8	68,2	10,9 Th. Bor, 57,18 Th. Fluor.
Bortrichlorid . . .	3,942	Ds	113,8	117,0	10,9 Th. Bor,
Bortrichlorid . . .	4,02	WD	116,1	117,0	106,11 Th. Chlor.
Bortribromid . . .	8,78	WD	253,5	250,3	10,9 Th. Bor, 239,28 Th. Brom.
Bortrimethyl . . .	1,93	Fk	55,7	55,8	10,9 Th. Bor, 35,91 Th. Kohlenstoff, 9 Th. Wasserstoff.
Aluminiumchlorid .	4,56	NP	131,6	133,1	27,04 Th. Aluminium, 106,11 Th. Chlor.
Galliumtrichlorid .	6,12	NP	176,7	176,0	69,9 Th. Gallium, 106,1 Th. Chlor.
Galliumdichlorid .	4,82	NP	139,1	140,6	69,9 Th. Gallium, 70,74 Th. Chlor.
Indiumtrichlorid .	7,78	VM	224,7	219,5	113,7 Th. Indium,
Indiumtrichlorid .	7,39	NP		219,5	106,1 Th. Chlor.
Indiumdichlorid .	6,43	NP	185,6	184,4	113,7 Th. Indium, 70,74 Th. Chlor.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	<i>M</i>	Bestandtheile
Indiummonochlorid	5,40	NP	155,9	149,1	113,7 Th. Indium, 35,37 Th. Chlor.
Thalliumchlorür . . .	8,2	Re	236,7	239,0	203,7 Th. Thallium, 35,37 Th. Chlor.
Grubengas . . .	0,555	Tm	16,0	15,97	11,97 Th. Kohlenstoff, 4 Th. Wasserstoff.
Fluormethyl . . .	1,186	DsP	34,3	34,03	11,97 Th. Kohlenstoff, 19,06 Th. Fluor, 3 Th. Wasserstoff.
Chlormethyl . . .	1,736	DsP	50,1	50,34	11,97 Th. Kohlenstoff, 35,37 Th. Chlor, 3 Th. Wasserstoff.
Brommethyl . . .	3,253	Bn	93,9	94,73	11,97 Th. Kohlenstoff, 79,76 Th. Brom, 3 Th. Wasserstoff.
Jodmethyl . . .	4,883	DsP	141,0	141,50	11,97 Th. Kohlenstoff, 126,53 Th. Jod, 3 Th. Wasserstoff.
Chloroform . . .	4,20	Ds	121,3	119,08	11,97 Th. Kohlenstoff, 1 Th. Wasserstoff, 106,11 Th. Chlor.
Kohlentetrachlorid	5,24	Kb	151,3	153,45	11,97 Th. Kohlenstoff,
Kohlentetrachlorid	5,33	Rg	153,9	153,45	141,48 Th. Chlor.
Kohlenoxyd . . .	0,968	Wd	27,96	27,93	11,97 Th. Kohlenstoff, 15,96 Th. Sauerstoff.
Kohlensäureanhydrid	1,529	Rg	44,15	43,89	11,97 Th. Kohlenstoff, 31,92 Th. Sauerstoff.
Kohlenoxychlorid .	3,505	EL	101,2	98,67	11,97 Th. Kohlenstoff, 15,96 Th. Sauerstoff, 70,74 Th. Chlor.
Kohlenoxysulfid .	2,105	Tn	60,8	59,91	11,97 Th. Kohlenstoff, 15,96 Th. Sauerstoff, 31,98 Th. Schwefel.
Schwefelkohlenstoff	2,645	GL	76,4	75,93	11,97 Th. Kohlenstoff, 63,96 Th. Schwefel.
Blausäure . . .	0,948	GL	27,4	26,98	11,97 Th. Kohlenstoff, 14,01 Th. Stickstoff, 1 Th. Wasserstoff.
Chloreyan . . .	2,13	Sl	61,5	61,35	11,97 Th. Kohlenstoff, 14,01 Th. Stickstoff, 35,37 Th. Chlor.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	<i>M</i>	Bestandtheile
Cyansäure . . .	1,50	TH	43,3	42,94	11,97 Th. Kohlenstoff, 14,01 Th. Stickstoff, 15,96 Th. Sauerstoff, 1 Th. Wasserstoff.
Holzgeist . . .	1,12	DsP	32,3	31,93	11,97 Th. Kohlenstoff, 15,96 Th. Sauerstoff, 4 Th. Wasserstoff.
Methylnitrat . . .	2,64	DsP	76,2	76,86	11,97 Th. Kohlenstoff, 14,01 Th. Stickstoff, 3 Th. Wasserstoff, 47,88 Th. Sauerstoff.
Fluorsilicium . .	3,57	Dv	103,0	104,54	28,3 Th. Silicium, 76,24 Th. Fluor.
Chlorsilicium . .	5,94	Ds	171,5	169,8	28,3 Th. Silicium, 141,48 Th. Chlor.
Jodsilicium . . .	19,1	Fd	551,4	534,4	28,3 Th. Silicium, 506,12 Th. Jod.
Siliciumäthyl . .	5,13	FdC	148,1	134,1	28,3 Th. Silicium, 95,76 Th. Kohlenstoff, 20 Th. Wasserstoff.
Chlortitan . . .	6,84	Ds	197,5	189,5	48,0 Th. Titan, 141,48 Th. Chlor.
Chlorzircon . . .	8,15	DT	235,4	231,8	90,4 Th. Zirconium, 141,48 Th. Chlor.
Chlorthorium . .	12,4	NK	358,0	373,4	231,9 Th. Thorium, 141,48 Th. Chlor.
Germaniumchlorid	7,44	NP	214,5	213,80	72,32 Th. Germanium, 141,48 Th. Chlor.
Germaniumjodid .	20,43	NP	589,6	578,48	72,32 Th. Germanium, 506,16 Th. Jod.
Chlorzinn . . .	9,20	Ds	265,7	258,83	117,35 Th. Zinn, 141,48 Th. Chlor.
Stannäthyl . . .	8,02	FkBk	231,6	233,11	117,35 Th. Zinn, 95,76 Th. Kohlenstoff, 20 Th. Wasserstoff.
Stanntriäthyl- chlorür	8,43	Ch	243,4	241,0	118,8 Th. Zinn, 35,37 Th. Chlor, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	$\mathfrak{M}$	Bestandtheile
Stanntriäthylbromür	9,92	Ch	286,4	285,4	118,8 Th. Zinn, 79,76 Th. Brom, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Stanntrimethyljodür	10,33	Ch	298,2	290,2	118,8 Th. Zinn, 126,53 Th. Jod, 35,91 Th. Kohlenstoff, 9 Th. Wasserstoff.
Chlorblei	9,5	Re	274,3	277,14	206,4 Th. Blei, 70,74 Th. Chlor.
Bleimethyl	9,6	Bt	277,2	266,3	206,4 Th. Blei, 47,88 Th. Kohlenstoff, 12 Th. Wasserstoff.
Chlorberyllium . .	2,77	NP	79,9	79,77	9,03 Th. Beryllium, 70,74 Th. Chlor.
Chlorzink	4,57	VM	131,9	135,8	65,1 Th. Zink, 70,74 Th. Chlor.
Zinkmethyl	3,29	Wk	95,0	95,0	65,1 Th. Zink, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Zinkäthyl	4,62	Fk	123,0	123,0	65,1 Th. Zink, 47,88 Th. Kohlenstoff, 10 Th. Wasserstoff.
Kadmium	3,94	DT	113,7	111,7	111,7 Th. Kadmium.
Bromkadmium . .	9,25	VM	267,1	271,2	111,7 Th. Kadmium, 159,5 Th. Brom.
Quecksilber	6,98	Ds	201,5	199,8	199,8 Th. Quecksilber.
Quecksilberchlorid	9,8	Mt	283	270,5	199,8 Th. Quecksilber, 70,74 Th. Chlor.
Quecksilberbromid	12,16	Mt	351	359,3	199,8 Th. Quecksilber, 159,5 Th. Brom.
Quecksilberjodid .	16,2	Mt	468	452,9	199,8 Th. Quecksilber, 253,06 Th. Jod.
Quecksilbermethyl	8,29	Bk	239,4	229,7	199,8 Th. Quecksilber, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Nickelcarbonyl . .	6,01	MLQ	173,5	170,4	58,7 Th. Nickel, 47,9 Th. Kohlenstoff, 63,8 Th. Sauerstoff.
Eisenchlorür . . .	3,34	NP	125,3	126,62	55,88 Th. Eisen, 70,74 Th. Chlor.

	<i>d</i>	Beob.	28,87 <i>d</i>	<i>M</i>	Bestandtheile
Rutheniumsäureanhydrid	5,77	DbJ	166,5	165,2	101,4 Th. Ruthenium, 63,84 Th. Sauerstoff.
Osmiumsäureanhydrid	8,9	DDb	257	254,1	190,3 Th. Osmium, 63,84 Th. Sauerstoff.
Chromacichlorid .	5,55	Bi	159	154,7	52,0 Th. Chrom,
Chromacichlorid .	5,9	Wt	170		31,92 Th. Sauerstoff, 70,74 Th. Chlor.
Molybdänpentachlorid	9,46	Db	273	272,7	95,8 Th. Molybdän, 176,85 Th. Chlor.
Wolframpentachlorid	12,7	Rc	366	360,5	183,6 Th. Wolfram, 176,85 Th. Chlor.
Wolframhexachlorid	13,2	Rc	382	395,8	183,6 Th. Wolfram, 212,22 Th. Chlor.
Wolframmonoxychlorid	11,84	Rc	342	341,0	183,6 Th. Wolfram, 15,96 Th. Sauerstoff, 141,48 Th. Chlor.
Urantetrachlorid .	13,33	Z	384,8	380,3	238,8 Th. Uran, 141,48 Th. Chlor.
Urantetrabromid .	19,46	Z	561,8	557,8	238,8 Th. Uran, 319,04 Th. Brom.
Vanadintetrachlorid	6,69 ¹⁾	Rc	193	192,6	51,1 Th. Vanadin, 141,48 Th. Chlor.
Vanadinacichlorid .	6,11	Rc	176	173,2	51,1 Th. Vanadin, 15,96 Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Niobchlorid . . .	9,6	DT	277	270,6	93,7 Th. Niob, 176,85 Th. Chlor.
Niobacichlorid . .	7,88	DT	228	215,4	93,7 Th. Niob, 15,96 Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Tantalchlorid . .	12,9	DT	372	358,9	182 Th. Tantal, 176,85 Th. Chlor.
Kupferchlorür . .	7,05	VM	203,5	197,5	126,8 Th. Kupfer, 70,74 Th. Chlor.

In den in dieser Tafel aufgeführten Verbindungen kommen 43 verschiedene Elemente vor, also etwas über die Hälfte der mit

¹⁾ In Roscoe's Abhandlung, Lieb. Ann. 1870, 7. Suppl.-Bd., 75, ist irrtümlich die Zahl 6,99 gedruckt.

einiger Sicherheit bekannt gewordenen, deren Zahl augenblicklich gegen 70 beträgt.

Für einige dieser Verbindungen, besonders für solche, die erst bei hoher Temperatur flüchtig sind, ist die Abweichung des aus der beobachteten Dichte berechneten Molekulargewichtes von dem stöchiometrisch berichtigten sehr gross; doch dürfte diese Abweichung in den meisten Fällen wesentlich auf Unreinheit oder theilweiser Zersetzung der Substanz oder auf einem Beobachtungsfehler in der Dichtigkeitsbestimmung beruhen.

§ 20.

Fragen wir nun, ob wir für alle diese 43 Elemente die kleinste in den Verbindungen auftretende Quantität als das Atomgewicht annehmen dürfen, so erscheint dies allerdings nicht ungerechtfertigt bei Elementen, von denen die Dichte in Gasform einer grossen Anzahl von Verbindungen bekannt und es daher wahrscheinlich ist, dass wir auch wenigstens einige der Verbindungen kennen, welche nur 1 Atom des Elementes in der Molekel enthalten. Diese Wahrscheinlichkeit wird nicht unerheblich erhöht durch den Umstand, dass die Verbindungen, welche eine geringere Anzahl von Atomen enthalten und dem entsprechend ein geringeres Molekulargewicht besitzen, in der Regel leichter flüchtig, also leichter im Gaszustande zu erhalten und zu untersuchen sind, als Verbindungen derselben Elemente mit mehr Atomen in der Molekel und entsprechend grösserem Molekulargewicht. Als Gewissheit darf indessen diese Wahrscheinlichkeit nicht genommen werden, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass noch eine Verbindung entdeckt werde, welche weniger als die bisher bekannten von einem dieser Elemente in der Molekel enthielte. Diese Möglichkeit ist um so grösser, je weniger Verbindungen des betreffenden Elementes untersucht sind, da es dann um so weniger sicher erscheint, dass unter diesen gerade solche mit einem Atom in der Molekel sich befinden.

Man wird aber immerhin jene kleinsten in den Molekulargewichten auftretenden Mengen als Atomgewichte so lange gelten lassen können, bis Gründe vorliegen, welche es wahrscheinlich oder unzweifelhaft machen, dass jene Quantitäten aus zwei, drei oder mehr Atomen bestehen.

Solche Gründe liegen nun, wie weiter unten gezeigt werden soll,¹⁾ für das Kupfer vor. Die in der Molekel seiner Chlorver-

¹⁾ S. u. § 35 ff.

bindung vorkommende Quantität des Metalles besteht schwerlich aus einem, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach aus zwei Atomen.

Für die übrigen 42 in der Tabelle vorkommenden Elemente liegt bis jetzt kein Grund vor, der uns hinderte, die kleinsten in den Molekulargewichten auftretenden Mengen derselben als die Atomgewichte anzunehmen. Wir werden vielmehr unten sehen, dass diese Annahme anderweit mehrfache Bestätigung findet, ohne welche dieselbe allerdings von zweifelhaftem Werthe sein würde.

§ 21.

Vergleichen wir die so mit Hülfe der Hypothese Avogadro's aus den Molekulargewichten der Verbindungen ermittelten Atomgewichte mit den Molekulargewichten der Elemente selbst, soweit diese bekannt sind, so ergibt sich nur für Quecksilber, Kadmium und Zink die Identität beider. Für alle anderen Elemente ist das Molekulargewicht ein Vielfaches des Atomgewichtes.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht über die Atom- und Molekulargewichte der Elemente, soweit sie in der im Vorigen angegebenen Weise mittelst der Avogadro'schen Hypothese bis jetzt haben bestimmt werden können. Es sind die Atomgewichte durch die lateinischen, die Molekulargewichte durch die entsprechenden gothischen Anfangsbuchstaben der Namen ausgedrückt, und zugleich das Verhältniss beider in der letzten Spalte der Tafel angegeben. Die Elemente sind nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet.

Element	Atomgewicht	Molekulargewicht
Wasserstoff	H = 1	ℋ = H ₂ = 2
Beryllium	Be = 9,03	℔e = ?
Bor	B = 10,9	℔ = ?
Kohlenstoff	C = 11,97	℔ = ?
Stickstoff	N = 14,01	℔ = N ₂ = 28,02
Sauerstoff	O = 15,96	℔ = O ₂ = 31,92
Fluor	F = 19,06	℔ = F ₂ = 38,1
Aluminium	Al = 27,04	℔l = ?
Silicium	Si = 28,3	℔i = ?
Phosphor	P = 30,96	℔ = P ₄ = 123,84
Schwefel	S = 31,98	℔ = S ₂ = 63,96 ¹⁾
Chlor	Cl = 35,37	℔l = Cl ₂ = 70,74
Titan	Ti = 48,0	℔i = ?

¹⁾ über 800° C.

Element	Atomgewicht	Molekulargewicht
Vanadin	V = 51,1	$\mathfrak{V} = ?$
Chrom	Cr = 52,0	$\mathfrak{Cr} = ?$
Nickel	Fe = 55,88	$\mathfrak{Fe} = ?$
Eisen	Ni = 58,7	$\mathfrak{Ni} = ?$
Zink	Zn = 65,1	$\mathfrak{Zn} = \text{Zn}$
Gallium	Ga = 69,9	$\mathfrak{Ga} = ?$
Germanium	Ge = 72,3	$\mathfrak{Ge} = ?$
Arsen	As = 74,9	$\mathfrak{As} = \text{As}_4 = 299,6$
Selen	Se = 78,9	$\mathfrak{Se} = \text{Se}_2 = 157,8$
Brom	Br = 79,76	$\mathfrak{Br} = \text{Br}_2 = 159,52^1)$
Zirkonium	Zr = 90,4	$\mathfrak{Zr} = ?$
Niob	Nb = 93,7	$\mathfrak{Nb} = ?$
Molybdän	Mo = 95,8	$\mathfrak{Mo} = ?$
Ruthenium	Ru = 101,4	$\mathfrak{Ru} = ?$
Kadmium	Cd = 111,7	$\mathfrak{Cd} = \text{Cd} = 111,7$
Indium	In = 113,7	$\mathfrak{In} = ?$
Zinn	Sn = 118,8	$\mathfrak{Sn} = ?$
Antimon	Sb = 119,6	$\mathfrak{Sb} = ?$
Tellur	Te = 126,3	$\mathfrak{Te} = \text{Te}_2 = 252,6$
Jod	J = 126,53	$\mathfrak{J} = \text{J}_2 = 253,06^1)$
Tantal	Ta = 182	$\mathfrak{Ta} = ?$
Wolfram	W = 183,6	$\mathfrak{W} = ?$
Osmium	Os = 190,3	$\mathfrak{Os} = ?$
Quecksilber	Hg = 199,8	$\mathfrak{Hg} = \text{Hg} = 199,8$
Thallium	Tl = 203,7	$\mathfrak{Tl} = ?$
Blei	Pb = 206,4	$\mathfrak{Pb} = ?$
Wismuth	Bi = 207,5	$\mathfrak{Bi} = ?$
Thorium	Th = 231,9	$\mathfrak{Th} = ?$
Uran	U = 239,8	$\mathfrak{U} = ?$

Die Tafel enthält alle nicht metallischen bis jetzt bekannt gewordenen Elemente. Auch von den spröden Metallen oder Halbmetallen fehlen nur einige wenige. Dagegen sind die eigentlichen, die dehnbaren Metalle nur durch eine geringe Minderzahl vertreten; ausser vielen schweren fehlen fast alle leichten Metalle.

Die in der zweiten Spalte aufgeführten Atomgewichte sind, mit Ausnahme von Bor, Beryllium, Silicium, Vanadin, Zirkon, Niob,

¹⁾ Unter 600° C.; von da an etwa kommen auch Molekeln $\text{Br} = 79,76$, $\text{J} = 126,53$ vor, die bei 1200° die Hälfte des Gewichtes oder zwei Drittel der Anzahl aller Molekeln ausmachen.

Tantal und Thorium und abgesehen von den durch neuere Untersuchungen bewirkten kleinen Berichtigungen der stöchiometrischen Werthe, identisch mit den von Berzelius angenommenen und durch nicht durchstrichene lateinische Buchstaben bezeichneten Atomgewichten;¹⁾ nur dass Berzelius diese in der Regel nicht auf den Wasserstoff, sondern auf den Sauerstoff als Einheit zu beziehen pflegte.²⁾ Sie sind aber für etwa die Hälfte der Elemente verschieden von den Gmelin'schen sogenannten Aequivalentgewichten, welche lange Zeit fast einzig in Gebrauch waren und sich, ausser in dem Handbuche der Chemie von Leopold Gmelin,³⁾ in manchen gleichzeitigen Werken finden, jetzt aber ganz wieder verdrängt sind.

Diese allgemeine Rückkehr von den Gmelin'schen zu den Berzelius'schen Atomgewichten hat sich durchaus nicht so glatt, wie es möglich und wünschenswerth gewesen wäre, sondern auf einem sehr verworrenen Umwege vollzogen. Indem Gerhardt bei seiner Reform des Systems der organischen Chemie nur die Avogadro'sche Regel und die chemische Aequivalenz zur Richtschnur nahm, wurde er zwar mit Nothwendigkeit dazu geführt, für die nicht metallischen und halbmethallischen Elemente, welche vorzugsweise flüchtige Verbindungen bilden, die von Berzelius angenommenen und mit nicht durchstrichenen Buchstaben bezeichneten Atomgewichte wieder einzuführen. Für die Metalle aber gewann er keinen sicheren Anhaltspunkt, gerieth vielmehr mit ihnen vollständig in die Irre. Während Berzelius sowohl wie auch Gmelin für sehr viele Metalle diejenigen stöchiometrischen Quantitäten als Atomgewichte angenommen hatte, welche einem Atome Sauerstoff oder dem Berzelius'schen Doppelatome des Wasserstoffs H äquivalent sind, nahm Gerhardt diese Atomgewichte nur halb so gross, also äquivalent einem einfachen Wasserstoffatome H . Da er aber für diese dieselben Zeichen und Zahlen benutzte wie Gmelin, und andererseits dieser statt der von Berzelius eingeführten durchstrichenen Buchstaben für Doppelatome die nicht durchstrichenen Zeichen gebrauchte, so erhielt fast jedes Atom-

¹⁾ Mit dem Verhältnisse der Berzelius'schen zu den jetzigen Ansichten beschäftigt sich ausführlich: Blomstrand, Chemie der Jetztzeit etc. Heidelberg 1869.

²⁾ In den Atomgewichtstafeln von 1826, Berzelius, Jahr.-Ber. No. 7, S. 73, finden sich noch die auf ein Wasserstoffatom als Einheit bezogenen, den jetzt geltenden entsprechenden Werthe, z. B. $O = 16,0$, $S = 32,2$ u. s. f.

³⁾ L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., I. S. 46, Spalte C u. D.

zeichen mindestens zwei, manche noch mehr verschiedene Bedeutungen. Um der daraus entstehenden Verwirrung vorzubeugen, machte Williamson¹⁾ damals den Vorschlag, die Zeichen für alle die Atomgewichte zu durchstreichen, denen im Verhältniss zum Wasserstoffatom ein doppelt so grosser Werth gegeben wurde, als Gmelin für dieselben angenommen hatte. Einige Zeit sind diese durchstrichenen Zeichen zur Vermeidung von Verwechslungen in Gebrauch gewesen, bald aber überflüssig geworden, nachdem man allgemein, mit wenigen, allseitig als nothwendig anerkannten Ausnahmen, zu den Berzelius'schen Atomgewichten zurückgekehrt ist, welche keinen Verwechslungen und Missverständnissen Raum geben.

§ 22.

Wie die Tabelle auf S. 57, 58 ergibt, führt die Hypothese Avogadro's zu der Ansicht, dass die Molekeln der meisten sogenannten einfachen Stoffe Verbindungen mehrerer Atome seien. Dieses zunächst überraschende Ergebniss ist in voller Uebereinstimmung mit den Eigenschaften und dem Verhalten dieser Stoffe. Ja, ohne die Annahme, dass die Elemente im sogenannten isolirten Zustande meist nicht aus isolirten Atomen, sondern aus Gruppen mit einander verbundener Atome bestehen, würden viele Eigenschaften der Elemente ganz räthselhaft erscheinen, die durch jene Annahme eine sehr einfache Erklärung finden. Besonders ist einzig diese im Stande, die auffallenden Erscheinungen des Status nascendi auf schlagende Weise zu erklären. Ohne diese Annahme von Atomverbindungen würde es schwer zu begreifen sein, warum Elemente, die im sogenannten freien Zustande nur schwache Verwandtschaften zeigen, im Status nascendi so sehr viel leichter Verbindungen eingehen. Solches ist aber sofort klar, wenn wir annehmen, im sogenannten freien Zustande seien die Atome zu regelmässigen Gruppen, zu Molekeln, mit einander verbunden, im Entstehungszustande aber die einzelnen Atome isolirt. In ersterem ist, bevor ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, die Kraft zu überwinden, durch welche es in der Verbindung mit den übrigen festgehalten wird; bei letzterem, dem Status nascendi, ist kein solches Hinderniss vorhanden; die Atome werden also viel leichter Verbindungen eingehen.

Sauerstoff und Wasserstoff z. B. vereinigen sich bekanntlich nicht, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur im sogenannten freien

¹⁾ Lieb. Ann. 1854, 91, 211.

Zustände zusammentreffen, sondern erst bei hoher Temperatur, d. h. wenn durch Steigerung der Temperatur der Zusammenhang ihrer Molekeln OO und HH gelockert worden. In dem Augenblicke aber, wo sie aus anderen Verbindungen austreten, in statu nascendi, d. i. wo sich ihre Atome noch nicht zu Molekeln verbunden haben, findet die Vereinigung von O mit H_2 zu Wasser auch bei niedriger Temperatur statt.

Der freie Kohlenstoff und der freie Stickstoff gehören zu den chemisch indifferentesten Körpern, die wir kennen, da sie nur mit wenigen anderen Stoffen und auch mit diesen nur bei sehr hohen Hitzegraden Verbindungen eingehen. Sind sie aber mit anderen Elementen in Verbindung und werden ihnen diese entzogen, so gehen sie sehr leicht neue Vereinigungen ein. Mit Wasserstoff z. B. vereinigen sich beide unmittelbar sehr schwierig, sehr leicht aber, wenn Wasserstoff im Entstehungszustande auf ihre Sauerstoffverbindungen einwirkt. So entsteht aus der Salpetersäure und anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes sehr leicht dessen Wasserstoffverbindung, das Ammoniak, NH_3 , und in den grünen Blättern der Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes jene grosse Zahl von sogenannten organischen Verbindungen dadurch, dass Kohlenstoff und Wasserstoff den mit ihnen verbundenen Sauerstoff ganz oder theilweise verlieren und ihre dadurch freigewordenen Verwandtschaftskräfte durch Verbindung mit einander befriedigen.

Diese und zahlreiche andere Fälle würden unerklärt bleiben ohne jene Folgerung aus Avogadro's Hypothese, die ihnen eine so ungezwungene Erklärung zu Theil werden lässt.

§ 23.

Es bleibt nach diesen Betrachtungen noch die Annahme möglich, es seien die kleinsten in den Molekulargewichten der Verbindungen gefundenen Quantitäten der Elemente niemals einfache Atome, sondern stets Gruppen von mehreren Atomen. Dieser Annahme steht aber eine sehr wichtige Beobachtung entgegen. Kundt und Warburg¹⁾ bewiesen durch die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe, dass die Molekeln dieses Dampfes keine inneren Bewegungen haben, folglich nicht aus mehreren gegen einander beweglichen Theilen bestehen. Darnach ist es mindestens höchst wahrscheinlich, wenn nicht sicher bewiesen, dass das Molekulargewicht dieses Metalles wirklich,

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 8, 945; Pogg. Ann. 1876, 157, 353.

wie oben angenommen wurde, gleich dem Atomgewichte selbst und nicht gleich einem Vielfachen desselben ist. Die Analogie lässt vermuthen, dass auch die übrigen nach der Avogadro'schen Methode bestimmten Atomgewichte die richtigen Werthe und nicht Vielfache der wirklichen Atome sind.

§ 24.

Nachdem wir im Vorigen die wichtigsten und werthvollsten Folgerungen erörtert haben, welche die theoretische Chemie aus der Hypothese Avogadro's gezogen hat, müssen wir noch eine Anzahl von Fällen betrachten, auf welche angewandt, diese selbe Hypothese zu erheblichen Irrthümern führen könnte und zum Theil sogar schon geführt hat.

Es ist schon oben in § 13 darauf hingewiesen worden, dass die Annahme Avogadro's, in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase und Dämpfe seien bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Theilchen enthalten, keine ganz strenge Gültigkeit haben kann, weil die Raumerfüllung verschiedener Gase und Dämpfe in nicht ganz gleicher Art mit Druck und Temperatur veränderlich ist. Wenn z. B. Wasserstoff und Sauerstoff beim Drucke einer Atmosphäre genau gleich viel Theilchen in gleichen Räumen enthalten, so muss bei zwei Atmosphären Druck ein Raumtheil Sauerstoff mehr Theilchen enthalten, als ein Raumtheil Wasserstoff; denn nach Regnault's Versuchen¹⁾ bewirkt eine und dieselbe Steigerung des Druckes beim Sauerstoff eine grössere Zusammendrückung als beim Wasserstoff; bei jenem nimmt das Volumen in etwas stärkerem Verhältniss ab, als der Druck zunimmt, während bei diesem umgekehrt die Abnahme des Volumens geringer ist als die Zunahme des Druckes. Diese Abweichungen, welche von den Dimensionen der Theilchen und den zwischen ihnen wirksamen Molekularkräften abzuhängen scheinen, sind aber, wenn der Druck nicht sehr gross ist, bei den meisten Gasen so gering, dass sie die Anwendung der Avogadro'schen Hypothese zur Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte nicht verhindern. Jedoch dürfen wir nie übersehen, dass, da das Gesetz Avogadro's nur in sehr grosser Annäherung richtig ist, die Anzahl der in gleichen Räumen

¹⁾ Relation des expériences etc. T. I. 1847, 6me mémoire, p. 329. Später sind diese Ungleichheiten von verschiedenen Autoren weiter untersucht worden; bei hohem Druck besonders genau von Amagat.

enthaltenen Theilchen verschiedener Gase fast niemals absolut, sondern nur sehr angenähert gleich sein kann.

Ausser und neben diesen sehr kleinen Abweichungen kommen aber noch andere vor, welche die Anwendung der Avogadro'schen Regel entweder ganz unmöglich machen oder doch nur unter gewissen Einschränkungen zulassen.

Die Abweichungen vom Boyle'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, welche bei den permanenten Gasen und den von dem Punkte ihrer Condensation weit entfernten Dämpfen so klein sind, dass sie bei der Bestimmung des Molekulargewichtes vernachlässigt werden dürfen, nehmen bei allen bis jetzt untersuchten Stoffen sehr bedeutend zu, sobald sich die Dämpfe derselben, sei es durch Steigerung des Druckes, sei es durch Erniedrigung der Temperatur, dem Punkte ihrer Verdichtung nähern. Hier wächst die Dichtigkeit in viel rascherem Verhältniss, als die Temperatur sinkt und der Druck steigt. Da nun die Grenzen von Druck und Temperatur, bei welchen die Condensation eintritt, für verschiedene Stoffe sehr verschieden sind, so folgt, dass ein der Condensation naher Dampf zu einem anderen, der bei derselben Temperatur und demselben Drucke der Condensation sehr fern ist, oder zu einem permanenten Gase nicht in demselben Verhältnisse der Dichtigkeit stehen kann, welches die beiden Dämpfe, resp. Gas und Dampf unter Umständen zeigen, unter denen beide von ihrem Condensationspunkte weit entfernt sind und daher den allgemeinen Ausdehnungsgesetzen der Gase wenigstens nahezu folgen. Bei den meisten Dämpfen sind jedoch die Grenzen, innerhalb welcher sie von den Gasgesetzen bedeutend abweichen, ziemlich enge, so dass man schon 20 oder 30° über dem Siedepunkte zur Berechnung der Molekulargewichte geeignete Werthe der Dampfdichte findet. Bei anderen Stoffen dagegen gehen die Abweichungen sehr viel weiter.

So zeigt z. B. nach Versuchen von Cahours¹⁾ die Essigsäure unter dem Druck einer Atmosphäre bei Temperaturen über 250° C. die Dichte 2,08, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Die einfachste Formel, durch welche die Zusammensetzung der Essigsäure dargestellt werden kann, ist $CH_3O = 29,93$. Der gefundenen Dichte entspricht als Molekulargewicht die doppelte Menge: $C_2H_4O_2 = 59,86$. Bestimmt man aber die Dichte unter demselben Drucke bei niedrigeren Temperaturen, so findet man dieselbe grösser, verglichen mit der von gleich temperirter Luft.

¹⁾ Cahours, 1845. Compt. rend. 19, 771; Lieb. Ann. 56, 176.

und zwar um so grösser, je niedriger die Temperatur.¹⁾ Bei 125° C. z. B. fand sie Cahours 3,20. Beobachtet man bei geringerem Drucke, so zeigt sich ein ähnliches Verhältniss; nur dass eine stärkere Erniedrigung der Temperatur erforderlich ist, um dieselbe Vergrösserung der Dichtigkeit hervorzubringen. Erhält man die Temperatur constant und lässt den Druck wachsen, so nimmt die relative Dichtigkeit ebenfalls zu.²⁾ Es wächst also die relative Dichte des Essigsäuredampfes, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck, sowohl mit steigendem Drucke wie mit fallender Temperatur; oder mit anderen Worten, die absolute Dichte wächst mit beiden rascher als die der Luft und anderer den allgemeinen Ausdehnungsgesetzen folgender Gase. Es fragt sich, ob hier die Avogadro'sche Hypothese noch Anwendung finden darf.

Da die Dichte des Dampfes von dem dem Molekulargewichte $C_2H_4O_2$ entsprechenden Werthe 2,08 zu den grösseren Werthen allmählich und stetig zunimmt, so ist klar, dass sich nicht für jede der beobachteten Dichtigkeiten nach der Regel Avogadro's ein Molekulargewicht berechnen lässt, das einer stöchiometrischen Quantität entspricht. Die nächst grössere solche Quantität, durch welche die analytisch gefundene Zusammensetzung der Essigsäure dargestellt werden könnte, wäre $C_3H_6O_3 = 89,8$, welcher die relative Dichtigkeit $\frac{89,8}{28,87} = 3,11$ entspricht. Die nächste würde $C_4H_8O_4 = 119,7$ sein, entsprechend der Dichte $\frac{119,7}{28,87} = 4,15$. Aus den zwischen 2,08 und 3,11 und zwischen diesem und 4,15 liegenden Werthen der relativen Dichtigkeit berechnen sich nach Avogadro's Regel Molekulargewichte, welche sich nicht durch eine stöchiometrische Formel mit ganzen Atomgewichten darstellen lassen, also keine reale Bedeutung beanspruchen können.

§ 25.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt zwei verschiedene Erklärungen zu, die in der That beide von verschiedenen Autoren versucht worden sind. Man kann entweder mit Horstmann³⁾

¹⁾ S. die Zusammenstellung der Beobachtungen von Bineau, Cahours und Horstmann in des Letzteren Abhandlung, Lieb. Ann. 1868, 6. Suppl.-Bd. S. 53 ff.

²⁾ Alex. Naumann, Lieb. Ann. 1870, 155, 325.

³⁾ A. Horstmann, in der oben angeführten Abhandlung S. 55.

annehmen, der Dampf der Essigsäure (und ebenso der aller sich ähnlich verhaltenden Stoffe) enthalte nur bei der hohen Temperatur, bei welcher er die normale Dichte (2,08) zeigt, dieselbe Anzahl Theilchen, wie ein gleicher Raumtheil Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, bei allen niederen Temperaturen aber eine grössere Anzahl, entsprechend der grösseren Dichtigkeit; oder aber man kann mit Playfair und Wanklyn¹⁾ annehmen, der Dampf gehorche der Regel Avogadro's, enthalte also ebenso viel Theilchen wie andere Dämpfe und Gase; aber eine gewisse Anzahl dieser Theilchen habe ein grösseres Molekulargewicht als die übrigen; endlich kann man drittens noch die Annahme machen, dass beide Ursachen gleichzeitig wirksam seien, und diese Vermuthung dürfte die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Dass wenig über den Siedepunkt erhitzte, daher nahezu gesättigte Dämpfe den Gasgesetzen nicht genau folgen, ist eine ganz allgemein beobachtete Thatsache. Dass sie mehr Theilchen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in der Raumeinheit enthalten können, als ein vollkommenes Gas, lässt sich aus der noch wirksamen wechselseitigen Anziehung ihrer Theilchen erklären; und damit in Uebereinstimmung ist die Wahrnehmung, dass eine Verminderung des Druckes und damit der Dichtigkeit die Abweichung von den Gasgesetzen bedeutend vermindert.²⁾

Wo aber die Dichte noch weit über dem Siedepunkte zu gross bleibt, wie bei der Essigsäure, kann man die Annahme eines grösseren Molekulargewichtes einzelner oder aller Theilchen nicht wohl entbehren.

Welche Grösse man aber den grösseren Aggregaten zuschreiben soll, ist bis jetzt kaum zu bestimmen. Man hat die Annahme gemacht, diese Aggregate seien aus zweien der kleinsten Theilchen gebildet, so dass also der Dampf aus Molekeln $C_2H_4O_2$ und $C_4H_8O_4$ bestehe;³⁾ für die Annahme der letzteren scheint in der That, wie schon Horstmann⁴⁾ aussprach, besonders die Existenz des sauren

¹⁾ Playfair und Wanklyn, Edinb. Trans. 22, Part. III, p. 441; Lieb. Ann. 1862, 122, 247. Die übrige Literatur dieses Gegenstandes ist in den angeführten Abhandlungen von A. Horstmann und Alex. Naumann angegeben.

²⁾ So ist z. B. nach Naumann's Bestimmung bei 100° C. die Dichte des Essigsäuredampfes, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck, 3,4, wenn 1 Liter Dampf 1,68 grm. Essigsäure enthält; sie ist nur 2,6, wenn im Liter nur 0,25 grm. Dampf enthalten sind.

³⁾ Playfair und Wanklyn a. a. O.

⁴⁾ a. a. O. S. 55.

Kalisalzes $KC_4H_7O_4$ zu sprechen; indessen ruht doch diese Ansicht bis jetzt auf sehr schwanken Stützen. Es ist ebenso gut möglich, dass die grösseren Aggregate sehr unregelmässig aus bald mehr, bald weniger einfachen Theilchen gebildet sind. Entscheiden lässt sich diese Frage zur Zeit nicht. Mit Bestimmtheit können wir daher nur sagen, dass oberhalb einer bestimmten Grenze von Druck und Temperatur¹⁾ das Molekulargewicht der Essigsäure durch $C_2H_4O_2$ dargestellt wird, während unterhalb dieser Grenze den Molekeln von dieser Zusammensetzung grössere Massentheilchen von zur Zeit unbekannter Grösse beigemischt sind.

§ 26.

Aehnlich der Essigsäure verhalten sich auch manche anorganische Verbindungen, besonders manche Halogenverbindungen von Metallen. Für die Aluminiumverbindungen fanden Deville und Troost beim Siedepunkte des Schwefels (440°):

	<i>d</i>	28,87 <i>d</i>	$\mathfrak{M}$
Aluminiumchlorid . . .	9,35	270	266 = Al_2Cl_6
Aluminiumbromid . . .	18,6	537	533 = Al_2Br_6
Aluminiumjodid . . .	27,0	780	814 = Al_2J_6

Nach diesen Zahlen hat man lange Zeit den Aluminiumverbindungen im Dampfzustande die in der letzten Spalte der Tafel angegebenen Molekulargewichte beigelegt. Als aber Nilson und Pettersson²⁾ die Bestimmung der Dichte des Chlorides bei derselben und bei höheren Temperaturen wiederholten, fanden sie viel kleinere Zahlen:

Temperatur:	440°	758°	835°	943°	1117°	1244°	1260°
Dichte:	7,79	4,80	4,54	4,56	4,27	4,25	4,28

Diese Beobachtungen zeigen, dass die relative Dichte des Chloraluminiumdampfes ebenso mit der Temperatur veränderlich ist wie die der Essigsäure, so dass sich hier dieselbe Schwierigkeit der Molekulargewichtsbestimmung ergibt.

Das Aequivalentgewicht des Aluminiums, d. i. die Quantiät,

¹⁾ Beim Drucke einer Atmosphäre liegt diese Grenze nach Cahours bei 250°; bei einem Drucke von etwa 100 mm scheint sie nach Naumann's nicht ganz bis zu ihr reichenden Versuchen etwa bei 200° zu liegen.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, 1, 463.

die sich mit einem Atom Chlor verbindet, ist $al = 9,01$, und demnach das Molekulargewicht des Chlorides:

$$\mathfrak{M} = n(al + Cl) = n(9,01 + 35,37) = n \cdot 44,38.$$

Diesem entsprechend wäre die Dampfdichte:

$$d = \frac{\mathfrak{M}}{28,87} = n \cdot \frac{44,38}{28,87} = n \cdot 1,537.$$

Für $n = 3$ giebt dies $d = 4,6$, also ziemlich nahe übereinstimmend mit den zwischen etwa 800 bis 1000° gefundenen Werthen. Dem entsprechend ist das Molekulargewicht des Aluminiumchlorides zu $133,1 = 27,04$ Theilen Aluminium + $106,11$ Theilen Chlor in die Tabelle in § 23 eingesetzt worden. Ob aber bei niedrigerer Temperatur das Molekulargewicht doppelt so gross = $266,2$ anzunehmen ist, bleibt hier ebenso wie bei der Essigsäure etwas unsicher, ist jedoch nicht unwahrscheinlich.

Aehnlich wie das Aluminiumchlorid verhalten sich die Chloride des Galliums, des Eisens und einiger anderer Metalle,¹⁾ für welche bei weniger hohen Temperaturen ebenfalls grössere Werthe der relativen Dampfdichte gefunden wurden. Während man aber beim Galliumchlorid durch geeignete Steigerung der Temperatur zu dem in der Tafel des § 23 verzeichneten Werthe gelangen kann, gelingt dies, wie Victor Meyer und Grünbaum²⁾ gezeigt haben, beim Eisenchlorid nicht, weil dasselbe bei der erforderlichen Temperatur sich zersetzt zu Chlorür und freiem Chlor.

§ 27.

Bei den meisten Dämpfen giebt, wie bei dem soeben besprochenen, die Avogadro'sche Regel zur Bestimmung des Molekulargewichtes erst oberhalb einer gewissen mit dem Drucke veränderlichen Temperaturgrenze einen einer stöchiometrischen Quantität entsprechenden Werth für das Molekulargewicht, während unterhalb jener Grenze sich stets grössere Werthe ergeben, welche nicht durch eine Summe von ganzen Atomgewichten dargestellt werden können. Es giebt aber eine ziemlich grosse Anzahl von Verbindungen, deren Dampf eine so geringe Dichte hat, dass das

¹⁾ Sidney Young hat in der „Nature“ vom 27. Dec. 1888, No. 1000, Vol. 39, p. 198 eine Zusammenstellung aller der Chloride etc. gegeben, von denen eine Verdoppelung des Molekulargewichtes behauptet oder nachgewiesen wurde.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 21, 687.

aus dieser berechnete Molekulargewicht kleiner ist als jede durch eine Summe ganzer Atome darstellbare stöchiometrische Quantität.

Dieses eigenthümliche Verhalten zeigen besonders zahlreiche Verbindungen des Stickstoffes, darunter viele Ammoniaksalze; ferner einige Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und anderen Elementen, ferner Schwefelquecksilber, und ausserdem noch manche andere Stoffe.

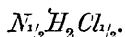
Versucht man für solche Verbindungen das Molekulargewicht nach der Avogadro'schen Regel zu bestimmen, so erhält man stets Zahlen, welche Bruchtheile der im § 25 angenommenen Atomgewichte einschliessen. So fand z. B. Bineau,¹⁾ dass dem Gase, welches man durch Verflüchtigung des Salmiak's erhält, die Dichtigkeit 0,89 zukomme. Darnach wäre das Molekulargewicht:

$$28,87 \times 0,89 = 25,69.$$

Mit Beibehaltung unserer oben bestimmten Atomgewichte ist aber die kleinste stöchiometrische Quantität von der Zusammensetzung des Salmiaks:

$$NH_4Cl = 53,38 = 2 \times 26,69.$$

Das aus der Dichte des Gases berechnete Molekulargewicht entspräche also der Formel:



Ebenso erhielt man für den Fünffachchlorphosphor aus der von Cahours²⁾ zu 3,65 gefundenen Dampfdichte die Molekularformel:

$$P_{1/2}Cl_{5/2} = 103,9$$

und ähnliche für analoge Verbindungen.

Wäre man genöthigt, diese Werthe als die wirklichen Molekulargewichte gelten zu lassen, so würde das Atomgewicht des Stickstoffes, des Phosphors, des Chlores und noch einiger Elemente nur halb so gross anzunehmen sein, als wir im Vorigen sie angenommen haben; denn ein Atom ist ja die kleinste Menge eines Elementes, welche in der Molekel irgend einer Verbindung vorkommen kann.

Wir würden aber mit dieser Reduction noch nicht ausreichen; denn aus der Dichte 0,89³⁾ des in Gas verwandelten carbamin-

¹⁾ Ann. chim. phys. 68, 416.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 1848, 20, 369.

³⁾ H. Rose, Pogg. Ann., 1839, 46, 363.

sauren Ammoniaks (sogenannten wasserfreien kohlensauren Ammoniaks) berechnet sich das Molekulargewicht:

$$\Lambda_{\frac{2}{3}}\text{H}_2\text{C}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{\frac{2}{3}} = 25,97.$$

Um in dieser, und zugleich in der Formel des Salmiaks, ganze Atomzahlen zu erhalten, müsste man das Atomgewicht des Stickstoffes auf $\frac{1}{6}$ des angenommenen oder $\frac{14,01}{6} = 2,335$ zurückführen und in fast allen übrigen Verbindungen dieses Elementes, auch den aller einfachsten, mindestens 6 Atome annehmen.

Die von Mitscherlich zu 5,51 und 5,68¹⁾ und von V. Meyer zu 5,39²⁾ gefundene Dampfdichte des Zinnobers würde auf das stöchiometrisch corrigirte Molekulargewicht $\mathfrak{M} = 154,5$ führen mit $133,2 = \frac{2}{3} \times 199,8$ Gew.-Th. Quecksilber und $21,3 = \frac{2}{3} + 31,98$ Gew.-Th. Schwefel. Darnach müssten die Atomgewichte dieser Elemente auf den dritten Theil des jetzt geltenden Werthes herabgemindert werden.

Um der Nöthigung zu diesen so unbequemen als ungewöhnlichen Annahmen auszuweichen, haben einige namhafte Chemiker, besonders H. Sainte-Claire Deville, die Berechtigung der Avogadro'schen Hypothese überhaupt bestritten und ihr entgegen die früher verbreitet gewesene Ansicht wieder vertheidigt, dass manche Stoffe und unter diesen der Salmiak, im Gaszustande nur halb so viel, andere, wie das Ammoniumcarbamat, nur ein Drittel so viel Molekeln in einem Raumtheile enthielten, als die meisten Gase unter gleichen Umständen enthalten. Diese Ansicht ist nachweislich unrichtig, auch in neuerer Zeit nicht mehr vertheidigt worden.

§ 28.

Schon Mitscherlich³⁾ fand, dass das dem Fünffachchlorphosphor analog zusammengesetzte Antimonchlorid, SbCl_5 , beim Verdampfen in Antimonchlorür, SbCl_3 , und Chlor, Cl_2 , zerfalle. Ebenso zeigte Gladstone⁴⁾ für das Phosphorbromid, PBr_5 , die Zerlegung in PBr_3 und Br_2 . Die ungleiche Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte erlaubt in beiden Fällen die Trennung derselben.

Durch diese und einige ähnliche Beobachtungen wurden fast

¹⁾ Pogg. Ann. 1833, 29 (105), 225. Die angegebenen Zahlen sind die aus dem für sich bestimmten Gewichte des Zinnobers abgeleiteten.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 1118.

³⁾ Pogg. Ann. 1833, 29 (105), 227.

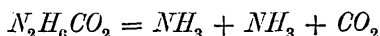
⁴⁾ Phil. Mag. [3] 1849, 35, 345.

gleichzeitig und unabhängig von einander drei verschiedene Chemiker, S. Cannizzaro,¹⁾ H. Kopp²⁾ und A. Kekulé,³⁾ zu der Ansicht geführt, ein solcher Zerfall finde auch bei der Verflüchtigung aller der anderen Verbindungen statt, welche auf ein Atom *N*, *P*, *As*, *Sb* u. s. w. mehr als drei Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff enthalten, also beim Fünffachchlorphosphor, beim Salmiak u. s. f.⁴⁾ Diese Annahme giebt für das scheinbar aussergewöhnliche Verhalten dieser Substanzen eine sehr einfache Erklärung. Sie bilden in Wirklichkeit keine Ausnahme von der Regel Avogadro's, enthalten vielmehr im gasförmigen Zustande in gleichen Räumen ebenso viele Molekeln wie alle übrigen Gase. Aber diese Molekeln sind unter sich nicht gleich; bei den Chloriden und Bromiden z. B. hat die eine Hälfte die Zusammensetzung *SbCl₃* oder *PBr₃* etc., die andere ist *Cl₃*, *Br₃* etc. Die Dichte des Gemisches muss daher das arithmetische Mittel aus den Dichtigkeiten der beiden zu gleichen Volumen mit einander gemischten Substanzen sein.

Ganz ebenso ist die Dichte des in Gas verwandelten Salmiaks (0,89) das Mittel aus der der Salzsäure (1,25) und der des Ammoniaks (0,59), und das nach Avogadro's Regel aus derselben zu $26,69 = N_{1/2}H_2Cl_{1/2}$ berechnete scheinbare Molekulargewicht ist nichts weiter als das arithmetische Mittel aus den Molekulargewichten der genannten beiden Bestandtheile:

$$N_{1/2}H_2Cl_{1/2} = \frac{NH_3 + HCl}{2} = \frac{17,01 + 36,37}{2} = 26,69.$$

Das Carbatat des Ammoniums dagegen muss, wenn es beim Uebergehe in den Gaszustand nach der Gleichung:



zu 2 Raumtheilen Ammoniak und einem Raumtheile Kohlensäureanhydrid zerfällt, ein Gas geben, dessen Dichtigkeit nur ein Drittel beträgt von der Summe der Dichtigkeiten seiner Bestandtheile (0,59 für das Ammoniak und 1,53 für die Kohlensäure). Das ist in der That der Fall; denn es ist dieses Drittel

$$\frac{0,59 + 0,59 + 1,53}{3} = 0,90,$$

¹⁾ Nota sulle condensazioni di vapore, im Anhang des citirten Sunto etc.; auch: Nuovo Cimento 6, 428, 1857; Ostwald's Klassiker, No. 30.

²⁾ Lieb. Ann. 1858, 105, 390.

³⁾ Ibid. 1858, 106, 143. Vergl. auch dessen Lehrbuch I, S. 443.

⁴⁾ Vergl. auch Kopp, Jahresbericht für 1859, S. 27.

übereinstimmend mit der von H. Rose gefundenen Dichte 0,89; und das scheinbare Molekulargewicht wird:

$$N_{\frac{1}{2}}H_2C_{\frac{1}{2}}O_{\frac{1}{2}} = \frac{2 \cdot NH_3 + CO_2}{3} = \frac{2 \cdot 17,01 + 43,89}{3} = 25,97.$$

Diese zunächst hypothetisch aufgestellten Ansichten haben sehr bald für verschiedene hierher gehörige Substanzen die experimentelle Bestätigung erhalten. So zeigte zunächst Pebal¹⁾ den Zerfall des Salmiaks, indem er durch Diffusion in einer Atmosphäre von Wasserstoff einerseits Salzsäure, andererseits Ammoniak abschied. Wanklyn und Robinson²⁾ bewiesen in ähnlicher Weise den Zerfall des Fünffachchlorphosphors in Dreifachchlorphosphor und Chlor. K. Than³⁾ zeigte, dass bei der Mischung von Chlorwasserstoff und Ammoniak bei 350° eine irgend erhebliche Wärmeentwicklung, wie sie eine chemische Verbindung zu begleiten pflegt, nicht eintritt. Dies wird bestätigt durch die spätere Beobachtung von Marignac,⁴⁾ dass zur Verflüchtigung des Salmiaks ziemlich ebenso viel Wärme verbraucht wird, wie bei der Bildung desselben aus Ammoniak und Salzsäure sich entwickelt, mithin, den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie zufolge, bei der Verflüchtigung zugleich eine Zerlegung in die ursprünglichen Bestandtheile stattfindet.

Jetzt wird es allgemein als zweifellos betrachtet, dass alle diese Verbindungen wirklich zerfallen, also keine Nöthigung vorliegt, weder Avogadro's Hypothese zu verwerfen, noch auch die aus derselben hergeleiteten Atomgewichte in der oben angegebenen Weise zu verkleinern.

§. 29.

Das bisher besprochene Mittel zur Feststellung des Atomgewichtes lässt noch eine Lücke; denn die Regel, dass die kleinste in der Molekel einer Verbindung vorkommende Menge eines Grundstoffes als das Atom desselben betrachtet werde, ist offenbar nicht zureichend. Sie setzt voraus, dass uns für jedes Element wenigstens eine von denjenigen Verbindungen im Gaszustande bekannt sei, welche in der Molekel nur ein Atom, also unter allen überhaupt möglichen Verbindungen die geringste Menge dieses Elementes in

¹⁾ Lieb. Ann. 1862, **123**, 199.

²⁾ Lond. Roy. Soc. Proc. **12**, 507 u. a. a. O.; s. Will, Jahresber. der Chem. für 1863, S. 38.

³⁾ Lieb. Ann. 1864, **131**, 129.

⁴⁾ Compt. rend. **68**, 877; Strecker's Jahr.-Ber. für 1868, S. 71.

einem bestimmten Volumen enthalten, oder mit anderen Worten, in welchen das betreffende Element in der grösstmöglichen Verdünnung, der geringsten Condensation vorkommt.

Da wir aber vielleicht niemals mit absoluter Sicherheit werden behaupten können, dass uns für jedes Element eine solche Verbindung bekannt sei, so ist die Kenntniss der Molekulargrösse, d. h. der Dichte im Gaszustande, streng genommen nur ausreichend, für den Werth des Atomgewichtes eine Maximalgrenze zu bestimmen. Wenn z. B., in der oben angegebenen Einheit ausgedrückt, jede uns bekannte Sauerstoffverbindung mindestens 15,96 Gewichtseinheiten Sauerstoff in der Molekel enthält, so schliessen wir, dass das Atom des Sauerstoffes nicht mehr als 15,96 Einheiten wiegen könne. Es ist aber a priori nicht erwiesen, dass diese Quantität nicht etwa aus zwei oder mehr mit einander fest verbundenen Atomen bestehe, demnach das Atomgewicht des Sauerstoffes vielleicht doch = 7,98 also rund = 8 zu setzen sei, wie es lange Zeit hindurch in Wirklichkeit angenommen worden ist. Wahrscheinlich ist dieses freilich nach § 23 durchaus nicht.

Es geschieht selten in den theoretischen Naturwissenschaften, dass ein allgemeines Ergebniss der Spekulation, ein aus dem empirischen Materiale gefolgertes Princip, sichere Geltung gewinnt, so lange es nur von einem einzigen Gesichtspunkte aus abgeleitet werden kann. Der Werth einer solchen theoretischen Folgerung steigt aber sofort ausserordentlich, sobald man auf ganz verschiedenen Wegen ungezwungen zu demselben Resultate gelangt.

Dies gilt in vollem Maasse auch von den aus der Dichtigkeit der Gase und Dämpfe gefolgerten Atomgewichten. Die Kenntniss der Dichte erlaubt zwar noch etwas weiter gehende Folgerungen über die relative Masse der Atome, als wir im vorhergehenden gezogen haben; aber die auf dem angegebenen Wege bestimmten Werthe der Atomgewichte würden für uns nicht den an Sicherheit grenzenden Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn sie nicht, wie Cannizzaro in klarer und überzeugender Weise gezeigt hat,¹⁾ eine Bestätigung fänden in ihrer gesetzmässigen Beziehung zu einer anderen wesentlichen Eigenschaft der Materie, zur specifischen Wärme. Die Kenntniss der letzteren bildet daher ein zweites wichtiges Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

¹⁾ Sunto di un corso di filosofia chimica. Pisa 1858; Ostwald's Klassiker, No. 30.

III. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Wärmecapacität im starren Zustande.

§ 1.

Bereits 1819 gelangten Dulong und Petit¹⁾ durch ihre sorgfältigen Messungen der specifischen Wärme von 13 chemisch einfachen Stoffen zu dem so interessanten als wichtigen Ergebnisse, dass die (auf die Gewichtseinheit bezogene) specifische Wärme dieser Elemente dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional, mithin der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen geradezu proportional sei. Sie berechneten durch Multiplication der für die specifische Wärme gefundenen Werthe mit den Atomgewichten die relative Wärmecapacität der Atome selbst und fanden, dass die so erhaltenen Produkte von specifischer Wärme und Atomgewicht für alle untersuchten Elemente gleich seien. Sie folgerten daraus das allgemeine Gesetz:

„Die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Capacität für die Wärme.“

Die Einfachheit dieses von Dulong und Petit aufgestellten Naturgesetzes konnte die Erwartung hervorrufen, dasselbe werde bei den Chemikern sofortige Anerkennung und freudige Aufnahme finden. Aber der vorsichtige Skepticismus der Chemiker liess ihm diese keineswegs unmittelbar und rückhaltslos zu Theil werden. Und in der That wäre eine solche Anerkennung vorschnell und übereilt gewesen.

In der richtigen Erwägung, dass die chemische Analyse nicht allein und endgültig über die Grösse des Atomgewichtes entscheiden könne, vielmehr immer die Wahl zwischen mehreren, zu einander in einfachen rationalen Verhältnissen stehenden Zahlen offen lasse,

¹⁾ Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, Ann. chim. phys. 10, 395—413.

hatten Dulong und Petit, um ihrem Gesetze für alle untersuchten Elemente Gültigkeit zu verschaffen, für vier Metalle, nämlich Wismuth, Platin, Silber und Kobalt, statt des bis dahin gebräuchlichen Atomgewichtes, ein Multiplum oder Submultiplum substituiert und ausserdem die Atomgewichte aller anderen Metalle im Verhältniss zu dem des Schwefels auf die Hälfte der Berzelius'schen Werthe erniedrigt. Diese vorgeschlagenen Aenderungen der Atomgewichte, die bis auf zwei später durchdrangen, stiessen damals auf Bedenken, wenn auch nicht auf geraden Widerspruch. Berzelius namentlich, die erste Autorität auf diesem Gebiete, forderte mit Recht zunächst eine weitere Ausdehnung der Untersuchungen, indem er sagte:¹⁾ „Versucht man diese Ideen auch auf zusammengesetzte Körper zu übertragen, und bestätigt sich auch hier das Resultat, so wird es die Grundlage einer der schönsten Seiten der chemischen Theorie ausmachen.“

§ 2.

Dieser Forderung zu genügen, war Dulong und Petit nicht gelungen. Den ersten erfolgreichen Schritt zu diesem Ziele that F. Neumann, indem er 1831 zeigte,²⁾ dass auch äquivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen gleiche Wärmecapacität haben, und dass diese Gleichheit nicht etwa durch die bei ähnlich zusammengesetzten Stoffen häufig gleiche Krystallform bedingt wird, vielmehr auch ungleich krystallisirende Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. Kalkspath und Arragonit) gleiche Capacität haben.

Neumann versuchte nicht, das von ihm für verschiedene Gruppen von Verbindungen entdeckte Gesetz mit dem von den französischen Forschern für die Elemente gefundenen in unmittelbare Beziehung zu bringen. Diesen Versuch wagte, aber mit entschiedenem Unglück, Avogadro, der bald nachher³⁾ zahlreiche, aber weniger zuverlässige⁴⁾ Bestimmungen der specifischen Wärme sowohl einfacher als zusammengesetzter Stoffe veröffentlichte.

¹⁾ In seinem ersten Jahresberichte, deutsche Ausgabe, S. 19; noch im 21. Jahresberichte, S. 6, spricht er seine Bedenken aus gegen die von Regnault aus seinen Bestimmungen der spec. Wärme gezogenen Folgerungen.

²⁾ Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien. Pogg. Ann. 23, 1.

³⁾ Aus den Memorie della Società italiana delle Scienze T. 20 in den Ann. chim. phys. 1834, 55, 80 und 57, 113.

⁴⁾ Siehe u. a. Regnault's Kritik, Ann. chim. phys. 1840, 73, 10.

Die Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen der specifischen Wärme der Verbindungen und der ihrer Bestandtheile hat sich erst nach und nach, und nicht ohne mancherlei Irrthümer durchzumachen, durch die Arbeiten verschiedener Forscher, besonders von R. Hermann, V. Regnault, de la Rive und Marcet, H. Schröder, A. C. Woestyn, H. Kopp¹⁾ und H. F. Weber entwickelt und ist auch jetzt noch nicht als völlig abgeschlossen zu betrachten.

§ 3.

Je weiter die Untersuchungen über die specifische Wärme fortgeschritten, desto deutlicher zeigte sich, wie sehr die Vorsicht gerechtfertigt war, mit der Berzelius und die seiner Autorität folgenden Chemiker die aus den Bestimmungen jener Eigenschaft hergenommenen Vorschläge zu Aenderungen der Atomgewichte aufnahmen.

Zunächst waren es die Schwierigkeiten der Untersuchung, die durch dieselbe bedingte Unsicherheit der Ergebnisse²⁾ und Ungewissheit über die Reinheit der untersuchten Stoffe, die zur Vorsicht mahnten. Mit der wachsenden Sicherheit der Methoden wuchs andererseits die Erkenntniss, dass die specifische Wärme selbst keine constante, vielmehr eine veränderliche Grösse sei, dass folglich, was schon Avogadro 1834 aussprach³⁾ und auch Regnault ausführte⁴⁾, das Dulong-Petit'sche Gesetz nur angenähert gelten könne.

Die Wärmecapacität, wie sie die Beobachtung ergiebt, wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur; sie ist bei einer und derselben Substanz im flüssigen Zustande grösser, in einigen Fällen, z. B. beim Wasser und beim Jod, sogar doppelt so gross, als im festen, in durch Hämmern verdichteten Metallen kleiner als in ausgeglühten; allotrope Zustände eines und desselben Stoffes haben manchmal ganz verschiedene Capacität; so zeigt z. B. unter gleichen äusseren Umständen der Kohlenstoff in seinen Modificationen als Diamant und Graphit verschiedene Capacitäten.

¹⁾ Ueber den Antheil, den diese u. a. Forscher an dieser Entwicklung genommen, s. die historische Einleitung zu Kopp's Untersuchungen über die spec. Wärme, Lieb. Ann. 1864, 3. Suppl.-Bd., S. 5 ff.

²⁾ Dulong und Petit fanden z. B. die spec. W. des metallischen Kobalt um fast die Hälfte ihres Werthes zu gross und folgerten daraus, das Atomgewicht müsse auf $\frac{2}{3}$ des bis dahin angenommenen Werthes reducirt werden.

³⁾ a. a. O., 55, 80.

⁴⁾ a. a. O., 73, 66.

Alle diese Verhältnisse mussten erst durch umfassende zuverlässige Beobachtungen aufgeklärt werden, ehe die theoretische Chemie aus den Entdeckungen von Dulong und Petit und Neumann dauernden Nutzen zu gewinnen vermochte. Diese Möglichkeit herbeigeführt zu haben ist vor allem das Verdienst Regnault's, der seit 1840 durch zahlreiche Beobachtungen¹⁾ die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes für eine grosse Zahl von Elementen nachwies und das Neumann'sche Gesetz erheblich erweiterte und ausdehnte.

Durch die Bemühungen Regnault's wurde es ausser Zweifel gestellt, dass wir dem von Dulong und Petit aufgestellten Gesetze mit grosser Annäherung Gültigkeit zuerkennen dürfen für die weit überwiegende Mehrzahl der Elemente, dass wir also für diese Elemente diejenige stöchiometrische Quantität als Atomgewicht betrachten können, welche mit der specifischen Wärme multiplicirt für alle Elemente nahezu dasselbe Produkt liefert. Dieses Produkt stellt die Wärmecapacität des Atomes dar, die gewöhnlich kurz als Atomwärme bezeichnet wird. Nimmt man für die Atomgewichte das des Wasserstoffes zur Einheit und für die Wärmecapacitäten die des flüssigen Wassers, so liegt der Zahlenwerth dieses Produktes zwischen den Zahlen 5 und 7; er ist für die meisten Elemente etwas grösser als 6, nämlich etwa 6,4. Bezieht man dagegen die Atomgewichte, wie Berzelius that, auf das des Sauerstoffes = 100, so schwanken die Werthe des Produktes um die Zahl 40. Dabei ist jedoch immer vorausgesetzt, dass die Wärmecapacität derselben unter analogen Verhältnissen gemessen werde, insbesondere im festen Aggregatzustande und bei Temperaturen, welche weit unter dem Schmelzpunkte der Substanz liegen. Die Abweichungen sind meist um so grösser, je weniger dieser Bedingung genügt werden konnte.

Es blieben aber auch nach den Arbeiten Regnault's noch einige Elemente übrig, für welche diejenige stöchiometrische Quantität, die mit der in üblicher Weise bestimmten Wärmecapacität das von der Dulong-Petit'schen Regel geforderte Produkt giebt, nicht wohl das Atomgewicht darstellen konnte. Die specifische Wärme dieser Elemente wurde dann von H. F. Weber²⁾

¹⁾ Ann. chim. phys. 1840, 73, 5; [3] 1840, 1, 129; 1843, 9, 322 und spätere Abhandlungen in den Compt. rend. und den Ann. chim. phys.

²⁾ Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium. I. Abhandlung: Die Abhängigkeit der spec. Wärme der isolirten Elemente

mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, welche auch diese Elemente dem Gesetze von Dulong und Petit unterordnete, zugleich aber zeigte, dass dieses Gesetz nur innerhalb eines bestimmten, nicht nur nach oben, sondern auch nach unten begrenzten Temperaturintervalles Gültigkeit hat.

§ 4.

Die spezifische Wärme der Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium war vor Weber's Arbeit nur für Temperaturen zwischen Schmelz- und Siedpunkt des Wassers bestimmt und dabei sehr viel kleiner gefunden worden, als sie nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die nach Avogadro's Regel bestimmten Atomgewichte hätte sein sollen. Man hatte aber nicht nur für verschiedene allotropische Modifikationen eines und desselben Elementes, sondern auch für eine und dieselbe Modifikation hatten verschiedene Forscher sehr verschiedene Werthe erhalten. Durch eine genaue Vergleichung aller ausgeführten Bestimmungen wurde Weber zu der Ansicht geführt, der Grund der bis dahin unerklärten Unterschiede der gefundenen Werthe möchte in einer sehr starken Veränderlichkeit der specifischen Wärme dieser Elemente mit der Temperatur zu suchen sein. Ausgedehnte Versuchsreihen, in welchen die specifische Wärme des Kohlenstoffes für sehr verschiedene zwischen -80° und $+1060^{\circ}$ C. liegende Temperaturen, die des Bors und die des Siliciums für solche zwischen -80° und 260° C. bestimmt wurde, bestätigten nicht nur diese Ansicht, sondern zeigten auch, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur die specifische Wärme nahezu constant wird und dann dem Dulong-Petit'schen Gesetze entspricht. Diese Grenze liegt für das Silicium bei etwa 200° C., für die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes aber erst in der Rothgluth bei etwa 600° C. Für Bor wurde sie durch das Experiment nicht direkt ermittelt; die angestellten Beobachtungen zeigen aber eine solche Uebereinstimmung im Verhalten des Bor's mit dem des Kohlenstoffes, dass mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit auch für das Bor die Grenze bei etwa 500 bis 600° C. angenommen werden kann. Zugleich bestätigte Weber die Wahrnehmung früherer Forscher, dass von den allotropen Modi-

Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur; von Dr. H. F. Weber. Stuttgart, Mezler, 1874; Pogg. Ann. 1875, 154, 367. Vorläufige Mittheilung eines Theiles dieser Arbeit: Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1872, 5, 303.

ficationen des Kohlenstoffes der Graphit unterhalb der beginnenden Rothgluth eine erheblich grössere Wärmecapacität besitzt, als der Diamant; er fand aber, dass in der Glühhitze dieser Unterschied so klein wird, dass er mit Sicherheit nicht mehr gemessen werden konnte. Entgegen den früheren Angaben zeigte aber Weber, dass zwischen Graphit, dichter fossiler Kohle (von Wunsiedel) und poröser Holzkohle ein merklicher Unterschied der specifischen Wärme nicht besteht, der Kohlenstoff also in thermischer Beziehung nur zwei Modificationen zeigt, die durchsichtige und die undurchsichtige, welche in der Glühhitze, wo ihr optischer Unterschied verschwindet, auch thermisch fast vollständig zusammenfallen. Bor und Silicium scheinen sich ähnlich zu verhalten.

Eine grosse Veränderlichkeit mit der Temperatur zeigt nach Beobachtungen von Nilson und Pettersson¹⁾ auch die specifische Wärme des Berylliums. Sie nimmt mit steigender Temperatur zwar nicht so rasch zu wie die von Bor und Kohlenstoff, jedoch rascher als die des Siliciums.

Nachstehende Tafel enthält für die in Spalte I angegebenen Elemente und deren Modificationen in Spalte II unter c den für die in Spalte III unter t aufgeführte Temperatur von Weber, Nilson und Pettersson und Moissan,²⁾ gefundenen Werth der specifischen Wärme, bezogen auf die des flüssigen Wassers von 0°C . als Einheit. Die Zahlen unter c geben also an, welcher Theil einer Wärmeeinheit erforderlich ist, um die Gewichtseinheit der betreffenden Substanz von der Temperatur t° auf $(t + 1)^{\circ}\text{C}$. zu erwärmen. Da die Werthe von c sich der unmittelbaren Beobachtung entziehen, so wurden dieselben durch eine zweckmässige Interpolation aus den bei der Abkühlung oder Erwärmung um bestimmte Temperaturintervalle abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemengen berechnet. Weil die zur Zeit von Weber's Arbeit für ziemlich reines Bor gehaltenen octaëdrischen Krystalle nach Hampe's Untersuchung³⁾ eine nach der Formel $\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{48}$ zusammengesetzte Verbindung mit 13,00% Al , 3,78% C und 83,22% B bilden, habe ich die in Spalte IIa aufgeführten, von Weber gefundenen Werthe auf reines Bor umgerechnet, unter der Voraussetzung, dass die nach den Beobachtungen von V. Regnault und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1451, 1784.

²⁾ Compt. rend. 1893, **116**, 924.

³⁾ Lieb. Ann. 1876, **183**, 98.

H. Kopp anscheinend ebenfalls mit der Temperatur etwas wachsende spezifische Wärme des Aluminiums bei 0° $c = 0,20$ und $c = 0,23$ bei 233° C., dazwischen aber der Temperatur proportional veränderlich, und dass die spezifische Wärme des Kohlenstoffes in diesen Krystallen die des Diamantes sei. Die so berechneten Werthe von c sind in Spalte II angegeben. Moissan's Beobachtungen sind mit reinem amorphen Bor angestellt. Auch die von Nilson und Pettersson gefundenen Zahlen sind von diesen Autoren auf reines Beryllium umgerechnet. Spalte IV zeigt unter Δc die Zunahme der specifischen Wärme für 1° C. in dem betreffenden Temperaturintervall, Spalte V unter Δ das nach Avogadro's Regel bestimmte Atomgewicht und VI unter $\Delta \cdot c$ das Produkt desselben und der specifischen Wärme.

I	IIa c'	II c	III t	IV Δc	V Δ	VI Δc
Bor, in Quadratoctäedern krystallisirt (Weber)	0,1915	0,196	— 39,6°	0,000800	10,9	2,14
„ „ „	0,2382	0,249	+ 26,6	0,000788	10,9	2,71
„ „ „	0,2737	0,289	+ 76,7	0,000757	10,9	3,14
„ „ „	0,3069	0,326	+ 125,8	0,000675	10,9	3,55
„ „ „	0,3378	0,360	+ 177,2	0,000543	10,9	3,92
„ „ „	0,3663	0,391	+ 233,2		10,9	4,26
Bor, amorph (Moissan)	—	0,3066	+ 50	0,000740	10,9	3,37
„ „ „	—	0,3776	+ 146	0,000831	10,9	4,15
„ „ „	—	0,4333	+ 213		10,9	4,77
Kohlenstoff (Weber)						
a) Diamant	—	0,0635	— 50,5	0,000802	11,97	0,76
„	—	0,0955	— 10,6	0,000812	11,97	1,15
„	—	0,1128	+ 10,7	0,000837	11,97	1,35
„	—	0,1318	+ 33,4	0,000859	11,97	1,58
„	—	0,1532	+ 58,3	0,000856	11,97	1,84
„	—	0,1765	+ 85,5	0,000831	11,97	2,12
„	—	0,2218	+ 140,0	0,000779	11,97	2,66
„	—	0,2733	+ 206,1	0,000716	11,97	3,28
„	—	0,3026	+ 247,0	—	11,97	3,63
„	—	0,4408	+ 606,7	—	11,97	5,29

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV <i>Δc</i>	V <i>A</i>	VI <i>A. c</i>
a) Diamant	0,4489	+ 806,5 ⁰	—	11,97	5,39
„	0,4589	+ 985,0	—	11,97	5,51
b) Graphit	0,1138	— 50,3	0,000749	11,97	1,37
„	0,1437	— 10,7	0,000777	11,97	1,73
„	0,1604	+ 10,8	0,000764	11,97	1,93
„	0,1990	+ 61,3	0,000715	11,97	2,39
„	0,2542	+ 138,5	0,000672	11,97	3,05
„	0,2966	+ 201,6	0,000596	11,97	3,56
„	0,3250	+ 249,3	—	11,97	3,88
„	0,4454	+ 641,9	—	11,97	5,35
„	0,4539	+ 822,0	—	11,97	5,45
„	0,4670	+ 977,9	—	11,97	5,50
Silicium, kryst. (Weber)	0,1360	— 39,8	0,000550	28,3	3,85
„	0,1697	+ 21,6	0,000382	28,3	4,80
„	0,1833	+ 57,1	0,000235	28,3	5,19
„	0,1901	+ 86,0	0,000148	28,3	5,38
„	0,1964	+ 128,7	0,000085	28,3	5,56
„	0,2011	+ 184,3	0,000038	28,3	5,69
„	0,2029	+ 232,4	—	28,3	5,74
Beryllium ¹⁾	0,3973	+ 23	0,00101	9,03	3,61
(Nilson u. Pettersson)	0,4481	+ 73	0,00085	9,03	4,06
„	0,5193	+ 157	0,00063	9,03	4,69
„	0,5819	+ 257	—	9,03	5,25
Beryllium (Humpidge ²⁾)	0,3756	0	0,00095	9,03	3,39
„	0,4702	100	0,00072	9,03	4,24
„	0,5420	200	0,00049	9,03	4,89
„	0,5910	300	0,00026	9,03	5,34
„	0,6172	400	0,00003	9,03	5,57
„	0,6206	500	—	9,03	5,60

¹⁾ Die Werthe der wahren spec. Wärme sind von mir aus denen der scheinbaren berechnet. (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 13, 1784).

²⁾ Roy. Soc. Proc. No. 239, 1885.

Obschon nach den Untersuchungen Weber's die älteren Bestimmungen der specifischen Wärme der drei Elemente für die Ermittlung der Atomgewichte nicht mehr verwerthet werden können, mögen sie doch hier, der Vollständigkeit wegen, eine Stelle finden, jedoch mit Ausnahme der mit poröser Kohle angestellten, welche zu grosse Zahlen ergaben, weil durch Einsaugen des Wassers in die Kohle viel Wärme erzeugt wird. (S. H. F. Weber a. a. O. S. 54 ff.) Die Anordnung nachstehender Tafel ist die gleiche, wie die der vorigen, nur dass Spalte IV die Namen der Beobachter in den Abkürzungen: Rg für V. Regnault,¹⁾ Kp für H. Kopp,²⁾ BW für Bettendorf und Wüllner,³⁾ MD für Mixter und Dana⁴⁾ angiebt. Die in Spalte III angegebenen Werthe von t sind unter der nach Webers Arbeit zwar nicht ganz streng richtigen, aber als Annäherung zulässigen Voraussetzung berechnet, dass die spec. Wärme innerhalb der Temperaturgrenzen, zwischen denen sie gemessen wurde, eine lineare Function der Temperatur sei.

I	II c	III t	IV Beob.	V d	VI $d.c$
Bor, amorph	0,254	+36°	Kp 1864	B = 10,9	2,8
„ krystallisirt	0,230	+36	Kp 1864	B = 10,9	2,5
„ „ ⁵⁾	0,252	+50	MD 1873	B = 10,9	2,7
„ „	0,262	+54	Rg 1861	B = 10,9	2,9
„ „	0,225	+55	Rg 1861	B = 10,9	2,5
„ „	0,257	+57	Rg 1861	B = 10,9	2,8
„ „graphitisch“	0,235	+58	Rg 1861	B = 10,9	2,6
Kohlenstoff:					
a) Diamant	0,143	+47	BW 1868	C = 11,97	1,7
„	0,147	+54	Rg 1841	C = 11,97	1,8
b) Hochofengraphit	0,165	+36	Kp 1864	C = 11,97	2,0
„	0,186	+45	BW 1868	C = 11,97	2,2
„	0,197	+55	Rg 1841	C = 11,97	2,4
c) natürl. Graphit	0,174	+36	Kp 1864	C = 11,97	2,1
„	0,188	+46	BW 1868	C = 11,97	2,3
„	0,198	+57	Rg 1866	C = 11,97	2,4

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 1841, 1, 202—205; 1861, 63, 24—38; [4] 1866, 7, 450—462.

²⁾ Lieb. Ann. 1864 und 1865. 3. Suppl.-Bd., S. 63—73.

³⁾ Pogg. Ann. 1868, 133. Bezüglich der Berechnung dieser Beobachtungen s. H. F. Weber a. a. O., S. 5.

⁴⁾ Lieb. Ann. 1873, 169, 388.

⁵⁾ Das Bor wurde analysirt und die Wärmecapacität der Verunreinigungen in Abzug gebracht.

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV Beob.	V <i>A</i>	VI <i>A. c</i>
Silicium, geschmolzen	0,138	+ 35°	Kp 1864	Si = 28,3	3,9
„ „	0,166	+ 60	Rg 1861	Si = 28,3	4,7
„ krystallisirt	0,165	+ 35	Kp 1864	Si = 28,3	4,7
„ „ 1)	0,171	+ 50	MD 1873	Si = 28,3	4,9
„ „	0,173	+ 60	Rg 1861	Si = 28,3	4,9

§ 5.

Bei keinem der übrigen bis jetzt auf ihre Wärmecapacität im starren Zustande untersuchten Elemente ist eine so grosse Veränderlichkeit derselben, wie bei den im vorigen Paragraphen besprochenen, beobachtet worden. So weit die Beobachtungen reichen, wächst ihre specifische Wärme zwar ebenfalls mit steigender Temperatur, jedoch nur etwa in dem Grade, wie die des Kohlenstoffes in und oberhalb der Rothgluth und die des Siliciums von etwa 200° C. an aufwärts. Nur in der Nähe des Schmelzpunktes und bei solchen Elementen, welche vor dem Schmelzen erweichen, schon ziemlich weit unterhalb desselben zeigt sich in der Regel eine stärkere Zunahme der Wärmecapacität mit steigender Temperatur. Die hinreichend weit unterhalb des Schmelzpunktes bestimmte specifische Wärme gehorcht dem Gesetze von Dulong und Petit; d. h. es lässt sich für jedes Element eine stöchiometrische Quantität, das thermische Atomgewicht, angeben, deren Produkt mit der specifischen Wärme, die Atomwärme, für alle Elemente nahezu denselben Werth hat.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht aller der Elemente, deren Capacität im festen Aggregatzustande bis jetzt mit einiger Sicherheit bestimmt wurde.²⁾ Spalte I zeigt wieder den Namen des Elementes; Spalte II unter *c* die specifische Wärme desselben, bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit für die in Spalte III unter *t* angegebene Temperatur;³⁾ Spalte IV den Namen

¹⁾ Das Silicium wurde analysirt und die Capacität der Verunreinigungen in Abzug gebracht.

²⁾ Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Bestimmungen findet sich auch in Nr. 276 der Smithsonian Miscellaneous Collections; the Constants of Nature, part. II, compiled by F. W. Clarke, Washington 1876.

³⁾ Diese Temperatur *t* ist in der Regel das arithmetische Mittel aus den Grenzen, zwischen denen die specifische Wärme bestimmt wurde; für B, C, Si, Be s. § 4.

des Beobachters in den Abkürzungen: Rg für Regnault,¹⁾ Kp für Kopp,²⁾ N für Neumann,³⁾ BW für Bettendorf und Wüllner,⁴⁾ Bn für Bunsen,⁵⁾ Wb für H. F. Weber,⁶⁾ MD für Mixter und Dana,⁷⁾ H für Hillebrand,⁸⁾ Ni für Nilson, NP für Nilson und Pettersson,⁹⁾ Bt für Berthelot,¹⁰⁾ ZB für Zimmermann und Blümcke,¹¹⁾ Ms für Moissan,¹²⁾ Rs für Richards,¹³⁾ JK für Jaeger und Krüss,¹⁴⁾ PJ für Pebal und Jahn,¹⁵⁾ F für Fabre;¹⁶⁾ Spalte V unter A diejenige stöchiometrische Quantität, welche als Atomgewicht (bezogen auf 1 Atom Wasserstoff als Einheit) angenommen werden muss, damit das Produkt derselben und der specifischen Wärme der Zahl 6,4 so nahe wie möglich komme; Spalte VI enthält unter A.c den Zahlenwerth des Produktes aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme, die Atomwärme.

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV Beob.	V <i>A</i>	VI <i>A.c</i>
Lithium	0,941	+ 64° C.	Rg	Li = 7,01	6,6
Beryllium	0,582	+ 257	NP	Be = 9,03	5,2
„	0,621	+ 500	Hp	Be = 9,03	5,6
Bor, kryst. ¹⁷⁾	0,366	+ 233	Wb	B = 10,9	4,3
„	0,5(?)	+ 600	Wb ¹⁸⁾	B = 10,9	(5,5)
„ amorph	0,433	+ 213	Ms	B = 10,9	4,8

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 1840, 73, 5; [3] 1841, 1, 129; 1843, 9, 322; 1849, 26, 261; 1853, 38, 129; 1856, 46, 257; 1861, 63, 5; 1862, 67, 427.

²⁾ Lieb. Ann. 1863, 126, 362; 1864 u. 1865, 3. Suppl.-Bd., 1 u. 289.

³⁾ Pogg. Ann. 1865, 126, 123.

⁴⁾ Pogg. Ann. 1868, 133, 293. Bezüglich der Berechnung dieser Beobachtungen s. H. F. Weber an d. a. Orte.

⁵⁾ Pogg. Ann. 1870, 141, 1.

⁶⁾ a. d. S. 84 a. O.

⁷⁾ Lieb. Ann. 1873, 169, 388.

⁸⁾ Pogg. Ann. 1876, 158, 71 ff.

⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 381; Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, Mai 1878; Wied. Ann. 4, 554; Zeitschr. f. physik. Chemie 1887, 1, 28.

¹⁰⁾ Ann. chim. phys. [5], 1878, 15, 242.

¹¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 847; Lieb. Ann. 1883, 216, 14; Wied. Ann. 1884, 23, 173.

¹²⁾ Compt. rend. 1893, 116, 924.

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1892, Ref. 271.

¹⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 2052.

¹⁵⁾ Wied. Ann. 1886, 27, 584.

¹⁶⁾ Compt. rend. 1887, 105, 1249.

¹⁷⁾ s. oben S. 78 u. 79.

¹⁸⁾ Hypothetische Annahme; vgl. § 4.

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV Beob.	V <i>A</i>	VI <i>A . c</i>
Kohlenstoff:					
a) Diamant	0,459	+ 985° C.	Wb	C = 11,97	5,5
b) Graphit	0,467	+ 978	Wb	C = 11,97	5,5
Natrium	0,293	— 14	Rg	Na = 23,00	6,7
Magnesium	0,245	+ 36	Kp	Mg = 24,3	6,0
„	0,250	+ 60	Rg	Mg = 24,3	6,1
Aluminium	0,202	+ 37	Kp	Al = 27,04	5,5
„	0,214	+ 60	Rg	Al = 27,04	5,8
„	0,232	+ 100	Rs	Al = 27,04	6,5
Silicium, krystallisirt	0,203	+ 232	Wb	Si = 28,3	5,7
Phosphor, gelb	0,174	— 34	Rg	P = 30,96	5,4
„ „	0,189	+ 19	Rg	P = 30,96	5,9
„ roth	0,170	+ 67	Rg	P = 30,96	5,3
Schwefel, rhomb.	0,163	+ 31	Kp	S = 31,98	5,2
„ „	0,171	+ 50	Bn	S = 31,98	5,5
„ „	0,178	+ 67	Rg	S = 31,98	5,7
„ geschmolzen	0,203 ¹⁾	+ 56	Rg	S = 31,98	6,5
Kalium	0,166	— 34 ²⁾	Rg	K = 39,03	6,5
Calcium	0,170	+ 50	Bn	Ca = 39,91	6,8
Titan	0,143	+ 156	NP	Ti = 48,0	6,8
Chrom	0,100 ³⁾	+ 36	Kp	Cr = 52,0	5,2 ³⁾
„	0,122	+ 50	JK	Cr = 52,0	6,4
Mangan ⁴⁾	0,122	+ 55	Rg	Mn = 54,8	6,7
Eisen	0,112	+ 31	Kp	Fe = 55,9	6,3
„	0,114	+ 58	Rg	Fe = 55,9	6,4
Kobalt ⁵⁾	0,107	+ 55	Rg	Co = 58,6	6,3
Nickel ⁵⁾	0,108	+ 55	Rg	Ni = 58,7	6,4
Kupfer	0,0930	+ 35	Kp	Cu = 63,4	5,9
„	0,0952	+ 58	Rg	Cu = 63,4	6,0
Zink	0,0932	+ 33	Kp	Zn = 65,1	6,1
„	0,0935	+ 50	Bn	Zn = 65,1	6,1
„	0,0955	+ 55	Rg	Zn = 65,1	6,2
Gallium	0,079	+ 17 ⁶⁾	Bt	Ga = 69,9	5,5

¹⁾ Zu gross durch Wärmeabgabe bei Aenderung des Zustandes.

²⁾ Zwischen -78° und einer nicht angegebenen mittleren Temperatur, wahrscheinlich $+10^{\circ}$, beobachtet.

³⁾ Die Zahl wurde zu klein¹⁾ beobachtet aus dem a. a. O. S. 77 von Kopp angegebenen Grunde.

⁴⁾ Wenig Silicium enthaltend; ein viel Silicium und Kohle enthaltendes Präparat gab $c = 0,133$.

⁵⁾ Die kleinsten beobachteten Werthe; kohlehaltige Präparate gaben grössere Zahlen bis zu 0,116 und 0,117.

⁶⁾ Zwischen 23 und 12° C., also innerhalb sehr enger Grenzen.

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV Beob.	V <i>A</i>	VI <i>A. c</i>
Germanium	0,0786	+260° C.	NP	Ge = 72,3	5,7
Arsen, amorph	0,0758 ¹⁾	+ 45	BW	As = 74,9	5,7
„ krystallisirt	0,0830 ¹⁾	+ 45	BW	As = 74,9	6,2
„ „	0,0814	+ 55	Rg	As = 74,9	6,1
„ „	0,0822	+ 56	N	As = 74,9	6,2
Selen, amorph ²⁾	0,0746	— 9	Rg	Se = 78,9	5,9
„ krystallisirt	0,0745	— 5	Rg	Se = 78,9	5,9
„ „	0,0840 ¹⁾	+ 42	BW	Se = 78,9	6,6
„ „	0,0861	+ 61	N	Se = 78,9	6,8
„ „	0,0762	+ 59	Rg	Se = 78,9	6,0
Brom, starr	0,0843	— 51	Rg	Br = 79,76	6,7
Zirkonium	0,0662	+ 50	MD	Zr = 90,4	6,0
Molybdän ³⁾	0,0722	+ 55	Rg	Mo = 95,8	6,9
Ruthenium	0,0611	+ 50	Bn	Ru = 101,4	6,2
Rhodium ⁴⁾	0,0580	+ 55	Rg	Rh = 102,7	6,0
Palladium	0,0593	+ 55	Rg	Pd = 105,5	6,3
Silber	0,0560	+ 36	Kp	Ag = 107,66	6,0
„	0,0559	+ 50	Bn	Ag = 107,66	6,0
„	0,0570	+ 55	Rg	Ag = 107,66	6,1
Kadmium	0,0542	+ 37	Kp	Cd = 111,7	6,0
„	0,0548	+ 50	Bn	Cd = 111,7	6,1
„	0,0567	+ 55	Rg	Cd = 111,7	6,3
Indium	0,0570	+ 50	Bn	In = 113,7	6,5
Zinn	0,0548	+ 34	Kp	Sn = 118,8	6,5
„	0,0559	+ 50	Bn	Sn = 118,8	6,6
„	0,0562	+ 55	Rg	Sn = 118,8	6,6
Antimon	0,0523	+ 31	Kp	Sb = 119,6	6,3
„	0,0495	+ 50	Bn	Sb = 119,6	5,9
„	0,0508	+ 55	Rg	Sb = 119,6	6,1
„ (explosiv)	0,0516	— 10	PJ	Sb = 119,6	6,2
Jod	0,0541	+ 59	Rg	J = 126,53	6,8
Tellur	0,0475	+ 36	Kp	Te = 126,3	6,0
„	0,0474	+ 55	Rg	Te = 126,3	6,0

¹⁾ Die von Bettendorf und Wüllner gefundenen Zahlen sind zu gross aus dem von Weber a. a. O. S. 5 angegebenen Grunde.

²⁾ Zwischen +20° und +40° fanden Bettendorf und Wüllner $c = 0,095$, $A. c = 7,4$, Regnault zwischen +18° und +77° $c = 0,1026$, $A. c = 8,0$, zwischen +19° und +85° $c = 0,1036$, $A. c = 8,1$. Diese Zahlen sind zu gross durch die latente Wärme, welche das amorphe Selen aufnimmt, indem es erweicht, lange bevor es schmilzt.

³⁾ Kohlenstoffhaltig.

⁴⁾ Ein anderes von R. als iridiumhaltig angesehenes Präparat gab $c = 0,0553$.

I	II <i>c</i>	III <i>t</i>	IV Beob.	V <i>A</i>	VI <i>A . c</i>
Tellur	0,0483	+60° C.	F	Te = 126,3	6,1
Lanthan	0,0449	+50	H	La = 138	6,2
Didym	0,0456	+50	H	Di = 145?	6,6
Cer	0,0448	+49	H	Ce = 140	6,3
Wolfram	0,0334	+55	Rg	Wo = 183,6	6,1
Iridium	0,0326	+60	Rg	Jr = 192,5	6,3
Platin	0,0325	+36	Kp	Pt = 194,3	6,3
„	0,0324	+55	Rg	Pt = 194,3	6,3
Gold	0,0324	+55	Rg	Au = 196,7	6,4
Osmium	0,0311	+60	Rg	Os = 190,3	5,9
Quecksilber ¹⁾	0,0319	-59	Rg	Hg = 199,8	6,4
Thallium	0,0335	+58	Rg	Tl = 203,7	6,8
Blei	0,0307	-34	Rg	Pb = 206,4	6,3
„	0,0315	+34	Kp	Pb = 206,4	6,5
„	0,0314	+55	Rg	Pb = 206,4	6,5
Wismuth	0,0305	+34	Kp	Bi = 208,4	6,4
„	0,0308	+55	Rg	Bi = 208,4	6,5
Thorium	0,0276	+50	Ni	Th = 232	6,4
Uran	0,0280	+49	ZB	U = 239	6,7

Von den 51 in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Elementen finden sich 31 auch in der in § 21 gegebenen Zusammenstellung derjenigen Elemente, für welche die Dichtigkeit wenigstens einer Verbindung im Gaszustande gemessen wurde, für welche sich also auf Grund der Hypothese Avogadro's der Maximalwerth angeben lässt, welcher ihrem Atomgewichte zugeschrieben werden darf. Dieser ist gegeben durch die geringste Menge des Elementes, welche in einer Molekel einer seiner Verbindungen vorkommt.

Dieser Maximalwerth stimmt für die meisten der in beiden Tafeln vorkommenden Elemente mit derjenigen stöchiometrischen Quantität überein, welche mit der specifischen Wärme das vom Dulong-Petit'schen Gesetze verlangte Produkt giebt. Für diese Elemente, nämlich für Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Titan, Chrom, Zink, Gallium, Germanium, Arsen, Selen, Brom, Zircon, Molybdän, Kadmium, Indium, Zinn, Antimon, Jod, Tellur, Wolfram, Osmium, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth und Uran, führen also beide Hypothesen zu denselben Atomgewichten.

¹⁾ Im starren Zustande; im flüssigen ist dieselbe nur weniger grösser, nämlich für $t = 55^\circ$, $c = 0,0333$ (Rg 1840).

Als Atomgewicht des Kupfers ergibt sich aus der specifischen Wärme der halbe Werth der in dem Molekulargewicht des Chlorüres gefundenen Quantität; wir müssen also in dieser bis jetzt einzigen im Gaszustande bekannten Verbindung zwei Atome des Metalles in der Molekel annehmen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird darnach ausgedrückt durch die Formel: Cu_2Cl_2 . Auch für dieses Metall ist sonach das Gesetz der specifischen Wärmen im Einklange mit dem Avogadro'schen Gesetze der Molekulargewichte.

§ 6.

Die in der Columnne VI der Tabelle im § 4 unter *A. c* verzeichneten Produkte aus Wärmecapacität und Atomgewicht, die „Atomwärmen“, sollten nach dem von Dulong und Petit aufgestellten Gesetze für alle Elemente denselben Werth haben. Dieses ist ganz genau nicht der Fall; das Gesetz zeigt nur angenäherte Gültigkeit. Die Zahlen schwanken zwischen ziemlich weiten Grenzen. Während die Atomwärmen der meisten Elemente zwischen 6,1 und 6,5 liegen, ergaben andere Elemente, besonders Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Aluminium, Silicium, Phosphor und Schwefel merklich kleinere, zum Theil bis zu 5,2 hinabgehende, andere dagegen, wie Lithium, Natrium, Calcium, Mangan, Brom, Molybdän und Jod, etwas grössere, bis zu 6,9 steigende Zahlen. Diese Abweichungen können allerdings zum Theil daher rühren, dass manche der untersuchten Stoffe, z. B. Mangan und Molybdän nachweislich, andere wahrscheinlich unrein waren und daher je nach der Natur der Verunreinigungen eine zu grosse oder zu kleine specifische Wärme zeigten. Andere Abweichungen können Folge von Beobachtungsfehlern sein, die namentlich bei schwer zu manipulirenden Stoffen, z. B. den Alkalimetallen, ferner bei seltenen Körpern, von denen nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen, einen nicht ganz unerheblichen Einfluss auf das Ergebniss der Beobachtung zu üben vermögen. Die hauptsächlichste Ursache der Verschiedenheit der gefundenen Atomwärmen ist aber ohne Zweifel die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur und den Zuständen der Stoffe. Wo die specifische Wärme eines Elementes für verschiedene Temperaturen bestimmt wurde, zeigt sich fast ausnahmslos eine Zunahme derselben mit steigender Temperatur, die bei verschiedenen Elementen sehr verschieden gross ist. Es können daher die Atomwärmen verschiedener

Elemente auch bei gleicher Temperatur nicht immer genau gleich sein.

Trotzdem ist es möglich, dass das Gesetz von Dulong und Petit eine strengere Gültigkeit hat, als es nach den vorliegenden Beobachtungen zu haben scheint. Die Grösse, welche in unseren Experimenten als specifische Wärme gemessen wird, setzt sich zusammen aus der eigentlichen oder wahren specifischen Wärme, d. i. derjenigen Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur dient und als Wärme vorhanden bleibt, und aus einer zweiten Wärmequantität, welche, indem sie aufhört Wärme zu sein, zur Ausdehnung der Substanz und anderer innerer, d. i. die Molekularkräfte überwindender Arbeit, überhaupt zur Aenderung derjenigen Funktion verbraucht wird, welche Clausius¹⁾ als Disgregation bezeichnet hat. Es ist nun sehr wohl denkbar, dass die scheinbare specifische Wärme einiger Elemente nur darum erheblich grösser oder kleiner sei, als sie nach der Regel von Dulong und Petit sein sollte, weil bei diesen Elementen erheblich mehr oder weniger Wärme zur Aenderung der Disgregation verbraucht werde als für die meisten anderen Elemente.

Wenn aber auch die kleineren Unterschiede, welche die Atomwärmen der verschiedenen Elemente zeigen, ohne Schwierigkeit sich aus der Ungleichheit der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärmemengen erklären lassen, so ist eine solche Erklärung doch nicht ausreichend für die grossen Abweichungen, welche Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Silicium bei niederen Temperaturen zeigen. Wir müssen vielmehr aus den Beobachtungen den Schluss ziehen, dass für diese Elemente das Gesetz erst oberhalb einer bestimmten, von der Natur der Substanz abhängigen Temperatur Geltung erhält. Halten wir damit die an anderen Elementen gemachte Wahrnehmung zusammen, dass diese Geltung in der Regel, wenn auch nicht in allen Fällen, in der Nähe des Schmelzpunktes, sowie im flüssigen Zustande aufhört, so liegt die Vermuthung nahe, dass das Gesetz von Dulong und Petit allgemein für alle, oder vielleicht auch nur für alle nicht metallischen Elemente nur innerhalb eines bestimmten, nicht nur nach oben, sondern auch nach unten begrenzten Temperaturintervalles Gültigkeit habe. Dieses Intervall

¹⁾ S. 79 seiner Abhandlung: Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. Pogg. Ann. 1862, 116, 73; Gesammelte Abhandl. I, S. 242.

ist dadurch charakterisirt, dass innerhalb desselben die specifische Wärme sich mit der Temperatur nur wenig ändert, während sie unterhalb und oberhalb der Grenzen mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt.

§ 7.

Nachdem wir diese Einsicht gewonnen, wäre zur sicheren Bestimmung des Atomgewichtes streng genommen für jedes der untersuchten Elemente der Nachweis erforderlich, dass seine specifische Wärme zwischen Temperaturgrenzen bestimmt wurde, innerhalb welcher sie nur wenig veränderlich ist. Dieser Nachweis ist dadurch zu führen, dass die specifische Wärme für verschiedene möglichst weit aus einander liegende Temperaturen bestimmt wird.

Solche Bestimmungen sind von Dulong und Petit¹⁾ für Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Antimon, Platin und Quecksilber, von Pouillet²⁾ für Platin, von Bède³⁾ für Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Antimon, Blei und Wismuth, von Byström⁴⁾ für Eisen, Silber und Platin, von Weinhold⁵⁾ für Platin, von Violle⁶⁾ für Platin, Iridium und Gold und von Naccari⁷⁾ für neun verschiedene Metalle ausgeführt worden. Die von diesen Forschern gefundenen Werthe der specifischen Wärme und ihrer Veränderung mit der Temperatur weichen zwar zum Theil nicht unerheblich von einander ab, stimmen aber darin alle überein, dass die Atomwärme aller genannten Elemente auch bei Temperaturen mehrere hundert, ja tausend Grade über dem Siedepunkte des Wassers theils weniger, theils nur unerheblich mehr als sieben Wärmeeinheiten beträgt, so dass also die Regel von Dulong und Petit auch bei diesen hohen Temperaturen noch ihre Geltung behält.

Für die meisten Elemente fehlt zwar dieser Nachweis noch. Indessen können wir aus der Uebereinstimmung der thermischen Atomgewichte mit den nach Avogadro's Regel ermittelten, sowie aus anderen, später zu besprechenden Regelmässigkeiten schliessen,

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 1818, 7, 142.

²⁾ Compt. rend. 1836, 3, 782.

³⁾ S. Fortschr. der Physik 1855, 9, 379.

⁴⁾ Daselbst 1860, 16, 369.

⁵⁾ Programm der h. Gewerbschule zu Chemnitz, Ostern 1873, S. 32.

⁶⁾ Compt. rend. 1877, 85, 543; 1879, 89, 702.

⁷⁾ Aus den Verhandlungen der Turiner Akademie in Zeitschr. f. phys. Chem. 1888, 2, 439.

dass die in Spalte V der Tabelle in § 5 angegebenen stöchiometrischen Quantitäten fast ausnahmslos die wirklichen Atomgewichte sind, dass also die Temperaturen, für welche die specifischen Wärmen bestimmt wurden, entweder vollständig innerhalb oder doch nicht sehr weit ausserhalb der richtigen Grenzen liegen.

Vielleicht würde eine grössere Uebereinstimmung der Atomwärmen hervortreten, wenn für jedes Element die specifische Wärme für die Temperatur ermittelt würde, bei welcher sie die geringste Veränderlichkeit zeigt. Da indessen Kohlenstoff und Silicium auch bei Temperaturen, bei denen ihre specifische Wärme nahezu constant ist, Atomwärmen von weniger als sechs Wärmeeinheiten besitzen, so ist es möglich und sogar nicht unwahrscheinlich, dass auch die etwas zu klein gefundenen Atomwärmen einiger anderen Elemente bei allen Temperaturen kleiner sind als die der meisten übrigen. Solche zu kleine Atomwärmen zeigen besonders nicht metallische und halbmetallische Elemente mit kleinen Atomgewichten, namentlich Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel, jedoch auch die metallischen Elemente Beryllium, Magnesium, Aluminium, Gallium und Germanium.

Sollten aber auch künftige Untersuchungen die Vermuthung bestätigen, dass das Gesetz der specifischen Wärme nur angenähert gelte, so würde dies seinem Werthe doch keinen Eintrag thun; denn was wir Naturgesetze nennen, sind allgemeine durch Induction aus den Beobachtungen abgeleitete Sätze, welche nur innerhalb der Grenzen Gültigkeit haben, in denen die zu ihrer Auffindung oder Bestätigung führenden Thatsachen liegen; und diese Grenzen können oft ziemlich eng sein, ohne dass darum jene Gesetze ihren Werth verlören. Das Gesetz von Boyle z. B., oder, wie es gewöhnlich genannt wird, von Mariotte, nach welchem Dichte und Druck der Gase einander proportional sind, gilt bekanntlich nicht streng und auch angenähert nur innerhalb gewisser Grenzen der Dichtigkeit und der Temperatur; und ebenso gilt das Gesetz Avogadro's, weil es von jenem abhängig ist, nicht ganz streng und auch angenähert nur unter den Bedingungen, unter denen das Boyle'sche Gesetz Gültigkeit hat; es gilt insbesondere nicht bei Temperaturen, welche derjenigen nahe kommen, bei welcher sich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Ebenso gilt das Gesetz von Dulong und Petit, wie wir längst wissen, wenigstens in seiner jetzigen Gestalt, weder für Gase noch für tropfbare Flüssigkeiten; es gilt auch nicht, oder doch nicht

allgemein, für starre Substanzen in der Nähe ihres Schmelzpunktes, sondern nur erheblich weit unterhalb desselben. Weber's Beobachtungen zeigen, dass es auch eine untere Grenze der Temperatur giebt, unterhalb welcher seine Gültigkeit ebenfalls aufhört. Andererseits finden wir, dass es bei einigen Stoffen den festen Aggregatzustand überdauert; es hat z. B. Gültigkeit nicht nur für starres, sondern auch für tropfbares Quecksilber, dessen spezifische Wärme nach Winkelmann¹⁾ mit steigender Temperatur nicht zu-, sondern vielleicht sogar etwas abnimmt. Zur Zeit aber lassen sich die Grenzen seiner Geltung noch nicht ganz allgemein angeben.

§ 8.

Die Wärmecapacität der Atome scheint, in der Regel wenigstens, nicht erheblich verändert zu werden, wenn die Atome sich zu Verbindungen vereinigen, so dass dem Molekulargewichte jeder Verbindung im festen Aggregatzustande eine Capacität zukommt, welche, wenigstens angenähert, gleich ist der Summe der Capacitäten der in der Molekel enthaltenen Atome.²⁾

So z. B. ist die spezifische Wärme des Jodbleies nach Regnault = 0,0427, die des Brombleies = 0,0533. Multiplicirt man diese Zahlen mit den Molekulargewichten³⁾ $PbJ_2 = 459,5$ und $PbBr_2 = 365,9$, so erhält man die Molekularcapacitäten oder Molekularwärmen 19,6 und 19,5. Die Summen der Capacitäten der in diesen Verbindungen enthaltenen Atome ergeben sich aber aus der Tabelle in § 5:

$$\begin{array}{ll} \text{für das Jodblei} & \text{zu } 6,5 + 2 \times 6,8 = 20,1 \\ \text{,, „ Bromblei} & \text{,, } 6,5 + 2 \times 6,7 = 19,9. \end{array}$$

Man würde also, wäre etwa die Capacität des Bromes oder Jodes unbekannt, nicht sehr irren, wollte man dieselbe dadurch

¹⁾ Pogg. Ann. 1876, 159, 152.

²⁾ Der Antheil, den verschiedene Forscher, besonders Regnault, de la Rive und Marcet, H. Schröder, Woestyn, Garnier, Bancalari, Cannizzaro u. A. an der Aufstellung und Begründung dieses Satzes genommen, ist in der geschichtlichen Einleitung zu H. Kopp's ausführlicher Arbeit über diesen Gegenstand (Lieb. Ann. 1864, 3. Suppl.-Bd., S. 1 ff.) dargelegt.

³⁾ Diese Molekulargewichte sind hypothetisch; statt ihrer kann man ebenso gut die doppelten Quantitäten Pb_2J_4 und Pb_2Br_4 oder andere Multipla als Molekeln betrachten. Es ist das aber auf den hier besprochenen Gegenstand, wie leicht ersichtlich, ganz ohne Einfluss.

berechnen, dass man von der bekannten Capacität des Brom- und Jodbleies die des darin enthaltenen Bleies abzüge und die Reste als die Capacitäten des Broms und des Jodes betrachtete.

In der That hätte man:

$$\begin{array}{l} 19,6 - 6,5 = 13,1 = 2 \times 6,55 \text{ für Jod} \\ \text{und} \quad 19,5 - 6,5 = 13,0 = 2 \times 6,50 \quad „ \quad \text{Brom,} \end{array}$$

wenig abweichend von den unmittelbar gefundenen Werthen 6,8 und 6,7.

In derselben Weise kann man aus der von Regnault zu 0,0664 gefundenen specifischen Wärme des Chlorbleies die noch unbekannte des Chlores berechnen. Aus einem Atom oder 206,4 Gewichtstheilen Blei erhält man 277,1 Gewichtstheile Chlorblei. Diese Zahl mit der specifischen Wärme multiplicirt giebt die Molekularcapacität $277,1 \times 0,0664 = 18,4$. Davon die Capacität des Bleies abgezogen giebt:

$$18,4 - 6,5 = 11,9 = 2 \times 5,95 \text{ für } 70,7 \text{ Gewichtstheile Chlor.}$$

Folglich ergibt sich für 35,37 Gewichtstheile oder das aus der Dichte der Chlorverbindungen gefolgerte Atomgewicht die Atomwärme 5,95, also eine sehr nahe an 6 liegende Zahl. Nahezu denselben Werth erhält man durch Ausführung derselben Rechnung für andere Chlorverbindungen, deren Wärmecapacität bekannt ist.

Es folgt daraus, dass das nach Avogadro's Regel bestimmte Atomgewicht $Cl = 35,37$ ebenfalls den Anforderungen des Gesetzes von Dulong und Petit genügt.

Berechnungen dieser Art sind öfter mit Glück versucht worden. So hat z. B. Regnault aus der Capacität, welche den Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium zukommt, für die sogenannten thermischen Atome dieselben Werthe erschlossen, welche er später aus der Capacität der isolirten Metalle ableiten konnte. Dasselbe gilt vom Magnesium und Calcium. Für Strontium und Baryum fehlt bis jetzt noch die unmittelbare Bestätigung.

Es ist zu solcher Berechnung der Capacität eines Elementes nicht einmal erforderlich, dass die aller übrigen in der untersuchten Verbindung enthaltenen bekannt sei. Es genügt, die Aenderung zu kennen, welche die Capacität der Verbindung erfährt, wenn das Element von unbekannter Capacität durch ein solches von bekannter ersetzt wird. So bleibt z. B. die Molekularcapacität einer Bleiverbindung annähernd ungeändert, wenn in derselben

das Blei durch Calcium, Baryum oder Strontium oder umgekehrt ersetzt wird. Wir schliessen daraus, dass die sich gegenseitig vertretenden Quantitäten gleiche Capacität haben, dass folglich die Mengen jener drei leichten Metalle, welche ein Atom oder 206,4 Gewichtstheile Blei ersetzen, die (thermischen) Atome dieser Metalle darstellen.

So sind z. B. 206,4 Gewichtstheile Blei enthalten in 266,25 Theilen Weissbleierz, verbunden mit 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 47,88 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dieselben Quantitäten dieser letzteren beiden Elemente verbinden sich mit 39,9 Theilen Calcium zu 99,75 Theilen Arragonit oder Kalkspath, mit 87,4 Theilen Strontium zu 147,25 Theilen Strontianit und mit 136,9 Theilen Baryum zu 196,75 Theilen Witherit. Diese Quantitäten, mit den zugehörigen specifischen Wärmen¹⁾ multiplicirt, geben nahezu gleiche Produkte, haben also nahezu gleiche Wärmecapacität. Man hat für

Kalkspath und Arragonit	$99,75 \times 0,206 = 20,6$
Strontianit	$147,25 \times 0,145 = 21,3$
Witherit	$196,75 \times 0,109 = 21,4$
Weissbleierz	$266,25 \times 0,080 = 21,3.$

Ohne dass wir die Wärmecapacität der übrigen beiden Bestandtheile dieser Verbindungen zu kennen brauchen, können wir aus diesen Zahlen die Folgerung ziehen, dass die sich hier gegenseitig vertretenden Quantitäten von Calcium, Strontium, Baryum und Blei gleiche oder nahezu gleiche Wärmecapacität besitzen, dass also die oben angegebenen Quantitäten Calcium, Strontium und Baryum ebenso wie 206,4 Theile Blei je ein Atom darstellen mit der normalen Capacität von etwas über 6 Wärmeeinheiten. Für das Calcium ist diese Folgerung durch Bunsen's Bestimmung der specifischen Wärme des Metalles bestätigt worden.

Auf diesem Wege lässt sich noch für eine Anzahl von Elementen das Atomgewicht erschliessen. Diese Bestimmungen haben um so grössere Sicherheit und Zuverlässigkeit, je grösser die Zahl der Verbindungen ist, auf deren bekannte Wärmecapacität sie sich stützen. Der höchste Grad der Wahrscheinlichkeit kommt nachstehenden auf diesem Wege erschlossenen Atomgewichten zu (deren

¹⁾ Die hier angegebenen Werthe der spec. Wärme sind das Mittel aus den Bestimmungen von Neumann, Regnault und Kopp; s. Kopp's Zusammenstellung a. a. O., 3. Suppl.-Bd., S. 295.

Zahlenwerthe wie früher nach den besten analytischen Bestimmungen corrigirt sind):

Chlor	$Cl = 35,37$
Rubidium	$Rb = 85,2$
Strontium	$Sr = 87,3$
Baryum	$Ba = 136,86.$

Die Wärmecapacität, welche diese Quantitäten in ihren Verbindungen besitzen, entspricht dem Gesetze von Dulong und Petit; sie ist etwas grösser als 6. Für Chlor ist ausserdem dieses aus der Wärmecapacität bestimmte Atomgewicht identisch mit dem aus dem Volumen seiner gasförmigen Verbindungen gefolgerten (Tabelle in § 19).

Diese Bestimmung der Atomwärme und des Atomgewichtes eines Elementes aus der specifischen Wärme seiner Verbindungen ist indessen nur dann zuverlässig, wenn die Anzahl der in der betreffenden Verbindung enthaltenen Atome klein ist. Wo dies nicht der Fall ist, liefert sie unzuverlässige Ergebnisse.

§ 9.

Nicht für alle Elemente ergibt sich dieselbe Uebereinstimmung zwischen der Avogadro'schen und der Dulong-Petit'schen Hypothese. Wäre dieselbe durchweg vorhanden, hätten also die Atome aller Elemente in ihren Verbindungen die vom Dulong'schen Gesetze geforderte Capacität, so müsste die Capacität der Molekel jeder Verbindung, dividirt durch die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome, annähernd die Zahl 6 ergeben, die ja die vom Dulong-Petit'schen Gesetze geforderte Capacität eines einzelnen Atomes darstellt.

Man erhält aus den bisherigen meist zwischen 0° und 100° angestellten Beobachtungen diesen Quotienten allerdings für die Verbindungen solcher Elemente, welche auch im isolirten Zustande dem Gesetze genügen; man erhält aber Quotienten, welche kleiner sind als die Zahl 6, für die Verbindungen derjenigen Elemente, welche wie Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Kiesel dem Gesetze unter 100° C. nicht folgen oder dasselbe, wie Phosphor, Schwefel, Aluminium und Magnesium, nur angenähert erfüllen, und ebenfalls für die Verbindungen einiger Elemente, welche isolirt bisher nicht im festen Zustande untersucht werden konnten, deren Atomgewichte aber nach Avogadro's Regel bestimmt worden

sind, besonders des Sauerstoffes und des Wasserstoffes, auch des Stickstoffes und des Fluors.

Diese Abweichungen hat man in verschiedener Weise zu erklären versucht. H. Schröder, der schon 1840¹⁾ allgemein aussprach, die Wärmecapacität aller Verbindungen müsse sich als die Summe der Capacitäten ihrer Bestandtheile darstellen lassen, hielt die Annahme für nothwendig, dass die Atomcapacität eines und desselben Elementes in verschiedenen Verbindungen eine sehr verschiedene sein könne und besonders durch den Condensationszustand bedingt werde, in dem sich das Element befinde. Später hat dagegen H. Kopp²⁾ aus einem sehr reichen Beobachtungsmateriale den Schluss gezogen, die Capacität jedes Atomes bleibe annähernd stets dieselbe, möge nun das Atom in einer sogenannten einfachen Substanz oder in irgend einer zusammengesetzten Verbindung enthalten sein, vorausgesetzt nur, dass diese Substanz sich im starren Zustande befinde, und die Temperatur vom Schmelzpunkte der Substanz erheblich entfernt sei.

Er hat nun, auf dieser Ansicht fussend, die Capacitäten der Atome auch der nicht im isolirten Zustande untersuchten Elemente aus der ihrer Verbindungen berechnet, indem er von der letzteren die direkt gemessene Capacität der in ihnen enthaltenen anderen Elemente abzog.³⁾ Er findet so für

Atom:	Capacität des Atomes:
Wasserstoff $H = 1$	etwa 2,3
Sauerstoff $O = 15,96$	„ 4
Fluor $F = 19,1$	„ 5.

Wir fügen noch hinzu für den

Stickstoff $N = 14,01$	„ 5 bis 5,5.
------------------------	--------------

Es lässt nämlich zwar Kopp⁴⁾ die Frage offen, ob der Stickstoff dem Gesetze der specifischen Wärme streng oder nur annähernd genüge. Da aber die nach der Formel RNO_3 (wo R das Atom eines dem Gesetze folgenden Metalles) zusammengesetzten

¹⁾ Pogg. Ann. 50, 553.

²⁾ a. a. O. 126, 368; 3. Suppl.-Bd., 314 ff. Ebendasselbst § 82 bis 89, S. 290 bis 298, und § 103 bis 110, S. 330 bis 334, findet sich eine vollständige Zusammenstellung der bis zum Jahre 1865 gewonnenen zuverlässigen Ergebnisse der Untersuchungen über die spec. Wärme der Elemente und Verbindungen.

³⁾ a. a. O. S. 321.

⁴⁾ a. a. O. S. 323.

Nitrate durchweg eine kleinere Molekularcapacität zeigen als die Chlorate $RClO_3$, Metaphosphate RPO_3 und Arseniate RA_3O_3 und eine nicht viel grössere als die Silicate $RSiO_3$ und selbst als die Carbonate RCO_3 , so scheint es doch, dass die Atomwärme des Stickstoffes schwerlich grösser, vielmehr eher etwas kleiner als die des Phosphors sei.

Kopp berechnete ferner aus der Capacität ihrer Verbindungen für

	Atom:	Capacität des Atomes:
Bor	$B = 11,0$	etwa 2,7
Kohlenstoff	$C = 11,97$	„ 1,8
Silicium	$Si = 28,3$	„ 4
Phosphor	$P = 30,96$	„ 5,4
Schwefel	$S = 31,98$	„ 5,4,

welche Zahlen mit den für die isolirten Elemente zwischen 0° und 100° unmittelbar beobachteten gut übereinstimmen. Auch die Verbindungen des Berylliums, Magnesiums und Aluminiums zeigen meist eine etwas geringere Molekularcapacität als die entsprechenden Verbindungen anderer Metalle, was ebenfalls mit der geringeren Atomwärme jener Metalle in Uebereinstimmung ist.

Diese Kopp'schen Annahmen erlauben, die Wärmecapacität der weit überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Verbindungen in naher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen darzustellen.¹⁾ Bei einigen Verbindungen dagegen kommen zwischen Rechnung und Beobachtung Abweichungen vor, welche erheblich grösser sind, als die Fehler der Beobachtungen sein dürften.

Nachdem nun Weber für Bor, Kohlenstoff und Silicium, Nilson und Pettersson für Beryllium eine grosse Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur nachgewiesen haben, ist es wahrscheinlich geworden, dass auch einige andere der oben angeführten Elemente eine solche zeigen könnten. Da ferner nachgewiesen ist, dass allotrope Modificationen eines und desselben Elementes, wie Diamant und Graphit, verschiedene Capacität besitzen können, so ist zu vermuthen, dass auch in verschiedenen Verbindungen die Capacität eines und desselben Elementes und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur verschieden sein könne. Daher dürfen wir die von Kopp angenommenen Atomwärmen zunächst nur als Mittelwerthe ansehen, um welche

¹⁾ a. a. O. S. 330 ff.

die wirklichen Werthe in einzelnen Fällen vielleicht nicht unerheblich schwanken mögen. Dass die Abweichungen von denselben, wie Schröder angenommen hat, mit der Dichtigkeit der Verbindungen in Zusammenhang stehen, ist nicht unwahrscheinlich; doch genügt das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht zur Lösung dieser Frage.

§ 10.

Alle Elemente, welche eine kleinere Atomwärme als die übrigen zeigen, haben, so verschieden sie auch sonst sein mögen, eine Eigenschaft gemeinsam; sie haben alle kleine Atomgewichte, und zwar sind die Atomgewichte aller Elemente, welche sehr erhebliche Abweichungen vom Durchschnitte zeigen, kleiner als das des Fluors (19); die derjenigen, welche von den übrigen weniger abweichen, sind meist nicht grösser als das des Chlores (35,37); nur Gallium, dessen spec. Wärme übrigens recht unsicher bestimmt ist, und Germanium haben grössere Atomgewichte. Andererseits haben alle anderen Elemente, deren Atomgewicht das des Chlores überschreitet, zwischen 0° und 100° eine Atomwärme von wenigstens 6 Wärmeeinheiten, während nur zwei Elemente mit kleinerem Atomgewichte, Natrium und Lithium, den Mittelwerth der Atomwärme erreichen, ja sogar, wenn anders ihre Wärmecapacität richtig bestimmt ist,¹⁾ etwas überschreiten. Die drei anderen Metalle, deren Atomgewichte ebenfalls kleiner als 35 sind, Beryllium, Magnesium und Aluminium, haben sowohl isolirt, als in ihren Verbindungen eine kleinere Capacität ergeben, als den meisten anderen Elementen zukommt.²⁾

Die Elemente nun mit kleinen Atomgewichten, für welche die Regel von Dulong und Petit nur angenähert zutrifft oder zwischen 0° und 100° ganz versagt, gehören aber grösstentheils zu denjenigen, welche vorzugsweise gasförmige oder leicht flüchtige

¹⁾ Vgl. u. a. Pape's Kritik, Pogg. Ann. 1863, 120, 579 ff. Es ist bemerkenswerth, dass nach Regnault's eigenen Bestimmungen den Verbindungen des Lithiums eine kleinere Molekularecapacität zukommt, als den entsprechenden des Natriums, und diesen eine kleinere als denen des Kaliums. Darnach sollte die Capacität des Lithiums und Natriums im isolirten Zustande etwas kleiner sein, als sie Regnault gefunden, jedoch nicht, oder doch nicht erheblich kleiner, als die Regel von Dulong und Petit verlangt.

²⁾ Schon bei seinen ersten Untersuchungen bemerkte Regnault, dass bei analogen und namentlich bei isomorphen Stoffen die Molekularecapacität um so grösser sei, je grösser das Molekulargewicht. S. Ann. chim. phys. [3] 1841, 1, 198; 1843, 9, 341 u. a. O.

Verbindungen bilden, deren Atomgewichte also nach der Avogadro'schen Regel bestimmt werden können. Beide Hülfsmittel ergänzen sich also in höchst willkommener Weise.

Da für alle Elemente mit grösseren Atomgewichten, also verhältnissmässig kleiner specifischer Wärme, und besonders, wenigstens angenähert, für die Metalle das Dulong-Petit'sche Gesetz sich für Temperaturen unter 100°C. zutreffend erwiesen hat, so kann man für diese unbedenklich das Atomgewicht aus der unter 100° bestimmten specifischen Wärme erschliessen. Die so bestimmten Werthe sind, wie wir gesehen haben, für Metalle und für Metalloide mit hohem Atomgewicht in Uebereinstimmung mit denen, welche man aus der Dichte ihrer gasförmigen Verbindungen hat bestimmen können.

Demnach erscheint nur für Elemente mit niedrigem Atomgewicht, also grosser specifischer Wärme, der Schluss aus der für ein einziges nicht sehr grosses Temperaturintervall bestimmten specifischen Wärme im allgemeinen gewagt. Für diese ist daher, wofern nicht Avogadro's Regel zu einer sicheren Bestimmung des Atomgewichtes führt, die specifische Wärme auf ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur zu untersuchen und zur Bestimmung des Atomgewichtes nur derjenige Werth derselben anzuwenden, welcher innerhalb weiter Temperaturgrenzen nahezu constant bleibt.

Diese Regel ist rein empirisch und entbehrt zunächst der theoretischen Begründung. Es kann uns das aber von ihrer Anwendung nicht abhalten, da wir auf diesem ganzen Gebiete vor der Hand noch ganz wesentlich auf die Erfahrung angewiesen sind, welche uns sehr häufig Entdeckungen gebracht hat und noch bringen wird, die unseren theoretischen Ansichten widerstreiten und uns daher zu Aenderungen unserer Theorien nöthigen.

§ 11.

Vergleichen wir nun die nach der Regel von Dulong und Petit bestimmten Atomgewichte mit denen, welche sich aus der Dampfdichte nach Avogadro's Regel ergaben, so zeigt sich uns eine sehr gute Uebereinstimmung bei fast allen Elementen. Nur die aus der Capacität der Verbindungen berechnete specifische Wärme des Wasserstoffes und des Sauerstoffes giebt mit den aus der Dichte bestimmten Atomgewichten ein viel zu kleines Produkt,

vermuthlich weil die specifische Wärme dieser Elemente, wie die von Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Silicium unter 100° sehr stark variabel und folglich kleiner sein wird, als das Gesetz von Dulong und Petit verlangt. Für alle übrigen bis jetzt untersuchten Elemente haben die nach Avogadro bestimmten Atomgewichte eine Atomcapacität von nahezu sechs Wärmeeinheiten.

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht aller derjenigen Elemente, deren Atomgewicht bis jetzt nach Avogadro oder nach Dulong und Petit bestimmt werden konnte. Die erste Spalte enthält den Namen des Elementes, die zweite den Werth des Atomgewichtes, bezogen auf das des Wasserstoffes als Einheit in vom kleinsten zum grössten fortlaufender Ordnung. Wo das Atomgewicht mit der kleinsten Quantität zusammenfällt, welche in dem nach Avogadro bestimmten Molekulargewichte gefunden wurde, ist dem Werthe des Atomgewichtes das Zeichen Av beigesetzt. Wo die bis jetzt in einer Molekel gefundene kleinste Quantität dem Atomgewichte nicht gleich ist, sondern ein Vielfaches desselben darstellt, ist dies durch (Av) angezeigt. Die dritte Spalte giebt in abgerundeten Mittelwerthen die specifische Wärme an, die vierte die Atomwärme. Wo diese Werthe nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus der Molekularwärme der Verbindungen berechnet wurden, sind die Zahlen eingeklammert.

I Element	II Atom	III Spec. W.	IV Atom-W.
Wasserstoff	H = 1 Av	(2,3)	(2,3)
Lithium	Li = 7,01	0,94	6,6
Beryllium	Be = 9,03	0,58	5,2
Bor	B = 10,9 Av	0,5 ?	5,5
Kohlenstoff	C = 11,97 Av	0,46	5,5
Stickstoff	N = 14,01 Av	(0,36)	(5)
Sauerstoff	O = 15,96 Av	(0,25)	(4)
Fluor	F = 19,06 Av	(0,26)	(5)
Natrium	Na = 23,00	0,29	6,7
Magnesium	Mg = 24,3	0,25	6,0
Aluminium	Al = 27,04 Av	0,21	5,5
Silicium	Si = 28,3 Av	0,16	5,7
Phosphor	P = 30,96 Av	0,17	5,3
Schwefel	S = 31,98 Av	0,16	5,1
Chlor	Cl = 35,37 Av	(0,18)	(6,4)
Kalium	K = 39,03	0,17	6,5
Calcium	Ca = 39,91	0,17	6,8
Titan	Ti = 48,0 Av	0,14	6,8

I Element	II Atom	III Spec. W.	IV. Atom-W.
Vanadin	V = 51,1 Av	?	?
Chrom	Cr = 52,0 Av	0,12	6,4
Mangan	Mn = 54,8	0,12	6,7
Eisen	Fe = 55,9 Av	0,11	6,3
Nickel	Ni = 58,7	0,11	6,4
Kobalt	Co = 58,6	0,11	6,4
Kupfer	Cu = 63,4 (Av)	0,094	6,1
Zink	Zn = 65,1 Av	0,094	6,1
Gallium	Ga = 69,9	0,079	5,5
Germanium	Ge = 72,3 Av	0,079	5,7
Arsen	As = 74,9 Av	0,081	6,1
Selen	Se = 78,9 Av	0,075	5,8
Brom	Br = 79,76 Av	0,084	6,7
Rubidium	Rb = 85,2	(0,077)	(6,4)
Strontium	Sr = 87,4	(0,074)	(6,4)
Zirkon	Zr = 90,4 Av	0,066	6,0
Niob	Nb = 93,7 Av	?	?
Molybdän	Mo = 95,8 Av	0,072	6,9
Ruthenium	Ru = 101,4	0,061	6,2
Rhodium	Rh = 102,7	0,058	6,0
Palladium	Pd = 105,5	0,059	6,3
Silber	Ag = 107,66	0,056	6,0
Kadmium	Cd = 111,7 Av	0,057	6,3
Indium	In = 113,7	0,057	6,5
Zinn	Sn = 118,8 Av	0,056	6,6
Antimon	Sb = 119,6 Av	0,051	6,1
Tellur	Te = 126,3 Av	0,047	6,0
Jod	I = 126,53 Av	0,054	6,8
Baryum	Ba = 136,86	(0,047)	(6,4)
Lanthan	La = 138	0,045	6,2
Didym	Di = 145 ?	0,046	6,6
Cer	Ce = 140	0,045	6,3
Tantal	Ta = 182 Av	?	?
Wolfram	W = 184 Av	0,033	6,1
Iridium	Ir = 192,5	0,033	6,3
Platin	Pt = 194,3	0,033	6,3
Gold	Au = 196,7	0,032	6,4
Osmium	Os = 190,3 Av	0,031	5,9
Quecksilber	Hg = 199,8 Av	0,032	6,3
Thallium	Tl = 203,7 Av	0,034	6,8
Blei	Pb = 206,4 Av	0,031	6,5
Wismuth	Bi = 208,4 Av	0,031	6,4
Thorium	Th = 232	0,028	6,4
Uran	U = 239 Av	0,028	6,7

Diese Tafel enthält fast alle bis jetzt genauer bekannt gewordenen Elemente. Es fehlen in derselben nur die Metalle der Gadoliniterden, ferner Caesium, Scandium und einige neu entdeckte, aber noch zweifelhafte Elemente. Auf Grund seines physikalischen und chemischen Verhaltens und seiner zahlreichen Aehnlichkeiten und Analogien mit dem Kalium und Rubidium ist für das Caesium das Atomgewicht $Cs = 132,7$ ebenfalls als zweifellos richtig bestimmt anzusehen; ebenso mit grosser Wahrscheinlichkeit für das dem Aluminium analoge Scandium $Sc = 44$. Die übrigen können einstweilen nicht sicher bestimmt werden.

§ 12.

Auffällig und bemerkenswerth ist das Verhältniss der in der Tafel aufgeführten Werthe der specifischen Wärme im starren Zustande zu den für den Gaszustand bei constantem Volumen gefundenen. In nachstehender Tafel sind für die wenigen, sowohl im starren, wie im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente die beiden Werthe der specifischen Wärme und der Atomwärme neben einander gestellt. Die Zahlenwerthe der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen sind die von Clausius¹⁾ berechneten; nur der für das Quecksilbergas ist von mir durch Division des von Kundt und Warburg²⁾ angegebenen auf Volum bezogenen Werthes 0,1027 durch die Dampfdichte 6,98 des Quecksilbers berechnet worden.

	starr		gasförmig		Verhältniss
	<i>c</i>	<i>A . c</i>	<i>c</i>	<i>A . c</i>	
Wasserstoff	2,3	2,3	2,41	2,4	1 : 1
Sauerstoff	0,25	4,0	0,156	2,5	1,6 : 1
Stickstoff	0,36	5,0	0,173	2,4	2 : 1
Chlor	0,18	6,4	0,093	3,3	2 : 1
Brom	0,084	6,7	0,042	3,4	2 : 1
Quecksilber	0,032	6,4	0,015	3,0	2 : 1

Diese Tafel zeigt, dass mit alleiniger Ausnahme der beiden dem Gesetze von Dulong und Petit nicht folgenden Elemente

¹⁾ Lieb. Ann. 1861, 118, 118. Durch Benutzung der von Röntgen (Pogg. Ann. 1873, 148, 603 ff.) für das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu der bei constantem Volumen gefundenen Werthe würden obige Zahlen nur unerheblich grösser werden.

²⁾ Pogg. Ann. 1876, 157, 368.

Wasserstoff und Sauerstoff, die specifische Wärme und folglich auch die Atomwärme im starren Zustande doppelt so gross ist als im Gaszustande. Ist auch der Grund dieser Regelmässigkeit zur Zeit noch nicht ersichtlich, so dürfte sie doch schwerlich einem Spiele des Zufalls entsprungen sein.

Sollte die Wärmecapacität des Wasserstoffes und des Sauerstoffes in ihren starren Verbindungen wie die des Kohlenstoffes mit der Temperatur sehr veränderlich sein, so gilt für diese Elemente bei hoher Temperatur wahrscheinlich dasselbe Gesetz wie für die übrigen.

Die wiederholten Versuche, die specifische Wärme der gasförmigen Verbindungen unter so einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, wie sie uns für die starren Körper das Dulong-Petit'sche und das von Regnault und Kopp erweiterte Neumann'sche Gesetz bieten, sind bis jetzt ziemlich erfolglos geblieben. Es konnte das kaum anders sein, da die specifische Wärme vieler Gase mit der Temperatur stark veränderlich, die anderer dagegen so gut wie unveränderlich ist.¹⁾

§ 13.

Die Uebereinstimmung zwischen den auf zwei sehr verschiedenen Wegen, aus der Gasdichte und der Wärmecapacität, erschlossenen Werthen der Atomgewichte einer grossen Zahl von Elementen zeigt, dass die so bestimmten Grössen in mehr als einer einzigen Hinsicht einander analog und gleichartig sind, und eine sachliche, nicht etwa eingebildete Bedeutung für die chemische Statik haben. Diese Bedeutung wird ihnen bleiben, mag man später lernen sie weiter zu zerlegen oder nicht. Eine nahe liegende Analogie zwischen den durch die Hypothese Avogadro's bestimmten Molekulargewichten und den Atomgewichten, wie sie nach der Hypothese von Dulong und Petit sich ergeben, zeigt folgende Betrachtung.

Auf Grund der Avogadro'schen Annahme führt, wie oben (II. § 9) besprochen wurde, die gegenwärtig geltende kinetische Gas-theorie, unter Voraussetzung von gleichem Druck und gleicher Temperatur, zu der für je zwei beliebige Gase, deren Molekulargewichte $\mathcal{M}$ und $\mathcal{M}_1$ sind, geltenden Beziehung:

$$\frac{1}{2} \mathcal{M} u^2 = \frac{1}{2} \mathcal{M}_1 u_1^2.$$

¹⁾ Siehe Regnault, Relation des expér. 2, 128 u. 162; Eilhard Wiedemann, Pogg. Ann. 1876, 157, 1 ff.

Demnach lassen sich nach Avogadro's Hypothese die Molekulargewichte definiren als diejenigen Massentheilchen, deren lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur für alle Gase gleich ist und bei gleicher Erhöhung der Temperatur einen gleichen Zuwachs erhält.

In ganz analoger Weise lassen sich die thermischen Atome definiren als diejenigen Masseneinheiten, denen im starren Zustande eine gleiche Wärmemenge, also gleiche lebendige Kraft übertragen werden muss, damit ihre Temperatur sich um eine gleiche Grösse erhöhe.

Durch diesen Vergleich ergibt sich, zwischen den nach Avogadro's Regel ermittelten Molekulargewichten des Gaszustandes und den nach der Regel von Dulong und Petit bestimmten thermischen Atomgewichten des starren Zustandes eine auffallende Analogie, die wohl unzweifelhaft darin begründet ist, dass die beiden anscheinend auf so verschiedene Art bestimmten Grössen diejenigen Massentheilchen sind, welche eine selbstständige Bewegung einer bestimmten Art besitzen. Bei den Gasmolekeln ist diese Bewegung eine geradlinig fortschreitende, die den nach aussen wirkenden Druck des Gases erzeugt; für die Atome des starren Zustandes ist sie vielleicht eine eben solche, nur mit dem Unterschiede, dass jedes Theilchen nur eine sehr kleine Bahn durchlaufen kann, bevor es mit einem seiner Nachbarn zusammenstösst und zurückgeworfen wird.

§ 14.

Bei dieser Auffassung bleibt aber zur Zeit noch eine Schwierigkeit, die Erklärung der zu kleinen Atomwärme, welche einige Elemente bei niederen Temperaturen zeigen. Wenn diese nur bei den Elementen im isolirten Zustande und nicht auch bei ihren Verbindungen beobachtet würde, so könnte man diese Ausnahmen mittelst der Vorstellung erklären, dass in diesen Elementen die aus mehreren fest und unbeweglich mit einander verbundenen Atomen bestehenden Molekeln dieselbe Rolle spielten, wie in anderen Elementen die jedes für sich beweglichen Atome. Diese Annahme ist aber nicht zulässig, weil diese Elemente auch in solchen Verbindungen, die nur ein einziges Atom derselben enthalten, eine zu kleine Wärmecapacität zeigen.

Bevor man wusste, wie sehr die specifische Wärme solcher

Elemente mit der Temperatur veränderlich ist, stellte H. Kopp¹⁾ zur Erklärung dieser sehr auffälligen Ausnahmen die Hypothese auf, die bis jetzt unzerlegten Atome unserer Elemente, gegen deren Einfachheit schon öfter Zweifel erhoben wurden, seien zusammengesetzt aus Atomen einer höheren Ordnung, und zwar enthielten die mit kleinerer specifischer Wärme deren eine geringere Zahl als die mit grosser. Es sollte sich also das Atom des Kohlenstoffes oder des Siliciums zu dem des Zinnes etwa so verhalten, wie das Kalium zum Ammonium, dessen Verbindungen, bei aller sonstigen Analogie, auch eine grössere Wärmecapacität besitzen als die des Kaliums. Diese Hypothese genügt jedoch jetzt nicht mehr zur Erklärung der Ausnahmen.

¹⁾ Lieb. Ann. 1863, 126, 370; 1864 und 1865, 3. Suppl.-Bd., 366 ff.

IV. Die Bestimmung der Atomgewichte durch den Isomorphismus.

§ 1.

Wo die Beobachtungen nicht so weit geführt sind, dass eines der beiden besprochenen Hilfsmittel anwendbar ist, bietet sich als drittes Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes der fast gleichzeitig mit der Aufstellung des Gesetzes der specifischen Wärme von E. Mitscherlich entdeckte Isomorphismus dar. Ist von einem Elemente weder eine gasförmige Verbindung, noch die Wärmecapacität bekannt, kann also das Atomgewicht desselben auf den angegebenen Wegen nicht bestimmt werden, vermag aber dieses Element ein anderes, dessen Atomgewicht durch eines der besprochenen Mittel bestimmt ist, in irgend einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform zu ersetzen, so betrachtet man diejenige Quantität als sein Atomgewicht, welche in einer solchen Verbindung ein Atom des anderen Elementes zu ersetzen vermag.

Diese sich gegenseitig vertretenden Quantitäten isomorpher Elemente sind nämlich, wie bereits für zahlreiche Fälle nachgewiesen ist, in der Regel wenigstens, identisch mit den aus den Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit gefolgerten Atomgewichten.

Es war bereits im vorigen, sowie im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtet worden, dass oft Stoffe verschiedener Zusammensetzung eine gleiche oder beinahe gleiche Krystallgestalt zeigen. Man hatte diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären gesucht, dass gewisse Stoffe die Fähigkeit besäßen, anderen ihre eigene Krystallform aufzuzwingen, wenn sie mit ihnen zusammen krystallisirten, und zwar sollten sie diesen Einfluss selbst dann äussern können, wenn sie auch nur in sehr geringer Menge vorhanden wären. So glaubte man z. B., dass die vielen in der Form des Kalkspathes in der Natur vorkommenden Carbonate alle eine

gewisse Menge Kalkspath enthielten, dem sie ihre Gestalt verdanken, und ebenso sollte der nicht in dieser, sondern in der Gestalt des Arragonites vorkommende kohlensaure Kalk stets eine gewisse Menge kohlensauren Strontian enthalten und daher in dessen Form krystallisiren. Während also das Carbonat des Calciums denen des Magnesiums, Mangans, Eisens und Zinks seine Krystallform mitzutheilen befähigt schien, sollte es selbst sich von dem des Strontiums in dessen Form zwingen lassen.

Diese Erklärung gleicher Krystallgestalt bei ungleicher Zusammensetzung wurde im Jahre 1819 von Eilhard Mitscherlich¹⁾ durch eine andere ersetzt, deren Richtigkeit sehr bald allgemein anerkannt wurde. Mitscherlich fand bei Untersuchung der Salze der Arsen- und der Phosphorsäure, dass diejenigen unter den Salzen beider Säuren, welche eine gleiche Anzahl von Atomen in der Molekel enthalten, gleiche oder doch einander sehr ähnliche Krystallformen besitzen. Um dieses auffallende Verhältniss näher zu erforschen, studirte er nach Anleitung seines Freundes G. Rose die Gesetze und die Methoden der Krystallographie²⁾ und fand, dass die einander der Atomzahl nach entsprechenden Salze beider Säuren in der That gleiche und nicht nur ähnliche Formen haben. Indem er diese Entdeckung weiter verfolgte, zeigte er, dass die Sulfate verschiedener Metalle, z. B. des Eisens und des Kupfers, die sogenannten Vitriole, die in verschiedenen Formen krystallisiren, mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser anschliessen, also eine ungleiche Anzahl von Atomen enthalten, dass sie aber, wenn sie, gemischt krystallisirend, beide dieselbe Krystallform annehmen, auch beide dieselbe, dieser Form entsprechende Menge Krystallwasser binden, also nur dann gleiche Gestalt zeigen, wenn sie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Mitscherlich glaubte anfangs, dass nur die Anzahl, nicht die Natur der Atome die Krystallform bestimme. Im weiteren Verlaufe seiner im Berzelius'schen Laboratorium fortgesetzten Untersuchungen fand er aber bald, dass die Natur der Atome von wesentlichem Einfluss sei, so zwar, dass es gewisse Gruppen von Elementen gäbe, deren Atome mit gleichviel Atomen eines oder mehrerer anderer Elemente Verbindungen gleicher Krystallform

¹⁾ Abhandl. d. Berl. Akad. 9. Dec. 1819; Ann. chim. phys. 1820, 14, 172.

²⁾ Ueber den lebhaften und fördernden Antheil, den Gustav Rose an diesen Untersuchungen genommen, vergl. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Jahrg. 1868, S. 621.

erzeugten.¹⁾ Die zu einer solchen Gruppe gehörigen Elemente nannte er „isomorph“. Er erkannte aber zugleich, dass die Verbindungen derselben mit gleichviel Atomen anderer Elemente nicht nothwendig gleiche Krystallform haben müssen, sondern nur in dem Falle, dass die Anordnung der Atome in den Verbindungen die gleiche sei. Er fand in dem sauren Natriumphosphat einen Körper, der unter verschiedenen Umständen bei gleicher Zusammensetzung zwei verschiedene Krystallformen annehmen kann, und führte nach Analogie dieses Stoffes auch die bisher fremden Beimischungen zugeschriebene Abweichung des Arragonites von der Form des Kalkspathes auf die gleiche Eigenschaft zurück, die er später, nachdem sich die Zahl der beobachteten Fälle erheblich vermehrt hatte, als „Di-, Tri- und Polymorphie“ bezeichnete. Er fasste 1821 seine Lehre dahin zusammen,¹⁾ dass „eine gleiche Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome gleiche Krystallform erzeuge; und dass die gleiche Krystallform unabhängig sei von der chemischen Natur der Atome und nur bedingt werde durch Zahl und Lagerung derselben.“

Die chemische Natur erschien darnach nur insofern von Einfluss, als durch sie Zahl und Lagerung der Atome bestimmt wird.

§ 2.

In der Entdeckung Mitscherlich's bot sich ein sehr werthvolles Hülfsmittel zur Bestimmung der Anzahl der zu einer Verbindung vereinigten Atome und folglich auch der Masse jedes einzelnen Atomes. Berzelius, der den ganzen Werth der grossen Entdeckung sofort erkannte, nahm fortan bei der Bestimmung der Atomgewichte den Isomorphismus der Elemente und Verbindungen fortwährend zur Richtschnur und legte stets mehr Gewicht auf denselben als auf die Folgerungen aus der Dichte im Gaszustande und aus der specifischen Wärme.

Es zeigte sich dabei, dass die Atomgewichte der meisten Elemente von Berzelius nach dem chemischen Verhalten, nach mehr oder weniger nahe liegenden Analogien oder auch mit einer gewissen willkürlichen Auswahl so bestimmt worden waren, dass die einander ohne Aenderung der Krystallform vertretenden Mengen der Elemente eine gleiche Anzahl von Atomen darstellten. Wo

¹⁾ Kongl. Vetenskaps-Akad. Handl. ar. 1821; Ann. chim. phys. 1822, 19, 350.

²⁾ A. a. O. p. 419.

dieses in einzelnen Fällen nicht zutraf, änderte Berzelius seine Annahmen in dem Sinne, dass isomorphe Verbindungen nunmehr eine gleiche Zahl von Atomen in der Molekel aufwiesen. Gleichwohl gelang es ihm nicht, nach dieser Richtschnur die Atomgewichte endgültig festzustellen; vielmehr wurden gerade die von Mitscherlich und später auch von anderen Forschern eifrig fortgesetzten Untersuchungen über den Isomorphismus mehr als einmal die zwingende Veranlassung, die in Uebereinstimmung mit demselben angenommenen Atomgewichte auf's neue zu verändern. Es erscheint darnach der Isomorphismus als ein zwar werthvolles, aber doch unzuverlässiges Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes.

§ 3.

Diese Unsicherheit der aus dem Isomorphismus gezogenen Schlüsse hat verschiedene Gründe.

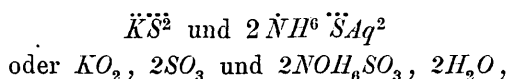
Zunächst kommen nachweislich nicht selten Fälle gleicher Krystallform von Verbindungen vor, in welchen sich eine gleiche Anzahl von Atomen durchaus nicht annehmen lässt. Es ist also eine bestimmte Krystallform nicht nothwendig durch stets dieselbe, sondern sie kann durch verschiedene Anordnungen der Atome bedingt sein. Es ist nun meist sehr schwierig, oft geradezu unmöglich, die Fälle, in denen eine gewisse Form durch eine gleiche Anzahl von Atomen und gleiche Anordnung derselben erzeugt wird, von denen zu sondern, in welchen eine solche Gleichheit der Zahl und Ordnung auch bei gleicher Krystallform nicht stattfindet.

Um diese Sonderung vorzunehmen hat man als charakteristisches Merkmal der eigentlichen Isomorphie, der Gleichheit der Form bei gleicher Atomgruppierung, das schon von Mitscherlich studirte Zusammenkrystallisiren der Stoffe benutzt und betrachtet nur diejenigen Stoffe als wirklich isomorph, welche mit einander krystallisiren, so dass sie in wechselnder Menge in die Zusammensetzung eines und desselben Krystalles als Bestandtheile eingehen oder sich gegenseitig in gleicher Orientirung der Flächen überwachsen. Es trifft diese engere Begrenzung des Begriffes der Isomorphie ziemlich zusammen mit der von H. Kopp¹⁾ aufgestellten

¹⁾ Ueber Atomvolum, Isomorphismus und specifisches Gewicht. Habilitationsschrift, Giessen 1841; Lieb. Ann. **36**, 1; s. a. dessen Abhandlung über die Verwerthung des Isomorphismus für Atomgewichtsfeststellungen, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 868; auch besonders gedruckt, Berlin bei Schade, 1879.

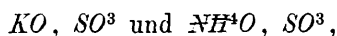
Bedingung, dass als isomorph nur solche Stoffe anzusehen sind, von welchen eine gleiche Anzahl von Atomen bei gleicher Krystallform auch gleiche oder annähernd gleiche Räume erfüllt, die also gleiches „Atom-“ oder, wie man heutzutage genauer sagt, gleiches „Molekularvolumen“ besitzen.

Aber auch diese Bedingungen werden von manchen Stoffen vollkommen erfüllt, in deren Molekel wir eine gleiche Anzahl von Atomen nicht annehmen können. Es giebt vielmehr eine Anzahl von Verbindungen, in welchen unzweifelhaft einzelne Atome gewisser Elemente isomorph durch Gruppen von mehreren Atomen vertreten werden, eine Erscheinung, welche Th. Scheerer mit dem Namen des polymeren Isomorphismus belegt hat.¹⁾ Ein schlagendes Beispiel desselben bilden die Salze des Kaliums und des Ammoniums. Schon Mitscherlich führte in seiner ersten Abhandlung¹⁾ als eine „einfache, jeder Theorie baare Thatsache“ an, dass die sich entsprechenden dieselbe Säure enthaltenden Kali- und Ammoniaksalze dieselbe Krystallform zeigen, vorausgesetzt, dass das Ammoniaksalz „zwei Proportionen Krystallisationswasser“ enthalte. Da Mitscherlich damals mit Berzelius im Stickstoff und also auch im Ammoniak noch Sauerstoff annahm, so drückte er die sich isomorph vertretenden Quantitäten z. B. der Sulfate beider Basen aus durch die Formeln:



welche auch nicht entfernt gleiche Anzahl der Atome zeigen.

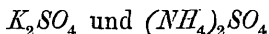
Als man später den Stickstoff wieder als einen einfachen Stoff ansah, und Berzelius, in Folge von Mitscherlich's späteren Arbeiten über den Isomorphismus, die Atomgewichte der Metalle auf die Hälfte ihrer früheren Werthe reducirt und das Radical Ammonium als Analogon des Kaliums eingeführt hatte, wurden sich die Formeln etwas ähnlicher, nämlich:



¹⁾ Siehe Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. 4, 1849, S. 179, Artikel: „Isomorphismus, polymerer“; auch als Separatabdruck: Isomorphismus und polymerer Isomorphismus, Braunschweig 1850, Vorwort und S. 53 ff. Scheerer hat das Auftreten des polymeren Isomorphismus ganz unzweifelhaft in einem viel zu weiten Umfange angenommen (vergl. z. B. Will's Jahresbericht der Chemie 1865, S. 192); aber ganz wegleugnen lässt sich derselbe nicht.

²⁾ Ann. chim. phys. 14, 174.

wofür wir jetzt, nachdem das Atomgewicht des Kaliums, gemäss der Regel von Dulong und Petit, nochmals halbiert worden,



schreiben. Aber auch hier werden immer noch zwei durch zehn Atome isomorph vertreten. Wollten wir in diesem und vielen ähnlichen Fällen von unbestrittenem Isomorphismus aus der gleichen Krystallform auf eine gleiche Anzahl von Atomen schliessen, so müssten wir annehmen, unser jetziges Kaliumatom bestehe aus mindestens fünf einfachen wirklichen Atomen, was zwar möglich, aber nichts weniger als bewiesen ist.

§ 4.

Ein zweiter Umstand, der die Schlüsse aus dem Isomorphismus auf das Atomgewicht unsicher macht, ist der, dass jeder dieser Schlüsse sich nur über eine beschränkte Gruppe von Elementen und Verbindungen erstreckt, also nur innerhalb dieser eine Vergleichung ermöglicht.

So ergibt sich z. B. aus Mitscherlich's Untersuchungen der Phosphate und Arseniate, dass Phosphor und Arsen sich im Verhältnisse von 1:2,42 Gewichtstheilen isomorph vertreten. Es folgt daraus, dass $P:As = 1:2,42$ sein muss. Wie sich aber das Atomgewicht eines dieser Elemente zu dem des Sauerstoffes oder des Wasserstoffes verhält, ist durch den Isomorphismus nicht zu ermitteln. Den Anforderungen desselben genügt (für $H = 1$ und $O = 15,96$) sowohl die Annahme $P = 62$ und $As = 150$ wie $P = 31$ und $As = 75$; denn es ist: $62:150 = 31:75 = 1:2,42$. Nach der ersten Annahme wird die Zusammensetzung der Anhydride der Säuren ausgedrückt durch die Formeln PO_5 und AsO_5 , nach der letzten durch P_2O_5 und As_2O_5 . Die Gesetze von Avogadro und von Dulong und Petit haben die Frage zu Gunsten der letzten Annahme entschieden; der Isomorphismus vermochte keine Entscheidung zu geben. Mitscherlich hat nach einander beide Arten von Formeln gebraucht.

Ebenso wurde der gleichfalls schon von Mitscherlich gefundene Isomorphismus einer grossen Zahl von Metallen, wie Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Magnesium, gleich gut durch die ältere Ansicht von Berzelius erklärt, nach welcher die stark basischen Oxyde (Oxydule) dieser Metalle aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff (CuO_2 , FeO_2 , NiO_2 etc.) bestehen sollten, wie nach der späteren, welche die Zusammen-

setzung derselben aus je einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff (CuO , FeO , NiO etc.) annahm. Der Isomorphismus der Oxyde, Spinelle und Alaune lässt sich ebensowohl aus der Ansicht erklären, die Oxyde des Aluminiums, Eisens und des Chromes seien zusammengesetzt nach den älteren Formeln AlO_3 , FeO_3 und CrO_3 ; die Oxydoxydule und Spinelle also: Fe_3O_8 , $MgAl_2O_8$ u. s. w., wie nach der späteren Annahme, sie seien Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 ; resp. Fe_3O_4 , $MgAl_2O_4$ u. s. w. In beiden Fällen findet Vertretung durch eine gleiche Anzahl von Atomen statt.

Berücksichtigt man indessen, dass nach Avogadro's Regel das Atomgewicht des Chromes nicht grösser als $Cr = 52,4$ sein kann,¹⁾ so ergibt sich für das Chromoxyd die Formel Cr_2O_3 und für den Chromeisenstein $FeCr_2O_4$; und hieraus ergeben sich weiter für Eisenoxyd, Thonerde, Magneteisen, Spinelle u. s. w. die Formeln Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , $MgAl_2O_4$ u. s. w.

Ganz ähnlich ist es in anderen Gruppen von Elementen. Fast in jeder erscheinen verschiedene Annahmen über die Atomgewichte möglich, die sich sämmtlich in Uebereinstimmung mit den Gesetzen des Isomorphismus befinden; erst wenn das Atomgewicht für eines der isomorphen Elemente anderweit bestimmt ist, dient der Isomorphismus zur Bestimmung der den anderen Gliedern der Gruppe zukommenden Atomgewichte.

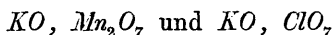
In manchen Fällen aber wird ein Uebergang von einer zur anderen Gruppe dadurch möglich, dass ein oder einige Elemente mehreren Gruppen angehören. Werthvolle Beispiele dieser Art bilden u. a. das Chrom und das Mangan. Schon Mitscherlich entdeckte, dass diese beiden Metalle nicht nur untereinander und mit einer grossen Zahl anderer Metalle, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Zink u. a. in vielen ihrer Verbindungen isomorph auftreten, sondern beide auch mit dem Schwefel und dem Selen und das Mangan mit dem Chlor isomorphe Vertretung zeigen.

Der Isomorphismus der Chromate und Manganate mit den Sulfaten und Seleniaten wurde der entscheidende Grund für Berzelius, die Atomgewichte des Chromes und Manganes auf die Hälfte der bis dahin angenommenen Werthe zu verkleinern.²⁾ Diese Aenderung fand sofort allgemeinen Beifall. Dagegen hat der Isomorphismus der Permanganate und Perchlorate nicht sogleich sämmtliche Chemiker veranlasst, die Atomgewichte des Manganes

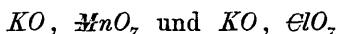
¹⁾ S. II. § 19 S. 55.

²⁾ Berzelius, Jahr.-Ber. Nr. 7 für 1826, S. 69.

und des Chlores so anzunehmen, dass der Isomorphismus in einer gleichen Anzahl von Atomen begründet erscheint. Vielmehr ist die Zusammensetzung des Kaliumpermanganates und Perchlorates lange Jahre hindurch von manchen Chemikern durch die sich nicht entsprechenden Formeln:

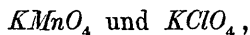


ausgedrückt worden, während Berzelius seit Mitscherlich's Untersuchung beider Salze stets:



oder $KO, Mn_2O_7 \text{ und } KO, Cl_2O_7$ schrieb.

Nachdem man heute das Atomgewicht des Kaliums abermals halbirt hat, damit es dem Gesetze von Dulong und Petit genüge, schreibt man jetzt:



nimmt also, wie es auch Berzelius that, die Zusammensetzung der isomorphen Verbindungen so an, dass beide dieselbe Anzahl von Atomen enthalten.

§ 5.

Während in diesen Fällen die Ansicht von Berzelius im wesentlichen allgemein zur Geltung gekommen ist, so dass die jetzt angenommenen Atomgewichte für *Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, S, Se* und *Cl* mit dem Mitscherlich'schen Gesetze des Isomorphismus im Einklange sich befinden, so ist in anderen Fällen Berzelius gerade durch das Bemühen, diesem Gesetze überall getreu zu bleiben, zur Annahme von Werthen für die Atomgewichte geführt worden, welche nach unseren jetzigen Anschauungen durchaus unrichtig sind.

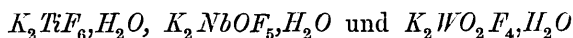
Als Regnault auf Grund seiner Bestätigung der Bestimmung von Dulong und Petit die Forderung wiederholte, dass das Atomgewicht des Silbers halbirt werde, damit sich dasselbe mit dem Gesetze der specifischen Wärme im Einklange befinde, lehnte Berzelius,¹⁾ wenn auch nicht ganz unbedingt, diese Aenderung ab, indem er gegen dieselbe besonders den Isomorphismus der Natriumverbindungen mit denen des Silbers geltend machte. Als es später Regnault gelang, die specifische Wärme des Natriums zu bestimmen, sah man, dass dieser Grund hinfällig war, da auch das Atomgewicht des Natriums halbirt werden musste, um dem Gesetze von Dulong und Petit zu genügen.

¹⁾ Lehrb., 5. Aufl., 3, 1215.

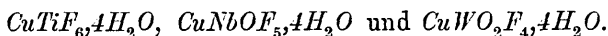
Berzelius glaubte auch aus dem vermeintlichen Isomorphismus des Granates mit dem Magneteisen folgern zu dürfen, dass das Atomgewicht des Siliciums so anzunehmen sei, dass die Zusammensetzung der wasserfreien Kieselsäure durch die Formel SiO_3 dargestellt würde,¹⁾ während nicht nur aus der Regel Avogadro's, sondern auch aus dem wirklichen Isomorphismus der Verbindungen des Silicium's mit denen des Zinnes, Titanes und Zirconium's folgt, dass das Atomgewicht des Silicium's nur $\frac{2}{3}$ so gross sein kann, als es Berzelius angenommen, nämlich so, dass die Zusammensetzung des Kieselsäureanhydrides durch die Formel SiO_2 ausgedrückt wird.

Die Schlüsse aus dem Isomorphismus auf die Atomgewichte sind noch unsicherer geworden, seitdem Marignac darauf aufmerksam gemacht hat, dass Gleichheit der Anzahl von Atomen in der Molekel nicht unbedingt erforderlich ist, damit Verbindungen isomorph seien.²⁾ Er hält „die Annahme für nothwendig, dass, wenn zwei zusammengesetzte Körper dasselbe Element oder dieselbe Gruppe von Elementen als dem Gewichte nach vorwiegenden gemeinsamen Bestandtheil in sich enthalten, sie darauf allein hin isomorph sein können, wenn auch die anderen Elemente, bezüglich deren sich die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigt, nicht eine ähnliche oder isomorphe Atomgruppierung ausmachen.“

Marignac hat ferner gezeigt, dass gewisse Atomgruppen sich wechselseitig isomorph vertreten können, auch wenn die einzelnen diese Gruppen bildenden Atome sonst nicht einander isomorph auftreten. Eines der auffallendsten Beispiele dieser Art ist der Isomorphismus der Titanfluoride mit den Oxyfluoriden des Niobs und des Wolframs. So sind nach Marignac's Untersuchung³⁾ isomorph die Verbindungen:



und ferner unter einander isomorph:



Die sich hier isomorph vertretenden Gruppen sind TiF_2 , NbOF und WO_2 , für deren einzelne Bestandtheile der Isomorphismus

¹⁾ Dasselbst 3, 1204 u. a. a. O.

²⁾ Lieb. Ann. 1864, 132, 29.

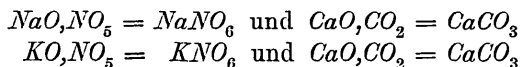
³⁾ Compt. rend. 1865, 60, 234; Will, Jahr.-Ber. der Chemie für 1865, S. 198 ff.

nicht beobachtet wurde, da wir noch keine isomorphe Vertretung eines Atomes Ti durch Nb oder W , noch auch eine solche von F durch O kennen gelernt haben.

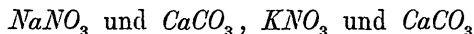
§ 6.

Durch diese Erweiterungen, welche das Mitscherlich'sche Gesetz des Isomorphismus erfahren, ist seine Anwendung zur Bestimmung der Atomgewichte noch viel unsicherer geworden, so dass man sich seiner in den meisten Fällen nur mit grosser Vorsicht bedienen kann. Immerhin aber behält der Isomorphismus eine hohe Bedeutung für die Atomgewichtsbestimmung; nur die Form, in welcher sein Einfluss zur Geltung kommt, hat sich nicht unwesentlich verändert. Während er zu Berzelius' Zeiten sehr oft die entscheidende Stimme führte, dient er jetzt vorwiegend, um einerseits zweifelhafte und unrichtige Bestimmungen von Atomgewichten aufzufinden und zu deren Feststellung nach den Regeln von Avogadro oder von Dulong und Petit anzuregen, andererseits aber um die mit Hülfe dieser Regeln bestimmten Atomgewichte nachträglich zu bestätigen. Es ist eine ziemlich grosse Zahl von Fällen bekannt, in denen der unzweifelhaft vorhandene Isomorphismus nicht zu einer Berichtigung unrichtiger, seinen Regeln widersprechender Atomgewichte führte, diese Regeln vielmehr erst erfüllt wurden, nachdem die Atomgewichte nach der Wärmecapacität berichtet worden.

Eines der auffallendsten Beispiele dieser Art ist der Isomorphismus des Chilisalpeters mit dem Kalkspath und des Kalisalpeters mit dem Arragonit. So lange man die Zusammensetzung dieser Stoffe in den Gmelin'schen sogenannten Aequivalentgewichten durch die Formeln:



ausdrückte, erschien die Uebereinstimmung in der Krystallform als ein Spiel des Zufalls. Seit man sich jetzt der Ausdrücke:



bedient, erscheint die Gleichheit der Krystallform in der gleichen Anzahl der zu einer Molekel zusammengetretenen Atome begründet.¹⁾

¹⁾ Siehe Schaffgotsch, Pogg. Ann. 1839, 48, 335; H. Kopp, Lieb. Ann. 1863, 125, 372. Den Nachweis, dass hier wirklicher und nicht etwa nur scheinbarer Isomorphismus stattfindet, haben zuerst Marx, Franken-

§ 7.

Wo eine sicher und unzweifelhaft nachgewiesene Gleichheit der Krystallform nicht mit einer analogen Zusammensetzung zusammen zu fallen scheint, nehmen wir Veranlassung, die bisherigen analytischen Untersuchungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

So folgerte Marignac aus dem Isomorphismus der Fluoride des von H. Rose so genannten Unterniobs mit den entsprechenden Verbindungen des Titanes und des Zinnes, dass Rose's sogenanntes Unterniob nicht ein Element und eine allotrope Modification des Niobes sein könne, vielmehr sein vermeintliches Atomgewicht, welches für TiF und SnF isomorph eintreten kann, zusammengesetzt sein müsse aus einem Atom eines metallischen und einem Atom eines nicht metallischen Elementes. Die nähere Untersuchung zeigte ihm in der That, dass dasselbe aus einem Atome Niob und einem Atome Sauerstoff bestehe, wonach die Gruppe NbO isomorph mit TiF und SnF auftritt, ganz entsprechend dem Mitscherlich'schen Gesetze.¹⁾ Das von Marignac dem entsprechend zu $Nb = 94$ (wenn $H = 1$) berechnete Atomgewicht des Niobs wurde von Deville und Troost durch Bestimmung der Dampfdichte des Chlorides $NbCl_5$ bestätigt.²⁾

Der Isomorphismus des Vanadinites mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit, welchem bis dahin keine analoge Zusammensetzung entsprach, wurde für Roscoe Veranlassung, die Verbindungen des Vanadins neu zu untersuchen und dessen Atomgewicht zu bestimmen. Er fand, dass, was man bisher für ein Atom Vanadin gehalten, aus zwei Atomen des wirklichen Vanadins und zwei Atomen Sauerstoff bestehe.³⁾ Dieses Ergebniss wurde von ihm nach der Avogadro'schen Regel durch die Bestimmung der Dampfdichte des Oxychlorides $VOCl_3$ ⁴⁾ und des Chlorides $VOCl_4$ ⁵⁾ bestätigt. Die genannten isomorphen Verbindungen zeigen nach dieser Berichtigung des Atomgewichtes analoge Zusammensetzung:

heim und Sénarmont geliefert (Compt. rend. 1854, 38, 105); Bestätigungen s. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 4, 53 und 104, Literaturangaben bei H. Kopp, daselbst 1879, 12, 914, Anm. 2.

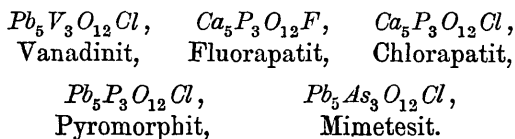
¹⁾ Compt. rend. 1865, 60, 234; Lieb. Ann. 1865, 135, 49.

²⁾ Compt. rend. 1865, 60, 1221; Lieb. Ann. 1865, 136, 249.

³⁾ Lond. Phil. Trans. f. 1868, 1; Lieb. Ann. 1868, 6. Suppl.-Bd., 77.

⁴⁾ Lieb. Ann. 1868, 6. Suppl.-Bd., 108.

⁵⁾ Lieb. Ann. 1870, 7. Suppl.-Bd., 75.



So überzeugend in diesen und in ähnlichen Fällen auch die Folgerungen aus dem Isomorphismus erscheinen mögen, so hat man doch in neuerer Zeit stets die nach demselben aus den chemischen Analysen gefolgerten Atomgewichte noch der Bestätigung durch die Bestimmung der Atomwärme oder des Molekularvolumens einer oder einiger Verbindungen des betreffenden Elementes bedürftig erachtet und erst nach Erlangung dieser Bestätigung das Atomgewicht als endgültig festgestellt angenommen.

Nur wo ein Element in zahlreichen, genau und zuverlässig analysirten Verbindungen unzweifelhaften Isomorphismus mit den Verbindungen anderer Elemente zeigt, deren Atomgewicht nach den Regeln von Avogadro oder von Dulong und Petit sicher bestimmt ist, nimmt man das Atomgewicht unbedenklich so an, wie es den Forderungen des Isomorphismus entspricht. So wurde seit Marignac's Untersuchung¹⁾ der isomorphen Verbindungen des Tantals und des Niobs das Atomgewicht des Tantals $Ta = 182$ entsprechend dem des Niobs $Nb = 94$ angenommen, obwohl die spezifische Wärme des Tantals unbekannt ist, und die Dampfdichte des Chlortantals von Deville und Troost in ihren ersten mit unreinem Material angestellten Versuchen nicht so gefunden wurde²⁾, dass aus ihr jenes Atomgewicht hätte hergeleitet werden können.

Bei Schlussfolgerungen dieser Art ist aber grosse Vorsicht geboten. So hatte man z. B. aus dem vermeintlichen Isomorphismus der Sulfate des Didymes und seiner Verwandten mit dem des Kadmiums die Atomgewichte jener Elemente zu $\frac{2}{3}$ des Werthes angenommen, der ihnen nach der damals unbekannten spezifischen Wärme zukommt. Später hat H. Kopp gezeigt,³⁾ dass jener Isomorphismus in Wirklichkeit nicht besteht; da die Salze nicht zusammen krystallisiren und sich nicht gegenseitig überwachsen.

Wenn bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse der Isomorphismus allein zur Feststellung der Atomgewichte in der Regel nicht genügt, so ist er doch stets ein sehr wichtiges Mittel

¹⁾ Siehe Will's Jahr.-Ber. für 1866, S. 200 ff.

²⁾ Ebendasselbst S. 203.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 909 ff.

zur Prüfung und Bestätigung der aus der Dampfdichte oder der specifischen Wärme gefolgerten Atomgewichte und hat als solches viel zu deren allgemeiner Annahme beigetragen. Die nach den Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit bestimmten Werthe der Atomgewichte genügen besser, als alle sonst jemals angenommenen oder noch anzunehmenden Werthe den Gesetzen des Isomorphismus, so sehr, dass diese vielfach erst durch diese neuen Atomgewichte zur vollen Geltung gelangt sind. Ja, wir dürfen für unsere Kenntniss dieser letzteren Gesetze jetzt manchen wichtigen Fortschritt erwarten, der so lange unmöglich war, als es an einheitlichen, allgemein anerkannten Grundsätzen für die Bestimmung der Atomgewichte fehlte.

V. Das Wesen der chemischen Atome.

§ 1.

So unentbehrlich auch die Kenntniss der Atom- oder Aequivalentgewichte den Chemikern für ihre analytischen und stöchiometrischen Arbeiten war, so ist doch die eigentliche Natur der Atome auffallend selten Gegenstand ihrer Untersuchungen gewesen. Die Beantwortung, ja die Besprechung der Frage nach dem Wesen der Atome ist von den Chemikern selten gesucht, meistens umgangen oder ganz vermieden worden. Was wir über das Wesen der Atome bis jetzt mit einiger Bestimmtheit aussagen können, ist ausserordentlich wenig; doch ist allmählich ein Anfang gewonnen worden, von dem ausgehend wir hoffen dürfen, später zu einer entwicklungsfähigen Hypothese über das Wesen der Atome zu gelangen, deren theoretische Consequenzen sich mit den Ergebnissen der Beobachtung werden vergleichen lassen.

Wie schon in I § 3 angeführt wurde, entziehen sich die Atome der unmittelbaren Beobachtung; sie sind nur hypothetisch angenommene Grössen. Da jedoch ohne die atomistische Hypothese eine grosse Zahl nicht nur chemischer, sondern auch physikalischer Erscheinungen einer theoretischen Erklärung gänzlich ermangeln würde, so hat diese Hypothese einen sehr hohen Grad der Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wenn aber auch die Annahme discreter Massentheilchen von bestimmtem, unveränderlichem Gewichte für die chemische wie für fast jede physikalische Theorie die unerlässliche Grundlage bildet, so bleibt doch noch ein weiter Spielraum für die Vorstellungen, welche man sich über die sonstigen Eigenschaften dieser elementaren Massentheilchen oder Atome bilden will.

Dass den Atomen nothwendig Gewicht beigelegt werden muss, ist nicht bestritten worden, doch hat man lange geglaubt, dass dieses Gewicht nur in relativem, nicht nach absolutem Maasse bestimmt werden könne. In neuerer Zeit ist aber eine, freilich

zunächst nur angenäherte Bestimmung des absoluten Gewichtes der Molekeln und damit auch der Atome gelungen, auf Grund von Messungen der von diesen kleinen Massentheilen erfüllten Räume.

Die Frage nach der räumlichen Ausdehnung derselben ist vielfach in der Schwebe gehalten worden. Wie die Vertreter der theoretischen Physik im 17. und der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts ihren Betrachtungen und Entwicklungen in der Regel die Annahme zwar sehr kleiner, aber doch noch räumlich ausgedehnter Massentheilchen zu Grunde gelegt hatten, so schrieb auch Dalton, der Urheber unserer chemischen Atomtheorie, seinen Atomen ganz bestimmt eine räumliche Ausdehnung zu.¹⁾ Später ist wohl auch hier und da mit mehr oder weniger Bestimmtheit angenommen worden, die Atome seien „unendlich klein“ oder auch, bestimmter ausgedrückt, sie entbehrten gänzlich der räumlichen Ausdehnung und seien nur sogenannte Kraftcentra, d. i. Punkte, nach welchen Kräfte oder Bewegungen gerichtet seien. Diese Auffassung hat an Boden verloren in Folge der neueren Untersuchungen auf verschiedenen Gebieten der Molekularphysik, welche gezeigt haben, dass wenigstens die Molekeln eine räumliche Ausdehnung besitzen müssen, da aus der Annahme unendlich kleiner Molekeln sich Folgerungen ergeben, welche mit den beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen sind. Es ist sogar möglich geworden, aus der theoretischen Untersuchung der verschiedensten Molekularwirkungen Folgerungen zu ziehen, welche eine ungefähre Schätzung der Grenzen erlauben, innerhalb welcher die Dimensionen der Molekeln verschiedener Stoffe liegen müssen. Einige dieser Folgerungen sind von William Thomson in populären Vorträgen²⁾ zusammengestellt und dabei gezeigt worden, dass zwischen den aus sehr verschiedenen Untersuchungen gezogenen Folgerungen eine über alle Erwartung grosse Uebereinstimmung besteht, durch welche die Wahrscheinlichkeit, dass jene Folgerungen nicht unrichtig seien, ausserordentlich erhöht wird. Dieselben ergeben, dass der Durchmesser einer Molekel irgend einer Substanz nicht kleiner sein kann, als der fünfzigmillionte Theil eines Millimeters, meistens aber erheblich grösser ist.

¹⁾ So z. B. in seinem *New System of chemical philosophy* Bd. I, Cap. II, Abschn. I, S. 164 der deutschen Uebersetzung von F. Wolff, Berlin 1812.

²⁾ *Nature*, No. 22, 31. March 1870; Silliman, *Amer. Journ. of science and arts* [2], 50, 38; *Lieb. Ann.* 1871, 157, 54; *Exner's Repertorium* 1885, 21, 182 u. 217.

Besonders geben die Eigenschaften und das Verhalten der Gase und Dämpfe verschiedene Anhaltspunkte zur Bestimmung der Grösse ihrer Molekeln. Aus ihrer Reibungsconstante und der Vergleichung ihrer Raumerfüllung im tropfbaren und gasförmigen Zustande, sowie aus den Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze lässt sich das Volumen zunächst aller in einem bestimmten Raume enthaltenen Theilchen, ferner das eines einzelnen Theilchens, daraus die Anzahl und schliesslich auch das Gewicht eines einzelnen Theilchens angenähert berechnen.¹⁾ Es ergibt sich so, dass der Durchmesser einer Molekel der bis jetzt hinreichend untersuchten Stoffe meist kleiner als ein Milliontel-Millimeter ist, aber grösser als der zehnte Theil eines solchen, ferner, dass die Anzahl der Molekeln, welche bei Mitteltemperatur von etwa 20° C. und dem Drucke einer Atmosphäre 1 Cubikcentimeter jeder gasförmigen, der Regel Avogadro's gehorchenden Substanz enthält, nach Trillionen zählt und zwar nach jenen Rechnungen etwa 21 Trillionen Molekeln beträgt. Da nun 1 ccm Wasserstoff unter den angegebenen Umständen 0,0835 Milligramm wiegt, so ergibt sich das Gewicht einer Molekel Wasserstoff:

$$\S = H_2 = \frac{0,0835}{21 \cdot 10^{18}} = \frac{4}{10^{21}} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 004\ mgr$$

oder eine Quadrillion Wasserstoffmolekeln wiegt etwa 4 Gramm, wonach sich das Molekulargewicht jeder beliebigen anderen Substanz nach der Regel Avogadro's ebenfalls leicht in absolutem Gewichte berechnen lässt.

§ 2.

Volumen und Gewicht der Atome lassen sich aus denen der Molekeln nicht ohne weiteres berechnen, da wir erstens die absolute Anzahl der die Molekel bildenden Atome kennen und zweitens wissen müssen, ob der von der Molekel eingenommene Raum von den Atomen völlig erfüllt, oder diese durch leere Zwischenräume von einander getrennt werden.

Wir haben zwar in unseren Betrachtungen über die Bestimmung der Molekulargewichte (im II. Abschnitt) die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome bestimmt, jedoch dabei (§ 18) den

¹⁾ Das Nähere s. in: O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., Breslau 1895, Abschnitt III, „Ueber die unmittelbaren Eigenschaften der Molekeln“, besonders §§ 101 bis 107.

Vorbehalt machen müssen, dass das wirkliche Atomgewicht möglicherweise ein rationaler Bruchtheil des von uns bestimmten sein könnte, so dass die Anzahl der Atome in einer Molekel ein Vielfaches der nach Avogadro's Regel gefundenen Zahl sein würde. Wenn wir aber auch nicht ganz sicher beweisen können, dass wirklich, wie wir annehmen, z. B. in einer Molekel Salzsäure ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor, und nicht vielleicht zwei mit zweien, oder drei mit dreien u. s. w. vereinigt sind, so dürfen wir doch behaupten, dass eine Molekel Salzsäure nicht etwa fünfzig oder hundert einfache Atome enthält. Wären in derselben z. B. fünfzig Atome Wasserstoff mit fünfzig Atomen Chlor vereinigt, so möchte es leicht geschehen, dass auch einmal ein oder einige Atome an dieser Zahl fehlen könnten, ohne dass das Gleichgewicht des ganzen Systemes aufgehoben würde. Das Fehlen eines einzigen Chloratoms von fünfzig würde aber das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile von $1:35,37$ auf $1:34,69$ herabdrücken, eine Aenderung, welche weit ausserhalb der Fehlergrenzen unserer stöchiometrischen Bestimmungen liegen würde.

Die Frage, ob das Verhältniss der Bestandtheile chemischer Verbindungen constant oder variabel sei, hat Stas bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die Atomgewichte der Elemente einer besonderen Prüfung unterworfen.¹⁾ Die zu diesem Zwecke dienenden Versuche wurden mit der allen von Stas ausgeführten stöchiometrischen Bestimmungen eigenen ausserordentlichen Genauigkeit angestellt, so dass sie auch ganz ungemein kleine Schwankungen in den Atomgewichten der Elemente hätten erkennen lassen, wenn solche überhaupt vorkämen. In den Versuchen z. B., in welchen geprüft wurde, ob das Verhältniss des Atomgewichtes des Jodes zu dem des Silbers im Jodüre dasselbe sei wie im Jodate, hätten selbst Veränderungen von nur einem Hunderttausendtheile des Werthes einer dieser Grössen der Beobachtung nicht entgehen können.²⁾ Da sie nicht beobachtet wurden, dürfen wir schliessen, dass jenes Verhältniss mindestens bis auf $\frac{1}{100\,000}$ seines Werthes und wahrscheinlich absolut constant sei. Diese Constanz des Verhältnisses, in welchem sich beide Stoffe vereinigen, würde schwerlich vorhanden sein, wenn die Anzahl der zusammentretenden Atome eine grosse wäre. Wir können also

¹⁾ J. S. Stas, *Nouvelles recherches sur les proportions chimiques*, etc. I. Mémoire, p. 27—108; Aronstein's Uebersetzung S. 29—107.

²⁾ Daselbst p. 68—77, Uebersetzung S. 69—77.

annehmen, dass die Zahl der zu einer Molekel vereinigten Atome nicht sehr gross, die Masse des Atomes also im Verhältniss zur Masse der Molekel nicht verschwindend klein ist.

Da aber die in II § 23 besprochenen Versuche von Kundt und Warburg es im höchsten Grade wahrscheinlich machen, dass das Molekulargewicht des Quecksilbers wirklich gleich dem Atomgewichte und nicht gleich einem Vielfachen desselben sei, dass also wenigstens für dieses Element das nach Avogadro und Dulong und Petit bestimmte Atomgewicht nur ein einziges einheitliches Massentheilchen bildet, so wird es ebenso auch für alle anderen nach denselben Regeln bestimmten Atomgewichte höchst wahrscheinlich, ja fast gewiss. Wir dürfen daher die Anzahl der in einer Molekel enthaltenen Atome wirklich so annehmen, wie sie sich nach Avogadro's Regel ergibt.

Damit ist aber nicht gesagt, dass nun auch der Raum, den die Molekel einnimmt, gleich der Summe der Raumerfüllungen der Atome sei; denn da die Atome jedenfalls lebhaft Bewegungen ausführen, so ist es so gut wie unzweifelhaft, dass der Raum, den die Molekel umfasst, nicht völlig durch die Masse der Atome erfüllt werde; andererseits aber ist es auch nicht wahrscheinlich, dass der Raum, den die Atome wirklich einnehmen, nur einen sehr kleinen Theil des von der Molekel eingenommenen Raumes bilde. Wir dürfen also schliessen, dass der von den Atomen erfüllte Raum zwar sehr klein, aber doch nicht verschwindend klein sei.

§ 3.

An die Frage nach der Raumerfüllung der Atome schliesst sich sehr nahe die Frage an, ob sie wirkliche *ἄτομοι*, wirklich untheilbare Massentheilchen und damit die letzten Elemente seien, in welche die Materie aufgelöst werden kann. Diese Frage ist bis jetzt nicht mit Bestimmtheit zu beantworten, doch lassen sich manche Gründe für die Ansicht geltend machen, dass die Atome zwar Massentheilchen einer höheren Ordnung als die Molekeln, aber doch noch nicht die letzten, kleinsten Massentheilchen seien. Es scheint vielmehr, dass, wie die Massen von grösserer, unseren Sinnen wahrnehmbarer Ausdehnung aus Molekeln, die Molekeln oder Massentheilchen erster Ordnung aus Atomen oder Massentheilchen zweiter Ordnung sich zusammensetzen, so auch die Atome wiederum aus Vereinigungen von Massentheilchen einer dritten, höheren Ordnung bestehen.

Zu dieser Ansicht leitet zunächst schon die Erwägung, dass, wenn die Atome unveränderliche, untheilbare Grössen wären, wir ebenso viele Arten von durchaus verschiedenen Elementarmaterialien annehmen müssten, als wir chemische Elemente kennen. Die Existenz von einigen sechzig oder noch mehr grundverschiedenen Urmaterialien ist aber an sich wenig wahrscheinlich. Sie wird noch unwahrscheinlicher durch die Kenntniss gewisser Eigenschaften der Atome, unter denen besonders die wechselseitigen Beziehungen, welche die Atomgewichte der verschiedenen Elemente zu einander zeigen, Beachtung verdienen.

Schon kurz nach der allgemeinen Anerkennung der Dalton'schen Atomtheorie stellte Prout¹⁾ im Jahre 1815 die Ansicht auf, die Urmaterie, aus welcher alle Elemente zusammengesetzt seien, sei der Wasserstoff, und demgemäss seien die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache vom Atomgewichte dieses Urelementes. Diese namentlich von Th. Thomson und später von Dumas vertheidigte Ansicht befindet sich mit unseren genauesten stöchiometrischen Bestimmungen nicht im Einklange. Die eigens zu ihrer Prüfung ausgeführten Untersuchungen von Berzelius, Turner, Marignac und Stas haben ergeben, dass die Atomgewichte vieler Elemente zwar nahezu, aber nicht genau rationale Vielfache von dem des Wasserstoffes sind, also nicht genau durch ganze Zahlen ausgedrückt werden, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffes zur Einheit genommen wird,²⁾ noch auch unter sich in rationalen Verhältnissen stehen.

Es ist indessen sehr bemerkenswerth, was besonders Marignac a. a. O. hervorgehoben hat, dass unter den bestbestimmten Atomgewichten die ganz überwiegende Mehrzahl nahezu mit rationalen Vielfachen vom Atomgewichte des Wasserstoffes zusammenfällt, was nicht wohl auf reinem Zufalle beruhen kann. Fast noch auffallender ist, dass viele Atomgewichte nahezu mit Vielfachen vom Aequivalentgewichte, d. i. dem halben Atomgewichte des Sauer-

¹⁾ Annals of Philosophy by Th. Thomson, 6, 321.

²⁾ Zur Geschichte der Prout'schen Hypothese und ihrer Prüfung vergl. besonders: H. Kopp, Geschichte der Chemie 2, 391 ff. — J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 3, 1173 ff. — J. S. Stas, Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, p. 6 ff. und p. 131 ff. (Bull. Acad. roy. Brux. [2] 10, No. 8); Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques etc., 1865, Introduction. (Mém. Acad. roy. Brux. 35, 1865.) (Die Einleitung findet sich, wörtlich übersetzt, auch: Lieb. Ann., 4. Suppl.-Bd., 168). — C. Marignac, Arch. sciences phys. nat. 1860, 9, 101; 1865, 24, 375; auch Lieb. Ann., 4. Suppl.-Bd., 201.

stoffes = 7,98 zusammenfallen, namentlich Schwefel, Calcium, Eisen, Brom, Strontium, Molybdän, Kadmium, Antimon, Wolfram, Quecksilber, Wismuth, Thorium, Uran und andere. Es ist wohl denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementartheilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als rationale Vielfache von einander erscheinen, weil ausser den Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtlosen den Welt-raum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint und, obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, doch in weiterer Ausführung vielleicht zukünftig lohnende Früchte zu tragen vermag.

§ 4.

Unsere Forschung nach dem Wesen und der möglichen Zusammensetzung der Atome muss zunächst darauf gerichtet bleiben, das empirisch gewonnene Material zu vermehren, kritisch zu prüfen, zu berichtigen und systematisch zu ordnen. Damit ist allerdings schon ein viel versprechender Anfang gemacht worden. Die fast alle bekannten Elemente umfassenden, meist schon sehr genauen Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius sind für manche Elemente durch noch genauere berichtet und ersetzt worden. Nachdem C. Marignac schon in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts eine ganz ausserordentliche Genauigkeit und Sicherheit in seinen systematisch zusammengreifenden stöchiometrischen Bestimmungen erreicht hatte, hat zuletzt Stas durch seine mit dem grössten Aufwande von Scharfsinn, Kühnheit, Sorgfalt und Geduld und mit unerhört grossen materiellen Opfern ausgeführten Arbeiten¹⁾ die Methoden der Atomgewichtsbestimmung so vervollkommenet, dass die Atomgewichtszahlen einer ganzen Reihe von Elementen bis auf den tausendsten, einige sogar bis auf den zehntausendsten Theil ihres Werthes sicher bestimmt sind. Dieser Erfolg erscheint um so grösser, wenn man bedenkt, dass die Atomgewichte mancher Elemente, die bisher nicht nach so ausgezeichneten Methoden untersucht wurden, nachweislich Fehler enthalten, welche bei vielen etliche Hunderttheile, bei einigen sogar

¹⁾ S. die Note auf voriger Seite.

mehrere Zehntheile ihres Werthes betragen können.¹⁾ Erst wenn die Atomgewichte aller oder doch der meisten Elemente mit einer wenigstens annähernd ebenso grossen Genauigkeit und Sicherheit bestimmt sein werden, wird es möglich sein, die gesetzmässigen Beziehungen, in denen die Atomgewichte der verschiedenen Elemente zu einander stehen, genau festzustellen, ihre ursächlichen Momente aufzusuchen und damit einen tieferen Einblick in das Wesen der Atome zu gewinnen.

Obschon diese Beziehungen gegenwärtig sich meist nur ungefähr und mit geringer Sicherheit und Genauigkeit ermitteln lassen, verdienen sie doch schon als erster Ausgangspunkt der Forschung auf diesem noch wenig bebauten Felde die aufmerksamste Beachtung.

Schon seit geraumer Zeit ist es aufgefallen, dass in den Zahlenwerthen der Atomgewichte einander verwandter Elemente sich gewisse Regelmässigkeiten zeigen. So haben manche einander ähnliche Elemente nahezu gleiche Atomgewichte; in vielen Gruppen von je drei verwandten Elementen, welche Döbereiner²⁾ als Triaden bezeichnet hat, ist das Atomgewicht des einen Elementes nahezu das arithmetische Mittel aus dem der beiden anderen. Nachdem schon seit 1826 Leopold Gmelin in allen Auflagen seines Handbuches³⁾ auf Regelmässigkeiten dieser Art aufmerksam gemacht hatte, sind dieselben von vielen Chemikern, insbesondere von Max Pettenkofer, J. J. Dumas, P. Kremers, J. H. Gladstone, J. P. Cooke, Low, W. Odling, E. Lenssen, J. Mercer, M. C. Lea, J. A. R. Newlands u. A.⁴⁾ zusammengestellt und besprochen worden und haben wiederholt die Behandlung der Frage veranlasst, ob nicht unsere Atome selbst wieder Vereinigungen von Atomen höherer Ordnung, also Atomgruppen oder Molekeln seien. In der That hat letztere Ansicht eine ausserordentlich grosse Wahrscheinlichkeit für sich, da die Atomgewichte gewisser Gruppen unter einander nahe verwandter Elemente ganz ähnliche Beziehungen

¹⁾ Vergl.: Die Atomgewichte der Elemente, aus den Originalzahlen neu berechnet von Lothar Meyer und Karl Seubert, Leipzig 1883, S. 240 ff.

²⁾ Pogg. Ann. 1829, 15, 301.

³⁾ 3. Aufl., 1826, 1, 35; 4. Aufl., 1842, 1, 52; 5. Aufl., 1852, 1, 47.

⁴⁾ Für die Literatur verweise ich auf die Jahresberichte üb. d. Fortschr. d. Chemie von Liebig u. Kopp, Kopp u. Will, Will, Jahrg. 1851, S. 291, 292; 1852, S. 294; 1853, S. 312; 1854, S. 284, 285; 1857, S. 27, 28, 29, 30, 36; 1858, S. 13, 14; 1859, S. 1, 7; 1860, S. 5; 1862, S. 7; 1863, S. 13; 1864, S. 16; 1865, S. 17.

zu einander darbieten, wie z. B. die Molekulargewichte gewisser Reihen organischer Verbindungen analoger Constitution. So hat man z. B.:

Atome:	Molekeln:	Radicale:
<i>Li</i> = 7,01	Holzgeist = CH_4O = 31,93	Methyl = CH_3 = 14,97
<i>Diff.</i> ... 15,99	 = CH_2 = 13,97	. . . CH_2 = 13,97
<i>Na</i> = 23,00	Weingeist = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ = 45,90	Aethyl = C_2H_5 = 28,94
<i>Diff.</i> ... 16,03	 = CH_2 = 13,97	. . . CH_2 = 13,97
<i>K</i> = 39,03	Propylgeist = $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ = 59,87	Propyl = C_3H_7 = 42,91

Es liegt nahe anzunehmen, die Differenz der Atomgewichte dieser Metalle rühre, wie bei den angeführten und ähnlichen organischen Verbindungen oder Radicalen, ebenfalls von einer Differenz in der Zusammensetzung ihrer s. g. Atome her. Letztere würden demnach nicht untheilbare Grössen, vielmehr wiederum Verbindungen von Atomen höherer Ordnung, also zusammengesetzte Radicale sein. Die Analogie in ihrem Verhalten mit dem der jetzt schon als zusammengesetzt erkannten Radicale würde nach dieser Ansicht eine sehr naturgemässe Erklärung finden.

Den angegebenen ähnliche Zahlenrelationen zwischen den Atomgewichten finden sich vielfach. Die verschiedenen Autoren, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt, haben aber solche in der verschiedensten Weise dargestellt, besonders so lange, als für die Bestimmung der Atomgewichte noch keine einheitliche Regel gewonnen war, und die Atomgewichte noch fort und fort mit den Aequivalentgewichten verwechselt wurden. Vielfach wurden numerische Regelmässigkeiten gesucht, wo sie schwerlich vorhanden sind, und, was das bedenklichste war, die durch den Versuch gefundenen Zahlen häufig willkürlich so abgeändert, dass sie Regelmässigkeiten zeigten, welche aus den unmittelbaren Beobachtungen nicht hervorgingen.

Indem die meisten der genannten Forscher zugleich der Prout'schen Hypothese huldigten und demgemäss die empirisch gefundenen Atomgewichte auf die nächstliegenden ganzen Zahlen abrundeten, erhielten sie natürlich auch für die Differenzen je zweier Atomgewichte ganze Zahlen, die nicht selten Vielfache der Zahl 8 waren oder diesen doch nahe kamen. Die am häufigsten für die Darstellung der Regelmässigkeiten gebrauchte Form war daher der Ausdruck $A = a + n \cdot 8$, wo A das Atomgewicht und a und n ganze, meist nicht sehr grosse Zahlen bedeuten. Es ist

aber jetzt erwiesen, dass sich die richtigen Werthe der Atomgewichte durch Ausdrücke dieser oder ähnlicher Form nicht darstellen lassen.

§ 5.

Erst nachdem Cannizzaro¹⁾ den vermeintlichen Widerspruch zwischen den Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit durch den Nachweis, dass erstere zunächst nur das Molekulargewicht, letztere dagegen das Atomgewicht bestimme, gehoben und dadurch beiden Regeln ihre gegenwärtig allgemein anerkannte, im II. und III. Abschnitte besprochene Bedeutung beigelegt hatte, gewannen die Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte eine viel grössere Gleichförmigkeit, und haben sich seither zu einer einheitlichen systematischen Zusammenstellung²⁾ sämtlicher Elemente von bekanntem Atomgewichte gestalten lassen.

Die Grundlage dieses Systems bildet die Wahrnehmung, dass Eigenschaften und Verhalten der Elemente durch die Grösse ihrer Atomgewichte bestimmt werden, dass also, um es mathematisch auszudrücken, die Eigenschaften Funktionen und zwar periodische Funktionen des Atomgewichtes sind. Ordnet man die Elemente lediglich nach der Grösse ihrer Atomgewichte in eine einzige Reihe, so wechseln, wenn man diese vom kleinsten zum grössten durchläuft, die Eigenschaften von Glied zu Glied, kehren aber bei gewissen Differenzen im Werthe der Atomgewichte mehr oder weniger vollständig wieder. Für das erste Glied der Reihe, den Wasserstoff, kennen wir kein Analogon. Dagegen finden sich die wesentlichsten Eigenschaften des zweiten Gliedes, des Lithiums ($Li = 7,01$), nach einem Zuwachse des Atomgewichtes von etwa 16 Einheiten im neunten Gliede, dem Natrium ($Na = 23,00$), und ebenso abermals nach einem gleichen Zuwachse im sechzehnten, dem Kalium ($K = 39,03$), wieder. Von diesem weicht das vierte leichte Alkalimetall, das Rubidium ($Rb = 85,2$), um rund 46 und von diesem das fünfte, das Caesium ($Cs = 132,7$), um 47 Einheiten ab. An jedes dieser Alkalimetalle schliesst sich in der Reihe der Atomgewichte ein Metall einer alkalischen Erde, an das Lithium das Beryllium ($Be = 9,03$), an das Natrium das Magnesium ($Mg = 24,3$), an

¹⁾ An dem II § 14, S. 40.

²⁾ Zur Entstehungsgeschichte dieser systematischen Zusammenstellung s. Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 259 ff.

das Kalium das Calcium ($Ca = 39,9$), an das Rubidium das Strontium ($Sr = 87,4$), und endlich an das Caesium das Baryum ($Ba = 136,9$), deren Atomgewichte nahezu dieselben Differenzen zeigen. Ebenso folgen auf diese Metalle der alkalischen Erden wieder Elemente, die einander ähnlich sind und ähnliche Differenzen der Atomgewichte zeigen. Bricht man nun die Reihe an einander entsprechenden Punkten, d. h. bei Elementen ähnlicher Natur ab, so erhält man eine Anzahl kürzerer einander analog gebildeter Reihen, welche sich zu nachstehendem Netze zusammenstellen lassen, in dessen Horizontalreihen die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte einander folgen, während die Vertikalreihen aus Gliedern natürlicher Familien gebildet sind. Das erste Glied jeder Horizontalen schliesst unmittelbar an das letzte der vorhergehenden an.

Durch die (etwas abwärts geneigten) Horizontalreihen umstehender Tafel folgen sich die Elemente, deren Atomgewichte (ausser dem des Wasserstoffes) bis jetzt mit einiger Sicherheit bestimmt wurden¹⁾, nach der Grösse dieser Atomgewichte geordnet, so dass das erste Glied jeder Horizontalen an das letzte der vorhergehenden sich unmittelbar anreihet.

Denkt man sich diese Tafel auf einen senkrecht stehenden Cylinder so aufgerollt, dass ihre rechte Seite die linke unmittelbar berührt, *Ni* also an *Cu*, *Pd* an *Ag*, *Pt* an *Au* sich anschliesst, so erhält man, wie leicht ersichtlich, eine spiralförmig angeordnete²⁾ nach der Grösse der Atomgewichte continuirlich fortlaufende Reihe aller Elemente. Die bei dieser Anordnung über einander stehenden Elemente bilden eine natürliche Familie,

¹⁾ Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen die Trennung und Reinigung der so zahlreich signalisirten Erdmetalle begegnet, machen es wahrscheinlich, dass manche derselben, gleich dem Philippium, wieder verschwinden werden (s. Roscoe, Chem. Soc. Journ. 1882, 277), und lassen demnach den Versuch, dieselben der Tafel einzureihen, bedenklich erscheinen.

²⁾ Statt dieser einfachen, sich wie von selbst ergebenden, spiralförmigen Anordnung der Elemente, die sich, auf einen Cylinder aufgetragen, auch als Unterrichtsmittel empfiehlt, hat H. Baumhauer eine solche auf der Ebene des Papiers disponirte veröffentlicht (Die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente, Braunschweig 1870), die aber zu viel Willkür enthält, als dass sie als unbefangener Ausdruck der Thatsachen gelten könnte. Noch viel künstlicher und schwer verständlich ist eine schon früher von P. Kremers gegebene graphische Darstellung der Atomgewichte der Elemente (Physikalisch-chemische Untersuchungen, Wiesbaden 1869/70). Auch neuerdings sind derartige spiralförmige Anordnungen wieder veröffentlicht worden, ohne dass damit etwas gewonnen wäre.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
<i>Li</i> 7,01 15,99	<i>Be</i> 9,03 15,3	<i>B</i> 10,9 16,14	<i>C</i> 11,97 16,3	<i>N</i> 14,01 16,95	<i>O</i> 15,96 16,02	<i>F</i> 19,06 16,31			
<i>Na</i> 23,00 16,03	<i>Mg</i> 24,3 15,6	<i>Al</i> 27,04 16,93	<i>Si</i> 28,3 20,0	<i>P</i> 30,96 20,1	<i>S</i> 31,98 20,0	<i>Cl</i> 35,37 19,4			
<i>K</i> 39,03 24,37	<i>Ca</i> 39,91 25,2	<i>Sc</i> 43,97 25,9	<i>Ti</i> 48,0 24,3	<i>V</i> 51,1 23,8	<i>Cr</i> 52,0 26,42	<i>Mn</i> 54,8 25,0	<i>Fe</i> 55,88	<i>Co</i> 58,6	<i>Ni</i> 58,7
<i>Cu</i> 63,4 21,8	<i>Zn</i> 65,1 22,3	<i>Ga</i> 69,9 18,8	<i>Ge</i> 72,3 18	<i>As</i> 74,9 18,8	<i>Se</i> 78,87 16,9	<i>Br</i> 79,76 19			
<i>Rb</i> 85,2 22,5	<i>Sr</i> 87,4 24,4	? <i>Y</i> 83,7 25,0	<i>Zr</i> 90,4 27,4	<i>Nb</i> 93,7 25,9	<i>Mo</i> 95,8 30,4	? 99 28	<i>Ru</i> 101,4	<i>Rh</i> 102,7	<i>Pd</i> 105,5
<i>Ag</i> 107,66 25,0	<i>Cd</i> 111,7 25,2	<i>In</i> 113,7 24	<i>Sn</i> 118,8 21,1	<i>Sb</i> 119,6 25	<i>Te</i> 126,3 24	<i>J</i> 126,54 25			
<i>Cs</i> 132,7 32	<i>Ba</i> 136,86 33	<i>La</i> 138 35	<i>Ce</i> 139,9 35	<i>Di</i> ¹⁾ 145 37	<i>Sm</i> ? 150 33	? 152 33			
? 165 31	? 170 30	<i>Yb</i> ? 172,6 31,1	? 176 30	<i>Ta</i> 182 26,4	<i>W</i> 183,6 26	? 185 26	<i>Os</i> 190,3	<i>Ir</i> 192,5	<i>Pt</i> 194,3
<i>Au</i> 196,17 26	<i>Hg</i> 199,8 26	<i>Tl</i> 203,7 26	<i>Pb</i> 206,39 25,57	<i>Bi</i> 208,4 26	? 210 30	? 211			
? 222	? 226	? 230	<i>Th</i> 231,9	? 234	? <i>U</i> 238,8				

deren Glieder jedoch in sehr ungleichem Grade einander ähnlich sehen. In den meisten sind von den 8 oder 9 Gliedern 4 oder 5 unter sich näher als mit den 3 oder 4 anderen verwandt, die dafür wieder unter sich grosse Aehnlichkeit besitzen. In der ersten, mit *Li* beginnenden Verticalspalte sind die 5 leichten Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* einander sehr ähnlich, während die drei Schwermetalle *Cu*, *Ag*, *Au* unter sich ebenfalls in manchen Eigenschaften

¹⁾ Ueber das Atomgewicht des Didymes gehen die Angaben verschiedener Autoren stark auseinander, und es erscheint mindestens zweifelhaft, ob der als Didym bezeichnete Stoff ein einheitliches Element darstellt. Demnach ist auch die diesem Elemente in der Tafel angewiesene Stelle als sehr unsicher zu betrachten.

übereinstimmen, mit jenen aber nur in einzelnen Punkten, besonders im Isomorphismus mancher Verbindungen und in dem Vermögen, sich mit einem einzigen Atome eines Salzbilders zu vereinen. Ebenso stehen in der zweiten Spalte zwei Gruppen, die der Metalle der alkalischen Erden *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und die der Schwermetalle *Zn*, *Cd*, *Hg*, die mit jenen ebenfalls nur einige wenige Beziehungen, besonders durch den Isomorphismus mancher Verbindungen und durch ihre Zweiwertigkeit haben. In gleicher Weise lässt sich auch jede der folgenden Spalten in zwei bestimmt zu unterscheidende, doch unter einander in gewissen Beziehungen verwandte Gruppen zerlegen.

Ueber die Ursache der in der Tafel zum Ausdruck kommenden Regelmässigkeiten ist in den letzten Jahren viel speculirt worden. Man hat sogar hypothetische Entwicklungsgeschichten der Atome geschrieben. Es ist aber, so verlockend auch der Gegenstand sein mag, zunächst wenig Hoffnung vorhanden, dass aus diesen Bemühungen ein nennenswerther Fortschritt hervorgehen werde.

Um die regelmässige Anordnung obiger Tafel zu erhalten, mussten Lücken gelassen und einige Elemente, deren Atomgewichte nahe gleich gefunden wurden und nicht als sicher bestimmt gelten können, etwas anders gestellt werden, als sie nach der Grösse ihrer gewöhnlich angenommenen Atomgewichte stehen würden, nämlich das Tellur vor das Jod und das Osmium vor Iridium, Platin und Gold, worauf unten in § 24 näher eingegangen werden soll.

§ 6.

Durchläuft man die Horizontalreihen der Tafel, so zeigt sich innerhalb jeder derselben bald schroffer, bald allmählicher Wechsel der Eigenschaften. Bei näherer Betrachtung findet man indessen auch hier Regel und Gesetz, die sowohl den Wechsel der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften deutlich erkennbar beherrschen. Fast alle Eigenschaften der Elemente stehen in nahem Zusammenhange mit dem Atomgewichte; sie sind Functionen, und zwar periodische Functionen der Grösse des Atomgewichtes.

Eine der wenigen Eigenschaften, welche bisher für die meisten Elemente mit einiger Genauigkeit gemessen wurden, ist die Dichtigkeit derselben im starren Zustande; und diese erweist sich deutlich als eine periodische Function des Atomgewichtes, indem

sie mit steigendem Atomgewichte regelmässig ab- und zunimmt. Ihre Abhängigkeit von demselben lässt sich am übersichtlichsten darstellen, wenn man nicht die Dichte selbst, sondern das Verhältniss des Atomgewichtes zur Dichte betrachtet; wenn man, mit anderen Worten, nicht die Masse, welche in der Raumeinheit enthalten ist, sondern den Raum, welchen die Masse des Atoms erfüllt, zur Darstellung bringt.

Diesen Raum, das Atomvolumen, können wir bis jetzt nach absolutem Maasse nicht messen, wohl aber nach einer relativen Maasseinheit, indem wir die Räume vergleichen, welche den Atomgewichten proportionale Massen der verschiedenen Elemente einnehmen. Nimmt man, wie gebräuchlich, zur Einheit der Dichtigkeit die des flüssigen Wassers und zur Einheit der Raumerfüllung den Raum, welcher von der Gewichtseinheit des Wassers erfüllt wird, so werden die Zahlenwerthe der Atomvolumina dargestellt durch den Quotienten des Atomgewichtes durch die Dichtigkeit des betreffenden Elementes. Das Atomgewicht des Lithiums z. B. ist $Li = 7,01$, die Dichte dieses Metalles gegen Wasser ist $0,59$, das Atomvolumen also $V = \frac{7,01}{0,59} = 11,9$. Nach metrischem Maass und Gewicht ausgedrückt, sagt diese Zahl, dass $7,01$ Gramm Lithium einen Raum von $11,9$ Cubikcentimetern erfüllen.

Berechnet man in gleicher Weise die Atomvolumina für alle Elemente, deren Atomgewichte so wie ihre Dichtigkeiten im starren Zustande bekannt sind, so findet man bei der Vergleichung dieser Volumina mancherlei Regelmässigkeiten. Aehnliche Elemente haben oft gleiche oder nahezu gleiche Atomvolumina. So ist z. B. für *Cl*, *Br*, *J* das Volumen nahezu gleich, nämlich ungefähr $V = 26$; für *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* ist ebenso V etwa $= 7$, für *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Os*, *Ir*, *Pt* ungefähr $V = 9$, für *Ag* und *Au* $V = 10$. In anderen Gruppen wächst V mit wachsendem Atomgewichte. So haben wir z. B. für die Atomvolumina der Familien des Phosphors und des Schwefels:

$$V(P) = 13,5; \quad V(As) = 13,2; \quad V(Sb) = 17,9; \quad V(Bi) = 21,1;$$

$$V(S) = 15,7; \quad V(Se) = 17,1; \quad V(Te) = 20,2.$$

Diese Zunahme mit wachsendem Atomgewichte ist in der Gruppe der Alkalimetalle sehr stark; man hat

$$V(Li) = 11,9; \quad V(Na) = 23,7; \quad V(K) = 45,4; \quad V(Rb) = 56,1;$$

$$V(Cs) = 70,6,$$

welche Zahlenwerthe unter sich in dem einfachen Verhältnisse von
 $1 : 2 : 4 : 5 : 6$
 stehen.

Diese ganz verschiedenartigen Beziehungen erschienen ohne inneren Zusammenhang, bis das Verhältniss zwischen Atomvolumen und Atomgewicht unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht, das Atomvolumen als Function des Atomgewichtes allgemein dargestellt wurde.¹⁾ Untersucht man die Veränderungen, welche das

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
<i>D</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i> ²⁾	<i>C</i> ³⁾	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>			
	0,59	1,64	2,68	3,3	?	?	?			
<i>V</i>	11,9	5,5	4,0	3,6	?	?	?			
<i>D</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i> ⁴⁾	<i>S</i> ⁵⁾	<i>Cl</i> ⁶⁾			
	0,97	1,74	2,56	2,49	2,3	2,04	1,38			
<i>V</i>	23,7	14,0	10,6	11,2	13,5	15,7	25,6			
<i>D</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
	0,86	1,57	?	?	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
<i>V</i>	45,4	25,4	?	?	9,3	7,6	6,9	7,2	6,7	6,7
<i>D</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i> ⁷⁾			
	8,8	7,15	5,96	5,47	5,67	4,6	2,97			
<i>V</i>	7,2	9,1	11,7	13,2	13,2	17,1	26,9			
<i>D</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	? <i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i> ⁸⁾	<i>Mo</i>	—	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>
	1,52	2,50	?	4,15	6,27	8,6		12,26	12,1	11,5
<i>V</i>	56,1	34,9	?	21,7	15,0	11,1		8,3	8,5	9,2
<i>D</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>J</i>			
	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,94			
<i>V</i>	10,2	12,9	15,4	16,3	17,9	20,2	25,6			
<i>D</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Di</i> ⁸⁾					
	1,88	3,75	6,2	6,7	6,5					
<i>V</i>	70,6	36,5	22,3	20,9	22,3					
<i>D</i>			? <i>Yb</i>	—	<i>Ta</i> ⁹⁾	<i>W</i>	—	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>
			?		10,8	19,13		22,48	22,42	21,50
<i>V</i>			?		16,9	9,6		8,5	8,6	9,1
<i>D</i>	<i>Au</i>	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>					
	19,3	13,59	11,86	11,88	9,82					
<i>V</i>	10,2	14,7	18,1	18,1	21,2					
<i>D</i>				<i>Th</i>		<i>U</i>				
				11,1		18,69				
<i>V</i>				20,9		12,8				

¹⁾ Lothar Meyer, die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte; Lieb. Ann. 1870, 7. Suppl.-Bd., 354 ff.

²⁾ Nicht rein (s. Hampe, Lieb. Ann. 1876, 183, 75). ³⁾ Diamant; für Graphit ist $D = 2,15$, $V = 5,58$. ⁴⁾ schwarz, krystallisiert. ⁵⁾ zweigliedrig, krystallisiert. ⁶⁾ Dichte des tropfbaren Chlores. ⁷⁾ Dichte des tropfbaren Bromes bei 40° C. ⁸⁾ Nach neueren Arbeiten zu schliessen, kann das Didym kaum rein gewesen sein. ⁹⁾ Die Dichte von Niob und Tantal wurde von H. Rose an unreinem Materiale bestimmt; daher D wahrscheinlich zu klein und V zu gross.

Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte erfährt, so zeigt sich eine ganz auffällige Periodicität. In der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Reihe der Elemente nimmt das Atomvolumen periodisch und allmählich ab und zu. Seine Maxima gehören den Alkalimetallen, *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs*, an, die Minima dagegen solchen Elementen, deren Atomgewichte ungefähr in der Mitte zwischen denen von je zwei Alkalimetallen liegen.

Vorstehende Tafel enthält die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte geordnet in derselben Reihenfolge wie die Tafel in § 5; die Horizontalreihen sind so abgebrochen, dass die Elemente, deren Atomvolumen ein Maximum ist, in die erste Verticalreihe kommen. Die wenig bekannten Erdmetalle sind weggelassen.

Unter dem Atomzeichen jedes Elementes ist seine Dichtigkeit im starren Zustande, *D*, bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit, und unter dieser der Quotient aus Atomgewicht und Dichtigkeit, das Atomvolumen, *V*, angegeben. Wie man leicht sieht, nehmen beide periodisch ab und zu; und zwar umfassen die beiden ersten Horizontalreihen je eine ganze Periode, in welcher die Dichte durch ein Maximum von einem Minimum zum anderen geht, das Atomvolumen, dem entsprechend, von Maximum zu Maximum sich ändert; von der dritten Horizontalreihe ab umfasst aber eine solche Periode je zwei Reihen, in deren erster die Dichte wächst, das Atomvolumen abnimmt, während in der folgenden das umgekehrte stattfindet. Gilt die Regelmässigkeit allgemein, so ist zwischen die mit *Cs* beginnende und die folgende noch eine Reihe einzuschieben, in welcher das Erbium, wenn sein Atomgewicht richtig bestimmt ist, und vielleicht noch einige Erdmetalle Platz finden würden.

§ 7.

Noch ersichtlicher wird die Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte durch eine graphische, meiner oben angeführten Abhandlung entnommene Darstellung. In die Fig. 1 der beigehefteten Tafel sind den Atomgewichten der Elemente proportionale Längen auf die horizontale Axe der Abscissen vom Nullpunkte aus eingetragen und die Endpunkte dieser Längen durch die entsprechenden Atomzeichen markirt worden. In jedem dieser Punkte ist eine dem Atomvolumen des betreffenden Elementes proportionale Länge als verticale Ordinate errichtet und mit demselben Atomzeichen versehen worden. Eine die oberen Endpunkte dieser Ordinaten verbindende Curve giebt ein Bild von den Aenderungen,

welche das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte erfährt. Da für eine Anzahl von Elementen die Dichte und somit auch das Atomvolumen unbekannt ist, so lässt sich diese Curve nicht vollständig ziehen. Es sind aber in der Tafel die Lücken z. Th. durch punktirte Linien ausgefüllt worden unter der nach dem ganzen Verlaufe der Curve gerechtfertigt erscheinenden Voraussetzung, dass dieselbe bei analogen Elementen auch analog verlaufe, also z. B. vom *C* über *N*, *O*, *F* zum *Na* ähnlich wie vom *Si* über *P*, *S*, *Cl* zum *K*, ferner vom *Ca* zum *V* ähnlich wie vom *Sr* zum *Nb* u. s. w. An diese vermuthungsweise ergänzten Curvenstücke sind die Zeichen der Elemente in Currentschrift (*§*, *ℕ*, *℔*, *℥* u. s. w.), sonst in fetter Cursivschrift (*B*, *P*, *S*, *Cl* u. s. w.) gesetzt. Die Ausfüllung der grossen Lücken zwischen dem Cer und Tantal, Wismuth und Thorium ist durchaus hypothetisch und sehr unsicher. Die für die übrigen Abschnitte gemachten zunächst hypothetischen Annahmen gewinnen durch anderweite Betrachtungen eine Bestätigung. Aus dem durch die Transpiration bestimmten Molekularvolumen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustande,¹⁾ so wie aus der Vergleichung der Raumerfüllung der Fluor- und Titanverbindungen im starren Zustande mit der verwandter Verbindungen lässt sich mit einiger Sicherheit folgern dass den Elementen *H*, *N*, *O*, *F* und *Ti* wenigstens ungefähr die Atomvolumina im starren Zustande zukommen werden, welche ihnen in der Tafel beigelegt sind. Für den flüssigen Sauerstoff hat Olszewski²⁾ die Dichte zu 1,124 bestimmt, woraus sich das Atomvolumen $V = 14,2$ berechnet; für den Stickstoff fand er die geringere Dichte 0,885 und demnach das grössere Volumen $V = 16,8$. Im starren Zustande sind beide Volumina höchst wahrscheinlich kleiner, und zwar das des Stickstoffes kleiner als das des Sauerstoffes.

Man sieht aus dem Verlaufe der Curve sofort, dass die Raumerfüllung der isolirten Elemente im starren Zustande eine periodische Function der Grösse ihres Atomgewichtes ist.³⁾ Wie das Atomgewicht wächst, nimmt das Atom-

¹⁾ Lieb. Ann. 1867, 5. Suppl.-Bd. 129 ff.

²⁾ Wied. Ann. 31, 58—74.

³⁾ Die Raumerfüllung der Elemente in Verbindungen ist ebenfalls unzweifelhaft eine periodische Function des Atomgewichtes, doch lässt sich die Form dieser Function zur Zeit noch nicht allgemein angeben. So unsicher aber auch unsere Kenntniss der den verschiedenen Atomen in einer Verbindung zukommenden Raumerfüllung noch sein mag, so können wir doch mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Unterschiede zwischen den Raumerfüllungen verschiedener Elemente in der Regel in

volumen regelmässig ab und zu. Die Curve, welche seine Aenderungen darstellt, wird durch fünf Maxima in sechs Abschnitte zerlegt, welche etwa die Form an einander gereihter Kettenlinien zeigen, unter denen die zweite und dritte und ebenso die vierte und fünfte einander sehr ähnlich sind und nahezu gleichen Stücken der Abscissenaxe entsprechen. Die zwischen Didym und Tantal und zwischen Wismuth und Thorium fehlenden Curvenstücke lassen sich nach Analogie der vorhergehenden so ergänzen, dass noch einige Abschnitte entstehen. Der erste und letzte von allen bildet nur die Hälfte einer Kettenlinie.

Die Stellung der Elemente auf der Curve hängt sehr nahe mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammen, so dass an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Curvenstücke ähnliche Elemente stehen. Dass die Maxima der Curve durch leichte, die letzten Minima durch schwere Metalle gebildet werden, ist nicht gerade auffallend, da, wie längst bekannt, jene sehr grosse, diese sehr kleine Atomvolumina besitzen. Dagegen ist es sehr bemerkenswerth, dass auch bei gleichem oder nahezu gleichem Atomvolumen die Eigenschaften sehr verschieden sind, je nachdem das Element auf steigendem oder fallendem Curvenaste liegt, je nachdem also ihm ein kleineres oder ein grösseres Atomvolumen zukommt, als dem Elemente mit nächst grösserem Atomgewichte. Beispiele für diesen Satz liefern *P* und *Mg*, *Cl* und *Ca*, *Nb* und *In*, *Mo* und *Cd* u. a. m. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und dem Verhalten der Elemente sind in der Tafel zum Theile durch beigeschriebene Worte angedeutet.

§ 8.

Die Eigenschaft der metallischen Dehnbarkeit zeigen nur solche Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum der Curve liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen; und zwar liegen die leichten dehnbaren Metalle in den Maximalpunkten und den an diese un-

Verbindungen kleiner sind als im isolirten Zustande. Um nur ein Beispiel anzuführen, so nehmen die Oxyde der leichten Metalle einen kleineren, die der schweren einen grösseren Raum ein, als die in ihnen enthaltene Quantität Metall. Die Volumina der Oxyde der leichten Metalle weichen von einander viel weniger ab, als die Volumina der isolirten Metalle unter sich. Bei den schweren Metallen ist oft der Unterschied im Volumen der einander entsprechenden Oxyde gleich dem im Volumen der Metalle.

mittelbar sich anschliessenden absteigenden Curvenstücken (*Li, Be; Na, Mg, Al; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba*); die schweren dehnbaren Metalle dagegen in den Minimalstellen des IV., V., VI. und VII. Abschnittes und in den aus diesen unmittelbar emporsteigenden Stücken der Curve (*Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn; Pt, Au, Hg, Tl, Pb*). Die Abschnitte I, II, III enthalten keine Schwermetalle.

Die spröden Schwermetalle und Halbmetalle stehen in IV, V und VI kurz vor dem Minimum auf absteigender Curve (*Ti, V, Cr, Mn; Zr, Nb, Mo, Ru; Ta, W, Os, Ir*). Halbmetallisch (d. i. spröde und metallglänzend) oder nicht metallisch sind in allen Abschnitten die Elemente auf den dem Maximum vorhergehenden aufsteigenden Zweigen der Curve; und zwar in II und III auf dessen ganzer Erstreckung vom Minimum bis zum Maximum (*B, C, N, O, F; Si, P, S, Cl*), in IV, V und VI nur auf dem letzten, dem Maximum zugewandten Theile des aufsteigenden Astes (*As, Se, Br; Sb, Te, J; Bi*).

§ 9.

Nach Bottone¹⁾ soll die Härte der Elemente dem Atomvolumen umgekehrt proportional sein. Seine Angaben sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen, da seine Regel auch für das Indium zutrifft, obschon er für dasselbe das unrichtige Atomgewicht $In = 74$ in Rechnung stellt, und da er von der ganz unrichtigen Behauptung ausgeht, Calcium sei weicher als Natrium u. dgl. m.

§ 10.

Die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente steht ebenfalls in nahem Zusammenhange mit ihrem Atomgewichte und Atomvolumen. Obschon die Schmelzpunkte mancher, besonders der leicht flüchtigen und der sehr strengflüssigen, wegen der Schwierigkeit ihrer Bestimmung, zum Theil gar nicht, zum Theil nicht genau bekannt sind, von verschiedenen Forschern auch nicht unerheblich verschieden bestimmt wurden, so genügt doch schon die ungefähre Kenntniss zum Nachweise ihrer Abhängigkeit von der Grösse des Atomgewichtes.

¹⁾ Mondes 31, 720; Sill. Journ. Dec. 1873, 457.

Schmelzpunkte in absoluter Temperatur.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
<i>H</i> ?									
<i>Li</i> 453	<i>Be</i> <i>u.</i> 1230	<i>B</i> <i>s. h.</i>	<i>C</i> <i>n. g.</i>	<i>N</i> 59	<i>O</i> <i>s. n.</i>	<i>F</i> <i>s. n.?</i>			
<i>Na</i> 369	<i>Mg</i> 706	<i>Al</i> 900	<i>Si</i> <i>s. h.</i>	<i>P</i> <i>r.</i> 528 <i>f.</i> 317	<i>S</i> 388	<i>Cl</i> 198			
<i>K</i> 335	<i>Ca</i> <i>h. a.</i> <i>Sr</i>	<i>Sc</i> ?	<i>Ti</i> <i>n. g.</i>	<i>V</i> <i>n. g.</i>	<i>Cr</i> <i>üb.</i> 2270	<i>Mn</i> 2170	<i>Fe</i> 2080	<i>Co</i> 2070	<i>Ni</i> 1870
<i>Cu</i> 1330	<i>Zn</i> 706	<i>Ga</i> 303	—	<i>As</i> <i>üb.</i> 773	<i>Se</i> 490	<i>Br</i> 266			
<i>Rb</i> 311	<i>Sr</i> <i>h. a.</i> <i>Ba</i>	<i>Y</i> ?	<i>Zr</i> <i>h. a.</i> <i>Si</i>	<i>Nb</i> <i>n. g.</i>	<i>Mo</i> <i>s. h.</i>	—	<i>Ru</i> 2070	<i>Rh</i> 2270	<i>Pd</i> 1775
<i>Ag</i> 1230	<i>Cd</i> 594	<i>In</i> 449	<i>Sn</i> 504	<i>Sb</i> 705	<i>Te</i> 728	<i>I</i> 387			
<i>Cs</i> 300	<i>Ba</i> 748	<i>La</i> <i>üb.</i> 710 <i>u.</i> 1273	<i>Ce</i>	<i>Di</i>	—	—	—	—	—
—	—	<i>Yb</i> ?	—	<i>Ta</i> <i>n. g.</i>	<i>W</i> <i>s. h.</i>	—	<i>Os</i> 2770	<i>Ir</i> 2220	<i>Pt</i> 2050
<i>Au</i> 1320	<i>Hg</i> 234	<i>Tl</i> 563	<i>Pb</i> 599	<i>Bi</i> 540					
—	—	—	<i>Th</i> ?	—	<i>U</i> <i>n. a.</i> <i>Fe</i>	—	—	—	—

Vorstehende, einer Abhandlung von Th. Carnelley¹⁾ entnommene Tafel giebt die Schmelzpunkte der Elemente, so weit möglich, in absoluter, von -273°C. an gezählter Temperatur, an. Für *Cu*, *Ag*, *Pd*, *Ir*, *Pt* und *Au* habe ich die von Violle²⁾ bestimmten Schmelzpunkte eingesetzt, denen auch Carnelley³⁾ vor den früheren Zahlen den Vorzug giebt. Den Schmelzpunkt des Bromes habe ich nach der Angabe von Jul. Philipp⁴⁾ berichtigt, den des Caesiums nach Setterberg's⁵⁾ Bestimmung angesetzt. In der Tafel bedeutet:

n. g.: nicht geschmolzen; *s. h.*: sehr hoch;

s. n.: sehr niedrig; *üb.*: über; *u.*: unter;

h. a.: höher als; *n. a.*: niedriger als; ferner:

beim Phosphor *r.*: roth, *f.*: farblos.

¹⁾ Phil. Mag. [5] 8, 315, Oct. 1879.

²⁾ Compt. rend. 1879, 89, 703.

³⁾ Chem. Soc. Journ., March 1880.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 1424.

⁵⁾ Lieb. Ann. 1882, 211, 115.

Der Inhalt dieser Tabelle ist graphisch in Figur 2 der beigehefteten Tafel dargestellt, die Atomgewichte wieder als Abscissen, die Schmelzpunkte als Ordinaten, letztere punktirt, wo sie nicht oder nicht genau genug bestimmt sind, und für die sehr strengflüssigen Elemente bis an das obere Ende der Tafel verlängert.

Vergleicht man diese Curve mit der der Atomvolumina, so erkennt man sofort eine grosse Aehnlichkeit. Beide werden durch Maxima in Abschnitte zerlegt, deren jeder einem gleichgrossen der anderen Curve entspricht; doch decken sich dieselben nicht, sondern die Schmelzpunktscurve erscheint soweit nach rechts verschoben, dass ihre Maxima je auf das dritte (oder vielleicht auch vierte) Element nach dem Maximum des Atomvolumens fallen, auf *C*, *Si*, *Ti* oder *V*, *Zr* oder *Nb* und *Ta*, die Minima dagegen dicht vor die Maxima des Volumens, auf den Wasserstoff und die Elemente der Chlorgruppe (oder in der II. Periode vielleicht deren Nachbarn, *N* oder *O*) und in *V* auf das *Cs*, also das Maximum des Volumens selbst. In den grösseren Curvenabschnitten zeigt sich ein zweites Minimum bei den Metallen *Ga*, *In*, *Hg*.

Alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente finden sich auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumcurve; alle strengflüssigen und für unsere Mittel unschmelzbaren auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben.

Die Schmelzbarkeit der Elemente zeigt also, als Function des Atomgewichtes betrachtet, eine Periodicität, welche der des Atomvolumens und der Dehnbarkeit vollständig entspricht. Leicht schmelzbar sind nur solche Elemente, deren Atomvolumen grösser ist als das des Elementes mit nächst kleinerem Atomgewichte; strengflüssig sind die Elemente, für welche das Umgekehrte der Fall ist. Zwischen je zwei Gruppen leicht- und strengflüssiger Elemente bildet je ein weder sehr leicht, noch sehr schwer schmelzbares Element den Uebergang. Nur zwischen *C* und *N* und zwischen *Si* und *P* fehlen diese vermittelnden Glieder.

Andere Regelmässigkeiten ergeben sich, wenn man die auf entsprechenden Punkten der Volumcurve und in der Tabelle S. 137 senkrecht unter einander stehenden eine natürliche Familie bildenden Elemente mit einander vergleicht. In den meisten dieser Gruppen nimmt mit wachsendem Atomgewichte die

Schmelzbarkeit ab, der Schmelzpunkt steigt; nur in der Gruppe der leichten Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, anscheinend auch in der der alkalischen Erdmetalle, *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und sicher in der der Schwermetalle *Zn*, *Cd*, *Hg* nimmt die Schmelzbarkeit mit wachsendem Atomgewichte zu. Die höheren Glieder sind hier leichter schmelzbar als die niederen. In der Stickstoff-Wismuth-Gruppe nimmt die Schmelzbarkeit vom Stickstoff zum Arsen ab und von diesem zum Wismuth wieder zu. Bei den Edelmetallen wächst sie vom Kupfer zum Silber, um von diesem zum Golde wieder abzunehmen. Diese Unterschiede bewirken einige Verschiedenheiten der einzelnen Abschnitte der Schmelzpunktcurve. So wird z. B. der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkte der sogenannten Halogene *F*, *Cl*, *Br*, und der ihnen folgenden Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb* mit steigendem Atomgewichte immer kleiner, bis er bei *J* und *Cs* sich umkehrt, so dass *Cs* leichter schmilzt als *J*. Das *Zn* schmilzt 387° höher als das *Ga*, das *Cd* nur 141° höher als *In*, das *Hg* aber um 330° niedriger als das *M*. Aehnlich variiren die Beziehungen zwischen den benachbarten Elementen *P*, *S*, *Cl*; *As*, *Se*, *Br*; *Sb*, *Te*, *J*. Die Schmelzpunkte der Schwefelgruppe wachsen mit dem Atomgewichte stärker als die der Chlorgruppe; sie sind stets etwa doppelt so hoch über 0° als diese:¹⁾

Cl: 198° ; *Br*: 266° ; *J*: 387°

S: $388 = 2 \times 194^{\circ}$; *Se*: $490 = 2 \times 245^{\circ}$; *Te*: $725 = 2 \times 362^{\circ}$.

§ 11.

Auch die Verbindungen der Elemente zeigen Regelmässigkeiten in ihren Schmelzpunkten, welche besonders von Carnelley²⁾ untersucht worden sind. So haben z. B. die Verbindungen der Alkali- und der Alkalierdmetalle (Spalte I und II der Tafel in V § 6) mit den Elementen der Chlorgruppe (Spalte VII), in gewöhnlichen (von 0° gezählten) Centesimalgraden ausgedrückt, nachstehende Schmelzpunkte:

¹⁾ Williams und Carnelley, Chem. Soc. Journ. 1879, p. 563; Phil. Mag. [5] 8, 320, Oct. 1879. Damals *Te*: 773° gesetzt.

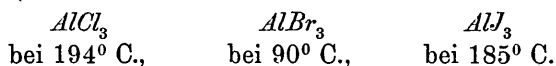
²⁾ Seit 1876 in verschiedenen, im Journ. Chem. Soc., den Roy. Soc. Proc. und dem Phil. Mag. veröffentlichten Abhandlungen.

$R X$	$R = Li$	Na	K	Rb	Cs
$X = F$	801	902	789	753	?
Cl	598	772	734	710	630
Br	547	708	699	683	?
J	446	628	634	642	?

$R X_2$	$R = Be$	Mg	Ca	Sr	Ba
$X_2 = F_2$	?	908	902	902	908
Cl_2	ca. 600	708	719	825	
Br_2	ca. 600	695	676	630	812
J_2	?	?	631	507	

Diese sind sowohl in den Horizontalen wie in den Verticalen ziemlich regelmässig veränderlich. In den meisten sinkt der Schmelzpunkt mit steigendem Atomgewichte sowohl des positiven wie des negativen Elementes, nur vom ersten zum zweiten Metalle steigt er. Ausserdem zeigen in der zweiten Tafel Strontium und Baryum ein etwas abweichendes Verhalten.

Die Chloride, Bromide, Jodide des Bors, des Aluminiums und der übrigen in Spalte III (§ 6) aufgeführten Metalle sind viel leichter schmelzbar und ebenso, soweit sie beständig sind, leichter sublimirbar als die soeben besprochenen. Die betreffenden Verbindungen des Bors, BCl_3 , BBr_3 , sind bei Mitteltemperatur flüssig, die des Aluminiums schmelzen:



Carnelley¹⁾ folgerte aus diesem Verhalten, dass das Chlorberyllium, das bei etwa 600° schmilzt, nicht in diese Gruppe von Verbindungen gehören, also nicht nach der Formel $BeCl_3$ oder Be_2Cl_6 zusammengesetzt sein könne, lange bevor die Zweiwerthigkeit des Berylliums nachgewiesen wurde.

§ 12.

In nahem Zusammenhange mit der Schmelzbarkeit steht die Flüchtigkeit. Nur die auf den aufsteigenden Aesten der Volumcurve stehenden leicht schmelzbaren Elemente sind

¹⁾ Phil. Mag., Nov. 1879, p. 371.

flüchtig; jedoch in sehr ungleichem Grade. Während die in III und IV auf steigendem Curvenaste stehenden Elemente entweder gasförmig, oder wenigstens leicht flüchtig sind, bedürfen manche der in V und VI ebenso gestellten einer hohen Rothgluth oder gar Weissgluth zur Verflüchtigung.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der bis jetzt bestimmten Siedepunkte dieser Elemente beim Drucke einer Atmosphäre in absoluter Temperatur, geordnet nach den Curvenabschnitten und in der Reihenfolge, in der sie sich auf diesen finden.

I.	<i>H</i> <i>u. 50</i>					<i>Li</i>
II.			<i>N</i> 79	<i>O</i> 90	<i>F</i> <i>u. 100 ?</i>	<i>Na</i> 1015
III.			<i>P</i> 563	<i>S</i> 720	<i>Cl</i> 240	<i>K</i> 940
IV.	<i>Zn</i> 1200	<i>Ga</i> ?	<i>As</i> 700?	<i>Se</i> 938	<i>Br</i> 331	<i>Rb</i> ?
V.	<i>Cd</i> 1045	<i>In</i> ?	<i>Sn</i> 1870—2070	<i>Sb</i> 1360—1870	<i>Te</i> <i>u. 1600</i>	<i>J</i> 487
VI.	<i>Hg</i> 630	<i>Tl</i> ?	<i>Pb</i> 1870—2070	<i>Bi</i> 1360—1870		<i>Cs</i> ?

Aus diesen unvollständigen Zahlen lässt sich wenigstens so viel schliessen, dass die Siedepunkte den Schmelzpunkten ähnlich variiren. In den meisten Familien scheinen sie wie diese mit dem Atomgewichte zu steigen; nur die beiden am Anfange und Ende der steigenden Curvenäste stehenden Familien, die der Alkalimetalle und die Zinkgruppe zeigen das umgekehrte Verhalten.

Wie die leicht schmelzbaren auf steigender Curve stehenden Elemente zum Theil sehr leicht, zum Theil weniger leicht, alle jedoch innerhalb der künstlich zu erzeugenden Temperaturen flüchtig sind, lassen sich alle strengflüssigen auf fallender Curve und im Minimum stehenden Elemente auch bei den stärksten Hitze-graden, welche wir hervorbringen können, nicht merklich verdampfen. Von einem der Metalle, welche den Uebergang von den strengflüssigen zu den leichtflüssigen und flüchtigen Elementen bilden, von dem Silber, das am Anfange der steigenden Curve steht, ist es bekannt, dass es sich in Weissgluth destilliren lässt.¹⁾ Es ist möglich, dass auch die anderen oben genannten zwischen

¹⁾ Ueber die Destillation des Silbers s. Stas, *Nouvelles Recherches*, p. 36 ff.

den schwer und leicht schmelzbaren die Mitte haltenden Metalle nicht allzu schwer flüchtig sind; es fehlt aber noch an geeigneten Beobachtungen zur Entscheidung dieser Frage.

Die in Vorstehendem geschilderten Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolumen, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit lassen sich zusammenfassen zu dem Satze:

Jedes Element, das ein grösseres Atomvolumen besitzt, als das ihm unmittelbar mit nächst kleinerem Atomgewichte vorhergehende, ist leichtflüssig und flüchtig, seine Molekeln lassen sich leicht von einander trennen. Umgekehrt ist strengflüssig und schwer flüchtig jedes Element, dessen Atomvolumen kleiner, oder doch nicht grösser ist als das des vorhergehenden Elementes mit nächst kleinerem Atomgewichte. Leicht zu schmelzen und zu verdampfen sind also alle die Elemente, welche ihr Atomvolumen verkleinern würden, wenn es möglich wäre, sie durch Verkleinerung ihrer Atomgewichte jedes in das Element mit nächst kleinerem Atomgewichte zu verwandeln. Schwer zu schmelzen und zu verflüchtigen sind dagegen alle die Elemente, welche ihr Atomvolumen vergrössern würden, wenn sie durch Verkleinerung ihrer Atomgewichte jedes in das nächst vorhergehende übergehen könnten.

Offenbar liegt dieser einfachen Beziehung eine bestimmte, wahrscheinlich ebenfalls einfache Ursache zu Grunde, die aber bis jetzt nicht näher anzugeben ist. Ebenso wird das oben angegebene Verhältniss nicht zufällig sein, dass dehnbar nur solche Elemente sind, deren Atomvolumen ein Maximum oder Minimum ist, und solche, welche sich an diese mit nächst grösseren Atomgewichten unmittelbar anschliessen. Aber auch für diese Beziehung bleibt uns die Ursache vor der Hand unbekannt.

§ 13.

Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente stehen in einem nahen, jedoch erst theilweise erforschten Zusammenhange mit dem inneren Gefüge ihrer Masse, insbesondere mit der Krystallform und der Ausdehnung durch die Wärme. Es sind daher auch diese periodische Functionen des Atomgewichtes. Soweit das noch sehr lückenhafte Beobachtungsmaterial reicht, krystallisiren die im und nahe am Maximum oder im und am Minimum der Volumcurve stehenden dehnbaren Metalle meist

regulär oder in von den regulären wenig abweichenden Formen des quadratischen oder hexagonalen Systems. Regulär krystallisiren ausserdem die im Minimum des II. und III. Curvenabschnittes stehenden nicht metallischen Elemente *C* (als Diamant), *Si* und farbloser *P*, *Th*. Die auf steigender Curve stehenden, flüchtigen, mehr oder weniger spröden Elemente krystallisiren dagegen meist nicht regulär, sondern in verschiedenen anderen Systemen. Die Krystallform der auf fallender Curve stehenden spröden Elemente ist noch so gut wie ganz unbekannt; sie scheinen aber, wenigstens zum Theile, wie z. B. *Zr*, nicht regulär zu krystallisiren.

Diese Regeln sind jedoch nicht streng, zeigen vielmehr manche Abweichungen. In Fam. I und IV krystallisiren *Na*, *K* und *Sn* in quadratischen, wenig von den regulären abweichenden Formen, während *Cu*, *Ag*, *Au*, *C*, *Si*, *Ti*, *Ge*, *Pb*, *Th* regulär sind. In Fam. II sind *Be*, *Mg*, *Zn*,¹⁾ *Cd* rhomboëdrisch, *Hg* aber regulär; in V *P* farblos regulär, roth aber hexagonal wie *As*, *Sb* und *Bi*. Dimorph sind verschiedene Elemente: *Pd*, *Os*, *Ir*, ferner *C* und *P* regulär und hexagonal, *S* und *Se* monoklin und rhombisch.

§ 14.

Nach den Untersuchungen von Fizeau besitzen die auf steigender Curve stehenden flüchtigen Elemente fast ausnahmslos zwischen 0 und 100° einen grösseren Coëfficienten der Ausdehnung durch Wärme als die am Minimum stehenden strengflüssigen. Diese schon in den früheren Auflagen dieses Buches erwähnte Thatsache ist wiederholt theoretisch wie experimentell näher untersucht worden.

Th. Carnelley²⁾ sprach die Vermuthung aus, dass der Ausdehnungscoëfficient eines Elementes um so grösser, je niedriger sein Schmelzpunkt sei.

H. F. Wiebe³⁾ stellte theoretische Betrachtungen an, durch welche der Ausdehnungscoëfficient in nahe Beziehung zu der bis

¹⁾ Nach Fizeau's Untersuchungen, Compt. rend. 1869, 68, 1125; Pogg. Ann. 138, 26; Strecker, Jahr.-Ber. f. 1869, S. 84, krystallisirt das Zink nicht regulär, wie früher angenommen wurde; denn es zeigt eine nach verschiedenen Richtungen verschiedene Ausdehnung durch die Wärme.

²⁾ Aus der Sitzung der Lond. Chem. Soc. vom 21. Nov. 1878 mitgetheilt; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 11, 2289.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 12, 788; 1880, 13, 1258.

zum Schmelzen oder Sieden aufgenommenen Wärme gebracht wird. Die Uebereinstimmung derselben mit den Beobachtungen ist in vielen Fällen eine recht gute.

Auch Raoul Pictet hat sich mit den Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkte, der Ausdehnung und dem Atomvolumen beschäftigt und eine meist ziemlich gute Uebereinstimmung seiner Rechnungen mit den Beobachtungen gefunden.

Wenn auch alle diese Untersuchungen den Gegenstand nicht erschöpft haben, so zeigen sie doch, dass auch die Ausdehnung der Elemente eine periodische Function des Atomgewichtes ist.

§ 15.

Die Brechung des Lichtes durch die Elemente und ihre Verbindungen wird ebenfalls von der Grösse des Atomgewichtes beeinflusst; doch ist auch hier die Kenntniss des ursächlichen Zusammenhanges kaum erst angebahnt.

Da zudem, ausser der Natur der Atome, auch die Art ihrer Verbindung mit einander die Lichtbrechung der Stoffe bestimmt, so soll dieser Gegenstand im zweiten Buche abgehandelt werden.

Die Fähigkeit, gefärbte Verbindungen zu liefern, ist nach Bayley¹⁾ und nach Carnelley²⁾ eine periodische Function des Atomgewichtes. Mit farblosen Säuren bilden nur die Oxyde der dem Minimum des Atomvolumens nahe stehenden Metalle farbige Salze.

§ 16.

Die specifische Wärme stellt sich als Function des Atomgewichtes dar; aber nicht als eine periodische, da sie nach der Regel von Dulong und Petit dem Atomgewichte umgekehrt proportional ist. Betrachtet man aber die Atomwärme, $A.c$, so zeigt sich auch diese innerhalb gewisser Grenzen abhängig nicht nur vom Atomgewichte, sondern auch vom Atomvolumen.

Alle Elemente, welche bei Mitteltemperatur das Gesetz von Dulong und Petit nicht oder nur angenähert erfüllen, haben ausser kleinen Atomgewichten auch kleine Atomvolumina. Auf der Tafel finden sich dieselben alle im I., II. und III. Curvenstücke in der Nähe des Minimums. Ausser ihnen finden sich hier noch Lithium und Natrium, die auch kleine Atomgewichte aber grosse

¹⁾ Phil. Mag. [5] 1882, 13, 34; s. a. die Tafel der Atomvolumina.

²⁾ Phil. Mag. [5] 1884, 18, 130.

Atomvolumina haben, und ferner Chlor und Kalium, gleichfalls mit grossen Atomvolumen. Eine in die Tafel eingezeichnete, als „Grenze des Gesetzes von Dulong und Petit“ bezeichnete Gerade trennt sie von den übrigen. Die in diesen Curvenabschnitten über derselben stehenden Elemente Lithium, Natrium, Chlor und Kalium folgen dem Gesetze; die unterhalb stehenden haben bei niederer Temperatur eine zu kleine Atomwärme. Es ist also bei kleinem Atomgewichte eine gewisse Grösse des Atomvolumens erforderlich, damit das Gesetz der specifischen Wärme auch bei Mitteltemperatur Gültigkeit habe. Dieses thatsächliche Verhältniss findet seinen Ausdruck auch in dem rein empirischen Satze, dass unter allen Elementen, deren Atomgewicht kleiner ist als etwa das 40fache von dem des Wasserstoffes, nur diejenigen dem Gesetze von Dulong und Petit völlig gehorchen, deren Dichtigkeit, verglichen mit der des Wassers als Einheit, kleiner ist als etwa 1,5.

Innerhalb der Reihe der dem Gesetze nicht folgenden Elemente ändert sich die Atomwärme schrittweise von einem zum anderen, wie nachstehende kleine Tafel zeigt.

Temp.	<i>Be. c</i>	<i>B. c</i>	<i>C. c</i>	
			(Graphit)	(Diamant)
23°	3,61	2,71	2,04	1,47
50	3,83	2,92	2,29	1,78
107	4,29	3,39	2,78	2,33
150	4,57	3,74	3,15	2,76

Die Atomwärme der Elemente mit grösserem Atomgewichte wird ebenfalls von der Grösse des Atomvolumens etwas beeinflusst. Doch besitzen die bisherigen Bestimmungen zum grossen Theile nicht die hinreichende Genauigkeit und Zuverlässigkeit, um die Art dieses immerhin ziemlich geringen Einflusses sicher erkennen zu lassen. In den natürlichen Familien der Elemente ist, wie Goldstein¹⁾ hervorgehoben hat, die Atomwärme der Elemente mit grösserem Atomgewichte oft ein wenig grösser als die der mit kleinerem.

§ 17.

Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität hängt bekanntlich innig mit der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit

¹⁾ Wied. Beibl. 1883, 7, 360.

der Elemente zusammen und ist daher wie diese eine periodische Function des Atomgewichtes, deren Periodicität mit der der Atomvolumina coincidirt; doch so, dass vom Kalium aufwärts zwei Perioden der Dehnbarkeit und Leitungsfähigkeit auf eine Periode der Atomvolumina fallen.

Die besten Leiter sowohl für Wärme wie für Elektrizität sind nach allen bisher angestellten Beobachtungen¹⁾ die drei Metalle, deren Atomgewichte den Uebergang von den strengflüssigen zu den leichtschmelzbaren und flüchtigen Elementen vermitteln, nämlich Silber, Kupfer und Gold. Für die übrigen Metalle gehen die Beobachtungen zum Theil ziemlich weit aus einander, wohl wegen Unreinheit der Substanz²⁾ und mangelhafter Continuität der benutzten Drähte. Darin indessen stimmen die meisten Beobachter überein, dass den genannten drei Elementen das Aluminium sich anreihet, das eine ähnliche Uebergangsstellung auf der Curve der Atomvolumina nahe dem Minimum einnimmt. Auf dieses folgen mit nicht sehr grossen Unterschieden in der Leitungsfähigkeit zwei verschiedene Gruppen von Metallen; die erste derselben besteht aus den in der Reihe der Atomgewichte an Kupfer und Silber sich anschliessenden drei leichtflüssigen, flüchtigen Schwermetallen Zink, Kadmium und Zinn, denen sich vielleicht das Indium anreihen wird, die andere aus den die Maxima der Atomvolumina bildenden und den an diese sich anreihenden Leichtmetallen Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium, Calcium. An diese beiden einander in der Leitungsfähigkeit ziemlich gleichstehenden Gruppen reihen sich mit etwas grösserem Leitungswiderstande die dehnbaren strengflüssigen Schwermetalle mit minimalem Atomvolumen, Eisen, Nickel, Palladium und Platin, denen wieder die leichtflüssigen weichen Metalle Thallium und Blei nachstehen.

Dass die spröden, oder nur innerhalb enger Grenzen der Temperatur dehnbaren, krystallinischen Halbmetalle Antimon, Wismuth und Tellur sehr viel schlechter leiten als alle genannten Metalle, kann nicht auffallen; dagegen ist es bemerkenswerth, dass mit diesen in geringer Leitungsfähigkeit das flüssige Quecksilber wetteifert, obschon es der gut leitenden Gruppe

¹⁾ S. die Zusammenstellung derselben in G. Wiedemann: Die Lehre vom Galvanismus, 1861, 1, 180 ff.; 2. Aufl. 1872, 1, 292 ff.

²⁾ Ueber den grossen Einfluss selbst ganz geringer Verunreinigungen s. Wiedemann's Galvanismus, 1872, 1, 299 ff.

Zink, Kadmium in der Reihe der Atomgewichte und Atomvolumina entsprechend gestellt und im starren Zustande dehnbar ist. Dies Verhalten lässt sich, wie es scheint, auf die allgemeine Regel zurückführen, dass die im VI. Abschnitte unserer Curve stehenden Metalle mit hohem Atomgewichte schlechter leiten als die ihnen im IV. und V. Abschnitte entsprechenden mit kleineren Atomgewichten. So leitet nach den meisten Beobachtern

Platin	schlechter als Palladium, Nickel und Eisen,
Gold	„ „ Silber und Kupfer,
Quecksilber	„ „ Kadmium und Zink,
Blei	„ „ Zinn,
Wismuth	„ „ Antimon.

Wahrscheinlich werden Thallium und Indium zu einander in demselben Verhältnisse stehen.

Für das Strontium, das im V. Abschnitte steht, hat Matthiessen eine Leitungsfähigkeit gefunden, die nur ein Drittel von der des Calciums beträgt und sogar kleiner ist als z. B. die des spröden Antimons. Es würde aber voreilig sein, wollte man nach dieser einzelnen Beobachtung es als erwiesen ansehen, dass auch bei den leichten Metallen mit hohem Atomgewichte die Leitungsfähigkeit erheblich geringer sei als bei denen mit kleinerem. Unwahrscheinlich ist dieses indessen nicht, da das Kalium etwas schlechter leitet als das Natrium, und das Calcium schlechter als das Magnesium; das Lithium freilich, dem das kleinste Atomgewicht angehört, leitet schlechter als alle vier genannten Metalle.

Die halbmimetallischen auf fallender Curve in IV, V und VI stehenden strengflüssigen Elemente sind meist auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit nicht untersucht worden, die nicht metallischen auf den steigenden Curvenästen sind durchweg Nichtleiter oder doch ganz ausserordentlich schlechte Leiter der Elektrizität.

§ 18.

Die Stellung der Elemente in der elektrischen Spannungsreihe hängt unzweifelhaft mit ihrer Stellung in der Reihe der Atomgewichte zusammen. Man ist bisher bestrebt gewesen, alle Elemente nach ihrem elektrischen Verhalten in eine einzige vom positivsten zum negativsten fortlaufende Reihe einzuordnen, was bis jetzt in unzweifelhafter und endgültiger Weise noch nicht

durchführbar war, da die Contactelektricität eine zu schwierig zu beobachtende und zu messende Grösse ist. So wünschenswerth aber auch die Kenntniss einer solchen einfachen Spannungsreihe stets bleiben mag, so tritt augenblicklich ihre Wichtigkeit doch zurück gegen die Frage nach der Abhängigkeit des elektrischen Verhaltens von der Grösse des Atomgewichtes.

Die von Kohlrausch, Gerland und Hankel ausgeführten Messungen der Contactelektricität¹⁾ zeigen, trotz ihrer geringen Zahl, dass dieselbe mit dem Atomgewichte in regelmässiger Weise veränderlich ist. Die Differenzen der in nachstehender kleinen Tafel neben den Atomgewichten unter *E* stehenden Zahlen geben die Spannung an, welche bei Berührung zweier beliebiger Metalle entsteht, die zwischen *Zn* und *Cu* = 100 gesetzt. Die einander homologen Elemente stehen in gleicher Horizontale. Ihr elektrisches Verhalten erscheint mit dem Atomgewichte ziemlich regelmässig veränderlich, so dass weitere Bestimmungen sehr wünschenswerth wären. In den meisten Familien fällt die Spannungsconstante mit steigendem Atomgewichte; d. h. das Metall mit grösserem Atomgewichte ist weniger positiv.

	<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>	
VIII			<i>Fe</i> = 55,9	116	<i>Pd</i> = 105,5	85	<i>Pt</i> = 194,3	77
I			<i>Cu</i> = 63,4	100	<i>Ag</i> = 107,66	88	<i>Au</i> = 196,7	90
II			<i>Zn</i> = 65,1	200	<i>Cd</i> = 111,7	175	<i>Hg</i> = 199,8	119
III	<i>Al</i> = 27,04	225	—	—	—	—	—	—
IV	<i>C</i> = 11,97	78	—	—	<i>Sn</i> = 118,8	149	<i>Pb</i> = 206,4	156
V	—	—	—	—	<i>Sb</i> = 119,6	131	<i>Bi</i> = 208,4	130

Für die fehlenden Messungen der reinen Contactelektricität vermögen die elektro-chemischen Spannungsreihen²⁾, welche man durch Vergleichung des elektrischen Verhaltens erhält, das die Elemente zeigen, wenn ihrer je zwei einerseits in unmittelbare Berührung gebracht oder durch einen Leiter erster Klasse verbunden werden, andererseits aber mit einem und demselben Elektrolyten oder Leiter zweiter Klasse in Verbindung stehen, keinen genügenden Ersatz zu leisten. Dazu sind sie bis jetzt zu unsicher und zu wenig systematisch festgestellt und geben daher eine sehr

¹⁾ Siehe Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., 1, 21 ff.

²⁾ Eine übersichtliche Zusammenstellung solcher elektro-chemischer Spannungsreihen s. bei Wiedemann, Galvanismus, 1861, 1, 40. 41; 2. Aufl. 1872, 1, 58.

verschiedene Reihenfolge der Elemente, ohne dass sich diese Verschiedenheit auf bestimmt anzugebende Ursachen zurückführen liesse.

Wenn man aber von der elektro-chemischen Reihenfolge der Elemente absieht und nur ihr allgemeines chemisches Verhalten, das offenbar von jener abhängig ist, in Betracht zieht, so findet man wieder eine Periodicität, welche mit der der verschiedenen physikalischen Eigenschaften zusammenfällt. Dieses Verhältniss ist schon auf der graphischen Darstellung der Atomvolumina durch die beige-schriebenen Worte „elektropositiv“ und „elektro-negativ“ angedeutet. Diese beiden Gegensätze wechseln ziemlich genau in demselben Rhythmus, wie die Dehnbarkeit mit der Sprödigkeit abwechselt.

Im I. Abschnitte der Curve der Atomvolumina, welche mit dem Lithium abschliesst, kennen wir nur den ziemlich stark elektropositiven Wasserstoff. Im II. Abschnitte sind die vom Maximum bis nahe zum Minimum hin die Curve besetzenden Elemente Lithium und Beryllium stark elektropositiv; ihre Oxyhydrate¹⁾ oder Hydroxylverbindungen sind starke Basen. Die vom Minimum bis gegen das Maximum hin folgenden Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor sind dagegen elektronegativ; ihre Oxyhydrate, sowie beim Fluor die Wasserstoffverbindung sind meist Säuren.

Genau dasselbe Verhältniss wiederholt sich im III. Abschnitte. Vom Maximum bis zum Minimum positive Elemente: Natrium, Magnesium und Aluminium, letzteres schon mit einem Anklange an negative Eigenschaften, da sein Oxyhydrat sowohl als Basis wie als schwache Säure wirken kann; dann vom Minimum bis gegen das Maximum hin negative, säurebildende Elemente: Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor.

Im IV. und V. Abschnitte aber durchläuft das elektrochemische Verhalten zwei Perioden, während das Atomvolumen nur einmal von einem Maximum durch ein Minimum zum folgenden Maximum sich ändert. Wir finden auf dem oberen Theile der vom Maximum niedersteigenden Curve positiv: in IV Kalium, Calcium und Scandium, in V Rubidium, Strontium und Yttrium. An diese reihen sich bis zum Minimum die mehr oder weniger negativen Elemente: in IV Titan, Vanadin, Chrom und Mangan; in V Zirkonium, Niob, Molybdän und

¹⁾ Oder „Oxyhydrate“.

Ruthenium. Je die letzten dieser Elemente, besonders Chrom und Mangan, treten auch positiv auf und vermitteln den Uebergang zu den vom Minimum ab aufwärts das untere Stück der aufsteigenden Curve besetzenden positiven Elementen: in IV Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Gallium, in V Rhodium, Palladium, Silber, Kadmium, Indium. Auf diese folgen bis an oder über die Mitte der aufsteigenden Curve stark negative Elemente: in IV Arsen, Selen, Brom, in V nach dem Zinn, das sowohl positiv als auch negativ auftritt, Antimon, Tellur und Jod, an welche sich wie in II und III ohne Vermittelung des Ueberganges das stark positive Alkalimetall des nächsten Maximums anschliesst.

In VI haben wir wieder, wie in allen vorhergehenden Abschnitten, zuerst die positiven Metalle Caesium, Baryum, Lanthan, Cer und Didym, auf welche in der Reihe der Atomgewichte eine grosse Lücke folgt. Nach dieser Lücke, über deren mögliche Ausfüllung sich zur Zeit nicht entscheiden lässt, folgen zunächst kurz vor einem Minimum die negativen Elemente Tantal und Wolfram, denen sich das ebenfalls negative Osmium anschliesst; darauf mehr positiv werdend: Iridium, Platin, Gold; stark positiv: Quecksilber, Thallium und Blei, welch letzteres den Uebergang zu dem auf dem oberen Curvenstücke stehenden zum negativen neigenden Wismuth bildet. Es ist also hier die Wandlung der chemischen Natur der Elemente ganz dieselbe wie in IV und V.

§ 19.

Vergleicht man aber die auf verschiedenen einander entsprechenden Curvenstücken stehenden Elemente mit einander, so zeigen sich die positiven und negativen Eigenschaften sehr verschieden stark ausgeprägt. Besonders fällt auf, dass in der Nähe der Minima des Atomvolumens die chemischen Gegensätze sehr gemildert sind, während sie in der Nähe der Maxima schroff hervortreten. So sind die negativen Eigenschaften bei Phosphor, Schwefel und Chlor, bei Arsen, Selen und Brom und ebenso die positiven bei Kalium und Calcium, bei Rubidium und Strontium sehr viel schärfer ausgebildet als die negativen bei Vanadin, Chrom und Mangan, bei Niob, Molybdän und Ruthenium und die positiven bei Kupfer und Zink, bei Silber und Kadmium.

Eine Anhäufung von viel Masse in wenig Raum scheint also der Entwicklung eines sehr stark positiven oder negativen chemischen Charakters nicht förderlich zu sein. Der absolute Werth der Dichte und des Atomvolumens ist aber schwerlich das einzig bestimmende Moment; vielmehr scheint auch die Art und Weise von Einfluss zu sein, in welcher das Atomvolumen von Element zu Element sich ändert. Die Elemente, zwischen denen diese Aenderungen am grössten sind, zeigen die schärfsten Gegensätze des chemischen Charakters.

Auch die Grösse der Atomgewichte übt einen sichtlichen Einfluss auf den chemischen Charakter der Elemente aus. Besonders scheint der negative oder säurebildende Charakter der Elemente in den höheren Gliedern der natürlichen Familien mit wachsendem Atomgewichte sich abzuschwächen. Derselbe nimmt z. B. ab vom Chlor zum Brom und von diesem zum Jod; vom Schwefel zum Selen und Tellur; vom Phosphor zum Arsen, zum Antimon und endlich von diesem zum Wismuth. Während das Indium, dem Aluminium entsprechend, eine gewisse, das Zinn eine sehr entschieden ausgeprägte Neigung zum negativen Verhalten besitzt, sind die ihnen entsprechend gestellten Elemente mit grösseren Atomgewichten, das Thallium und Blei wesentlich positiver Natur. Da in jeder der soeben angeführten Gruppen das Atomvolumen sich mit wachsendem Atomgewichte wenig ändert, so scheint auch hier sich zu zeigen, dass eine grosse Dichte der Masse der Entwicklung eines ausgeprägten, hier des negativen Charakters nicht förderlich ist. So lange es uns aber an einem einheitlichen, auf Zahlenwerthe zurückzuführenden Maasse für die positiven und negativen Eigenschaften der Elemente gebricht, behalten Bemerkungen, wie die hier gemachten, immer etwas unbestimmtes und schwankendes.

§ 20.

Dass auch die magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften der Elemente mit dem Atomgewichte und dem Atomvolumen in näherem Zusammenhange zu stehen scheinen, wurde schon in den früheren Auflagen dieses Buches angedeutet und namentlich hervorgehoben, dass Elemente, deren Atomvolumen dem Minimum nahe kommt, meist magnetisch sind. Später hat Th. Carnelley¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass nach

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, S. 1958.

zum seiner Intensität erreicht, auf welches bis zum nächsten Maximum des Volumens lauter diamagnetische Elemente folgen. Dass die erste Periode zwei des Atomvolumens umfasst, ist höchst auffällig, weil dadurch die Elemente *N*, *O*, *F*, *Na*, *Mg*, *Al*, *Si* von den ihnen nächstverwandten *P*, *S*, *Cl*, *K* etc. getrennt und den ihnen nur entfernt analogen Elementen entsprechend gestellt werden.

Man könnte versucht sein, dieses eigenthümliche Verhältniss auf die Unzuverlässigkeit der einander zum Theil widersprechenden Beobachtungen zurückzuführen, wenn nicht das stark magnetische Verhalten des Sauerstoffes und das diamagnetische seiner Verwandten *S*, *Se* und *Te* durch sichere Beobachtungen festgestellt wäre, so dass wir, wenigstens für diese Gruppe, die magnetischen Eigenschaften zu denen zählen müssen, in welchen die Elemente mit kleinen Atomgewichten von ihren nächsten Verwandten mehr als diese unter sich abweichen und den ihnen sonst weniger ähnlichen Gliedern der Gruppe gleichen. Das magnetische Verhalten der Elemente kann darnach nicht wohl durch ihre Raumerfüllung bedingt sein, scheint dagegen mit dem elektrochemischen Verhalten in naher Beziehung zu stehen, indem jede magnetische Periode zwei elektro-chemische umfasst, mögen diese nun in einer und derselben Volumperiode gelegen oder auf deren zwei vertheilt sein.

Bei der sehr geringen Intensität der magnetischen Kräfte der grossen Mehrzahl der Elemente und dem sehr störenden Einflusse, den minimale Mengen von Eisen auf dieselben ausüben, entbehren indessen alle diese Betrachtungen noch der genügenden Zuverlässigkeit, machen aber eine erneute einheitliche Untersuchung des Gegenstandes sehr wünschenswerth.

§ 21.

So unvollständig und unsicher unsere Kenntniss der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes der Elemente auch noch ist, so hat sie doch bereits die Einführung eines neuen Gesichtspunktes in die physikalische Forschung nothwendig gemacht.

Früher wurden in der Physik als variable Grössen, von denen die Erscheinungen abhängen, besonders Ort und Zeit, ferner Wärme, Temperatur, Elektrizität und einige andere Grössen in die Rechnung eingeführt; der Stoff erschien in Maass und Zahl ausgedrückt, in den Gleichungen nur als Masse; seine Qualität machte

sich nur dadurch geltend, dass die in den Differential- oder den Bedingungsgleichungen auftretenden Constanten für jede Art des Stoffes einen anderen Werth erhielten. Diese von der stofflichen Natur der Substanzen abhängigen Grössen als Variable zu behandeln, war bisher nicht üblich geworden; aber dieser Fortschritt ist jetzt gemacht worden.

Man hat zwar auch bisher schon in den physikalischen Erscheinungen den Einfluss der stofflichen Natur der Materie berücksichtigt, indem man die physikalischen Constanten für die verschiedensten Substanzen bestimmte. Aber diese stoffliche Natur blieb stets etwas qualitatives; es fehlte die Möglichkeit, diese fundamentale Variable in Zahl und Maass ausgedrückt in die Rechnung einzuführen. Zu dieser Einführung ist jetzt ein, wenn auch noch sehr primitiver Anfang gemacht worden, indem der Nachweis geführt wurde, dass der Zahlenwerth des Atomgewichtes die Variable ist, durch welche die substantielle Natur und die von ihr abhängigen Eigenschaften bestimmt werden. Das Atomgewicht ist also als neue Variable in die Rechnung einzuführen, die Eigenschaften der Stoffe, die physikalischen Erscheinungen sind nicht nur als Functionen des Ortes, der Zeit u. s. w., sondern auch als Function des Atomgewichtes zu behandeln. Die mathematische Form dieser Function ist allerdings noch aufzusuchen und wird voraussichtlich eine sehr eigenthümliche sein. Die Function dürfte discontinuirlich sein insofern, als nur für gewisse Werthe des Argumentes, nämlich für die Atomgewichte wirklich existirender Elemente, reelle Werthe gegeben sind. Diese Beziehungen in eine strenge Form zu bringen, ist vor der Hand wenig Aussicht, zumal die Atomgewichte sehr vieler Elemente noch so unsicher bestimmt sind, dass sie Fehler von mehreren Procenten ihres Werthes enthalten können.

Zunächst wird daher auf diesem Felde die Aufgabe der Forschung die rein empirische Gewinnung von Zahlenwerthen für die von der stofflichen Natur der Elemente und Verbindungen abhängigen Eigenschaften bleiben. Wir dürfen aber hoffen, dass die bis jetzt gewonnenen Gesichtspunkte den Physikern Veranlassung sein werden, mit möglichster Vollständigkeit und in systematischer Ordnung die physikalischen Eigenschaften für alle Elemente sowohl, als auch für ihre einander entsprechenden Verbindungen neu zu ermitteln oder zu ergänzen und unter einander zu vergleichen. Sobald ein reiches unter sich vergleichbares Beobachtungsmaterial vorliegt, wird es auch gelingen, mittelst

geeigneter Hypothesen die für eine theoretische Betrachtung erforderlichen einheitlichen Gesichtspunkte zu gewinnen.

§ 22.

Die Zahlenwerthe der Atomgewichte bilden auch die einzig sichere Grundlage für die systematische Ordnung der Elemente und ihrer Verbindungen, welche sich, auf Grund jener, der der organischen Verbindungen ähnlich gestaltet hat. Die Glieder der Verticalreihen in der Tafel in V § 5 bilden eine natürliche Familie (von Mendelejeff „Gruppe“ genannt), die Horizontalreihen umfassen eine elektro-chemische Periode (von Mendelejeff „Reihe“ genannt). Die Reihen entsprechen den heterologen, die Familien oder Gruppen den homologen Reihen der organischen Verbindungen. Jede Familie zerfällt wieder in zwei Unterabtheilungen, deren Glieder sich durch ihre verschiedene Stellung auf der Volumecurve am leichtesten von einander unterscheiden lassen. Es scheint mir zweckmässig, Mendelejeff's Bezeichnung „Gruppe“ auf diese Unterabtheilungen anzuwenden, wodurch eine Verwechslung oder Verwirrung nicht wohl entstehen kann.

Die beiden Gruppen der ersten Familie

$$\text{I} \begin{cases} \text{A. } Li, Na, K, Rb, Cs, — \\ \text{B. } Cu, Ag, — Au, \end{cases}$$

sind, ihrer sehr verschiedenen Stellung im Maximum und nahe dem Minimum des Atomvolumens entsprechend, ausserordentlich verschieden und bieten nur in ihren Aequivalenzverhältnissen, der stöchiometrischen Zusammensetzung und dem Isomorphismus ihrer Verbindungen gewisse Analogien. Diesen Isomorphismus mit Gliedern der zweiten Gruppe zeigt namentlich das *Na*.¹⁾

In der zweiten Familie, deren erste Gruppe auf fallender, die zweite auf steigender Curve steht,

$$\text{II} \begin{cases} \text{A. } Be, Mg, Ca, Sr, Ba, — \\ \text{B. } Zn, Cd, — Hg, \end{cases}$$

sind die Gegensätze zum Theil schon etwas gemildert; besonders zeigen sich viele Aehnlichkeiten zwischen *Mg* und *Zn*.²⁾

¹⁾ Mendelejeff stellt *Na* daher in die zweite Gruppe. Vergl. auch das magnetische Verhalten, § 77.

²⁾ Mendelejeff theilt daher die Familie anders:

$$\text{II} \begin{cases} \text{A. } Be, Ca, Sr, Ba, — \\ \text{B. } Mg, Zn, Cd, Hg, \end{cases}$$

Die beiden ersten Glieder der dritten und ebenso der vierten Familie haben ihren Platz nahe dem Minimum des Volumens, während die folgenden Glieder theils auf fallender, theils auf steigender Curve sich finden. Dem entsprechend schliessen sich die Anfangsglieder hier nicht so sehr wie in der ersten Familie nur der einen von beiden Gruppen an. Die Elemente im isolirten Zustande ähneln mehr denen der einen, ihre Verbindungen zum Theil mehr denen der anderen Gruppe. Legt man grösseres Gewicht auf das Verhalten der Elemente und beachtet man besonders die durch ihre Affinität zum Sauerstoff bedingten grossen Verschiedenheiten in der Reducirbarkeit der Oxyde, so wird man die Anfangsglieder der auf fallender Curve stehenden Gruppe zutheilen¹⁾. Verwickelt wird in dieser Gruppe der dritten Familie die Sache noch dadurch, dass wir statt eines drei oder eigentlich vier Elemente mit nahezu gleichem Atomgewichte, nämlich Lanthan, Cer und Didym kennen, welche nach allen ihren Eigenschaften so völlig in diese Gruppe passen, dass jedes derselben, wäre es allein bekannt, ohne alles Bedenken hierher gestellt werden würde, während keines von ihnen in die folgenden Familien recht hinein passt. Zur Lösung dieser Schwierigkeit habe ich in der vierten Auflage dieses Buches die Gruppe dieser Erdmetalle, analog der Gruppe VIII dreifach angenommen, während Brauner²⁾ *Ce* in IV *A* und *Di* in *VA* einreichte. Didym ist aber seither als ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Elementen erkannt worden³⁾, und ob Cer, das nach Brauner ein Oxyd CeO_2 bildet, wirklich in die vierte Gruppe passt, bleibt zunächst zweifelhaft. Eine endgültige Lösung wird erst möglich sein, wenn über das Dasein oder Nichtdasein der zahlreichen vermeintlich oder wirklich entdeckten Erdmetalle eine Entscheidung gewonnen und die Atomgewichte der wirklich vorhandenen bestimmt sein werden. Da aber die bisher gefundenen Aequivalentgewichte dieser mehr oder weniger rein untersuchten Elemente meist zwischen den Werthen 46 und 60 liegen, die Atomgewichte also, falls man sie dreierwerthig annimmt, zwischen 138 und 180, d. i. zwischen Lanthan und Tantal sich einreihen, so wird es nicht unwahrscheinlich, daß der Curvenabschnitt VI um diese Elemente reicher sein wird als IV und V, ebenso wie diese die Metalle der Eisen- und Palladium-Gruppe enthalten,

¹⁾ Mendelejeff zählt *Al* und *Si* zur anderen Gruppe.

²⁾ Chem. Soc. Journ., Febr. 1882, p. 78.

³⁾ Auer von Welsbach, Wiener Monatshefte 6, 477.

welche in II und III keine Analoga haben. Lassen wir einstweilen Erbium, Terbium, Decipium, Holmium, Thulium, Samarium u. s. w. bei Seite, so haben wir vorläufig folgende Gruppen:

$$\begin{array}{l} \text{III} \left\{ \begin{array}{l} \text{A. } B, Al, Sc, \quad Y, \quad La, \quad Yb, \quad -, \\ \text{B.} \quad \quad \quad Ga, \quad In, \quad -, \quad Tl; \end{array} \right. \\ \text{IV} \left\{ \begin{array}{l} \text{A. } C, Si, Ti, \quad Zr, \quad (Ce?), \quad -, \quad Th, \\ \text{B.} \quad \quad \quad -, \quad Sn, \quad -, \quad Pb. \end{array} \right. \end{array}$$

In der fünften, sechsten und siebenten Familie bilden die auf fallender Curve stehenden streng flüssigen, schwer reducibaren Elemente die Minderzahl, die Mehrzahl gehört der anderen Gruppe auf steigender Curve an:

$$\begin{array}{l} \text{V} \left\{ \begin{array}{l} \text{A.} \quad \quad I, \quad Nb, \quad -, \quad Ta, \quad -, \\ \text{B. } N, P, \quad As, \quad Sb, \quad -, \quad Bi; \end{array} \right. \\ \text{VI} \left\{ \begin{array}{l} \text{A.} \quad \quad Cr, \quad Mo, \quad -, \quad W, \quad U, \\ \text{B. } O, S, \quad Se, \quad Te, \quad -, \quad -; \end{array} \right. \\ \text{VII} \left\{ \begin{array}{l} \text{A.} \quad \quad Mn, \quad -, \quad -, \quad -, \quad -, \\ \text{B. } F, Cl, \quad Br, \quad J, \quad -, \quad -. \end{array} \right. \end{array}$$

Je schroffer sich mit steigendem Atomvolumen in der zweiten Gruppe der chemische Charakter der Elemente entwickelt, desto unähnlicher werden sich die isolirten Elemente beider Gruppen, am auffallendsten in VII *Cl* und *Mn*, während in den Verbindungen die Aehnlichkeiten viel zahlreicher bleiben.

Die achte Familie ist dreifach, oder vielmehr wir haben hier drei an einander gereihte Gruppen, denen aber die andere an VII B. sich anschliessende Familienhälfte fehlt. Ob die Existenz dieser, welche den Uebergang von der negativen Fluor-Chlor- zur positiven Alkali-Metallgruppe bilden müsste, unmöglich ist, bleibt uns zur Zeit verborgen. Wegen der grossen Aehnlichkeit der Glieder fassen wir die drei bekannten Gruppen zu einer einzigen Familie zusammen:

$$\text{VIII } Fe, Co, Ni; \quad Ru, Rh, Pd; \quad Os, Ir, Pt.$$

Ob wir diese mit A oder B bezeichnen wollen, bleibt sich gleich, da sie den Uebergang von VII A zu I B bildet, wie sogleich erhellt, wenn wir uns die Atomgewichtstafel in V § 5 auf einen verticalen Cylinder aufgerollt denken.

§ 23.

Unsere Kenntniss der regelmässigen Beziehungen der Atomgewichte zu einander und zu den Eigenschaften der Elemente hat sich schon in manchen Fällen als ein nützliches Hilfsmittel zur Beseitigung von Irrthümern und zur Erweiterung unserer Kenntnisse erwiesen.

Auf Grund derselben lässt sich der in §§ 2 und 3 erwähnte Coëfficient n mit ziemlicher Sicherheit bestimmen, wo die Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit noch nicht anwendbar sind.

Das Indium z. B. nimmt nach Cl. Winkler¹⁾ bei der Oxydation auf 4,737 Gewichtstheile einen Theil Sauerstoff auf; also ist:

$$Q : Q_1 = 4,737 : 1 = nIn : n_1O,$$

$$In = \frac{n_1}{n} \cdot 4,737 \cdot 15,96 = \frac{n_1}{n} \cdot 75,6.$$

Indem man hier früher $n = n_1$ setzte, erhielt man

$$In = 75,6 \text{ und } InO = 75,6 + 15,96.$$

Mit diesem Werthe wurde das Indium von Mendelejeff in seine erste Zusammenstellung der Elemente eingereiht²⁾. Da es aber mit diesem Atomgewichte zwischen Arsen und Selen stehen würde, wohin es weder nach seinem chemischen Verhalten noch mit seinem Atomvolumen gehört, so setzte ich in der oben citirten Abhandlung³⁾ über die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte $n = 2$ und $n_1 = 3$, wodurch $In = 113,4$ und das Oxyd In_2O_3 wurde, so dass es sich zwischen Kadmium und Zinn passend einreichte, analog dem zwischen Quecksilber und Blei stehenden Thallium. Diese Annahme wurde gleich darauf durch Bunsen's Bestimmung der specifischen Wärme bestätigt⁴⁾.

Für das Beryllium fand Awdejew⁵⁾, dass 4,63 Gewichtstheile desselben einem Gewichtstheile Wasserstoff aequivalent sind. Nilson und Pettersson⁶⁾ berichtigten diese Zahl zu 4,54, Krüss zu 4,513. Das Atomgewicht ist also $Be = n \cdot 4,513$, wo n eine kleine Zahl bedeutet, also $n = 1, 2, 3$ etc. sein kann. Berzelius setzte

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1867, 102, 273.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, N. F. 5, 405.

³⁾ Lieb. Ann. 1870, 7, Suppl.-Bd., 362.

⁴⁾ Pogg. Ann. 1870, 141, 1 ff.

⁵⁾ Pogg. Ann. 1842, 56, 101.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 13, 1451.

wegen mancher Aehnlichkeiten des Berylliums mit dem Aluminium $n = 3$, wonach $Be = 13,54$ wird, während Awdejew die Annahme $n = 2$, also $Be = 9,03$ für richtiger hielt. In das System der Atomgewichte passt nur letzteres, da das Beryllium mit dem Atomgewichte $13,5$ zwischen Kohlenstoff und Stickstoff stehen würde, wohin ein elektropositives Metall nicht passt, während dasselbe mit dem Atomgewichte $9,03$ seinen Platz gleich nach dem Lithium findet und dadurch in der Reihe der Atomgewichte eine Stellung erhält, welche der des Magnesiums¹⁾ und der übrigen Metalle der alkalischen Erden vollkommen analog ist. Nachdem dem Beryllium diese Stellung angewiesen worden, wurde seine specifische Wärme von Reynolds dem angenommenen Atomgewichte entsprechend gefunden, von Nilson und Pettersson aber viel kleiner, sogar kleiner, als sie bei Annahme von $Be = 13,5$ sein sollte. Die darauf von Brauner²⁾ ausgesprochene Vermuthung, die specifische Wärme dieses Elementes möge gleich der seiner Nachbarn Bor und Kohlenstoff mit der Temperatur stark veränderlich sein, wurde durch die in III § 4 besprochene Untersuchung von Nilson und Pettersson bestätigt. Für $Be = 9,03$ sprechen auch, wie Carnelley³⁾ gezeigt hat, die Schmelzpunkte der Halogenverbindungen des Berylliums, die völlig unregelmässig erscheinen würden, wollte man diesen Verbindungen die dem grösseren Atomgewichte $Be = 13,5$ entsprechende Zusammensetzung $BeCl_3$, $BeBr_3$ etc. zuschreiben; während sie so vollständig für die Verbindungen $BeCl_2$, $BeBr_2$ ($Be = 9,03$) passen, dass Carnelley sie im voraus richtig berechnen konnte, bevor er sie experimentell bestimmt hatte. Dem entsprechend ist $Be = 9,03$ gesetzt worden, noch bevor Nilson und Pettersson⁴⁾ die Richtigkeit dieser Zahl durch die Dampfdichte des Chlorides bewiesen.

In derselben Weise sind auf Grund des atomistischen Systems nach Mendelejeffs⁵⁾ Vorschlag die Atomgewichte der Cerit- und Gadolinimetalle um die Hälfte vergrössert worden, schon bevor die specifische Wärme von Cer, Lanthan und Didym bekannt war.

¹⁾ Dem Magnesium gleicht das Beryllium u. a. auch darin, dass es mit Ammoniumphosphat ein schwer lösliches, krystallinisches Doppelsalz bildet. (Siehe Rössler, Fres. Zeitschr. 1878, 17, 148.)

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 11, 872.

³⁾ Proc. Roy. Soc. 1879, No. 197; Phil. Mag. [5] 1879, 8, 371; Chem. Soc. Journ. March. 1880, p. 2.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1884, 17, 994.

⁵⁾ Bull. der Petersb. Akad. 16, 45.

Aehnliche Conjecturen sind auch für andere Elemente gemacht, die zwar zu einer sicheren Bestimmung der Atomgewichte zunächst nicht geführt, wohl aber einige früher nicht bestrittene Annahmen über dieselben sehr unwahrscheinlich gemacht haben. So habe ich z. B. für das Uran gezeigt, dass keine der beiden frühern Annahmen, weder $U = 60$ noch $U = 120$, mit der Dichtigkeit 18,4 dieses Metalles vereinbar sei. Die Annahme $U = 180$ erschien allenfalls zulässig, wurde aber sehr unwahrscheinlich, seit das von Roscoe¹⁾ entdeckte Chlorid der Formel UCl_3 , wenn $U = 240$, analog dem Molybdänchloride $MoCl_5$, bekannt wurde. Das Atomgewicht $U = 240$ wurde dann durch Zimmermann's Untersuchungen (s. II § 19 und III § 5) endgültig festgestellt.

Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente sind ein werthvolles, jedoch ein etwas einseitiges Hilfsmittel zur Bestimmung des ersteren. In den meisten Fällen kann man mit Sicherheit angeben, welche Werthe für das Atomgewicht unzulässig sind, jedoch nur vermuthen, welcher ihm wirklich zukommt. Dass diese Beziehungen für sich allein nicht genügen, um das Atomgewicht aus dem Aequivalentgewichte herzuleiten, ergibt sich schon daraus, dass man nach diesen Regelmässigkeiten verschiedene Werthe für ein und dasselbe Atomgewicht erschlossen hat. So setzte z. B. Mendelejeff vermuthungsweise:

1869	1871
<i>Eb</i> = 56	<i>Eb</i> = 178
<i>Y</i> = 60	<i>Y</i> = 88
<i>In</i> = 75,6	<i>In</i> = 113
<i>Ce</i> = 92	<i>Ce</i> = 140
<i>La</i> = 94	<i>La</i> = 180
<i>Di</i> = 95	<i>Di</i> = 138
<i>Th</i> = 118	<i>Th</i> = 231
<i>U</i> = 116	<i>U</i> = 240

Erstere Annahmen waren alle unrichtig, unter letzteren noch $La = 180$. Wir dürfen daher nie vergessen, dass die Beziehungen der Atomgewichtszahlen zwar ein werthvolles, aber auch in den besten Händen kein unfehlbares Hilfsmittel zur Feststellung der Atomgewichte sind.

§ 24.

Die Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte haben ferner zu Berichtigungen der stöchiometrischen Con-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 7, 1131.

stanten geführt. Das Atomgewicht des Caesiums z. B. war von Bunsen an der sehr geringen zuerst dargestellten Quantität dieses seltenen Elementes vorläufig zu 123,4 bestimmt worden. Diese Zahl störte die Regelmässigkeit der Differenzen zwischen den Atomgewichten der Alkalimetalle:

$Li = 7,01$, $Na = 23,00$, $K = 39,04$, $Rb = 85,2$, ($Cs = 123,4$).
 Differenz: 15,99 16,04 46,16 38,2.

Die darauf gegründete Vermuthung, dass das Atomgewicht des Caesiums etwas grösser sein werde, wurde von Johnson und Allen¹⁾ geprüft und bestätigt gefunden. Sie fanden $Cs = 132,7^2)$, welche Zahl gleich darauf auch Bunsen³⁾ bestätigte. Dadurch wurde die Regelmässigkeit der Differenzen der Atomgewichte wieder hergestellt:

$Li = 7,01$, $Na = 23,00$, $K = 39,04$, $Rb = 85,2$, $Cs = 132,7$.
 Differenz: 15,99 16,04 46,16 47,5.

Nach den oben (§ 61 und 64) angeführten Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente wurde es sehr wahrscheinlich, dass

$$Os < Ir < Pt < Au$$

sei, während die älteren Bestimmungen umgekehrt

$$Os > Ir = Pt > Au$$

ergeben hatten. Diese Wahrnehmung forderte zu neuen Atomgewichtsbestimmungen auf. In der That fand K. Seubert⁴⁾, dass $Os < Ir < Pt < Au$ sei, und J. Thomsen⁵⁾ theilte Versuche mit, nach welchen das bisher angenommene Atomgewicht des Goldes ($Au = 196,2$) etwas zu klein erschien. Letztere Folgerung wurde durch Versuche von G. Krüss⁶⁾, Thorpe und Laurie⁷⁾ und Mallet⁸⁾ bestätigt.

Nach der Analogie mit seinen Verwandten sollte in der Reihe der Atomgewichte das Tellur dem Jode vorangehen, während

¹⁾ Sill. Am. Journ. [2] 1863, 35, 94.

²⁾ Für $Ag = 107,66$ und $Cl = 35,37$ berechnet; für die von Johnson und Allen benutzten Zahlen $Ag = 107,94$ und $Cl = 35,46$ ergab sich $Cs = 133,0$.

³⁾ Pogg. Ann. 1863, 119, 1.

⁴⁾ Inaug. Diss. Tübingen, 1878; Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 11, 1767; Lieb. Ann. 1880, 207, 29; Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 21, 1839; Lieb. Ann. 1891, 261, 257.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1876, N. F., 13, 346.

⁶⁾ Lieb. Ann. 1887, 238, 30 und 241.

⁷⁾ Chem. Soc. Journ. 1887, 51, 565, 866.

⁸⁾ Roy. Soc. Proc. 1889, 46, 71.

sein Atomgewicht grösser als das des Jodes gefunden wurde. W. L. Wills¹⁾ hat daher jenes neu bestimmt, jedoch in den meisten Analysen wieder Werthe gefunden ($Te = 127,8$ im Mittel), die grösser sind als das von Stas genau festgestellte Atomgewicht des Jodes ($J = 126,53$). Da indessen ein Theil der Analysen, stark abweichend von den andern, unter sich jedoch gut übereinstimmend, $Te = 126,3$ im Mittel ergeben haben, so ist es vor der Hand bis zu weiterer Entscheidung zulässig, diese Zahl zu benutzen. Auch zahlreiche Versuche, die B. Brauner²⁾ ausgeführt, haben keine Entscheidung gebracht.

Das Atomgewicht des Molybdäns ist von einigen Forschern $Mo = 96$, von anderen $Mo = 92$ (in runden Zahlen) gefunden worden. Letztere Zahl hatte eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, weil ihr zufolge das Molybdän vor das Niob in eine ganz unrichtige Stellung im Systeme kommen würde. Spätere Bestimmungen von Liechti und Kempe³⁾ haben in der That ihre Unrichtigkeit ergeben.

Während früher die Atomgewichte von Kobalt und Nickel sehr nahezu gleich gefunden wurden, ergeben neuere Bestimmungen von Cl. Winkler⁴⁾ für Kobalt eine grössere Zahl als für Nickel, während nach den Eigenschaften beider Metalle Kobalt zwischen Nickel und Eisen stehen, also dem Nickel vorangehen sollte. Trotz des grossen Vertrauens, das die Arbeiten dieses Forschers verdienen, bleibt es daher doch noch zweifelhaft, ob diese neueren Bestimmungen den älteren vorzuziehen sein werden.

Möglich bleibt es freilich immerhin, dass $Te > J$ und $Co > Ni$ sei; denn die innere Ursache der Zahlenregelmässigkeiten kennen wir nicht. Wo aber sich eine vermeintliche Abweichung von denselben zeigte, ist sie bisher noch immer durch genauere Versuche beseitigt worden. Diese Erfahrung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch Co und Te sich regelmässig einordnen werden. Dies darf jedoch nur durch experimentelle Bestimmungen geschehen.

Die Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte berechtigen uns wohl zu einer Auswahl aus verschiedenen gefundenen Werthen; doch ist unsere Kenntniss derselben bis jetzt noch zu unsicher, als dass wir wagen dürften, experimentell ge-

¹⁾ Chem. Soc. Journ., Oct. 1879, p. 704.

²⁾ Wiener Monatsber. 1889, 10, 411.

³⁾ Lieb. Ann. 1873, 169, 360.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 10 und 462.

fundene Zahlen theoretisch zu berichtigen. Gleichwohl ist dieses öfters versucht worden, besonders um die Differenzen zwischen den in einer Reihe oder Gruppe auf einander folgenden Atomgewichten regelmässiger zu gestalten¹⁾. Es ist freilich nicht zu bezweifeln, dass in diesen Differenzen eine bestimmte Gesetzmässigkeit waltet. Indessen ist diese nicht so einfach, wie sie erscheint, wenn man von den verhältnissmässig kleinen Abweichungen in den Werthen der auftretenden Differenzen absieht. Nimmt man z. B. für die Elemente mit kleinen Atomgewichten geeignet abgerundete Zahlen an, so hat man:

						<i>Li</i> = 7	<i>Be</i> = 8
						16	16
<i>Diff.</i> =	<i>B</i> = 11	<i>C</i> = 12	<i>N</i> = 14	<i>O</i> = 16	<i>F</i> = 19	<i>Na</i> = 23	<i>Mg</i> = 24
<i>Diff.</i> =	16	16	16	16	16	16	16
	<i>Al</i> = 27	<i>Si</i> = 28	<i>P</i> = 30	<i>S</i> = 32	<i>Cl</i> = 35	<i>K</i> = 39	<i>Ca</i> = 40

Aber die Atomgewichte, welche man annehmen muss, um zu solcher Regelmässigkeit zu gelangen, weichen von den gefundenen mehr oder weniger weit ab. Einige wenige dieser Abweichungen dürfen vielleicht als Folge unrichtiger Bestimmungen der Atomgewichte angesehen werden. Dass dies aber nicht bei allen zulässig sei, war schon lange wahrscheinlich und ist durch die Atomgewichtsbestimmungen von Stas ganz ausser Zweifel gestellt worden. Es gilt hier ganz dasselbe, was schon vor vielen Jahren Liebig über die Prout'sche Hypothese urtheilte²⁾. Die Zahlenwerthe und ihre Verhältnisse sind „thatsächlich gegeben. Das Gesetz, welches diesen Zahlen zu Grunde liegt, ist uns unbekannt“. Man war daher nie und ist auch heute ganz sicherlich nicht berechtigt, wie das nur zu oft geschehen ist, um einer vermeintlichen Gesetzmässigkeit willen die empirisch gefundenen Atomgewichte willkürlich zu corrigiren und zu verändern, ehe das Experiment genauer bestimmte Werthe an ihre Stelle gesetzt hat.

§ 25.

Ebenfalls unsicher, wenngleich höchst anziehend, sind Spekulationen über Existenz und Eigenschaften von Elementen,

¹⁾ Vergl. z. B. E. J. Mills, On the Numeries of the Elements, Phil. Mag. Nov. 1884, p. 393.

²⁾ Lieb. Ann. 1853, 85, 256.

welche bis jetzt noch nicht entdeckt sind, deren Dasein wir aber vermuthen, weil sie die Lücken ausfüllen würden, welche sich in dem Systeme der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Elemente zeigen. Solche Lücken finden sich in der in V, § 5 gegebenen systematischen Uebersicht der Elemente in manchen Reihen der Tafel. Ihre Zahl war anfangs noch grösser, bevor sie zum Theil durch die in den vorhergehenden Paragraphen besprochenen Atomgewichtsberichtigungen ausgefüllt wurden.

Mendelejeff¹⁾ ist noch einen Schritt weiter gegangen und hat aus der Stellung der Lücken im Systeme glückliche Schlüsse auf die Eigenschaften der noch zu entdeckenden Elemente gezogen, welche diese Lücken ausfüllen würden.

Es ist dies möglich auf Grund der Wahrnehmung, dass die Eigenschaften der Elemente sowohl in den Reihen als auch in den Gruppen in mehr oder weniger continuirlicher Weise veränderlich sind, jedoch in sehr verschiedenem Grade. In manchen Fällen ist die Aehnlichkeit in der Gruppe grösser als in der Reihe, z. B. die zwischen *Ca*, *Sr*, *Ba* grösser als zwischen *Rb*, *Sr*, *Y*; in anderen dagegen wieder die in der Reihe, z. B. *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* grösser als die in den Gruppen *Fe*, *Ru*, *Os* oder *Co*, *Rh*, *Ir* u. s. w. Die Eigenschaften eines Elementes liegen aber in der Regel in der Mitte zwischen denen seiner Gruppen- und seiner Reihen-Nachbarn. Diese vier benachbarten Elemente hat Mendelejeff²⁾ seine Atomanalogen genannt. Die des Selens sind darnach einerseits Schwefel und Tellur, andererseits Arsen und Brom; und wir haben z. B.

Dichte			Atomgewicht			Atomvolumen		
	<i>S</i> 2,04			<i>S</i> 31,98			<i>S</i> 15,7	
	—			—			—	
<i>As</i> 5,67	<i>Se</i> 4,6	<i>Br</i> 2,97	<i>As</i> 74,9	<i>Se</i> 78,87	<i>Br</i> 79,76	<i>As</i> 13,2	<i>Se</i> 17,2	<i>Br</i> 26,9
	—			—			—	
	<i>Te</i> 6,25			<i>Te</i> 126,3			<i>Te</i> 20,2	

und ähnlich für andere Eigenschaften.

Auf Grund derartiger Betrachtungen hat Mendelejeff die Eigenschaften des zwischen Bor und Yttrium, von ihm als Ekabor,

¹⁾ Lieb. Ann. 1871, 8, Suppl.-Bd., 196 ff.

²⁾ A. a. O. S. 165.

und des zwischen Aluminium und Indium in der Mitte stehenden, als Ekaaluminium bezeichneten Elementes im voraus bestimmt. Als dann später einige der Eigenschaften, welche er dem als Ekaaluminium bezeichneten Elemente zuschrieb, sich bei dem von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Elemente Gallium fanden, so sprach Mendelejeff¹⁾ die Vermuthung aus, das Gallium werde nicht nur ein Atomgewicht von etwa 68 Einheiten, sondern auch alle dem Ekaaluminium zugeschriebenen Eigenschaften besitzen. Diese Voraussagung ist in allen wesentlichen Punkten zugetroffen, selbst da, wo des Entdeckers erste Beobachtungen sie nicht zu bestätigen schienen. Dieser bestimmte z. B. die Dichte anfangs zu 4,7, abweichend von Mendelejeff's Vermuthung (5,9), später an reinerem Material aber dieser entsprechend zu 5,96.

Ebenso zeigte Cleve²⁾, dass das von Nilson³⁾ entdeckte Scandium, — das dieser Forscher, nach einer vorläufigen Untersuchung von nur 3 Decigrammen des noch Ytterbium enthaltenden Oxydes, aus a. a. O. angegebenen Gründen für vierwerthig, mit dem vermuthungsweise angenommenen Atomgewichte $Sc = 170$ etwa, zu halten geneigt war, — mit seinem wirklichen Atomgewichte $Sc = 45$ und allen seinen Eigenschaften mit dem Ekabor identisch sei. Nilson⁴⁾ bestätigte dies später, indem er das Atomgewicht des reinen Scandiums zu $Sc = 44$ bestimmte.

Als Cl. Winkler⁵⁾ das von ihm neu entdeckte Germanium kurz beschrieben und die Vermuthung ausgesprochen hatte, es möchte eine Lücke in der Gruppe V. zwischen Antimon und Wismuth ausfüllen, erhielt er fast gleichzeitig drei Briefe⁶⁾, in welchen dasselbe für das Ekasilicium erklärt wurde, dessen Eigenschaften Mendelejeff 15 Jahre vorher, allerdings zum Theil nicht ganz richtig, vorausgesagt hatte⁷⁾. Winkler's nähere Untersuchung dieses neuen Elementes bestätigte alsbald diese Auffassung.

Auch über die Natur des Stoffes, welchen Lord Rayleigh und Ramsay⁸⁾ aus der atmosphärischen Luft gewonnen und

¹⁾ Compt. rend. 1876, 81, 869.

²⁾ Dasselbst 1879, 89, 419.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 554.

⁴⁾ Dasselbst 1880, 13, 1441.

⁵⁾ Dasselbst 1886, 19, 1.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 182.

⁷⁾ Lieb. Ann. 1872, 8, Suppl.-Bd. 201.

⁸⁾ Siehe Wiedemann, Beiblätter, 1895, 19, 3.

„Argon“ genannt haben, lassen sich auf Grund des periodischen Systemes Vermuthungen von ziemlicher Wahrscheinlichkeit aufstellen. Die Dichte dieses Gases wurde etwa 20 mal so gross als die des Wasserstoffes gefunden, demnach sein Molekulargewicht etwa $= 40$. Wenn nun die Entdecker aus der von ihnen bestimmten Schallgeschwindigkeit in diesem Gase folgern, dass es, gleich dem Dampfe des Quecksilbers (vergl. oben § 27) einatomig, also das Molekulargewicht gleich dem Atomgewichte eines neuen Elementes sei, so ist dies wenig wahrscheinlich; denn für ein Element mit dem Atomgewichte $= 40$ ist im System kein Platz. Nimmt man dagegen die Molekel zweiatomig an, so bietet sich zwischen Fluor und Natrium Raum genug. Der neue Stoff könnte eines der Anfangselemente der Eisen-Platin-Familie sein; doch fragt es sich, ob seine Eigenschaften hierher passen. Zunächst dürfte daher die von Dewar¹⁾ ausgesprochene Vermuthung noch am meisten für sich haben, dass Argon dreiatomiger Stickstoff sei, dessen Molekulargewicht $N_3 = 42,03$ sein würde.

Viel leichter sind Conjecturen über unbekannte Eigenschaften sonst wohl bekannter Elemente. Ehe die Dichtigkeit und der Schmelzpunkt des Caesiums bekannt waren, konnte ich diese Eigenschaften in der Tafel der Atomvolumina und der Schmelzpunkte der früheren Auflagen dieses Buches vermuthungsweise fast genau so angeben, wie sie später von Setterberg gefunden wurden. Dass die spec. Wärme des Caesiums nahezu $c = 0,05$ sein wird, lässt sich ebenfalls mit Sicherheit behaupten.

Diese Erfolge sprechen sehr für die reale Bedeutung und Berechtigung der auf die Zahlenwerthe der Atomgewichte gegründeten systematischen Anordnung der Elemente.

Die Vorausbestimmung der Eigenschaften der noch fehlenden Elemente ist jedenfalls eine der reizvollsten, aber auch schwierigsten Aufgaben der chemischen Wissenschaft. Sie entbehrt nicht ganz der Aehnlichkeit mit der das allgemeine Staunen auch der Laienwelt hervorruhenden Vorausberechnung eines noch unentdeckten Planeten. Ist aber auch die Aufgabe der des Astronomen nicht unähnlich, so dürfen wir darum nicht übersehen, dass die Hilfsmittel zu ihrer Lösung, über welche die Chemie gebietet, zur Zeit noch viel schwächer und unzuverlässiger sind, als die von dem einheitlichen Princip des Newton'schen Gravitationsgesetzes ausgehenden, von Maass und Zahl getragenen Theorien der Astro-

¹⁾ Siehe Wiedemann, Beiblätter 1895, 19, 3.

nomie. Sind wir uns aber der Schwäche unserer Mittel bewusst, so wird es immerhin erlaubt sein, unsere Kräfte dadurch zu erproben, dass wir die Eigenschaften der noch unentdeckten Elemente nach möglichster Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen, um sie später vielleicht mit den wirklich beobachteten vergleichen und darnach den Werth oder Unwerth unserer theoretischen Spekulationen beurtheilen zu können.

§ 26.

Die Regeln der Atomanalogie gelten indess nicht ganz allgemein, da die ersten Glieder der ganzen Reihe bis zum Silicium einschliesslich eine abweichende Periodicität zeigen. So kann z. B. der Stickstoff kaum als ein Atomanalogon des Vanadins, und der Sauerstoff gewiss nicht als ein solches des Chromes betrachtet werden. Jene Elemente mit kleinen Atomgewichten vom Wasserstoff bis zum Silicium bilden eine Vorreihe und sind dem entsprechend von Mendelejeff als „typische“ Elemente,¹⁾ als Vorbilder der übrigen bezeichnet worden. Mendelejeff rechnet zu diesen das Aluminium und Silicium nicht mehr; doch machen die grossen Verschiedenheiten zwischen ihnen und den leicht flüssigen, leicht reducirbaren Gliedern der entsprechenden Gruppen, *Ga*, *In*, *Tl* und —, *Sn*, *Pb*, dies empfehlenswerth. Erst mit dem Phosphor beginnen die grossen Perioden, in welchen entsprechend gestellte Elemente vollkommene Analogie zeigen, wie aus nachstehender Uebersicht hervorgeht.

Typen: <i>Li Be B C N O F</i>										<i>Na Mg Al Si</i>						
<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>
<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	—	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>
<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>J</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	<i>Yb</i>	—	<i>Ta</i>	<i>W</i>	—	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>
<i>Bi</i>	—	—	—	—	—	<i>Th</i>	—	<i>U</i>								

Vom Stickstoff ab haben die als typisch vorangestellten Elemente nur geringe Analogie mit den unter ihnen stehenden Gruppen, vom Magnesium ab wieder etwas mehr; so dass nachstehende Anordnung ebenfalls berechtigt erscheint.

			<i>Li Be B C</i>													
<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>										
<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	—
<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	—	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>
<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>J</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Di</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	<i>Yb</i>	—	<i>Ta</i>	<i>W</i>	—	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>
<i>Bi</i>	—	—	—	—	—	<i>Th</i>	—	<i>U</i>								

¹⁾ A. a. O. S. 154; s. a. Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 406.

Es ist schon 1869 von Mendelejeff¹⁾ hervorgehoben worden, dass, mit wenigen Ausnahmen, die als „typisch“ bezeichneten Elemente in der Natur sehr häufig vorkommen, und ebenso die ihnen sich unmittelbar anschliessenden bis zum Calcium einschliesslich. Von allen anderen Elementen kommt nur noch das Eisen und allenfalls Mangan und Arsen ihnen an Häufigkeit auf der Erdoberfläche gleich. Es ist wohl unzweifelhaft dieses Vorkommen eine Folge der Kleinheit der Atomgewichte; aber merkwürdig bleibt es, dass die drei nächst dem Wasserstoff kleinsten Atomgewichte, *Li*, *Be*, *B*, seltenen Elementen angehören.

§ 27.

Die in den vorigen Paragraphen besprochenen Beziehungen hatte Mendelejeff etwas anders dargestellt.²⁾ Indem er, wie untenstehend, die Familien mit römischen, die Reihen mit arabischen

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	<i>H</i> 1										
2	<i>Li</i> 7	<i>Be</i> 9,4	<i>B</i> 11	<i>C</i> 12	<i>N</i> 14	<i>O</i> 16	<i>F</i> 19				
3	<i>Na</i> 23	<i>Mg</i> 24	<i>Al</i> 27,3	<i>Si</i> 28	<i>P</i> 31	<i>S</i> 32	<i>Cl</i> 35,5				
4	<i>K</i> 39	<i>Ca</i> 40	<i>Sc</i> 44	<i>Ti</i> 48	<i>V</i> 51	<i>Cr</i> 52	<i>Mn</i> 55	<i>Fe</i> 56	<i>Co</i> 59	<i>Ni</i> 59	<i>Cu</i> 63
5	(<i>Cu</i>) 63	<i>Zn</i> 65	<i>Ga</i> 69	— 72	<i>As</i> 75	<i>Se</i> 78	<i>Br</i> 80				
6	<i>Rb</i> 85	<i>Sr</i> 87	? <i>Y</i> 88	<i>Zr</i> 90	<i>Nb</i> 94	<i>Mo</i> 96	— 100	<i>Ru</i> 104	<i>Rh</i> 104	<i>Pd</i> 106	<i>Ag</i> 108
7	(<i>Ag</i>) 108	<i>Cd</i> 112	<i>In</i> 113	<i>Sn</i> 118	<i>Sb</i> 122	<i>Te</i> 125	<i>J</i> 127				
8	<i>Cs</i> 133	<i>Ba</i> 137	? <i>Di</i> 138	? <i>Ce</i> 140	—	—	—	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—				
10	—	—	? <i>Er</i> 178	? <i>La</i> ³⁾ 180	<i>Ta</i> 182	<i>W</i> 184	—	<i>Os</i> 195	<i>Ir</i> 197	<i>Pt</i> 198	<i>Au</i> 199
11	(<i>Au</i>) 199	<i>Hg</i> 200	<i>Tl</i> 204	<i>Pb</i> 207	<i>Bi</i> 208	—	—				
12	—	—	—	<i>Th</i> 231	—	<i>U</i> 240	—	—	—	—	—

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie, N. F. 1869, 5, 405.

²⁾ Lieb. Ann. 1871, 8. Suppl.-Bd. 151.

³⁾ Nicht bestätigte Vermuthung.

Ziffern bezeichnete, sprach er den Satz aus, dass die in Reihen mit gerader Ordnungszahl stehenden Elemente sich durch ihnen gemeinsame Merkmale von den in den ungeraden Reihen stehenden unterscheiden liessen. Die Merkmale aber, welche Mendelejeff anführt, treffen nicht allgemein zu. Er sagt z. B.: „In den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen.“ Er findet aber sogleich selbst, dass dieses nur bei einigen Elementen zutrifft. Um die Ausnahmen möglichst zu beseitigen, stellt er *Cu, Ag, Au* in der I. Gruppe in Klammern und reiht sie in der VIII. den geraden Reihen ein. Aber damit sind die elektropositiven Elemente noch nicht beseitigt, denn es bleiben *Na, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl* und *Pb* als positive und zum Theil stark positive Elemente. Betrachtet man die Sache ohne vorgefasste Meinung, so findet man in den geraden Reihen eben so viel vorwiegend positive wie vorwiegend negative Elemente, nämlich von jeder Art etwa zwölf. Es ist überhaupt und allgemein leicht einzusehen, dass die Aufstellung der zwölf Reihen und die Eintheilung der Elemente in dieselben willkürlich ist. Der Vergleich mit der Tafel in § 5 zeigt, dass man vor oder hinter jeder beliebigen Gruppe die Trennungslinie ziehen kann und doch immer einander analog zusammengesetzte Reihen erhält, z. B.:

	<i>Li, Be, B, C, N, O, F</i>		<i>Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl</i>	etc.
oder	<i>Be, B, C, N, O, F, Na</i>		<i>Mg, Al, Si, P, S, Cl, K</i>	„
„	<i>B, C, N, O, F, Na, Mg</i>		<i>Al, Si, P, S, Cl, K, Ca</i>	„
„	<i>C, N, O, F, Na, Mg, Al</i>		<i>Si, P, S, Cl, K, Ca, —</i>	„
„	<i>N, O, F, Na, Mg, Al, Si</i>		<i>P, S, Cl, K, Ca, — Ti</i>	„

u. s. w.

Jede Reihe enthält immer, wie man auch theilen mag, sowohl positive als negative, sowohl dehnbare als spröde, sowohl streng flüssige als leicht schmelzbare und flüchtige Elemente, wie das nach den früheren Erörterungen nicht anders sein kann.

§ 28.

Wir dürfen bei diesen Betrachtungen nie vergessen, dass uns das allgemeine Gesetz, welches die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes beherrscht, zur Zeit noch wenig bekannt ist. Manche der Gruppen, welche durch die systematische Zusammenstellung der Atomgewichte aus den Elementen gebildet werden, hätte man schwerlich jemals nach den Eigenschaften der-

selben als natürliche Familien zusammengestellt, wenn nicht die Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte zu dieser Gruppierung geführt hätten. Wem würde es eingefallen sein, Bor und Thallium, Sauerstoff und Chrom, oder Fluor und Mangan zu denselben Familien zu rechnen? Zu den Alkalimetallen hat man zwar manchmal das Silber gestellt; aber Kupfer und Gold wurden nicht dahin gezählt; ja, die Zusammengehörigkeit dieser Metalle selbst zum Silber war so zweifelhaft, dass noch in der ersten Ausgabe dieses Buches (1864, S. 138) die Gruppe *Cu, Ag, Au* nicht in die Reihe der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Gruppen eingereiht, sondern als etwas zweifelhaft an das Ende der Reihe gestellt wurde. Die Unsicherheit unserer Kenntnisse zeigt sich besonders auch darin, dass überall, wo man nach den Eigenschaften der Elemente und nicht nach den fest und sicher bestimmten Zahlenwerthen der Atomgewichte gruppirt, schwankende Ergebnisse erzielt wurden¹⁾.

Es ist wohl heute unzweifelhaft, dass die auf die Atomgewichtszahlen basirte Systematik der Elemente, die schon jetzt die beste und zweckmässigste für den Unterricht ist,²⁾ die Grundlage einer künftigen vergleichenden Affinitäts-Lehre sein und bleiben wird; aber wir sind noch nicht so weit, dass wir diese Lehre deductiv aus einem oder wenigen allgemeinen Grundsätzen herleiten könnten. Wir müssen vielmehr inductiv und mit besonderer Vorsicht vorwärts schreiten und stets der Mahnung Bacon's eingedenk bleiben: „*Gestit enim mens exsilire ad magis generalia, ut acquiescat, et post parvam moram fastidit experientiam.*“³⁾ Wir haben hier zunächst die natürliche Neigung des Geistes, zu generalisiren, möglichst im Zaune zu halten und dürfen nur an der Hand der experimentellen Erfahrung auf diesem noch vielfach dunkelen Gebiete fortschreiten.

Es ist daher auch nicht zu verwundern, dass die vielfachen Bemühungen, das periodische oder natürliche System naturphilosophisch zu einer Entwicklungsgeschichte der Elemente zu verarbeiten, bis jetzt keinen nennenswerthen Fortschritt unseres Wissens bewirkt haben. Dazu waren alle derartigen Betrachtungen noch zu hypothetisch.

¹⁾ Dies zeigen besonders die wiederholten Umstellungen der Elemente in Mendelejeff's verschiedenen, oben citirten Abhandlungen, sowie auch die verschlungenen Linien auf Baumhauer's Spiraltafel.

²⁾ Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 26, 1230.

³⁾ Nov. Org. I. Aphor. XX.

Freilich werden wir auch hier der Hypothesen sehr bedürfen; aber nur, wenn wir dieselben stets sorgfältig von den durch die Beobachtung gewonnenen Erfahrungen gesondert halten und uns durchaus hüten, Theorie und Beobachtungen zu verwechseln, werden wir die auf diesem reichen Felde zu erwartenden Früchte möglichst rein und unvermischt mit dem Unkraute des Irrthumes und der willkürlichen Deutung zu ernten hoffen dürfen. Es bedarf einer vielfach ganz neuen Forschung; alte Beobachtungen müssen geprüft und, wo nöthig, verbessert, zahlreiche neue angestellt werden. Viel Arbeit der Geister wie der Hände ist erforderlich; aber sie wird reichlich belohnt werden. Ihr Preis wird eine Systematik der anorganischen Chemie sein, welche den Vergleich mit dem schon so vorzüglich durchgearbeiteten Systeme der organischen Chemie nicht mehr wird zu scheuen brauchen.

