

OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.

Nr. 68.

DAS
NATÜRLICHE SYSTEM
DER
CHEMISCHEN ELEMENTE.

ABHANDLUNGEN

VON

LOTHAR MEYER UND D. MENDELEJEFF.
(1864—1869.) (1869—1871.)

UB KARLSRUHE

ZA

470

68

ELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

111
2. 40

Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Masse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, welcher der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. Es ist dies das Fehlen des historischen Sinnes und der Mangel an Kenntniss jener grossen Arbeiten, auf welchen das Gebäude der Wissenschaft ruht.

Diesem Mangel soll durch die Herausgabe der Klassiker der exakten Wissenschaften abgeholfen werden. In handlicher Form und zu billigen Preise sollen die grundlegenden Abhandlungen der gesamten exakten Wissenschaften den Kreisen der Lehrenden und Lernenden zugänglich gemacht werden. Es soll dadurch ein Unterrichtsmittel beschafft werden, welches das Eindringen in die Wissenschaft gleichzeitig belebt und vertieft. Dasselbe ist aber auch ein Forschungsmittel von grosser Bedeutung. Denn in jenen grundlegenden Schriften ruhten nicht nur die Keime, welche inzwischen sich entwickelt und Früchte getragen haben, sondern es ruhen in ihnen noch zahllose andere Keime, die noch der Entwicklung harren, und dem in der Wissenschaft Arbeitenden und Forschenden bilden jene Schriften eine unerschöpfliche Fundgrube von Anregungen und fördernden Gedanken.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften sollen ihrem Namen gemäss die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie umfassen und werden Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde) und Physiologie enthalten.

Die allgemeine Redaktion führt von jetzt ab Professor Dr. Arthur von Oettingen (Leipzig); die einzelnen Ausgaben werden durch hervorragende Vertreter der betreffenden Wissenschaften besorgt werden. Die Leitung der einzelnen Abtheilungen übernehmen: für Astronomie Prof. Dr. Bruns (Leipzig), für Mathematik Prof. Dr. Wangerin (Halle), für Krystallkunde Prof. Dr. P. Groth (München), für Pflanzenphysiologie Prof. Dr. W. Pfeffer (Leipzig), für Chemie Prof. Dr. W. Ostwald (Leipzig), für Physik Prof. Dr. Arthur von Oettingen (Leipzig).

Um die Anschaffung der Klassiker der exakten Wissenschaften Jedem zu ermöglichen und ihnen weiteste Verbreitung zu sichern, ist der Preis für den Druckbogen à 16 Seiten von jetzt an auf M —.25 festgesetzt worden. Textliche Abbildungen und Tafeln jedoch machen eine entsprechende Preiserhöhung erforderlich.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

99

XII 722.

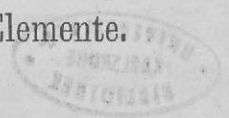
HA

Das

NATÜRLICHE SYSTEM

der

chemischen Elemente.



Abhandlungen

von

LOTHAR MEYER und D. MENDELEJEFF
1864—1869 1869—1871.

Herausgegeben

von

Karl Seubert.

Mit 1 Tafel.

~~Physikalisches Institut
der Technischen Hochschule
Karlsruhe~~

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1895. Bibliothek der Abtg.
für Physik
Universität Karlsruhe

B 160

PA-6P H 6 Fr.

FBP phys 0.81

ZA 470-68



Natur der Atome: Gründe gegen ihre Einfachheit

von

Lothar Meyer.

Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik. 1. Aufl. Breslau 1864. S: 135—139.

Aber nicht bloss die Art der Wechselwirkung der chemischen Atome ist Gegenstand der Speculation geworden, sondern auch die eigenste Natur dieser Atome selbst. Die eigenthümlichen regelmässigen Beziehungen, welche seit lange zwischen den Atomgewichten der verschiedenen Elemente aufgefunden wurden, haben, namentlich in den letzten Jahren, 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 unter einander darbieten, wie z. B. die Moleculargewichte gewisser Reihen organischer Verbindungen analoger Constitution. So hat man z. B.:

Atome:	Molekeln:	Radicale:
Li = 7,03 Holzgeist	= CH ₄ O = 32	Methyl = CH ₃ = 15
Diff. 16,02 CH ₂ = 14 CH ₂ = 14
Na = 23,05 Weingeist	= C ₂ H ₆ O = 46	Aethyl = C ₂ H ₅ = 29
Diff. = 16,08 CH ₂ = 14 CH ₂ = 14
K = 39,13 Propylgeist	= C ₃ H ₈ O = 60	Propyl = C ₃ H ₇ = 43

Es liegt nahe anzunehmen, die Differenz der Atomgewichte dieser Metalle rühre, wie bei den angeführten und ähnlichen

*) S. besonders *L. Gmelin's* Handbuch, 5. Aufl. Bd. 1, S. 47 ff.; *M. Pettenkofer*, Anz. Münch. Acad. 1850, Bd. 30, S. 261—272; später abgedruckt: Ann. Chem. Pharm. 1858, Bd. 105, S. 187; *J. Dumas*, Compt. rend. 1857, t. 45, p. 709; auch Ann. Chem. Pharm. Bd. 105, S. 74; u. A.

organischen Verbindungen oder Radicalen, ebenfalls von einer Differenz in der Zusammensetzung ihrer sog. 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 solche in der verschiedensten Weise dargestellt. Nachstehende Tabelle giebt solche Relationen für sechs als zusammengehörig wohl charakterisirte Gruppen von Elementen.

	4-werthig	3-werthig	2-werthig
Differenz =	—	—	—
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00
Differenz =	16,5	16,96	16,07
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	44,0	46,7
	—	As = 75,0	Se = 78,8
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	45,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3
Differenz =	$89,4 = 2 \cdot 44,7$	$87,4 = 2 \cdot 43,7$	—
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	—
	1-werthig	1-werthig	2-werthig
Differenz =	—	Li = 7,03	(Be = 9,3?)
	—	16,02	(14,7)
Differenz =	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
	16,46	16,08	16,0
Differenz =	Cl = 35,46	K = 39,13	Ca = 40,0
	44,51	46,3	47,6
Differenz =	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
	46,8	47,6	49,5
Differenz =	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	—	(71 = 2 · 35,5)	—
	—	(Tl = 204?)	—

Man sieht, dass die erste (resp. die erste und zweite) Differenz in jeder Verticalreihe überall ungefähr 46 ist, ausser zwischen dem noch sehr unsicher bekannten Atomgewichte des Berylliums und dem des Magnesiums. Die beiden folgenden Differenzen schwanken um 46 etwa; die letzte ist annähernd doppelt so gross, nämlich 87—90, wenn wir hier wieder von dem noch nicht hinreichend sicheren Atomgewichte des Thalliums absehen, das vielleicht auch (wie bis vor kurzem, nach einer vorläufigen, mit der kaum entdeckten Substanz ausgeführten Bestimmung, das des Caesiums) etwas zu niedrig angenommen ist.¹⁾

In der Nähe von 46 liegende Differenzen zeigen ferner die Gruppen:

	4-werthig	6-werthig
	Ti = 48	Mo = 92
Differenz =	42	42
	Zr = 90	Vd = 137 ³⁾
Differenz =	47,6	47
	Ta = 137,6 ²⁾	W = 184

Die vorletzte und die letzte Differenz der ersten Tabelle finden sich noch in nachstehenden Gruppen, von denen nur die letzte Glieder ungleicher Sättigungscapacität enthält.

	4-werthig	4-werthig	4-werthig
	Mn = 55,1	Ni = 58,7	Co = 58,7
	Fe = 56,0		
Differenz =	49,2	45,6	47,3
	48,3		
	Ru = 104,3	Rh = 104,3	Pd = 106,0
Differenz =	92,8 = 2·46,4	92,8 = 2·46,4	93,0 = 2·46,5
	Pt = 197,1	Ir = 197,1	Os = 199,0

	2-werthig	
	Zn = 65,0	Cu = 63,5
Differenz =	46,9	44,4
	Cd = 111,9	Ag = 107,94
Differenz =	88,3 = 2·44,2	88,8 = 2·44,4
	Hg = 200,2	Au = 196,7

Anhang.

Entwurf eines Systems der Elemente von Lothar Meyer. 1868.

§ 91 Nicht gedruckt. Wiedergabe nach dem Manuscript.

1	2	3	4	5	6	7	8
Cr = 52,6	Mn = 55,1	Fe = 56,0	Co = 58,7	Ni = 58,7	Cu = 63,5	Zn = 65,0	C = 12,00
	49,2				44,4		16,5
	Ru = 104,3	Rh = 104,3	Pd = 106,0	Ag = 107,94	Cd = 111,9	Sn = 117,6	Si = 28,5
	92,8 = 2·46,4	92,8 = 2·46,4	93 = 2·46,5	88,3 = 2·44,15	89,4 = 2·44,7		89,1 = 44,55
	Pt = 197,1	Ir = 197,1	Os = 199,0	Au = 196,7	Hg = 200,2	Pb = 207,0	$\frac{89,1}{2}$
							$\frac{89,1}{2}$
							—
							$\frac{89,1}{2}$
							44,55

*) Im Original durchstrichen und durch daruntergesetzte Punkte wieder gültig gemacht. K. S.

9	10	11	12	13	14	15	16
N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Li = 7,03	Be = 9,3			
16,96	16,07		16,02	14,7			
P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46	Na = 23,05	Mg = 24,0			
44,0	46,7	44,51	16,08	16,0			
As = 75,0	Se = 78,8	Br = 79,97	K = 39,13	Ca = 40,0	Ti = 48	Mo = 92	
45,6	49,5	46,8	46,3	47,6	42	45	
Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Rb = 85,4	Sr = 87,6	Zr = 90	Vd = 137	
87,4 = 2·43,7			47,6	49,5	47,6	47	
Bi = 208,0			Cs = 133,0	Ba = 137,1	Ta = 137,6	W = 184	
			71 = 2·35,5	? Tl = 204?			

S. L. Gmelin, Hdb. 5. Aufl. I, 47 ff.; Münch. gel. Anz. 1850 Bd. 30, S. 261, 272, abgedr. Ann. Chem. Pharm. 1858. 105, 187; J. Dumas, C. r. 1857, t. 45, p. 709; auch Ann. Chem. Pharm. 105, S. 74 u. a.

Seite 7 hat man sich in der Weise seitlich an Seite 6 angereicht zu denken, dass N = 14,04 in Spalte 9 neben C = 12,00 in Spalte 8 zu stehen kommt, P neben Si, Sb neben Sn, Bi neben Pb. K. S.

Von den Metallen der sog. Eisengruppe (Fe, Co, Ni etc.) weicht das Aluminium in seinem Atomgewichte ($Al = 27,3$) um ungefähr dieselbe Grösse ab, wie das Li vom K, nämlich um etwas weniger als $32 = 2 \cdot 16$.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass eine bestimmte Gesetzmässigkeit in den Zahlenwerthen der Atomgewichte walte. Indessen ist es doch ziemlich unwahrscheinlich, dass dieselbe so einfach sei, wie sie erscheint, wenn man absieht von den verhältnissmässig kleinen Abweichungen in den Werthen der auftretenden Differenzen. Zum Theil allerdings können diese Abweichungen mit Fug und Recht angesehen werden als hergebracht durch unrichtig bestimmte Werthe der Atomgewichte. Bei allen dürfte indess dies kaum der Fall sein; und ganz sicherlich ist man 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.

Zum Anhang: Entwurf eines Systems der Elemente
von 1868.

(Tabelle S. 6 u. 7.)

Das Original befindet sich im Besitze des Herrn Geheimrath Dr. *Adolf Remelé* in Eberswalde, des Nachfolgers *Lothar Meyer's* auf dem Lehrstuhle der Chemie an dortiger Forst-academie. Das mir von dem genannten Herrn freundlichst zur Einsicht übersandte Schriftstück trägt auf der Rückseite die Bemerkung: »Von Lothar Meyer selbst mir im Juli 1868 in Eberswalde übergeben. Sodann demselben bei Gelegenheit eines Vortrags über das periodische System, den er in der chem. Gesellschaft hielt, am 29. Mai 1893 in Berlin wieder vorgezeigt, wobei er sein Bedauern darüber äusserte, dass er diese vollständigere Zusammenstellung (cf. *Mod. Theorien*, 1. Aufl., p. 137 und 138, und *Ber. XIII*, p. 259) nicht eher, vor den Publicationen von Mendelejeff, der Oeffentlichkeit übergeben hätte.

Ad. R.«

Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte

von

Lothar Meyer.

Annalen der Chemie und Pharmacie, VII. Supplementband (1870), S. 354—364. Mit einer Tafel (III).

Dass die bis jetzt unzerlegten chemischen Elemente absolut unzerlegbare Stoffe seien, ist gegenwärtig mindestens sehr unwahrscheinlich. Vielmehr scheint es, dass die Atome der Elemente nicht die letzten, sondern nur die näheren Bestandtheile der Molekeln sowohl der Elemente wie der Verbindungen bilden, die Molekeln oder Molecule als Massentheile erster, die Atome als solche zweiter Ordnung anzusehen sind, die ihrerseits wiederum aus Massentheilen einer dritten höheren Ordnung bestehen werden.

Die Natur dieser Bestandtheile der Atome auch ohne eine analytische Zerlegung der letzteren zu erschliessen, ist schon sehr bald nach der allgemeinen Annahme der Dalton'schen Atomtheorie versucht worden. *Prout's* Hypothese jedoch, nach welcher das Wasserstoffatom der gemeinschaftliche Bestandtheil der Atome, wenn nicht aller, so doch vieler Elemente sein sollte, hat die vermuthete Bestätigung durch die Erfahrung nicht gefunden. Diese ergab, dass die Zahlenwerthe der Atomgewichte in der Regel nicht, wie jene Hypothese voraussetzt, genaue Vielfache von dem Atomgewichte des Wasserstoffs sind.

Als später in der organischen Chemie die Systematik der Reihen mit so grossem Erfolge durchgeführt wurde, fand man

in den schon frühzeitig bemerkten*) Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte verwandter Elemente eine Analogie zwischen diesen und den Moleculargewichten organischer Verbindungen, nach welcher jene wie diese als zusammengesetzte Massentheile erschienen. Betrachtungen dieser Art sind von *Pettenkofer*, *Dumas* u. a. veröffentlicht worden**).

Die zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte bestehenden regelmässigen Beziehungen sind von verschiedenen Autoren nicht nur zwischen sehr verschiedenen Elementen gesucht, sondern auch sehr verschieden dargestellt worden. Seit man nicht mehr die *Gmelin'schen* sogenannten Aequivalente, sondern die nach den Regeln von *Avogadro* und von *Dulong* und *Petit* bestimmten Atomgewichte der Betrachtung zu Grunde legt, hat sich die Darstellung dieser Regelmässigkeiten erheblich vereinfachen lassen. Schon 1864 konnte ich die bis dahin in verschiedenen Familien chemischer Elemente gefundenen Regelmässigkeiten unter ein und dasselbe Schema bringen***). Durch richtigere Ermittlung verschiedener Atomgewichte ist es seitdem möglich geworden, sämmtliche bis jetzt hinreichend bekannten Elemente demselben Schema einzuordnen. Vor Kurzem hat *Mendelejeff* gezeigt†), dass man eine solche Anordnung schon dadurch erhält, dass man die Atomgewichte aller Elemente ohne willkürliche Auswahl einfach nach der Grösse ihrer Zahlenwerthe in eine einzige Reihe ordnet, diese Reihe in Abschnitte zerlegt und diese in ungeänderter Folge an einander fügt. Die nachstehende Tabelle ist im Wesentlichen identisch mit der von *Mendelejeff* gegebenen.⁵⁾

*) S. *Gmelin's Handb.*, 5. Aufl. I, S. 48.

***) Für die Literatur verweise ich auf den Artikel »Atomgewichte« in den beiden Registerbänden des Jahresberichtes der Chemie.

****) Die modernen Theorien der Chemie S. 137 (s. oben S. 4).

†) Zeitschr. für Chem. 1869, Nr. 13, S. 405.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
B = 11,0	Al = 27,3					? In = 113,4		Tl = 202,7
C = 11,97	Si = 28		Ti = 48		Zr = 89,7	Sn = 117,8		Pb = 206,4
N = 14,01	P = 30,9		V = 51,2	As = 74,9	Nb = 93,7	Sb = 122,1		Bi = 207,5
O = 15,96	S = 31,98		Cr = 52,4	Se = 78	Mo = 95,6	Te = 128 ?	Ta = 182,2	
F = 19,1	Cl = 35,38		Mn = 54,8	Br = 79,75		J = 126,5	W = 183,5	
			Fe = 55,9		Ru = 103,5		Os = 198,6 ?	
		Co =	Ni = 58,6		Rh = 104,1		Ir = 196,7	
Li = 7,01	Na = 22,99	K = 39,04		Rb = 85,2	Pd = 106,2	Cs = 132,7	Pt = 196,7	
? Be = 9,3	Mg = 23,9	Ca = 39,9	Cu = 63,3	Sr = 87,0	Ag = 107,66	Ba = 136,8	Au = 196,2	
			Zn = 64,9			Hg = 199,8		

Differenz von I zu II und von II zu III ungefähr = 16.

Differenz von III zu V, IV zu VI, V zu VII schwankend um 46.

Differenz von VI zu VIII, von VII zu IX = 88 bis 92.

Die Tabelle enthält, nach steigenden Atomgewichten geordnet, mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs, der eine Ausnahmestellung zu beanspruchen scheint, alle Elemente, deren Atomgewichte aus der Gasdichte ihrer Verbindungen oder aus ihrer Wärmecapacität bis jetzt bestimmt worden, und ausserdem Be⁶⁾ und In⁷⁾ mit vermuthungsweise aus dem Aequivalentgewicht abgeleiteten Atomgewichten, im Ganzen 56 Elemente. Es fehlen ausser H nur Y, Eb, (Tb?), Ce, La, Di, Th, U, Jg (Jargonium)⁸⁾, für welche alle das Atomgewicht, für einige sogar das Aequivalentgewicht unbekannt ist. Diese Elemente werden voraussichtlich später, z. Th. wenigstens, die Lücken ausfüllen, welche sich in der Tabelle jetzt noch finden. Andere Lücken werden möglicherweise durch später zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden; vielleicht auch wird durch künftige Entdeckungen das eine oder andere Element aus seiner Stelle verdrängt und durch ein besser hinein passendes ersetzt werden.

Während durch die neun Verticalreihen von der ersten bis zur letzten die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte fortlaufen, enthalten die Horizontalreihen natürliche Familien. Um diese Anordnung zu erhalten, mussten nur einige Elemente, deren Atomgewichte nahe gleich gefunden wurden und z. Th. nicht als sehr sicher bestimmt gelten können, etwas umgestellt werden, das Tellur vor das Jod⁹⁾, das Osmium vor das Iridium und Platin und diese vor das Gold. Ob diese Umstellung der Reihenfolge der richtig bestimmten Atomgewichte entspricht, müssen spätere Untersuchungen lehren.¹⁰⁾

Ich will den Bemerkungen, welche *Mendelejeff* zu seiner Tabelle macht, hier nur die eine hinzufügen, dass die in den Verticalreihen IV, VI und VIII stehenden Elemente mit denen der nächst vorhergehenden Horizontalreihe vielfach durch Isomorphismus verbunden sind, so Ti und Zr mit Si, V mit P, Cr und Mo mit S, Mn mit Cl, Ag mit Na, Zn mit Mg u. s. w.¹¹⁾

Für die Frage nach der möglichen Zusammensetzung der bis jetzt unzerlegten Atome macht die Tabelle S. 356 (11) besonders eine wichtige Folgerung anschaulich. Gehen wir von der Annahme aus, die Atome seien Aggregate einer und derselben Materie und nur verschieden durch ihre verschieden grosse Masse, so können wir die Eigenschaften der Elemente in ihrer Abhängigkeit von der Grösse ihres Atomgewichtes betrachten, sie geradezu als Functionen des Atomgewichtes

darstellen. Für diese Auffassung entnehmen wir aus der Tafel, dass die Eigenschaften der Elemente grossentheils periodische Functionen des Atomgewichtes sind. Dieselben oder ähnliche Eigenschaften kehren wieder, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Grösse, die zunächst 16, dann etwa 46 und schliesslich 88 bis 92 Einheiten beträgt, gewachsen ist. Dies gilt in allen Fällen, von welchem Elemente man auch ausgehen mag.

Wie auffallend und anziehend aber diese Bemerkung auch sei, sie lässt uns vollkommen im Unklaren über die Wandelung der Eigenschaften innerhalb der Periode, an deren Ende die am Anfange vorhanden gewesenen Eigenschaften wiederkehren. Gehen wir z. B. vom Li aus, so finden wir nach einem Zuwachs von nahezu 16 Einheiten dessen wesentlichste Eigenschaften im Na, und nach abermals 16 Einheiten im Ka wieder; auf dem Wege dahin aber treffen wir in buntester Reihe erst die Elemente Be, B, C, N, O, F, und dann wieder Mg, Al, Si, P, S, Cl, scheinbar ohne alle Vermittelung der Uebergänge. Nur die Sättigungscapazität der Atome steigt und fällt regelmässig und gleich in beiden Intervallen:

1-werthig	2-w.	3-w.	4-w.	3-w.	2-w.	1-w.
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl.

Wollen wir aber die Natur der Elemente in ihrer Abhängigkeit von der Grösse ihres Atomgewichtes darstellen, so müssen wir die Aenderung jeder Eigenschaft von Element zu Element schrittweise verfolgen. Hierfür einen Ausgangspunkt zu gewinnen, ist der Zweck nachfolgender Betrachtungen.

Eine der Eigenschaften, welche mit dem Atomgewicht ziemlich regelmässig sich ändert, ist die Raumerfüllung der Elemente, das Atomvolumen. Tafel III giebt eine graphische Darstellung seiner Aenderungen in ihrer Abhängigkeit von den Aenderungen der Atomgewichte. Als Abscissen einer Curve sind den Atomgewichten proportionale Längen, als Ordinaten solche, welche den zugehörigen Atomvoluminibus der Elemente im festen Zustande (nur für das Chlor im flüssigen), also den Quotienten aus Atomgewicht und Dichte proportional sind, aufgetragen. Als Einheiten sind das Atomgewicht des Wasserstoffs und die Dichte des Wassers genommen. Die Endpunkte der aufeinander folgenden Ordinaten

sind durch eine fortlaufende Curve verbunden worden, um die Aenderungen, welche das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewicht erleidet, deutlicher ersichtlich zu machen. Wo die Kenntniss des Atomvolumens eines oder mehrerer Elemente mangelt, ist die Curve punktirt gezeichnet, und die Atomzeichen der in dieselbe fallenden Elemente sind in Cursivschrift, sonst in stehender Druckschrift angegeben.

Man sieht aus dem Verlaufe der Curve sofort, dass die Raumerfüllung der Elemente, ebenso wie ihr chemisches Verhalten, eine periodische Function der Grösse ihres Atomgewichtes ist. Wie das Atomgewicht wächst, nimmt das Atomvolumen 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, von denen die zweite und dritte und ebenso die vierte und fünfte einander ziemlich ähnlich sind und nahezu gleichen Stücken der Abscissenaxe entsprechen.

Da die Atomvolumina von H, N, O, F und Ti im festen Zustande unbekannt sind, so bleibt der Abschnitt I und die zweite Hälfte von II vor der Hand unbestimmt. Aus dem durch die Transpiration bestimmten Molecularvolumen der drei ersten dieser Elemente im gasförmigen Zustande*) und aus dem der festen Fluor- und Titanverbindungen, verglichen mit dem verwandter Stoffe, lässt sich aber mit ziemlicher Sicherheit folgern, dass die Curve der Atomvolumina der Elemente im festen Zustande im ersten und zweiten Abschnitte ungefähr den auf Tafel III gezeichneten Verlauf haben wird. Aehnliches gilt vom Ende des Abschnittes V und dem Anfange von VI, zwischen denen die Curve unzweifelhaft im Cs ein Maximum erreichen wird.¹²⁾

Betrachtet man nun die Stellung der Elemente auf der Curve, so findet man an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Curvenstücke Elemente mit ähnlichen Eigenschaften. Dass die Maxima der Curve durch leichte, die drei letzten Minima durch schwere Metalle gebildet werden, kann nicht besonders auffallen, da man längst weiss, dass jene sehr grosse, diese sehr kleine Atomvolumina haben. Aber sehr bemerkenswerth erscheint es, dass auch bei gleichem oder nahezu gleichem Atomvolumen die Eigenschaften sehr verschieden sind, je nachdem das Element auf steigendem oder

*) Ann. Chem. Pharm. 1867, Supplem. V, 129 ff.

fallendem Curvenast liegt, je nachdem ihm also ein kleineres oder ein grösseres Atomvolumen zukommt, als dem Elemente mit nächst grösserem Atomgewicht. Auf Taf. III sind diese Verschiedenheiten z. Th. durch einzelne beigeschriebene Worte angedeutet worden. Sie finden sich z. Th. in allen, z. Th. nur in den sich paarweise entsprechenden Curvenabschnitten regelmässig wieder.

Alle leicht flüssigen, flüchtigen und gasförmigen Elemente finden sich auf den aufsteigenden Curvenästen; die strengflüssigen dagegen in II und III im oder nahe am Minimum, in IV, V, VI auf den absteigenden Aesten, die besonders schwer schmelzbaren auf diesen nahe dem Minimum. Die Elemente also, deren Molecüle sich leicht von einander trennen, sind solche, welche ihr Volumen vergrössern würden, wenn sie durch Vergrösserung ihres Atomgewichtes in das nächstfolgende Element übergehen könnten. Umgekehrt sind diejenigen Elemente strengflüssig und schwer flüchtig, welche ihr Atomvolumen verkleinern würden, wenn es möglich wäre, sie durch Vergrösserung ihres Atomgewichtes in das sich zunächst anschliessende Element zu verwandeln.

Die dehnbaren Metalle liegen: die leichten in den Maximalpunkten und den an diese sich unmittelbar anschliessenden absteigenden Curvenstücken; die schweren in den Minimalstellen des IV, V und VI Abschnittes und den aus diesen emporsteigenden Stücken der Curve. Spröde Schwermetalle stehen in IV und V und wohl auch in VI (falls die Atomgewichte von Ir und Os etwas kleiner sind, als jetzt angenommen)¹³⁾ kurz vor dem Minimum auf absteigender Curve. Spröde und nicht metallisch sind auch die Elemente auf allen aufsteigenden Theilen der Curve, die dem Maximum vorhergehen.

Das electrochemische Verhalten wechselt regelmässig in II und III je einmal, in IV, V und VI je zweimal. In jenen sind die Elemente auf fallender Curve positiv, auf steigender negativ; in diesen, den grösseren Abschnitten, im Maximum und Minimum und zunächst nach beiden positiv, kurz vor dem Minimum und Maximum dagegen negativ.

Die Regel von *Dulong* und *Petit* für die spezifische Wärme gilt für alle Elemente, mit Ausnahme derer, welche in I, II und III in der Nähe des Minimums stehen. Diese

lassen sich durch eine in Taf. III gezogene Gerade von den übrigen trennen. Sie stehen alle unterhalb derselben.

Wenn diese und ähnliche Regelmässigkeiten unmöglich reines Spiel des Zufalles sein können, so müssen wir uns andererseits gestehen, dass wir mit der empirischen Ermittlung derselben noch keineswegs den Schlüssel zur Erkenntniss ihres inneren ursächlichen Zusammenhanges gefunden haben. Aber es scheint wenigstens ein Ausgangspunkt gewonnen zu sein für die Erforschung der Constitution der bis jetzt unzerlegten Atome, eine Richtschnur für fernere vergleichende Untersuchung der Elemente.

Einiger Anwendungen sind auch die vorliegenden dürftigen Anfänge bereits fähig. Sie können z. B. dienen zur Prüfung eines gefundenen Atomgewichtes oder zur Ermittlung eines solchen für Elemente, deren Aequivalent und Dichtigkeit zwar bekannt, deren Wärmecapacität aber noch unermittelt ist. Fällt das dem gefundenen Atomgewicht entsprechende Atomvolumen nicht in die regelmässige Bahn der Curve, so wird ein Fehler in der Bestimmung wahrscheinlich. So ergeben sich die Atomgewichte des Tellurs, des Platins, Iridiums und Osmiums als wahrscheinlich etwas zu gross gefunden, wie es auch schon aus der Tabelle S. 356 (11) gefolgert wurde.

Das Aequivalent des Indiums ist nach den neueren, mit denen von *Reich* und *Richter**) ziemlich übereinkommenden Bestimmungen von *Cl. Winkler****) $\text{In} = 37,8$. Da die Dichte des Metalles = 7,42 gefunden wurde, so folgt das Aequivalentvolumen = 5,1. Dieses kann nicht das Atomvolumen sein, da es ganz ausserhalb der Curve liegen würde. Nimmt man $\text{In} = 75,6$ zweierthig an, so steht es zwischen As und Se, wohin das dehnbare elektropositive Metall so wenig passt, wie das zugehörige Atomvolumen 10,2 in den Gang der Curve. Setzt man dagegen $\text{In} = 3 \times 37,8 = 113,4$, wie Al scheinbar dreierthig, eigentlich viererthig¹⁴⁾, so fällt es zwischen Cd und Sn mit dem Atomvolumen = 15,3, das ziemlich gut in die Curve sich einfügt.

Durch ähnliche Betrachtungen ergibt sich, dass mit der für das Uranmetall gefundenen Dichte = 18,4****) weder

*) Journ. für pract. Chem. XCII, 480.

**) Dasselbst CII, 282.

***) *Peligo*t, 1856, Compt. rend. XLII, 73.

das Atomgewicht $U = 60$, noch $U = 120$ vereinbar ist, wohl aber $U = 180$ ¹⁵⁾ mit dem Atomvolumen $= 9,8$, nahe dem des Wolframs. Durch Annahme dieses Atomgewichtes würde das schwarze Oxyd U_2O_3 , das grüne Oxyd UO_2 ¹⁶⁾ werden*).

Weniger bestimmte Anhaltspunkte ergeben sich in anderen Fällen.

Für das Cer z. B., dessen spezifische Wärme und demnach auch das Atomgewicht noch nicht ermittelt ist, ergeben verschiedene der möglichen Annahmen einigermaßen in die Curve hinein passende Atomvolumina. Ist die Dichte des reinen Metalles dieselbe, welche *Wöhler***)) an einem kleinen Stücke des für nicht ganz rein gehaltenen bestimmte, so kommt dem Aequivalent $Ce = 46$ das Volumen 8,4 zu, das nicht in den Lauf der Curve zu passen scheint. $Ce = 92$ mit dem Volumen 16,7 würde hinein passen; doch fele das dehnbare Metall zwischen Zr und Nb. Es ist auffallend, dass kein Vielfaches des Aequivalentes in eines der Intervalle trifft, in welchen die Atomgewichte aller anderen dehnbaren Metalle liegen. Es wäre denkbar, dass die Oxyde und Salze des Cers mehr Sauerstoff enthielten, als wir annehmen.¹⁷⁾

Es würde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte hin eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen. Ueberhaupt darf man für jetzt Argumenten der angegebenen Art kein allzugrosses Gewicht beilegen, noch von ihnen eine so sichere Entscheidung erwarten, wie sie die Bestimmung der spezifischen Wärme oder der Dampfdichte zu geben vermag. Aber sie dürfen schon jetzt unsere Aufmerksamkeit auf zweifelhafte und unsichere Annahmen lenken und zu einer erneuten Prüfung derselben auffordern. Diese Prüfung wird rückwärts wieder dazu dienen, die dürftigen Anfänge unserer Kenntnisse der Atome zu läutern und zu erweitern.

Carlsruhe, im December 1869.

*) *Regnault* fand 1840 die spezifische Wärme des damals für Metall gehaltenen schwarzen Oxydes $= 0,062$. Für $U = 180$ wird daraus die Molekularwärme $= 0,062 \cdot U_2O_3 = 25,3$ nahe übereinstimmend mit der von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 und Bi_2O_3 . *S. Ann. Chem. Pharm., Suppl. III, 294.*

**)) *Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLIV, 253.*

Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente

von

D. Mendelejeff.

Zeitschrift für Chemie 12. Jhrg. (Neue Folge, V.Bd.) (1869), S. 405 u. 406.

Ordnet man Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dass die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet, so erhält man folgende Zusammenstellung, aus der sich einige allgemeinere Folgerungen ableiten lassen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.)*
			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118 ?		

*) Diese Zahlen sind der Uebersichtlichkeit halber vom Herausgeber beigesetzt worden.

1. Die nach der Grösse des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften.

2. Chemisch-analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os), oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs).

3. Das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der Werthigkeit der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, F.

4. Die in der Natur verbreitetsten Elemente haben kleine Atomgewichte, und alle solche Elemente zeichnen sich durch Schärfe des Verhaltens aus. Es sind also typische Elemente und mit Recht wird daher das leichteste Element H als typischer Maassstab gewählt.

5. Die Grösse des Atomgewichtes bedingt die Eigenschaften des Elementes, weshalb beim Studium von Verbindungen nicht nur auf Anzahl und Eigenschaften der Elemente und deren gegenseitiges Verhalten Rücksicht zu nehmen ist, sondern auf die Atomgewichte der Elemente. Daher zeigen bei mancher Analogie die Verbindungen von S und Te*), Cl und J, doch auffallende Verschiedenheiten.

6. Es lässt sich die Entdeckung noch vieler neuen Elemente vorhersagen, z. B. Analoge des Si und Al mit Atomgewichten von 65—75.

7. Einige Atomgewichte werden voraussichtlich eine Correction erfahren, z. B. Te kann nicht das Atomgewicht 128 haben, sondern 123—126.

8. Aus obiger Tabelle ergeben sich neue Analogien zwischen Elementen. So erscheint Bo (?)**) als ein Analoges von Bo und Al, was bekanntlich schon längst experimentell festgestellt ist.

(Russ. chem. Ges. I, 60).

*) A. a. O. fälschlich »Tl«. K. S.

**) Die Vergleichung mit der russischen Abhandlung, welche diesem Referat zu Grunde liegt, ergibt, dass es statt Bo (?) Ur heissen muss. K. S.

Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten

von

D. Mendelejeff.

Aus dem »Journal der russischen chemischen Gesellschaft«, Bd. I, 1869, übersetzt von *Fehrmann*.*)

Die systematische Anordnung der Elemente hat im Verlaufe der Entwicklung unserer Wissenschaft mannigfache und wiederholte Umwandlungen erfahren. Die verbreitetste Einteilung der Elemente in Metalle und Metalloide gründet sich auf physikalische Unterschiede, wie sie bei vielen einfachen Körpern wahrgenommen werden, sowie auf Verschiedenheiten im Charakter der Oxyde und der diesen entsprechenden Verbindungen. Aber dasjenige, was bei der ersten Bekanntschaft mit dem Gegenstande völlig klar erschien, verlor bei genauerer Kenntniss gänzlich seine Bedeutung. Seit es bekannt wurde, dass ein Element, wie z. B. der Phosphor, sowohl in metalloider wie in metallischer Form auftreten kann, war es unmöglich geworden, sich auf die physikalischen Unterschiede zu stützen. Auch die Bildung von basischen und sauren Oxyden bietet eine zuverlässige Bürgschaft aus dem Grunde nicht, weil es zwischen den ausgesprochen basischen und sauren Oxyden noch eine Reihe von Uebergangsformen giebt, zu denen z. B. die Oxyde von Wismuth, Antimon, Arsen, Gold, Platin, Titan, Bor, Zinn und vieler anderer Elemente gezählt werden müssen.

*) Die Uebersetzung ist von mir nur stilistisch etwas nachgefeilt worden, da ihr noch ein stark fremdartiger Zug anhaftete; alles Sachliche ist selbstverständlich getreu wiedergegeben. K. S.

Dabei erlaubt die Analogie der Verbindungen von Metallen, wie Wismuth, Vanadin, Antimon und Arsen, mit den Verbindungen des Phosphors und Stickstoffs, von Tellur mit Selen und Schwefel, sowie von Silicium, Titan und Zirkon mit Zinn, schon jetzt nicht mehr, sich bei der Eintheilung der einfachen Körper an die Unterscheidung in Metalle und Metalloide zu halten. Die Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, welche zeigten, dass Schwefel, Phosphor und Arsen Verbindungen von der nämlichen Kategorie bilden, wie Quecksilber, Zink, Blei und Wismuth, bestätigen die Richtigkeit obigen Schlusses aufs Bestimmteste.

Diejenigen Systeme der einfachen Körper, welche auf das Verhalten gegen Wasserstoff und Sauerstoff gegründet sind, zeigen auch viel schwankendes und geben Veranlassung, Glieder auseinander zu reissen, die doch unzweifelhaft grosse Aehnlichkeit zeigen. Wismuth ist bis jetzt nicht mit Wasserstoff verbunden worden wie die ihm ähnlichen Elemente; der Stickstoff, welcher dem Phosphor ähnelt, bildet ungemein unbeständige Oxyde und oxydirt sich, im Gegensatz zu Phosphor, nicht direct.¹⁶⁾ Jod und Fluor unterscheiden sich darin deutlich von einander, dass ersteres sich sehr leicht mit Sauerstoff verbindet, mit Wasserstoff dagegen sehr schwer; letzteres ist dagegen bis jetzt nicht mit Sauerstoff verbunden worden, verdrängt diesen vielmehr, bildet aber mit Wasserstoff eine sehr beständige Verbindung. Magnesium, Zink und Cadmium, welche eine so natürliche Gruppe einfacher Körper bilden, gehören nach diesem System zu verschiedenen Gruppen, wie auch das Kupfer und Silber. Thallium wurde aus dem gleichen Grunde von den ihm ähnlichen Alkalimetallen, Blei von dem ihm verwandten Baryum, Strontium und Calcium getrennt; sogar die allernatürlichsten Gruppen von einfachen Körpern, Palladium, Rhodium und Ruthenium einerseits und Osmium, Iridium und Platin andererseits, müssen in diesem System weit von einander ihre Stelle einnehmen.

Die Anordnung der Elemente nach ihrer elektrochemischen Folge wird von der Geschichte der Chemie ebenso zu den wenig glücklichen Versuchen gerechnet, wie jene einer Anordnung nach der relativen Verwandtschaft. Bei der Verschiedenartigkeit der Beziehungen, die zwischen den einfachen Körpern vorhanden sind, ist nicht daran zu denken, ihr System in Form einer continuirlichen Reihe darzustellen, weil die gegenseitigen Beziehungen der Körper ungemein mannigfaltig

sind. Ordnet man die Körper nach der Verwandtschaft oder nach der elektrischen Folge an, so lässt man dabei unwillkürlich die Umkehrung der Reactionen, die eine wesentliche Eigenschaft des chemischen Verhaltens bildet, ausser Acht. Wenn Zink Wasser zerlegt, so zerlegt auch Wasserstoff Zinkoxyd. Chlor verdrängt Sauerstoff, aber Sauerstoff thut das Gleiche mit Chlor, wie wir bei der Darstellung von Chlor sehen, denn diese besteht in einer Oxydation des Chlorwasserstoffs. Es wird dies von Solchen vollständig ausser Acht gelassen, die bestrebt sind, die Elemente in eine continuirliche Reihe anzuordnen.

In der letzten Zeit neigte die Mehrzahl der Chemiker dahin, eine richtige Anordnung der Elemente auf Grund der Werthigkeit derselben zu erreichen. Im Princip dieser Richtung ist viel unsicheres. Hervorgerufen wurde diese Lehre durch die Untersuchung der metallorganischen Verbindungen, durch die bei ihnen mögliche Anwendung des Gesetzes der paaren Atomzahlen, des allgemeinen Begriffes von den Grenzen der chemischen Verbindungen, und durch das Bestreben, die geschmeidige Lehre von den Typen zu umgehen. Diese Beziehungen sind bei den Verbindungen der anderen Elemente wenig oder gar nicht anwendbar; so z. B. bildet schon Stickstoff viele Verbindungen mit unpaaren Atomzahlen, ebenso Quecksilber. Elemente wie Vanadin, Molybdän und Wolfram, Mangan, Chrom, Uran, Arsen, Antimon und die Elemente der Platingruppe bilden Verbindungen in verschiedener Werthigkeit, die so charakteristisch und so wenig ähnlich den Vorstellungen sind, welche wir bei der Bekanntschaft mit den organischen Verbindungen gewinnen, dass, wenigstens in jetziger Zeit, unmöglich daran gedacht werden kann, für das Verständniss der Verbindungen dieser Elemente die strengen Begriffe der Werthigkeit heranzuziehen. Beim Aluminium sind Verbindungen, welche ein Atom dieses Elementes enthalten, ganz unbekannt¹⁹⁾; beim Kupfer und Quecksilber stellen die Oxydul-Verbindungen, in welchen diese Elemente einwerthig sind, in vielen Beziehungen weit beständigere Verbindungen dar, als die Oxyd-Verbindungen²⁰⁾, sodass diese Elemente, ähnlich dem Silber, in den Salzen ihres Oxyduls einwerthige Elemente, dabei aber in den Salzen des Oxydes zweiwertige Elemente sind. Blei offenbart sich in seinen metallorganischen Verbindungen als vierwerthiges Element, während seine mineralischen Verbindungen zu seiner Auffassung als zweiwertiges Element führen; Jod ist in gewissem Sinne

ein dreiwerthiges Element, Phosphor 3—5-werthig. Bei der Bestimmung der Werthigkeit der Elemente muss man den Schluss auf Grund der Molecularzusammensetzung willkürlich ausgewählter Verbindungen ziehen. Wenn z. B. für das Kupfer das Cuprichlorid gewählt wird, als gesättigte Verbindung, so zeigt sich, dass diese gesättigte Verbindung des Kupfers ein sehr unbeständiger Körper ist, welcher leicht in eine ungesättigte Verbindung, das Cuprochlorid²¹), übergeht, in welcher Kupfer ein einwerthiges Element ist. Wenn man aber die höchsten, selbst die wenig beständigen Verbindungen als Maassstab der Werthigkeit wählt, so können sogar hinsichtlich der Werthigkeit des Wasserstoffs Bedenken entstehen, weil das Superoxyd des Wasserstoffs eine Verbindung eines Atoms Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff darstellt, ebenso wie das Kupfer- oder Quecksilberoxyd. Dann müssen Arsen, Phosphor und Stickstoff, Antimon und andere als fünfwerthige und sogar als siebenwerthige Elemente angesehen werden; Jod muss (nach seinen Verbindungen mit Chlor) als drei- oder fünfwerthiges Element und vielleicht von noch höherer Werthigkeit aufgefasst werden.²²) Dann wird sich die Werthigkeit von Elementen wie Mangan und Aluminium nahezu unmöglich feststellen lassen. Das Kaliumpermanganat, welches ein Analogon des Kaliumhyperchlorates darstellt, ist in der Werthigkeitsfrage von solchem Einfluss, dass entweder Mangan als einwerthiges Element erscheint, wie Chlor, oder dass das Chlor als 2-, 4- oder 6-werthiges Element, gleich dem Mangan, anerkannt werden muss.

So muss man annehmen, dass die Sauerstoffverbindungen nicht als leitendes Princip bei der Bestimmung der Werthigkeit der Elemente dienen können, weil Sauerstoff nach den Begriffen dieser Lehre sich in unbestimmt grossen Mengen mit anderen Körpern vereinigen kann (da er immer zwischen zwei Elemente eingezwängt werden kann); es würden sich sonst als vollständig unerklärlich erweisen: die Werthigkeit vieler Elemente; jene Analogie, welche in der anorganischen Chemie zwischen den entsprechenden Verbindungen des Chlors und Sauerstoffs aufgestellt worden ist; der Umstand, dass die Anlagerung von Sauerstoff eine bestimmte Grenze hat, wie wir bei der Bildung vieler Sauerstoffsalze sehen, welche gewöhnlich nicht mehr als vier Atome Sauerstoff enthalten (so z. B. die überchlorsauren Salze, $MClO_4$, die schwefelsauren Salze, M_2SO_4 , die phosphorsauren Salze, M_3PO_4 , die Salze der Arsen-

säure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Chromsäure, Uebermangansäure und einer ganzen Reihe anderer Säuren); auch der Umstand wird unverständlich bleiben, dass nicht selten die Sauerstoffverbindungen mit der kleinsten Menge Sauerstoff weniger beständig sind als diejenigen, welche mehr Sauerstoff enthalten, wie z. B. bei den Sauerstoffverbindungen des Cl, Mn u. s. w. Die Richtigkeit der Anschauung, das Princip der Werthigkeit sei in seiner Anwendung auf das System der Elemente schwankend, ist auch daraus ersichtlich, dass sich bis jetzt noch kein einziges strenges System in dieser Richtung ausgebildet hat, und ferner daraus, dass bei diesem System Elemente wie Silicium und Bor weit von einander entfernt werden müssen, ebenso wie Silber, Kupfer und Quecksilber, Antimon und Wismuth, Thallium und Caesium. Das Gesetz der paaren Atomzahlen dagegen, welches eine so wichtige Grundlage für das Studium aller organischen Verbindungen bildet, erweist sich als kein allgemeines und könnte nach meiner Ansicht mit dem Symmetriegesetz der Krystallformen verglichen werden. In den meisten solcher Formen hat jede Krystallfläche eine ihr entsprechende Parallelfäche. Man könnte daraus schliessen, dass Formen, in welchen keine solchen parallelen Flächen vorhanden sind, nicht vorkommen können; die nähere Bekanntschaft mit dem Gegenstande er giebt aber die Existenz auch derartiger Formen: — im Tetraëder ist Symmetrie vorhanden, obwohl es keine parallelen Flächen zeigt. Das Gleiche lässt sich auf die Anzahl der Atome übertragen. Die gerade Anzahl der Atome der bekannten Elemente würde einen Fall von offenerer und deutlicher Symmetrie darstellen, das Gegentheil einen selteneren Fall, ähnlich dem der Hemiëdrie. Was die Abänderung der Lehre von der Werthigkeit der Elemente in der Richtung anbelangt, dass sie eine Veränderlichkeit des Werthes anerkennt, so kann sie nur als bester Beweis der Unhaltbarkeit dieser Lehre dienen. Wenn Kohlenstoff vier- und zweiwerthig sein kann, Kupfer und Quecksilber zweiwerthig und einwerthig auftreten können, wenn Phosphor fünf-, drei-, zweiwerthig sein kann, warum dürfte man dann nicht zugeben, dass auch Wasserstoff und Chlor ein-, zwei-, drei- u. s. w.-werthig sein können; es würden sich dann natürlich gar keine Schwierigkeiten hinsichtlich der Erklärung der Existenz und des Baues jeder beliebigen Verbindung ergeben, freilich aber auch gar keine Festigkeit in der Beurtheilung derselben.

So giebt es jetzt kein einziges allgemeines, der Kritik Stand haltendes Princip, das als Anhaltspunkt bei der Beurtheilung der relativen Eigenschaften der Elemente dienen könnte und gestattete, dieselben in ein mehr oder minder strenges System einzuordnen. Nur hinsichtlich einiger Gruppen von Elementen walten keine Zweifel ob, dass sie ein Ganzes bilden und eine natürliche Reihe ähnlicher Erscheinungen der Materie darstellen. Solche Gruppen sind: die Haloide, die Erdalkalimetalle, die Stickstoffgruppe, theilweise auch die des Schwefels, die Begleiter des Platins, die Begleiter des Cers und einige wenige andere. Es liegen schon zahlreiche Versuche vor, die Gesetzmässigkeit zwischen denjenigen Beziehungen aufzudecken, die in den Reihen der Elemente, welche einer Gruppe angehören, bemerkt worden sind. So wurde z. B. wiederholt die Parallele durchgeführt zwischen Lithium, Kalium und Natrium einerseits; Calcium, Strontium und Baryum; Chlor, Jod und Brom andererseits; — Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur; Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. *Kremers* unternahm es sogar, und in gewissen Fällen mit grossem Erfolge, die Beziehungen zwischen den Gliedern dieser Gruppen aufzudecken; so z. B. stellt er folgende Reihen zusammen:

Lithium,	Natrium,	Kalium.
Magnesium,	Zink,	Cadmium.
Calcium,	Strontium,	Baryum.

Beziehungen dieser Art stellen sich dar und haben sich unserem Verständniss bis jetzt dargestellt als einige lückenhafte Kenntnisse, welche nicht zu einem vollständigen System der Elemente führen, sondern nur die Vertheilung nach natürlichen Gruppen rechtfertigen. Die Entdeckung von Elementen wie Rubidium, Caesium und Thallium liess das Bedenken aufsteigen, dass unsere Kenntnisse über die Elemente sehr beschränkte sind, und der Versuch, ein System aufzustellen, erscheint solange verfrüht, als keine hypothetische Grundlage vorhanden ist, die zum Stützpunkt eines strengen Systems dienen könnte.

Die Untersuchungen über die Multiplicität der Atomgewichte haben mehrmals, besonders *Dumas*, *Pettenkofer*, *Sokolow* und Anderen²³⁾ Veranlassung gegeben, auf die Zahlenverhältnisse zwischen den Atomgewichten derjenigen Elemente hinzuweisen, welche eine Gruppe bilden, aber, so viel mir

bekannt ist, haben sie nicht zu einer systematischen Anordnung aller bekannten Elemente geführt. Mir ist nur ein Versuch von *Lenssen*²⁴⁾ bekannt (*Liebig's Annalen* 1857, Bd. 103 u. 104), dieser natürlich erscheinenden Forderung zu genügen. Aber sein System der Triaden einfacher Körper leidet an einer gewissen Unsicherheit, weil ihm kein festes Princip zur Grundlage dient. *Lenssen* bemüht sich, seine Eintheilung der Elemente in Triaden auf die Beziehungen zwischen den Atomgewichten (in jeder Triade ist das Atomgewicht des mittleren Elementes gleich der halben Summe der Atomgewichte der beiden äusseren Elemente, wie bei *Kremers* und Anderen), ferner auf die chemische Aehnlichkeit und auf die Farbe der Verbindungen zu stützen, aber die Zusammenstellung nach letzterem Princip wird schwankend in Folge der Unterschiede, wie sie in der Farbe der Kobalt-, Chrom-, Kupfer- und vieler anderer Verbindungen zu bemerken sind, je nach den äusseren Bedingungen, denen diese unterworfen werden, oder den Verbindungsformen, in denen sie sich befinden. Im Uebrigen sind im System von *Lenssen* natürliche Gruppen zu finden, die sehr häufig mit unseren allgemeinen Begriffen übereinstimmen, so z. B. Kalium, Natrium und Lithium; Baryum, Strontium und Calcium; Magnesium, Zink und Cadmium; Silber, Blei und Quecksilber; Schwefel, Selen und Tellur; Phosphor, Arsen und Antimon; Osmium, Platin und Iridium; Palladium, Ruthenium und Rhodium; Wolfram, Vanadin und Molybdän; Tantal, Zinn und Titan, und andere; aber Silicium, Bor und Fluor; Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff; Chrom, Nickel und Kupfer; Beryllium, Zircon und Uran in eine Gruppe zu stellen, wie dies *Lenssen* thut, ist doch kaum möglich. Bei seinem System schimmert überdies das Bestreben hindurch, die natürliche Gruppierung der Elemente den Triaden unterzuordnen, welche wohl kaum der Natur entsprechen und auch mit der Gewissheit von der Unvollständigkeit der uns bekannten Reihe einfacher Körper nicht übereinstimmen. Wenn sich in seinem System für neu zu entdeckende Elemente auch Platz finden würde, so wird dies mit der Zerstörung der Gruppen, die für geschlossen gehalten wurden, verbunden sein.

Als ich die Abfassung eines Handbuches der Chemie, betitelt die »Grundlagen der Chemie«, unternahm, musste ich mich für irgend ein System der einfachen Körper entscheiden, um nicht bei der Eintheilung derselben mich durch zufällige, sozusagen instinctive Beweggründe, sondern durch irgend ein

genaues, bestimmtes Princip leiten zu lassen. Oben haben wir die nahezu völlige Abwesenheit von Zahlen-Beziehungen bei der Zusammenstellung der Systeme einfacher Körper gesehen; jedes System aber, das sich auf genau beobachtete Zahlen gründet, wird natürlich schon deshalb den Vorzug vor anderen Systemen verdienen, die keine Zahlenstütze haben, weil der Willkür nur wenig Spielraum gelassen wird. Die auf die einfachen Körper bezüglichen numerischen Daten sind zur Zeit nur beschränkt. Wenn auch die physikalischen Eigenschaften einiger derselben zuverlässiger bestimmt worden sind, so gilt dies doch nur von einer sehr kleinen Anzahl von Elementen. Eigenschaften, wie die optischen und sogar die elektrischen oder magnetischen, können natürlich nicht als Stützpunkte für das System dienen, weil ein und derselbe Körper, je nach dem Zustande, in dem er sich gerade befindet, in dieser Beziehung gewaltige Unterschiede aufweisen kann. Es genügt in dieser Hinsicht an Graphit und Diamant, gewöhnlichen und rothen Phosphor zu erinnern. Die Dampfdichte, welche das Moleculargewicht der Körper kennen lehrt, ist nicht nur für die meisten Elemente unbekannt, sondern sie ist auch Veränderungen unterworfen, welche vollständig mit den polymeren Veränderungen übereinstimmen, wie sie für zusammengesetzte Körper beobachtet worden sind. Sauerstoff und Schwefel liefern unzweideutige Beweise dafür, die Beziehungen zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen bilden eine weitere Bestätigung, insofern diese ähnlichen Elemente die Moleculargewichte N_2 , P_4 , As_4 besitzen, welche in der Zahl der Atome unter einander ungleich sind. Mit der Polymerisation eines einfachen Körpers aber muss unzweifelhaft auch die Veränderung einer Menge seiner Eigenschaften Hand in Hand gehen. Man kann nicht sicher sein, ob nicht für irgend ein beliebiges Element, z. B. für Platin, ein anderer Zustand bekannt werden könnte und der Platz des gegebenen Elementes im System dann nach seinen physikalischen Eigenschaften geändert werden müsste. Dabei begreift aber Jedermann, dass bei allen Aenderungen der Eigenschaften einfacher Körper ein Etwas unverändert bleibt, und dass beim Uebergang des Elementes in Verbindungen dies materielle Etwas — das Charakteristische der Verbindungen, in die das gegebene Element eingeht, darstellt. In dieser Hinsicht ist nur ein Zahlenwerth bekannt und dieser ist das dem Element eigene Atomgewicht. Die Grösse des Atomgewichts ist nach dem wirk-

lichen, eigentlichen Wesen des Begriffes eine Grösse, die sich nicht auf den augenblicklichen Zustand eines einfachen Körpers bezieht, sondern zu einem materiellen Theil desselben gehört, den es mit dem freien einfachen Körper und allen seinen Verbindungen gemeinsam hat. Das Atomgewicht gehört nicht der Kohle und dem Diamant an, sondern dem Kohlenstoff. Das Verfahren, nach welchem *Gerar*²⁵⁾ und *Cannizzaro* die Atomgewichte der Elemente bestimmt haben, gründet sich auf so unerschütterliche und unzweifelhafte Methoden, dass für die Mehrzahl der Körper und insbesondere für diejenigen Elemente, deren Wärmecapacität im freien Zustande schon bestimmt ist, Zweifel über das Atomgewicht des Elementes nicht mehr bestehen, wie dies noch einige Jahre früher der Fall war, als das Atomgewicht so oft mit dem Aequivalentgewicht verwechselt und nach verschiedenen, oft einander entgegengesetzten Principien bestimmt wurde.

Aus diesem Grunde habe ich mich bemüht, das System auf die Grösse des Atomgewichtes zu gründen.

Der erste Versuch, den ich in dieser Richtung unternahm, ist der folgende: ich wählte die Körper mit dem kleinsten Atomgewicht aus und ordnete sie nach der Grösse ihrer Atomgewichte an. Dabei zeigte es sich, dass gleichsam eine Periodicität der Eigenschaften der einfachen Körper existirt und sogar der Werthigkeit nach ein Element dem anderen in der Ordnung einer arithmetischen Reihenfolge ihrer Atomgewichte folgt.

Li = 7;	Be = 9,4;	B = 11;	C = 12;	N = 14;
Na = 23;	Mg = 24;	Al = 27,4;	Si = 28;	P = 31;
K = 39;	Ca = 40;		Ti = 50;	V = 51;
		O = 16;	F = 19;	
		S = 32;	Cl = 35,3;	

In der Abtheilung der Elemente mit einem grösseren Atomgewicht als 100 begegnen wir einer vollständig analogen Reihe:

Ag = 108;	Cd = 112;	Ur = 116;	Sn = 118;	Sb = 122;
		Te = 128;	J = 127.	

Es erweist sich, dass Li, Na, K, Ag sich ebenso zu einander verhalten, wie N, P, V, Sb u. s. w. Sofort stieg in mir der Gedanke auf, ob nicht die Eigenschaften der Elemente

sich durch ihre Atomgewichte ausdrücken lassen, und ob man nicht darauf ein System gründen könnte? Im Folgenden wird der Versuch eines solchen Systems vorgetragen.

In dem vorgeschlagenen Systeme dient als Grundlage zur Bestimmung des Platzes eines Elementes sein Atomgewicht.²⁶⁾ Die Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Gruppen der einfachen Körper nach ihrem Atomgewicht führt zu dem Schlusse, dass die Methode, die Elemente nach ihrem Atomgewicht anzuordnen, nicht der unter den Elementen herrschenden natürlichen Aehnlichkeit widerspricht, sondern im Gegentheil direct auf sie hinweist. Es genügt in dieser Hinsicht die Zusammenstellung folgender 6 Gruppen²⁷⁾:

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Diese sechs Gruppen zeigen deutlich, dass zwischen den natürlichen Eigenschaften der Elemente und der Grösse des Atomgewichtes gewisse bestimmte Beziehungen vorhanden sind. Man darf dabei aber nicht denken, dass solche Beziehungen ein Abbild der Homologie darstellen, und zwar aus dem Grunde nicht, weil für diejenigen Elemente, deren Atomgewichte mit Genauigkeit ermittelt sind, keine echten homologen Differenzen existiren. Wenn auch der Unterschied der Atomgewichte von Natrium und Kalium, Fluor und Chlor, Sauerstoff und Schwefel, Kohlenstoff und Silicium 16 beträgt, so ist derjenige zwischen den Atomgewichten des Stickstoffs und Phosphors doch 17 und, was weit wichtiger ist, die Differenzen zwischen Calcium und Strontium, Kalium und Rubidium, Chlor und Brom u. s. w. sind ungleich und die Abweichung zeigt erstens eine gewisse Regelmässigkeit und ist zweitens viel grösser als die Differenz, welche man den Versuchsfehlern zuschreiben könnte. In den oben angedeuteten Zusammenstellungen fällt die strenge Gesetzmässigkeit in der Aenderung der Atomgewichte in den horizontalen Reihen und den verticalen Columnen in die Augen. Nur das Atomgewicht des Tellurs tritt aus der Reihe heraus, aber es könnte leicht der Fall sein, dass es nicht genau bestimmt worden ist, und

wenn wir statt 128 das Atomgewicht 126—124 annehmen, so wird das System vollständig genau.

Dabei weist die Gruppe des Fluors Elemente auf, die sich vorzugsweise mit einem Atom Wasserstoff vereinigen, die Gruppe des Sauerstoffs mit zwei, des Stickstoffs mit drei und die des Kohlenstoffs mit vier Atomen Wasserstoff oder Chlor, sodass auch in dieser Hinsicht die Natürlichkeit der Gruppeneintheilung in der definirten Anordnung nach den Zahlen, die das Atomgewicht ausdrücken, keine Störung erleidet, sondern im Gegentheil sich voraussehen lässt.* In der ersten Zusammenstellung haben wir 7 Columnen (vielleicht die natürlichsten), von welchen Li und F einwerthig sind und in elektrochemischer Beziehung am weitesten auseinander stehen, Be und O, welche auf sie folgen, sind zweierwerthig, dann kommen B und N — dreierwerthig, in der Mitte aber hat der vierwerthige Kohlenstoff seinen Platz. Wenn wir auf die Entfernung von Na und Cl, Ag und J und ähnliches blicken, so bemerken wir, dass die Anordnung der Elemente nach der Zahlengrösse [der Atomgewichte] bis zu einem gewissen Grade der Werthigkeit und dem Begriffe der Verwandtschaft entspricht.

Alle Vergleiche, welche von mir in dieser Richtung angestellt worden sind, führen mich zu dem Schlusse, dass die Grösse des Atomgewichtes den Charakter des Elementes bestimmt²⁹⁾, in gleichem Maasse, wie das Moleculargewicht die Eigenschaften und viele Reactionen eines zusammengesetzten Körpers bestimmt. Sobald diese Behauptung sich bei weiterer

*) Das leichtere Atom des Kohlenstoffs, C = 12, kann mehr Wasserstoff binden, als das schwerere Atom des Stickstoffs oder Sauerstoffs. Die Moleculargewichte der Wasserstoffverbindungen in der ersten Columne, angefangen beim Fluor, sind HF = 20, H₂O = 18, H₃N = 17, H₄C = 16. Natrium, Kalium, Calcium u. ähnl. würden, wenn sie sich mit Wasserstoff verbänden, Verbindungen ergeben, welche sozusagen das anormale Gewicht der Wasserstoffverbindungen, welches den anderen Elementen derselben Columne eigen ist, vorstellen. Wenn z. B. Wasserstoff sich mit Natrium vereinigen würde, wenn auch Atom mit Atom, so müsste Natrium-Wasserstoff resultiren, dessen Molecul 24 wiegen würde, was eine Ausnahmeerscheinung in der Reihe der übrigen Wasserstoffverbindungen derselben Columne darstellte. Bildet sich etwa aus diesem Grunde eine solche Wasserstoffverbindung nicht?²⁸⁾ Das in dieser Anmerkung Gesagte stellt natürlich lediglich eine willkürliche Annahme dar, welche überdies nicht im Zusammenhang mit dem Gegenstande der ganzen Abhandlung steht.

Anwendung des aufgestellten Princips zum Studium der Elemente bewahrheitet, werden wir uns der Epoche des Begreifens der wesentlichen Unterschiede — und der Gründe der Aehnlichkeit der Elemente nähern.³⁰⁾

Ich schicke voraus, dass das von mir aufgestellte Gesetz nicht der allgemeinen Richtung in der Naturwissenschaft widerspricht, und dass es bis jetzt nicht bewiesen worden ist, obgleich Hindeutungen auf dasselbe schon vorhanden waren. Von jetzt ab wird, wie mir scheint, neues Interesse für die Ermittlung der Atomgewichte, die Entdeckung neuer einfacher Körper und die Auffindung neuer Analogien unter den Elementen erweckt werden.³¹⁾

Ich gebe nunmehr eines der vielen Systeme der Elemente, welche auf das Atomgewicht gegründet sind, wieder. Sie bilden nur einen Versuch zur Darstellung der Ergebnisse, die sich in dieser Richtung erzielen lassen. Ich bin mir wohl bewusst, dass dieser Versuch kein endgültiger*) ist, aber er

*) Vielleicht wäre es rationeller, die vorgeschlagene Tafel in folgender Weise anzuordnen:

nach oben	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	—	Ba	Sr	Pb
hierauf	—	—	Cr	Mo	—	—
	—	—	V	Nb	Ta u. s. w.	
unten aber	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	—

Dann hätte man den Vortheil, dass Elemente, die sich wie Cl und Na scharf unterscheiden, die äussersten Reihen bilden, zwischen welchen die Elemente mit weniger schroff ausgebildetem chemischem Charakter unterzubringen wären. Aber dann würde die Mitte der Tabelle fast leer und überdies sehr zweifelhafter Art sein, während jetzt die Anordnung in ihr unzweifelhaft ist und viele Repräsentanten aufweist; alle weniger bekannten Elemente aber stehen oben und unten an den Rändern. Dabei entsprechen sich in den äussersten Reihen

Li	Na	K	Rb	Cs
F	Cl	Br	J	

die Differenzen nicht recht:

$$\begin{array}{l} \text{Li} = 7 \setminus 12 \\ \text{F} = 19 / \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Na} = 23 \\ \text{Cl} = 35,5 \end{array} \setminus 12,5 \quad \begin{array}{l} \text{K} = 39 \\ \text{Br} = 80 \end{array} \setminus 41 \quad \begin{array}{l} \text{Rb} = 85 \\ \text{J} = 127 \end{array} \setminus 42,$$

und es erscheint daher nothwendig, in den verschiedenen Reihen eine verschiedene Anordnung der Differenzen zu haben, was bei den Hauptzahlen der vorgeschlagenen Tabelle nicht der Fall ist. Oder man müsste bei der Zusammenstellung des Systems das Fehlen sehr vieler Glieder annehmen. Eines wie das Andere erscheint

bringt, wie mir scheint, schon deutlich die Anwendbarkeit des von mir aufgestellten Principis auf alle Elemente, deren Atom-

wenig vortheilhaft. Mich dünkt es ausserdem am natürlichsten, ein cubisches System (das vorgeschlagene ist ein ebenes) zusammenzustellen, aber die Versuche zu dessen Construirung haben zu keinem eigentlichen Ergebniss geführt. Folgende zwei Entwürfe können darthun, welche Verschiedenheit der Zusammenstellung unter Festhaltung des in dieser Abhandlung genannten Grundprincipis möglich ist.

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
7	23	39	63,4	85,4	108	133	—	204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi?
C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
F	Cl	—	Br	—	J	—	—	—
19	35,5	58	80	100*)	127	160	190	220

Hierbei muss die Reihe Cr, Mn, Fe, Ni, Co den Uebergang (die Atomgewichte von 52—59) von dem unteren Theil der 3. Columne (wo K, Ca, V) zum oberen Theile der 4. Columne (d. h. bis Cu) bilden, ebenso wie Mo, Rh, Ru, Pd den Uebergang von der 5. zur 6. Columne (zu Ag) bilden und Au, Pt, Os, Ir, Hg von der 8. zur 9. Man erhält so ein spiralförmiges System, in welchem die Aehnlichkeit vorzugsweise bei den Zahlen der abwechselnden Reihen bemerkbar ist, z. B. in der zweiten Reihe bei Be, Ca, Sr, Ba, Pb, ebenso wie bei Mg, Zn, Cd. Die Differenz der Atomgewichte ist hier für jede verticale und horizontale Reihe nahezu gleich. Trennt man in diesem System die einander ähnlichsten Glieder ab, so erhält man ein System folgender Art:

Oben werden sein:

Li K Rb Cs
Be Ca Sr Ba;

in der Mitte werden stehen:

O — — —
F — — —
Na Cu Ag —
Mg Zn Cd —;

unten aber

S Se Te
Cl Br J. —

Aehnliche Anordnungen sind in grosser Zahl denkbar, sie ändern jedoch nicht das Wesentliche des Systems. Alles was sich im letzteren ausdrückt, tritt auch in dem hier aufzustellenden Versuch ähnlicher Systeme zu Tage.

*) In der Uebersetzung wohl durch einen Schreibfehler 190. K. S.

gewicht mit einiger Zuverlässigkeit bestimmt ist, zum Ausdruck. Es lag mir für jetzt vor allen Dingen daran, ein allgemeines System der Elemente ausfindig zu machen. Nachstehend der Versuch:³²⁾

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180	
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186	
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4	
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?	
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210	
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128 ?		
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204	
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207	
		? = 45	Ce = 92			
		? Er = 56	La = 94			
		? Yt = 60	Di = 95			
		? In = 75,6	Th = 118 ?			

Die vorstehende Tabelle hat mich davon überzeugt, dass das Atomgewicht der Elemente als Grundlage des Systems dienen könne. Anfangs hatte ich die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte in eine ununterbrochene Reihe angeordnet, bemerkte jedoch sofort, dass in der so erhaltenen Reihe der Elemente einige Unterbrechungen vorhanden sind. Fängt man z. B. an mit $H = 1$, so sind bis $Na = 23$ wenigstens acht Elemente vorhanden und fast die gleiche Anzahl findet sich zwischen denen mit einem Atomgewicht von 23 bis 56, von 63 bis 90, von 100 bis 140, von 180 bis 210, und gerade in diesen einzelnen Gruppen von Elementen lässt sich die Analogie durch einfache Zusammenstellung nach der Grösse der Atomgewichte auffinden. In vielen Fällen bestehen noch starke Zweifel hinsichtlich des Platzes von solchen Elementen, die noch nicht genügend untersucht sind und dabei nahe an den Rändern des Systemes stehen, so z. B. Vanadin; nach den Untersuchungen von *Roscoe* sollte es einen Platz in der Stickstoffgruppe erhalten, auf Grund seines Atomgewichtes (51)

aber ist es zwischen Phosphor und Arsen zu stellen. Die physikalischen Eigenschaften sprechen gleichfalls für diese Stellung des Vanadins; so ist Vanadinoxychlorid, VOCl_3 , eine Flüssigkeit, welche bei 14° das spezifische Gewicht 1,841 besitzt und bei 127° siedet, wodurch es sich der entsprechenden Phosphorverbindung nähert und zwar etwas höher stellt als diese. Giebt man dem Vanadin seinen Platz zwischen Phosphor und Arsen, so müssen wir in unsere vorstehende Tabelle eine besondere Columne für Vanadin und die ihm entsprechenden Elemente einschalten. In dieser Columne und zwar in der Reihe des Kohlenstoffs öffnet sich auch ein Platz für Titan. Das Titan verhält sich nach diesem System zu Silicium und Zinn genau so wie Vanadin zu Phosphor und Antimon. Unter diesen, in der folgenden Reihe, zu welcher Sauerstoff und Schwefel gehören, ist vielleicht Chrom unterzubringen; dann wird Chrom sich zu Schwefel und Tellur verhalten, wie Titan zu Kohlenstoff und Zinn. Dann wäre Mangan, $\text{Mn} = 55$, zwischen Chlor und Brom einzureihen.

Es würde sich so der folgende Abschnitt der Tabelle zusammensetzen:³³⁾

Si = 28	Ti = 50	? = 70
P = 31	V = 51	As = 75
S = 32	Cr = 52	Se = 79
Cl = 35,5	Mn = 55	Br = 80.

Augenscheinlich wird hiermit der natürliche Zusammenhang zwischen den Gliedern einer horizontalen Reihe zerrissen, obgleich beim Mangan einige Aehnlichkeit mit Chlor vorhanden ist, ebenso beim Chrom eine solche mit Schwefel.

Obendrein würde sich die Nothwendigkeit ergeben, noch eine Columne zwischen Arsen und Antimon einzuschieben, um in diese Gruppe das Niobium, $\text{Nb} = 94$, welches das Analogon von Vanadin und Antimon darstellt, einzureihen. In der Gruppe Magnesium, Zink und Cadmium in dieser Columne ist, wie es scheint, Indium ($\text{In} = 75,6?$) zu placiren³⁴⁾, vorausgesetzt, dass es dieser Reihe auch angehört (es ist schwerer flüchtig als Zn und Cd). Ferner wäre in der Reihe des Kohlenstoffs und Zinns und zwar neben dem letzteren Zirkon unterzubringen, dessen Atomgewicht kleiner als dasjenige des Zinns, aber grösser als das des Titans ist. Auf diese Weise würde in dieser horizontalen Reihe ein freier Platz bleiben für ein Element, dessen Stelle zwischen Titan und Zirkon wäre.³⁵⁾

Uebrigens habe ich mich gleichwohl nicht zur Aufstellung der obenerwähnten Columnen entschlossen und zwar aus dem Grunde, weil dann unzweifelhaft verschiedenen Reihen angehörende Analogien unberücksichtigt bleiben würden. Es genügt der Hinweis, dass Mg, Zn und Cd zwar viele Analogien mit Ca, Sr und Ba zeigen, aber diese Körper in eine Gruppe zu vereinigen: $Mg = 24$, $Ca = 40$, $Zn = 65$, $Sr = 87,6$, $Cd = 112$, $Ba = 137$ — würde, wie mir scheint, heissen, die natürliche Aehnlichkeit der Elemente vernichten.³⁷⁾

Für Elemente mit kleinem Atomgewicht, wie Lithium und Wasserstoff, ist die erste Columnne bestimmt, und so würden 6 Columnen erhalten werden oder 8, wenn für Ti und Zr besondere Columnen bestimmt würden), auf welche sich alle Elemente in einigen horizontalen Reihen, deren Glieder chemische Aehnlichkeit besitzen, vertheilten. Nur die eine Reihe des Lithiums und Natriums hat in allen Columnen Repräsentanten, die anderen Reihen nur in einigen, so dass sich ein freier Platz für Elemente aufthut, die vielleicht mit der Zeit noch entdeckt werden.*)

Es muss hier bemerkt werden, dass alle Elemente, welche in der Natur allgemeiner verbreitet vorkommen, ein Atomgewicht zwischen 1 und 60 haben und zwar sind dies

H, C, N, O, Na, Al, Fe, Ca, K, Cl, S, P, Si, Mg;
die höheren Atomgewichte gehören Elementen an, die in der Natur selten angetroffen werden, keine grossen Massen bilden und daher verhältnissmässig wenig studirt sind.

Hinsichtlich der Lage einiger Elemente herrscht begreiflicher Weise völlige Ungewissheit. Dies gilt besonders von denjenigen Elementen, welche wenig studirt sind und deren Atomgewicht wohl kaum richtig festgestellt ist. Dahin gehören z. B. Yttrium, Thorium und Indium.

Es ist überdies noch zu bemerken, dass die oberen Glieder der vierten Columnne (Mn, Fe, Co Ni, Zn) den Uebergang zu den unteren Gliedern der (dritten) Columnne bilden, in welcher Ca, K, Cl u. ähnl. sich befinden; so stellen Kobalt und Nickel, Chrom, Mangan und Eisen, den Eigenschaften und dem Atomgewichte nach den Uebergang von Kupfer und Zink zu Calcium und Kalium dar. Vielleicht müsste ihre Lage

*) Lithium könnte höher als Beryllium und Magnesium tiefer als Natrium seinen Platz erhalten.³⁷⁾

aus diesem Grunde geändert werden und wären sie statt in die oberen Reihen in die unteren zu stellen, dann würde man hier drei Columnen erhalten, welche in vieler Hinsicht Aehnlichkeiten aufweisen, nämlich eine Columne, welche Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan und Eisen umfasst, eine zweite mit: — Cer, Lanthan und Didym, Palladium, Rhodium, Ruthenium; schliesslich die dritte Columne, welche Platin, Iridium und Osmium umfasst.

Das hier vorgeschlagene System der Elemente ist natürlich nicht als vollständig abgeschlossen zu betrachten, aber wie mir scheint gründet es sich auf solche Daten und derartig naturgemässe Annäherungen, dass seine Existenz kaum als zweifelhaft angesehen werden kann, da die Zahlen die Aehnlichkeiten, wie sie sich aus dem Studium der Verbindungen der Elemente ergeben, bestätigen. Eine Menge von Fragen tritt bei der Zusammenstellung aller Elemente zu einem Ganzen noch auf, aber die allerinteressanteste Frage ist, wie mir scheint, die der Einreihung solcher Elemente, welche Aehnlichkeit haben, von Eisen, Cer, Palladium und Platin³⁸⁾, weil hier ihrer Natur nach sich nahestehende Elemente auch sich nahekommende Atomgewichte aufweisen, was in den anderen Reihen nicht zu beobachten ist, weil in diesen letzteren die ähnlichen Elemente verschiedene Atomgewichte zeigen. Vielleicht würde das in Gruppen angeordnete System der Elemente in Folge eines näheren Studiums dieser Gruppen eine Aenderung in der Weise erfahren, dass an bestimmten Stellen des Systems auf die Aehnlichkeit zwischen den Gliedern der Horizontalreihen, in anderen Theilen des Systems auf eine solche bei den Gliedern der Verticalcolumnen zu achten wäre. In jedem Falle erscheint es bei Betrachtung der vorgeschlagenen Tabelle unzweifelhaft, dass in einigen Reihen die correspondirenden Glieder fehlen; besonders deutlich tritt dies z. B. bei der Reihe des Calciums hervor, indem dort die Glieder fehlen, welche dem Natrium und Lithium analog sind³⁹⁾; Magnesium vertritt bis zu einem gewissen Grade das Analogon des Natriums, aber Magnesium kann nicht in die Reihe von Calcium, Strontium und Baryum gestellt werden, was nicht nur durch die Eigenschaften einiger Verbindungen dieser Elemente, sondern auch durch diejenigen physikalischen Eigenschaften bewiesen wird, welche ebenso den Metallen selbst, wie auch zum Theil ihren Verbindungen zukommen.

Ich kann nicht umhin, die Aufmerksamkeit auch darauf zu lenken, dass bei der Vergleichung der unteren Glieder der Reihe mit den oberen ein scharf ausgeprägter Unterschied in den Eigenschaften und Reactionen bemerkbar ist. Es ist dies dem analog, was wir in der Reihe der organischen Homologen wahrnehmen: in den höheren Gliedern der homologen Reihen schwächen sich einige der Reihe zukommende Eigenthümlichkeiten ab, so kann z. B. Paraffin, das man anfangs zur Reihe des Aethylens rechnete, mit demselben (und natürlich grösserem) Rechte auch zur Reihe des Sumpfgases gezählt werden, weil man bei so hohen Homologen ausgeprägte Eigenthümlichkeiten weder in dieser, noch in jener Reihe erwarten kann. Ebenso schwächen sich Eigenartigkeiten einfacher Körper, die in den ersten Columnen ausgeprägt hervortreten, in der letzten Columnne, die durch die allerschwersten Elemente gebildet wird, ab. Blei, Thallium, Wismuth, Gold, Quecksilber, Platin, Iridium, Osmium und Wolfram sind nicht nur wenig energische Elemente, sondern zu gleicher Zeit auch schwere Elemente, aus welchen man sogar in vieler Hinsicht eine Gruppe zusammenstellen könnte, ohne dabei die allerersten Forderungen der Analogie zu verletzen. Thallium und Wismuth stehen aber in dieser Beziehung weiter auseinander, als Blei und Thallium oder Wismuth und Gold, Quecksilber und Platin. Dabei besitzen die Elemente, welche tiefer als die Haloid-Reihe stehen, Oxyde, welche eher basische Eigenschaften aufweisen als saure und die besten Repräsentanten der Metalle sind, während diejenigen Elemente, welche höher als die Reihe der Haloide stehen, entweder vollständigen Säurecharakter besitzen oder Uebergangs-Eigenschaften zeigen, die zwischen sauren und basischen liegen. Aus letzterem Grunde konnte ich mich auch nicht entschliessen, die Eisen-Gruppe mit der Erbium-Gruppe im unteren Theil der Tabelle zusammenzustellen.

Wasserstoff erhielt seines kleinen Atomgewichts wegen keine bestimmte Stelle; mir scheint es am natürlichsten, denselben in die Reihe des Kupfers, Silbers und Quecksilbers zu verweisen, obgleich es möglich wäre, dass er in irgend eine unbekannte Reihe, tiefer als jene des Kupfers, gehört.

Wenn ein Wunsch beim Betrachten der vorgeschlagenen Tabelle geäußert werden darf, so ist es in erster Linie nach meiner Meinung der, dass die Anzahl der Elemente, welche dem Wasserstoff näher stehen, ergänzt wird. Diejenigen Ele-

mente, welche den Uebergang von Wasserstoff zu Bor und Kohlenstoff bilden, würden natürlich die wichtigste wissenschaftliche Errungenschaft ausmachen, die bei der Bekanntschaft mit neu zu entdeckenden Körpern erwartet werden darf.

Von den Körpern der zweiten (Vertical-) Reihe würde es nach meiner Ansicht am lohnendsten sein, Beryllium und Bor einem genauen Studium zu unterwerfen, und ich werde bemüht sein, dies sobald als möglich zur Ausführung zu bringen. Im Allgemeinen verdienen die Elemente mit kleinem Atomgewicht, nach dem Vorhergehenden zu urtheilen, eine grössere wissenschaftliche Beachtung, als diejenigen, deren Atomgewicht ein hohes ist. Zur Charakteristik des Systems muss hier noch bemerkt werden, dass einige Analogien klar aus der Tabelle ersichtlich sind. So stehen C, B, Si, Al zusammen, wie auch Ba, Pb, Tl, oder V, Cr, Nb, Mo, Ta W; andere lassen sich sozusagen vorauserrathen. So muss dem Uran (aber nicht Gold, welches vielleicht in die Reihe des Eisens zu stellen ist) unzweifelhaft ein Platz in der Reihe des Bors und Aluminiums eingeräumt werden und in der That ist zwischen diesen Elementen keine geringe Aehnlichkeit vorhanden.⁴⁰⁾ So wird z. B. sowohl von Uranoxyd wie von Borsäure Kurkuma gebräunt; die Zusammensetzung des Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ist analog jener der Uranverbindung $\text{K}_2\text{U}_4\text{O}_7$. Die Verbindungen der Thonerde mit Basen sind bis jetzt wenig studirt und diese Frage, die mich schon längst interessirt, wird den Gegenstand einer meiner nächsten Mittheilungen bilden.

Zum Schluss halte ich es nicht für überflüssig, die Resultate des oben Gesagten zusammenzufassen.⁴¹⁾

1) Die nach der Grösse ihres Atomgewichtes angeordneten Elemente zeigen eine deutliche Periodicität ihrer Eigenschaften.

2) Elemente, die in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit aufweisen, zeigen entweder sich einander nähernde (so bei Pt, Ir, Os) oder folgerecht und gleichförmig sich vergrössernde (wie bei K, Rb, Cs) Atomgewichte. Die Gleichförmigkeit einer solchen Zunahme in den verschiedenen Grup-

*) Der Gegenstand dieser Abhandlung ist in der März-Sitzung der chemischen Gesellschaft vorgetragen worden und in einer Versammlung im April machte mir *Th. N. Sawtschenkow* die Mittheilung, dass *Odling* in seinem »Cursus der praktischen Chemie«, Uebersetzung von *Sawtschenkow* 1867, pag. 224, eine der meinigen ähnliche Tabelle aufgenommen habe. Aber *Odling* äussert sich

pen blieb den früheren Beobachtern*) verborgen⁴²⁾, weil sie bei ihren Combinationen nicht die Folgerungen von *Gerard*⁴³⁾, *Regnault*, *Cannizzaro* und Anderer benutzt haben, durch welche die wahre Grösse des Atomgewichtes der Elemente festgestellt wurde.

3) Die Zusammenstellung der Elemente oder von Gruppen solcher nach der Grösse des Atomgewichtes entspricht ihrer sogen. Werthigkeit und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit ihres chemischen Charakters, was aus der Reihe: Li, Be, B, C, N, O, F deutlich zu ersehen ist und ebenso in den anderen Reihen wiederkehrt.

4) Die in der Natur am weitesten verbreiteten Körper besitzen ein kleines Atomgewicht, aber alle Elemente mit kleinem Atomgewicht sind durch ihre ausgeprägten Eigenschaften charakterisirt und deshalb typische Elemente. Wasserstoff als das leichteste Element ist billigerweise als das typischste von allen zu wählen.

5) Die Grösse des Atomgewichtes bestimmt den Charakter des Elementes, wie die Grösse des Moleküls die Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers; es ist deshalb beim Studium der Verbindungen die Aufmerksamkeit nicht nur auf die Eigenschaften und Anzahl der Elemente, sowie ihr gegenseitiges Verhalten zu richten, sondern auch auf ihr Atomgewicht. Deshalb bieten z. B. die Verbindungen von S und Te, Cl und J und anderer bei aller Aehnlichkeit auch deutliche Unterschiede dar.

6) Es ist die Entdeckung noch zahlreicher unbekannter einfacher Körper zu erwarten, z. B. von Elementen ähnlich dem Al und Si mit einem Atomgewicht von 65—75.

7) Die Grösse des Atomgewichtes eines Elementes kann zuweilen berichtigt werden, wenn dessen Analogien bekannt sind. So muss das Atomgewicht von Tellur nicht 128 sondern 123—126 sein?

nicht über den Sinn seiner Tabelle und, soviel mir bekannt ist, erwähnt er auch sonst nirgends etwas davon. Sie war mir bis jetzt, wie wohl der Mehrzahl der Gelehrten, unbekannt. Würde *Odling* seiner Tabelle irgend welche theoretische Bedeutung beigelegt haben, so hätte er gewiss über diesen Gegenstand geschrieben, welcher, wie mir scheint, die Grundprincipien der Chemie berührt. In der genannten Abhandlung ist diese Tabelle einfach »Die Atomgewichte und die Zeichen der Elemente« überschrieben.

den 5. April 1869

D. M.

8) Einige Analogien werden mittelst der Grösse des Atomgewichtes aufgedeckt. So zeigt Aluminium*) Analogien mit Bor und Aluminium, was auch durch die Vergleichung ihrer Verbindungen Bestätigung findet.

Der Zweck meiner Abhandlung wäre vollständig erreicht, sollte es mir gelungen sein, die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Beziehungen der Grösse des Atomgewichtes bei den unähnlichen Elementen zu lenken, denen, soweit mir bekannt ist, bis jetzt fast gar keine Aufmerksamkeit zugewendet wurde. In der Voraussetzung, dass in Aufgaben dieser Art die Lösung einer der wichtigsten Fragen unserer Wissenschaft liegt, werde ich selbst mich, sobald es mir nur die Zeit erlaubt, dem vergleichenden Studium von Lithium, Beryllium und Bor zuwenden.

*) Soll offenbar Uran heissen; vgl. oben S. 38, Z. 16 u. ff. K. S.

Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente

von

D. Mendelejeff.

Aus dem Russischen von *Felix Wreden.*

Annalen der Chemie und Pharmacie, VIII. Supplementband (1871),
S. 133—229.

Wie bis auf *Laurent* und *Gerhardt* die Benennungen Molecül, Atom, Aequivalent ohne Unterschied gebraucht worden sind, so wird jetzt oft der Begriff eines einfachen Körpers mit dem Begriffe eines Elementes verwechselt; doch sind diese Begriffe scharf zu unterscheiden, um Verwirrungen in den chemischen Ideen vorzubeugen. Ein einfacher Körper ist etwas Materielles, Metall oder Metalloïd, mit physikalischen Eigenschaften und chemischer Reactionsfähigkeit Begabtes. Dem Begriffe vom einfachen Körper entspricht das Molecül aus einem (z. B. Hg, Cd und wahrscheinlich viele andere einfache Körper), oder mehreren Atomen bestehend (S₂, S₆, C₂, H₂, Cl₂, P₄ u. s. w.). Derselbe kann in isomeren und polymeren Modificationen auftreten und unterscheidet sich vom zusammengesetzten Körper nur durch Gleichartigkeit seiner materiellen Theile. Dagegen sind als Elemente diejenigen materiellen Bestandtheile der einfachen und zusammengesetzten Körper zu bezeichnen, welche das physikalische und chemische Verhalten derselben bedingen. Dem Element entspricht der Begriff Atom. So ist Kohlenstoff ein Element, aber Kohle, Graphit und Diamant sind einfache Körper.

Die Chemie der Gegenwart stellt sich zur Hauptaufgabe die Abhängigkeit der Zusammensetzung, Reactionen und Eigen-

schaften der einfachen und [zusammengesetzten Körper von den Grundeigenschaften der in denselben enthaltenen Elemente zu erforschen, um den Rückschluss von dem bekannten Charakter eines Elementes auf unbekanntes Zusammensetzung und Eigenschaften seiner Verbindungen zu ermöglichen.

Wenn also der Kohlenstoff als vielwerthiges⁴⁴⁾ Element angesprochen wird, so ist damit eine Grundeigenschaft dieses Elementes gegeben, welche in seinen Verbindungen hervortritt.

Von den genau messbaren Eigenschaften der Elemente liegt nur für zwei ein reichhaltiges factisches Material vor, nämlich für die Atomgewichte und für die Fähigkeit, in verschiedenen Verbindungsformen auftreten zu können. Letztere Eigenschaft hat in einer besonderen Lehre von der Werthigkeit der Elemente ihren Ausdruck gefunden. Von den übrigen Eigenschaften der Elemente, welche den Charakter der Körper beeinflussen, sind die physikalischen (z. B. Cohäsion, Wärmecapacität, spec. Gewicht, Brechungscoefficient, Spectralerscheinungen u. s. w.) bis jetzt noch zu unvollständig ausgearbeitet, um streng wissenschaftlich verallgemeinert werden zu können. Die vorliegenden Data über diese Eigenschaften der Elemente sind im Vergleich mit unseren Kenntnissen über die Atomgewichte und Werthigkeit der Elemente noch ungenügend und lückenhaft. Doch haben schon viele Forscher auf die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von einander sowie von den Atom- und vorzüglich von den Moleculargewichten der Verbindungen hingewiesen, besonders weil die physikalischen Eigenschaften leicht und genau messbar sind. Die Bedeutung einer Ausarbeitung dieses Theiles für den Fortschritt der Chemie kann man schon danach beurtheilen, dass die Begriffe Atom und Molecül hauptsächlich durch die Erforschung der physikalischen Eigenschaften begründet worden sind.

Ausser den erwähnten messbaren Eigenschaften besitzen die Elemente noch eine Reihe sogenannter chemischer Eigenschaften, welche, obgleich sie bis jetzt nicht messbar sind, von den Chemikern begriffen werden und zur Charakteristik der Elemente beitragen. So verbinden sich Elemente einer Art nicht mit Wasserstoff, sie besitzen nach angenommener Ausdrucksweise einen basischen Charakter, oder geben Basen bei Aufnahme von Sauerstoff, vereinigen sich mit Chlor zu Salzen; andere (säurebildende) Elemente verbinden sich mit Wasser-

stoff, geben mit Sauerstoff nur Säuren,^f mit Chlor Chloranhydride; drittens giebt es Elemente, welche den Uebergang von der ersten Gruppe zur zweiten bilden, viertens Elemente, welche in höheren Verbindungsformen sauren, in niederen basischen Charakter besitzen. Diese Eigenschaften zählt man zu den qualitativen Unterschieden der Elemente, weil die Wissenschaft noch keine Mittel zur Messung derselben bietet. Zu denselben gehören noch diejenigen Eigenschaften der Elemente, welche die grössere oder geringere Beständigkeit der Verbindungen bedingen. So können einige Elemente sich mit allen anderen zu verhältnissmässig leicht zersetzbaren Verbindungen vereinigen, während bei entsprechenden Verbindungen anderer Elemente dieselben Zersetzungen nicht hervorzurufen sind. Da die eben erwähnten chemischen und denselben ähnlichen Eigenschaften keine genaue Messung zulassen, so können sie schwer zu Verallgemeinerungen der chemischen Kenntnisse dienen; — Betrachtungen, welche bloss auf Grund dieser Eigenschaften angestellt werden, sind unsicher. Dennoch dürfen dieselben nicht ganz ausser Acht gelassen werden, weil Vieles in den chemischen Erscheinungen durch die erwähnten Eigenschaften eine Erklärung findet. Bekanntermaassen zählten *Berzelius* u. A. diese Eigenschaften zu den Hauptkennzeichen der Elemente, auf welchen das elektrochemische System begründet wurde.

Ueberhaupt verdienen bei einem Studium der Eigenschaften der Elemente, welches zu praktischen Schlüssen und chemischen Voraussagungen führen soll, sowohl die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe, zu welcher das gegebene Element gehört, als auch seine individuellen Eigenschaften eine gleiche Beachtung; bloss nach solchen vergleichenden Studien und auf Grund einer genau messbaren Eigenschaft lassen sich die Eigenschaften der Elemente verallgemeinern. In dem Atomgewicht besitzen wir jetzt und werden wir noch lange eine solche Eigenschaft besitzen. Denn unsere Vorstellungen über das Atomgewicht haben besonders in letzterer Zeit, seit Anwendung des *Avogadro'schen* und des *Ampère'schen* Gesetzes, sowie durch die Bemühungen von *Laurent*, *Gerhardt*, *Regnault*, *Rose* und *Cannizzaro* eine solche unerschütterliche Festigkeit erlangt, dass man getrost behaupten kann, der Begriff vom Atomgewicht (als kleinster Theil eines Elementes, welcher in einem Molecul seiner Verbindungen enthalten ist) wird unter allem Wechsel in den

theoretischen Vorstellungen der Chemiker sich ohne Aenderung erhalten. Die Benennung (Atomgewicht) setzt zwar die Hypothese von dem atomistischen Bau der Körper*) voraus; doch handelt es sich hier nicht um Benennungen, sondern um den bedingungsweise auszudrückenden Begriff. Nur die vergleichende Zusammenstellung der Elemente nach ihren Atomgewichten erlaubt, unsere chemischen Kenntnisse von mechanischem Standpunkte aus zu erweitern; daher scheint es mir am natürlichsten und am folgerreichsten, die Eigenschaften der Elemente in Abhängigkeit von deren Atomgewichten zu erforschen. In der Bestimmung dieser Abhängigkeit sehe ich eine der Hauptaufgaben der Chemie der Zukunft; denn was theoretische Bedeutung betrifft, so ist diese Aufgabe von derselben Wichtigkeit, wie die Untersuchung der Isomerieverhältnisse. In der vorliegenden Abhandlung werde ich mich bemühen, den besagten Zusammenhang zwischen den Atomgewichten der Elemente und anderen Eigenschaften derselben, besonders der Fähigkeit, bestimmte Verbindungsformen zu liefern, zu zeigen.

Letztere Fähigkeit ist schon in früherer Zeit deutlich ausgedrückt worden; einen noch bestimmteren Ausdruck hat sie in neuerer Zeit in der Lehre über die Grenzen chemischer Verbindungen, über die Werthigkeit der Elemente und die Bindungsverhältnisse der Atome im Molecül gefunden. Wie bekannt, nannte *Dalton* die Verbindungsformen eines Elementes R mit anderen (RX , RX_2 , RX_3 ) Verbindungen in multiplen Proportionen, *Gerhardt* bezeichnete sie als Typen und jetzt dienen dieselben zur Feststellung der sogenannten Werthigkeit der Elemente. Die Unvollständigkeit der gegenwärtig verbreiteten Lehre über die Werthigkeit der Elemente erhellt schon daraus, dass sogar über solche Elemente, wie Na, Cl, S, N, P, Ag, die Ansichten der Chemiker nicht übereinstimmen; Einige halten die Werthigkeit für eine unveränderliche Eigenschaft der Atome, Andere behaupten das Gegentheil. Theilweise entspringt die Unsicherheit in den Vorstellungen über die Werthigkeit daraus, dass dieselben erst unlängst in der Wissenschaft Eingang gefunden haben und die Hypothese über die Bindung der Elemente durch Theile

*) Indem man die Benennung »Atomgewicht« durch »Elementargewicht« ersetzt, umgeht man, wie mir scheint, wenn von Elementen die Rede ist, die Vorstellung von Atomen.

ihrer Affinität einschliessen. Sie ist, meiner Ansicht nach, noch bedingt durch das einseitige Studium der Verbindungsformen der Elemente ohne Zusammenhang mit den übrigen Eigenschaften der Elemente. Besagte, durch die gegenwärtig angenommene Lehre über die Werthigkeit der Elemente hervorgerufenen Mängel in der Lehre über die Verbindungsformen verschwinden, wie ich weiter beweisen werde, wenn dem Studium der Haupteigenschaften der Elemente ihre Atomgewichte zu Grunde gelegt werden.

Seit 1858, wo die erste Lieferung meines Werkes »Grundzüge der Chemie« erschienen ist, bin ich bemüht gewesen, diese Aufgabe zu lösen. In vorliegender Abhandlung erlaube ich mir die in angedeuteter Richtung erlangten Ergebnisse mitzutheilen.*) Die Aufstellung solcher natürlichen Gruppen, wie der Halotide, der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, der Analoga des Schwefels, des Stickstoffs und dergleichen mehr hat den ersten Anlass zum Vergleich verschiedener Eigenschaften der Elemente mit deren Atomgewichten gegeben. Anfänglich wurden die in mehrfachen Beziehungen sich ähnelnden Elemente in erwähnte Gruppen gereiht; später beobachteten mehrere Forscher, besonders *Gladstone*, *Cooke*, *Pettenkofer*, *Kremers*, *Dumas*, *Lessen*, *Odling* u. A., dass die Atomgewichte der einzelnen Glieder dieser Gruppen in einem einfachen regelmässigen Verhältniss zu einander stehen. Die Auffindung solcher Verhältnisse führte zu dem Vergleich der Glieder der einzelnen Gruppen mit deren Homologen und weiter zur chemisch-mechanischen Vorstellung von der zusammengesetzten Natur der Atome, welche von den meisten Chemikern für wahrscheinlich gehalten wird, doch bis jetzt keinen endgültigen Ausdruck gefunden hat. Denn alle beobachteten Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu einander haben bis jetzt in Folge ihrer Mangelhaftigkeit zu keiner einzigen logischen Schlussfolgerung und chemischen Voraussagung geführt und vielleicht daher sich in der Wissenschaft nicht eingebürgert. Erstens ist bis jetzt, so weit mir bekannt⁴⁵⁾, noch keine vergleichende Zusammenstellung aller natürlichen Gruppen mit einander vorgeschlagen worden, und die bemerkten Verhältnisse an den einzelnen Gliedern in den

*) Ueber einige historische und polemische Bemerkungen zu dieser Frage vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 348.

Gruppen sind als unerwartete Erscheinungen ohne Erklärung geblieben; von denselben sagt *Strecker*, 1859 (Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente, S. 146) mit vollem Recht: »Es ist wohl kaum anzunehmen, dass alle hervorgehobenen Beziehungen zwischen den Atomgewichten in chemischen Verhältnissen einander ähnlicher Elemente bloss zufällig sind. Die Auffindung der in diesen Zahlen durchblickenden gesetzlichen Beziehungen müssen wir jedoch der Zukunft überlassen«. Zweitens sind an einigen ähnlichen Elementen (bei Mn, Fe, Co, Ni, bei Pd, Rh, Ru, bei Pt, Os, Ir) nur geringe Schwankungen in der Grösse der Atomgewichte beobachtet worden. Folglich war man bloss berechtigt zu sagen, die Aehnlichkeit der Elemente sei im Zusammenhang entweder mit deren nahe übereinstimmenden Atomgewichten, oder mit der zunehmenden Grösse derselben. Drittens sind die Atomgewichte unähnlicher Elemente in keiner Weise mit einander verglichen worden⁴⁶⁾, und gerade an unähnlichen Elementen lässt sich die regelmässige Abhängigkeit der Eigenschaften von den Veränderungen in den Atomgewichten feststellen. Die bis jetzt veröffentlichten That-sachen konnten, als vereinzelt dastehend, keinen Fortschritt in der theoretischen Entwicklung der Chemie bedingen; doch tragen sie den Keim wichtiger Erweiterungen des chemischen Wissens in sich, besonders in Bezug auf die für uns mysteriöse Natur der Elemente.

Ich bezeichne als periodisches Gesetz die weiter zu entwickelnden gegenseitigen Verhältnisse der Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten, welche auf alle Elemente anwendbar sind; diese Verhältnisse besitzen die Form einer periodischen Function.⁴⁷⁾

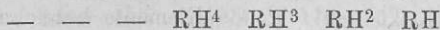
1) Das Wesen des periodischen Gesetzes.

Schon lange sind unter den Elementen mit hohem Atomgewicht Analoga von Elementen mit bedeutend kleineren Atomgewichten beobachtet worden. So hat *Claus* darauf hingewiesen, dass Os, Ir, Pt mit dem Atomgewicht von ungefähr 195 mit Ru, Rh, Pd, welche ein bedeutend kleineres Atomgewicht (ungefähr 105) haben, ähnliche Eigenschaften besitzen. *Marignac* hat die Analogie von Ta = 182 und W = 184 mit Nb = 94 und Mo = 96 hervorgehoben. Au und Hg entsprechen die leichteren Analoga Ag und Cd, sowie die

noch leichteren Cu und Zn. Caesium und Baryum sind Analoga von Kalium und Calcium und dergl. mehr. Vergleiche solcher Art führen zu dem Wunsche, alle Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte zusammenzustellen, wobei man auf eine überraschende Einfachheit in den gegenseitigen Verhältnissen stösst. Zum Beweise führen wir ein Beispiel an, welches alle leichten Elemente, mit den Atomgewichten von 7 bis 36, nach der Grösse ihrer Atomgewichte in arithmetischer Reihenfolge geordnet enthält:

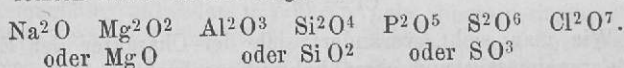
Li = 7; Be = 9,4; B = 11; C = 12; N = 14; O = 16;
 Na = 23; Mg = 24; Al = 27,3; Si = 28; P = 31; S = 32;
 Fl = 19.
 Cl = 35,5.

Wie man sieht, verändert sich der Charakter der Elemente regelmässig und allmählich mit wechselnder Grösse der Atomgewichte und zwar periodisch, d. h. in beiden Reihen auf gleiche Art, so dass die entsprechenden Glieder derselben Analoga sind: Na und Li, Mg und Be, C und Si, O und S u. s. w. So geben die entsprechenden Glieder beider Reihen gleiche Formen von Verbindungen, besitzen, wie man zu sagen pflegt, dieselbe Werthigkeit. Am wichtigsten ist der Umstand, dass die Uebergänge von einem Element zu dem nächsten solche Regelmässigkeiten in den Verbindungsformen bieten, welche beim Vergleich der Wasserstoff- und der Sauerstoffverbindungen besagter Elemente zu sehen sind. Diese Regelmässigkeit beweist, dass die angeführte Zusammenstellung von Elementen eine natürliche Reihe bildet, in welcher keine Zwischenglieder anzunehmen sind. So können bloss die vier letzten Glieder mit Wasserstoff in Verbindung treten, indem

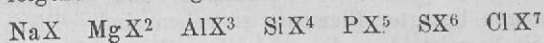


gebildet werden. (R bezeichnet ein Element). Die Beständigkeit oder Zersetzbarkeit dieser Wasserstoffverbindungen unter dem Einfluss verschiedener Agentien, sowie ihr saurer Charakter, oder die Fähigkeit Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen und andere Eigenschaften verändern sich allmählich, entsprechend der bezüglichen Stellung der Elemente in den Reihen. So ist HCl eine markirte Säure von grosser Beständigkeit, H²S ist eine schwache, durch Hitze zersetzbare Säure, in H³P ist der saure Charakter ganz verschwunden und die Zersetzbarkeit gewachsen, was noch deutlicher in H⁴Si hervortritt.

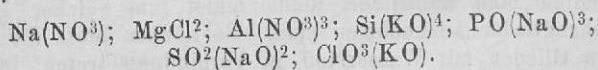
Da alle Elemente der zweiten Reihe mit Sauerstoff in Verbindung treten, so sind an diesen Verbindungen am besten die übereinstimmend allmählichen Veränderungen der Eigenschaften der Elemente bei Veränderung des Atomgewichtes zu beobachten. Zu einem solchen Vergleich führen wir die höheren wasserfreien Oxyde an, und zwar diejenigen, welche dem Wasser entsprechen, mit demselben zu Hydraten und mit einander zu Salzen sich vereinigen können. Diejenigen Oxyde, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechen (z. B. Na^2O^2), kommen hier nicht in Betracht, weil bloss wenige Elemente befähigt sind, solche Verbindungen zu liefern. Die sieben Elemente der letzten Reihe liefern folgende höhere salzbildende Oxyde:



Somit entsprechen den sieben Gliedern der angeführten Reihe in bestimmter Reihenfolge sieben allgemein bekannte Oxydationsformen. Obgleich dieselben schon vor langer Zeit entdeckt worden sind, so ist doch ihr Zusammenhang mit den Grundeigenschaften der Elemente unbemerkt geblieben. Wie schon aus der einfachen Zusammenstellung dieser sieben Formen zu sehen ist, entspricht ihrer Ordnung ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften. Sie liefern folgende salzartige normale Derivate:

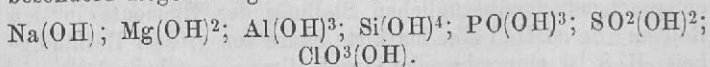


z. B.



Durch X können folgende Elemente bezeichnet werden: X = H, Cl, NO^3 , OH, CH^3 , K, OK und dergl. mehr; weiter ist $\text{X}^2 = \text{O}$, S, SO^4 , CO^3 und dergl. mehr. So entsprechen der Form PX^5 : PCl^5 , POCl^3 , P^2O^5 , $\text{PO}(\text{OH})^3$, $\text{POH}(\text{OH})^2$, $\text{POH}^2(\text{OH})$, PH^4J , PAe^3HJ u. s. w.

In der Zusammensetzung der Hydrate ist auch eine besondere Regelmässigkeit zu sehen:



In den Hydraten sind nicht mehr als vier Hydroxyle enthalten, wie in den Hydraten und Oxyden bloss bis vier

Sauerstoff vorkommen. RO^4 , RH^4 , $R(OH)^4$ sind die höchsten bekannten Verbindungsformen. Der Form SX^6 entspricht kein beständiges Hydrat $S(OH)^6$ (obgleich diesem Hydrat entsprechende basische Salze bekannt sind); dasselbe geht unter Elimination von $2H^2O$ in $SO^2(OH)^2$ über, in welcher O^4 , wie in $Si(OH)^4$, $PO(OH)^3$, $ClO^3(OH)$ enthalten sind.

Nicht bloss in den Verbindungsformen der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Elemente lässt sich ein regelmässiger Zusammenhang beobachten, sondern auch in anderen chemischen und physikalischen Kennzeichen.

Zu Anfang der Reihen kommen Körper mit deutlich ausgeprägtem metallischem Charakter, am Ende stehen die Repräsentanten der Metalloide; erstere besitzen basische, letztere saure Eigenschaften; die in der Mitte stehenden Körper bilden ihren Eigenschaften nach die Uebergänge. In Li^2O und Na^2O treten die basischen Eigenschaften schärfer hervor, als in BeO und MgO , in B^2O^3 und Al^2O^3 sind sie nur schwach ausgedrückt und diese Verbindungen zeigen schon zum Theil saure Eigenschaften; CO^2 und SiO^2 besitzen nur einen, wenn auch schwachen, sauren Charakter, welcher in N^2O^5 und P^2O^5 , sowie in SO^3 und Cl^2O^7 verstärkt auftritt.

Zum Beweise der Regelmässigkeit, mit welcher die physikalischen Eigenschaften in den angeführten Reihen sich verändern, führen wir die Veränderungen der specifischen Gewichte und Volume⁴⁶⁾ bei den Gliedern der zweiten Reihe an:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Spec. Gew.	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,33
Atomvolumé	24	14	10	11	16	16	27.

	Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7
Spec. Gew.	2,8	3,7	4,0	2,6	2,7	1,9	?
Atomvolumé	22	22	25	45	55	82	?

Die Flüchtigkeit nimmt bei den Anfangsgliedern der ersten Reihe ab von Na bis Si, weiter nimmt sie zu; dasselbe lässt sich an den Oxyden beobachten, von welchen die mittleren, MgO , Al^2O^3 , SiO^2 , nicht flüchtig sind.

Die Verbindungen der zu Anfang der Reihen stehenden Elemente mit anderen Metallen werden Legirungen genannt, besitzen Aussehen und Eigenschaften der Metalle. Sogar im Phosphor und Schwefel sind diese Eigenschaften noch nicht ganz verschwunden; denn das Phosphorkupfer, Schwefelblei

und dergl. mehr Verbindungen besitzen noch zum Theil metallisches Aussehen; dagegen sind die Chlormetalle, sowie viele andere Phosphor- und Schwefelverbindungen mehr salzartig.

In ganz entsprechende mehr oder weniger vollständige Reihen lassen sich alle übrigen Elemente zusammenstellen; z. B. die Reihe des Silbers:

Atomgewicht

Ag = 108; Cd = 112; In = 113; Sn = 118; Sb = 122;
Te = 125?; J = 127.

Ich begnüge mich, die specifischen Gewichte dieser Metalle anzuführen, weil die Uebereinstimmung in den übrigen Eigenschaften mit der vorhergehenden Reihe keiner weiteren Erklärung bedarf.

Spec. Gewicht

Ag = 10,5; Cd = 8,6; In = 7,4; Sn = 7,2; Sb = 6,7;
Te = 6,2; J = 4,9.

Solche Zusammenstellungen sind, wie weiter gezeigt werden wird, und wie aus den beigedruckten Tabellen zu sehen ist, in Bezug auf alle Elemente gültig, was auf eine innige Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von deren Atomgewichten hinweist. Dieselbe liess sich auf Grund der Lehre von den Atomen schon voraussehen; denn das Atomgewicht bildet eine der veränderlichen Grössen, durch welche die Function der Atome zu bestimmen ist. Eine solche Betrachtung hat mich zur Entdeckung obenerwähnter Abhängigkeit geführt, weshalb ich derselben hier erwähne.

Aus dem Vorhergehenden, sowie aus anderen von mir bis jetzt ausgeführten Zusammenstellungen folgt, dass alle Functionen, durch welche die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Gewicht der Atome ausgedrückt wird, sich als periodische kennzeichnen. Erst verändern sich die Eigenschaften der Elemente entsprechend den zunehmenden Atomgewichten, dann wiederholen sie sich in einer neuen Reihe von Elementen, einer neuen Periode, mit derselben Regelmässigkeit, wie in der vorhergehenden Reihe. Daher kann das periodische Gesetz folgendermaassen ausgedrückt werden: die Eigenschaften der Elemente (folglich auch der aus ihnen gebildeten einfachen und zusammengesetzten Körper)

befinden sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten.⁴⁷⁾

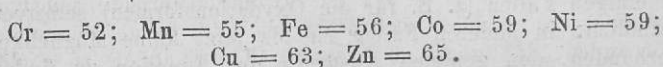
Jetzt wollen wir zur Bestimmung der Function, durch welche diese Abhängigkeit ausgedrückt wird, übergehen; dazu müssen wir zu allererst die Länge einer Periode, oder besser die Anzahl Glieder, welche eine Periode bildet, bestimmen. Was den Ausdruck dieser Function anbelangt, so ist derselbe in einigen Fällen (z. B. für die Oxydationsformen) selbstverständlich; in anderen Fällen ist bis jetzt keine Möglichkeit vorhanden, den genauen Ausdruck der Function zu finden, welche dessenungeachtet doch ihren periodischen Charakter behält.

Schon aus den vorhergehenden Zusammenstellungen erhellen die Existenz und die Eigenschaften einer Periode aus sieben Elementen, der Periode Li, Be, B, C, N, O, F entsprechend. Wir wollen sie kleine Periode oder Reihe nennen. Wenn H der ersten Reihe zugezählt wird, so kommen Li u. s. w. in die zweite Reihe, Na . . . in die dritte u. s. w. Doch kommen in die kleinen Reihen nicht alle bis jetzt bekannten Elemente zu stehen, und was noch weit wichtiger ist, es existirt zwischen den entsprechenden Gliedern der paaren und unpaaren (die zwei ersten ausgenommen, s. u.) ein deutlich bemerkbarer Unterschied, während untereinander die Glieder der paaren Reihen, sowie der unpaaren Reihen grössere Analogie zeigen. Ein Beispiel beweist dies zur Genüge:

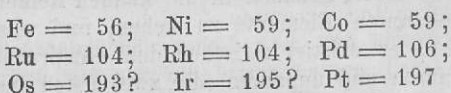
Vierte Reihe:	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn.
Fünfte Reihe:	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br.
Sechste Reihe:	Rb	Sr	—	Zr	Nb	Mo	—
Siebente Reihe:	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J.

Die Glieder der vierten und sechsten Reihen bieten unter einander mehr Aehnlichkeit, als mit den Gliedern der fünften oder siebenten Reihe. Die Glieder der paaren Reihen sind nicht so deutliche Metalloide, wie in den unpaaren Reihen; die letzten Glieder der paaren Reihen ähneln in vielen Beziehungen (in den niederen Oxydationsformen) den ersten Gliedern der unpaaren Reihen. So sind Cr und Mn in ihren basischen Oxyden den Elementen Cu und Zn ähnlich. Andererseits finden scharfe Unterschiede zwischen den letzten Gliedern der unpaaren Reihen (Haloide) und den ersten Gliedern (Metallen der Alkalien) der auf dieselben folgenden

paaren Reihen statt. Zugleich kommen zwischen die letzten Glieder der paaren Reihen und die ersten Glieder der unpaaren Reihen nach den Eigenschaften und Atomgewichten alle diejenigen Elemente zu stehen, welche in die kleinen Perioden nicht eingereiht werden konnten. So kommen zwischen Cr und Mn einerseits und Cu und Zn andererseits Fe, Co und Ni zu stehen, indem sich folgende Uebergangsreihe bildet:



Wie nach der vierten Reihe Fe, Co, Ni folgen, so kommen nach der sechsten Reihe Ru, Rh, Pd, nach der zehnten Reihe Os, Ir, Pt. Diese beiden Reihen (eine paare und eine unpaare) nebst Zwischenreihe der ebenerwähnten Elemente bilden eine grosse Periode aus siebzehn Gliedern. Da die erwähnten Zwischenglieder keiner von den sieben Gruppen der kleinen Periode entsprechen, so bilden sie eine selbständige (die achte Gruppe⁴⁸); die Glieder dieser Gruppe:



sind einander in demselben Maasse ähnlich, wie die entsprechenden Glieder der paaren Reihen, wie z. B. V, Nb, Ta oder Cr, Mo, W und dergl. mehr. Diese Aehnlichkeit erhellt aus Folgendem:

- 1) Die Metalle der achten Gruppe sind alle von grauer Farbe und schwer schmelzbar. Die Schmelzbarkeit nimmt vom Fe zum Co und zum Ni zu, ganz wie in den Reihen Ru, Rh, Pd oder Os, Ir, Pt.
- 2) Diese Metalle besitzen sogar im Vergleich mit den nebenstehenden Gliedern geringe Atomvolumen, z. B. die Atomvolumen von Cr = 7,6; Mn = 7,0; Fe = 7,2; Co = 7,0; Ni = 7,0; Cu = 7,2; Zn = 9,2. Das Volum Mo = 11,2, während die Volumina von Ru, Rh, Pd annähernd = 9 sind, von Ag = 10,3; Cd = 13,0; entsprechend sind die Volumina von Os, Ir, Pt ungefähr = 9,5, während das Volum W = 10,1; Au = 10; Hg = 15. Die geringen Volumina oder Abstände zwischen den Atomcentren ertheilen den Metallen der achten Gruppe Schwerschmelzbarkeit, geringe chemische Energie und dergl. mehr Eigenschaften.

3) Diese Metalle besitzen im höchsten Grade die Fähigkeit Wasserstoff zu condensiren und durchzulassen, was für Ni, Pd, Fe und Pt nachgewiesen worden ist (*Graham, Raoult*).

4) Ihre höchsten Oxydationsformen sind Basen oder Säuren von geringer Energie, welche leicht in niedere Oxyde mit deutlicherem basischem Charakter übergehen.

5) Bloss unter diesen Metallen kommen solche vor, welche die Verbindungsform RO^4 oder R^2O^8 liefern (woher ihnen die Bezeichnung als achte Gruppe zukommt), nämlich Os O^4 , Ru O^4 *). In der Reihenfolge von Fe zu Cu, von Ru zu Ag, von Os zu Au bemerken wir in den höchsten Oxyden ein Abnehmen in der Sauerstoffmenge. So giebt Fe FeO^3 , Co bloss CoO^2 , Ni bloss Ni^2O^3 , ähnlich wie Os OsO^4 liefert, Ir nur schwierig IrO^3 , Pt bloss PtO^2 , Au bloss Au^2O^3 .

6) Sie geben beständige Cyanalkalisalze. Fe, Ru und Os geben analoge Verbindungen K^4RCy^6 ; Co, Rh, Ir bilden nach der Formel K^3RCy^6 zusammengesetzte Salze; Ni, Pd, Pt geben Salze von der allgemeinen Formel K^2RCy^4 .

7) Sie geben beständige und in vielen Beziehungen einander ähnliche metall-ammoniakalische Salze. So hat *Claus* Rh- und Ir-Salze dargestellt, welche den Roseokobaltsalzen RX^3 , 5 NH^3 entsprechen, z. B. $RhCl^3$, 5 NH^3 .

8) Einige, besonders von den höheren Verbindungsformen dieser Metalle zeichnen sich durch ihre charakteristischen Farben aus u. s. w.

Zur weiteren Erklärung aller obigen Aussagen folgen zwei Tabellen. In der ersten sind die Elemente nebst ihren Atomgewichten in grossen Perioden geordnet zusammengestellt; in der zweiten sind dieselben in Gruppen und Reihen geordnet und zwar so, dass die Unterschiede in den paaren und unpaaren Reihen deutlich hervortreten.

*) Die Eisensäure wird wahrscheinlich FeO^4 geben?

Bemerkungen zu Tabelle I. — Der Kürze halber sind die Atomgewichte in diesen Tabellen in runden Zahlen angegeben, weil in der Mehrzahl Fälle man weder von der Richtigkeit der Zehntel, noch der Einer überzeugt sein kann. Ein Fragezeichen (?) vor dem Symbol eines Elementes bedeutet, dass dem Element im System wegen mangelhafter Untersuchungen noch keine genau bestimmte Stelle angewiesen werden kann; ein Fragezeichen nach dem Atomgewicht bedeutet, dass die vorliegenden Data über die Grösse des Atomgewichtes Zweifel zulassen, mit anderen Worten, dass das Aequivalent des Elementes bis jetzt noch nicht genau festgestellt zu sein scheint. Einige Atomgewichte sind in der Tabelle nach dem periodischen Gesetze abgeändert (s. Cap. 5); so steht beim Tellur in Uebereinstimmung mit dem periodischen Gesetze 125?, und nicht 128, nach *Berzelius* u. A.⁹⁾.

Bemerkungen zu Tabelle II. — In dieser Tabelle sind die Gruppen durch römische Ziffern bezeichnet. Die ersten sieben Gruppen entsprechen den sieben Gliedern jeder Reihe; die achte Gruppe ist früher (siehe oben) charakterisirt. In die achte Gruppe sind wegen analogen Verhaltens Cu, Ag, Au aufgenommen, welche zugleich nach ihren niederen Oxydationsformen in die erste Gruppe eingereiht werden können. Die ersten zwei Reihen sind aus weiter unten zu erläuternden Gründen von den übrigen abgesondert und als typische bezeichnet.

In den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der metallische basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen. So herrscht ein deutlicher Unterschied zwischen V, Nb, Ta aus den paarigen Reihen der fünften Gruppe und P, As, Sb, Bi, obgleich beide die höchste Oxydationsform R^2O^5 liefern; daher deriviren aus ersteren weniger energische Säuren, als aus letzteren. Die Glieder der paarigen Reihen liefern nicht, soweit bekannt, flüchtige Wasserstoff- und metallorganische Verbindungen, wie die entsprechenden Glieder der unpaaren Reihen. Da von den unpaaren Elementen Zn, Cd, As, Sb, Se, Te, Br, J, Sn, Pb, Hg, Bi nach einem allgemeinen Verfahren in metallorganische Verbindungen umgewandelt werden können, so ist mit Bestimmtheit voranzusetzen, dass die hierher gehörigen Elemente In und Tl metallorganische Verbindungen $InAe^3$ und $TlAe^3$ ⁴⁹⁾ geben werden. Kein einziges von den

Tabelle II.

Reihen	Gruppe I. R ² O	Gruppe II. RO	Gruppe III. R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	Ta=182	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	—	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	

Gliedern der paaren Reihen aus den höheren Gruppen hat bis jetzt metallorganische Verbindungen gegeben. Die Versuche von *Buckton*, *Cahours* u. A., vom $TiCl^4$ aus $TiAe^4$ darzustellen, sind erfolglos geblieben, ungeachtet der grossen Aehnlichkeit zwischen $TiCl^4$, $SiCl^4$ und $SnCl^4$. Sollten daher metallorganische Verbindungen der paaren Elemente erhalten werden, so werden dieselben in ihrem Verhalten ganz verschieden von den bisher bekannten metallorganischen Körpern sein, ähnlich wie die Wasserstoffverbindungen von Pd, Cu, Nb in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Verbindungen aus unpaaren Reihen nicht übereinstimmen. Schwerlich werden flüchtige Wasserstoff- und Aethylverbindungen von Zr, Nb, Mo, W⁵⁰), Ur erhalten werden.

Es könnte scheinen, dass die Aufstellung der zweiten Reihe der allgemeinen Theilung in paare und unpaare Reihen widerspricht; denn die Glieder dieser paaren Reihe (Li, Be, B, C, N, O, F) besitzen saure Eigenschaften, geben Wasserstoff- und metallorganische Verbindungen (BAe^3 , $CAe^4=C^9H^{20}$, NAe^3 , $O Ae^2$, FAe) und einige von denselben sind gasförmig, d. h. verhalten sich den unpaaren Elementen ähnlich. Doch ist in Bezug auf diese Reihe zu bemerken: 1) dass sich dieser Reihe keine achte Gruppe anschliesst, wie bei den übrigen paaren Reihen; 2) dass die Atomgewichte der hierher gehörigen Elemente von den entsprechenden Atomgewichten der folgenden Reihe ungefähr um 16 differiren, während in allen übrigen Reihen diese Differenz = 24 bis 28 ist. Die Differenz unter den Atomgewichten der aufeinanderfolgenden paaren Reihen ist ungefähr = 46, während die Elemente der zweiten und vierten Reihe in den Atomgewichten eine Differenz von bloss 32 bis 36 zeigen:

Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Diff.	32	31	—	36	37	36	36	40	41	—	—	44	46	45.

Dadurch werden die scheinbaren Abweichungen erklärt und im Gegentheil die ausgesprochene Grundthese von der Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von deren Atomgewichten nur bestätigt. Denn da eine andere Differenz in den Atomgewichten vorliegt, so muss auch das gegenseitige Verhältniss der Elemente in ihren Eigenschaften ein verschiedenes sein. Die Elemente der zweiten Reihe würden bloss

in dem Falle mit den Elementen der vierten Reihe in den Eigenschaften übereinstimmen, wenn sie niederere Atomgewichte besäßen, als ihnen in Wirklichkeit zukommen. Diese Abweichungen lassen sich noch am Na mit Cu, Mg mit Zn verglichen beobachten; sie verschwinden dagegen beim P im Verhältniss zum As, S zu Se, Cl zu Br, wo die Differenzen in den Atomgewichten und Eigenschaften in den gewöhnlichen Grenzen verbleiben. In Folge dieser besonderen, an den Gliedern der zweiten Reihe beobachteten Erscheinungen bezeichne ich sie als typische⁵¹⁾ Elemente, zu welchen man ausser H auch Na und Mg aus oben angeführten Gründen zurechnen kann.

Wenn man die Beziehungen der übrigen Analoga zu einander mit dem gegenseitigen Verhältniss der Verbindungen in homologen Reihen vergleicht, so entsprechen die typischen Elemente den Anfangsgliedern homologer Reihen, welche, wie bekannt, nicht alle Eigenschaften der höheren Homologe besitzen. So besitzen die Anfangsglieder (H^2O und CH^4O) der Reihe der Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ so manche eigenthümliche Eigenschaften, welche bei den höheren Gliedern verschwinden.

Aus Obigem erhellt die isolirte, selbständige Stellung des Wasserstoffs mit dem niedrigsten Atomgewicht. Nach der Form des salzartigen Oxyds H^2O und der Salze HX muss er in die erste Gruppe zu stehen kommen; das nächste Analogon von H ist Na, welches auch in eine unpaare Reihe der ersten Gruppe zu stellen ist. Entfernte Analoga von H sind Cu, Ag und Au. Alle fünf liefern entsprechende Verbindungen RO und R^2O^2 (H^2O^2 , Na^2O^2 *), Cu^2O^2 , Ag^2O^2 und Au^2O^2). Wenn das Kupferoxyd durch CuO ausgedrückt wird, so sind auch obige Hyperoxyde durch RO , NaO , AgO , AuO auszudrücken. Zwar giebt CuO entsprechende Salze CuX^2 , während die Hyperoxyde, z. B. AgO^{**} , soweit bekannt, keine solche Salze liefern, doch tritt eine

*; Wie bekannt, giebt K ein Hyperoxyd KO^2 . Es wäre interessant, das Lithiumhyperoxyd näher zu untersuchen, um zu entscheiden, ob demselben nicht die Formel LiO zukommen möchte, und ob dieser Körper nicht basische Eigenschaften, wenn auch in schwachem Grade, besitzen würde. In dieser Hinsicht ist auch AgO der Untersuchung werth.

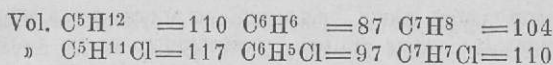
**). Wie bekannt, giebt Natriumhyperoxyd bei Einwirkung von J Na^2OJ^2 , welches entsprechend Cu^2OCl^2 zusammengesetzt ist.

entsprechende Verschiedenheit beim Ni und Pd auf, von welchen Ni unmittelbar vor Cu und Pd unmittelbar vor Ag im System stehen: das Ni liefert keine Salze NiX^4 , während Pd solche, wenn auch wenig beständige Salze PdX^4 liefert. Weiter bemerken wir in einer paaren Reihe von der ersten Gruppe an bis zur achten ein Zunehmen der Sauerstoffmenge, welche mit einem Elemente in Verbindung treten kann; in der achten Gruppe nimmt diese Fähigkeit mit Zunahme des Atomgewichtes ab (siehe oben) und erreicht bei Cu, Ag, Au ihr Minimum; weiter (bei Zn, As, bei Cd, In, bei Hg, Tl) nimmt sie wieder zu. Folglich nehmen Cu, Ag, Au, wie aus der zweiten Tabelle ersichtlich ist, eine zweifache Stellung, in der ersten und in der achten Gruppe, ein; in den niederen Verbindungsformen entsprechen sie dem H und Na (erste Gruppe). Besonders tritt diese Aehnlichkeit im Ag hervor, was keiner weiteren Erklärung bedarf; ebensowenig unterliegt die Aehnlichkeit der Kupfer- und Goldoxydulverbindungen mit den Silberoxydverbindungen irgend einem Zweifel; der Vergleich der Eigenschaften von $CuCl$, $AgCl$, $AuCl$ beweist solche zur Genüge. Bei mancher Aehnlichkeit derselben mit den Verbindungen HX und NaX herrscht zwischen beiden eine ganze Reihe allgemein bekannter Unterschiede, welche an die Unterschiede der Kohlensäure und den derselben in vielen Beziehungen ähnlichen höheren Homologen (Glycolsäuren) erinnern. Als deutliches Beispiel der erwähnten Analogie zwischen den Verbindungen von H, Na, Cu (als Oxydul), Ag und Au (als Oxydul) folgt eine Zusammenstellung der Volume:

	Spec. Gewicht	Volum			
HCl	1,27	29			
NaCl	2,16	27			
CuCl	3,68	27			
AgCl	5,55	26			
AuCl	9,3 (?)	25			
	Volum	Volum	Volum	Volum	
Na^2CO^3	43	H^2O	20	H^2SO^4	53
Ag^2CO^3	46	Na^2O	21	Na^2SO^4	54
				Ag^2SO^4	58
HNO^3	41	$NaHO$	19		
$NaNO^3$	39	Cu^2O	25	$NaClO^3$	46
$AgNO^3$	39	Ag^2O	28	$AgClO^3$	44

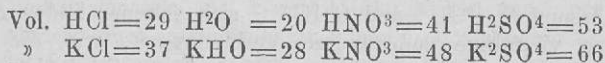
Wie man sieht, besitzen die entsprechenden Glieder annähernd gleiche Volume. Dagegen haben Li und K in derselben Verbindungsform verschiedene Volume. So ist das Volum von $\text{LiCl} = 21$, $\text{KCl} = 37$, $\text{LiNO}^3 = 29$, $\text{KNO}^3 = 48$, $\text{Li}^2\text{SO}^4 = 50$, $\text{K}^2\text{SO}^4 = 66$. Die Verbindungen von K besitzen grössere Volume (und beständig geringeres spec. Gewicht), als die entsprechenden Verbindungen von Na (oder Li). Trotz der angeführten Uebereinstimmung in den entsprechenden Verbindungen von Na, Cu, Ag unterscheiden sich die Metalle scharf von einander, was im Einklang mit ihren verschiedenen Volumen in diesem Zustande steht. Das Volum von $\text{Na} = 24$, $\text{Cu} = 7$, $\text{Ag} = 10$. Die Atome des ersteren sind in weiteren Abständen von einander und reaktionsfähiger, als die Atome von Cu und Ag. Wenn Na in Verbindung tritt, findet oft eine bedeutende Zusammenziehung statt; so ist das Volum von $\text{Na} = 24$, von $\text{NaHO} = 19$; 24 Vol. Na geben 27 Volume NaCl , während 10 Volume Ag 26 Volume AgCl liefern. Dieses Beispiel, sowie viele andere, geben einen deutlichen Beweis von der Willkür, mit der Schlüsse vom bekannten Volum einer Verbindung auf die unbekanntene Volume der elementaren Theile behaftet sind.

Aus Tabelle I ist zu ersehen, dass die Anfangsglieder der grossen Perioden (sowie der mit Li und Na beginnenden kleinen Perioden) Metalle von scharf ausgeprägter alkalischer Natur sind, während die Endglieder die energischen Haloide sind. Schon zur Zeit der Elektrochemiker nahmen die angeführten Elemente dieselben Stellungen als Endglieder im System ein. Unzweifelhaft ist, dass die elektrochemische Lehre viel Einfluss auf den weiteren Fortschritt der Chemie gehabt hat. Doch bin ich weit entfernt, als Vertheidiger derselben auftreten zu wollen. Zum Beweise will ich darauf hinweisen, dass, wie aus Tabelle I zu ersehen ist, bloss die ersten und letzten Glieder der grossen Perioden einen scharf ausgeprägten chemischen Charakter besitzen, d. h. mit anderen Worten, sie allein reagiren leicht und bei nicht zu hohen Temperaturen mit der Mehrzahl der übrigen Körper, besitzen nahe Atomgewichte und noch einige ähnliche Kennzeichen. So nimmt das Volum eines zusammengesetzten Körpers bei Ersetzung von H durch Cl (= 35,5) oder durch K (= 39) beinahe um ein gleiches zu. Wird metaleptischer Wasserstoff durch Chlor ersetzt, so nimmt das Volum beständig zu, beispielsweise um:



Volumdifferenz bei Ersatz
 von H durch Cl 7 10 6

Dem ähnlich wächst das Volum bei Austausch von H in Säuren gegen K, und zwar annähernd um dieselbe Grösse:



Volumdiff. bei Ersatz
 von H durch K . . . 8 8 7 2.6,5

Man kann nach der Grösse der Atomgewichte und der markirten Reactionsfähigkeit folgende entfernte Elemente zusammenstellen:

O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
S = 32	Cl = 35	K = 39	Ca = 40
Se = 78	Br = 80	Rb = 85	Sr = 87
Te = 125?	J = 127	Cs = 133	Ba = 137,

wie in der ersten Tabelle alle Elemente zusammengestellt sind.

Der Uebergang von Cl zu K u. s. w. entspricht auch in vielen Beziehungen einer gewissen Aehnlichkeit zwischen denselben, obgleich in derselben Periode sonst keine Elemente bei so nahem Atomgewicht so verschiedene Eigenschaften besitzen. Aus letzterem Grunde liessen sich hier die Reihen am Besten unterbrechen, so dass die Periode mit K beginnen und mit Cl enden würde. In Wirklichkeit aber ist die Ordnungsreihe der Elemente eine ununterbrochene und entspricht bis zu einem gewissen Grade einer Spiralfunctio.

Folglich kommen an die Enden der grossen Perioden qualitativ am meisten unähnliche Elemente; in der Mitte stehen einander in vieler Hinsicht ähnliche Elemente, und zwar stehen die nächsten Analoga am Nächsten zusammen. So kommen nach den Elementen der Alkalien und alkalischen Erden jene seltenen Elemente (Gadolinit- und Ceritmetalle, Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Ur), welche sogar in analytischer Beziehung einander ähnlich sind. Dieselben sind nicht flüchtig, schwer schmelzbar, schwer reducirbar, besitzen sogar in ihren höchsten Formen schwache Reactionsfähigkeit, kommen in der Natur oft zusammen und selten in grösseren Massen vor

und dergl. mehr. Das seltene Vorkommen dieser Elemente halte ich nicht für eine Zufälligkeit, es ist durch ihre Natur bedingt. Zum Vergleich kann man anführen, dass von den Kohlenwasserstoffen die Reihen C^nH^{2n+2} und C^nH^{2n-6} oft in der Natur vorkommen, bei vielen Reactionen gebildet werden, ausgeprägte Reactionsfähigkeit besitzen und verschiedenartige Derivate liefern, während die Glieder der Zwischenreihen, besonders C^nH^{2n} und C^nH^{2n-2} sich seltener bilden und nicht so vielfältige selbständige Verbindungen, wie die vorhergehenden Reihen liefern. Unsere Kenntnisse über die erwähnten seltenen Elemente sind leider noch sehr mangelhaft, und besässen wir nicht die klassischen Untersuchungen von *Marignac* über die Verbindungen von Zr, Nb, Ta, so wäre die ganze Gruppe eine Sammlung von im System bedeutungslosen Elementen. Die Arbeiten von *Blomstrand*, *Roscoe*, *Delafontaine* und *Bunsen* haben Vieles aufgeklärt, obgleich noch eine Reihe unbeantworteter Fragen über diese Elemente vorliegt.⁵²⁾

Nach diesen seltenen Elementen tritt besonders die Gruppe der sogenannten edlen Metalle hervor; im System stehen alle zusammen. Ihnen schliessen sich im System die Erzmatalle an, welche vermittelt As, Sb, Bi den Uebergang zu den Metalloiden bilden.

In den Gruppen analoger Elemente besitzen die Elemente mit höherem Atomgewicht deutlicher ausgesprochene basische Eigenschaften, oder bilden schwächere Säuren. So hat *Bunsen* gezeigt, dass Cs elektropositiver ist, als K und Rb; die basischen Eigenschaften treten in BaO stärker hervor, als in CaO, in ThO² deutlicher als in ZrO² oder TiO²; HgO scheidet MgO oder BeO aus den Verbindungen aus; Bi²O³ ist eine energischere Base, als Sb²O³ oder As²O³, und in P²O³ sind keine basischen Eigenschaften zu sehen, ausser vielleicht in dem Umstande, dass PH³O³ keine dreibasische, sondern eine zweibasische Säure ist. Aus demselben Grunde giebt Ta eine schwächere Säure als Nb und V, oder Te im Verhältniss zum Se und S. Die sauren Eigenschaften sind in PbO² sehr schwach vertreten*), obgleich *Fremy* ein Salz K²PbO³,

*) Als wahres Analogon von SnO² muss PbO² auch als Base auftreten können; doch führten die von mir angestellten Versuche, besonders über die Einwirkung von HF, zu keinem Resultate. Wahrscheinlich entspricht die bekannte Form PbO² der Metazinn-

$3\text{H}_2\text{O}$, entsprechend den aus Zinn- und Kieselsäure dargestellten Salzen, erhalten hat; SnO_2 besitzt schon schwache basische und saure Eigenschaften und SiO_2 kann nur als Säure, wenn auch als schwache, auftreten.

Ausserdem steigt bei den Gliedern einer bestimmten Gruppe mit wachsendem Atomgewicht nicht bloss die Fähigkeit, bis zum einfachen Körper reducirt zu werden (Te und Se im Verhältniss zum S, J zu Cl, Au zu Cu und dergl. mehr), sondern auch die Fähigkeit, niedere Oxydationsformen zu liefern, welche nicht selten sich durch grosse Beständigkeit und Verbindungsfähigkeit auszeichnen. So giebt Bi nur schwierig Bi_2O_5 , gewöhnlich entsprechen die Wismuthverbindungen der Form Bi_2O_3 oder BiX_3 ; desgleichen giebt Pb nicht bloss PbO_2 , sondern auch das sehr beständige Oxyd PbO , wozu Sn und Si nicht in gleichem Grade befähigt sind; Tl giebt nicht bloss Tl_2O_3 , sondern auch Tl_2O , was weder am In, noch am Al beobachtet worden ist.⁵⁴) In der Gruppe Mg, Zn, Cd, Hg bemerkt man mit Zunahme des Atomgewichtes ein deutliches Wachsen der Flüchtigkeit, der basischen Eigenschaften des Oxyds RO , der Reductionsfähigkeit bis zum Metall und der Fähigkeit, das niedere Oxyd R_2O zu liefern.*) Die Flüchtigkeit nimmt mit wachsendem Atomgewicht nur in dieser und in nebenliegenden Reihen zu, in den letzten Reihen nimmt sie dagegen ab, wie das Beispiel von Cl, Br, J deutlich zeigt. Die sogenannten edlen Metalle kommen eben aus oben erwähnten Gründen auf die denselben im System angewiesenen Stellen zu stehen, nämlich in die Mitte der grossen Perioden, unter die Glieder mit hohem Atomgewicht, wohin Elemente von grosser Reductions- und schwacher Reactionsfähigkeit gehören.

Aus dem Vorhergehenden erhellt das Wesen des periodischen Gesetzes. Jedes natürliche Gesetz erhält bloss in dem Fall wissenschaftliche Bedeutung, wenn dasselbe, so zu sagen, praktische Folgerungen ermöglicht, d. h. solche logische Schlüsse zulässt, welche Unerklärtes aufklären, auf bis dahin unbekannte Erscheinungen hinweisen, und besonders wenn das Gesetz Voraussagen hervorruft, welche durch das Experi-

und Metatitansäure. Die Entdeckung einer Varietät von PbO_2 mit basischen Eigenschaften steht zu erwarten.⁵³)

*) Es ist zu erwarten, dass das Cadmiumoxyd das deutlich basische, an der Luft gewiss sehr unbeständige Oxydul Cd_2O , oder ihm entsprechende Salze CdX geben wird.

ment bestätigt werden können. In solchem Falle wird der Nutzen des Gesetzes augenscheinlich, und es ist die Möglichkeit gegeben, die Richtigkeit desselben zu prüfen. Dasselbe wird wenigstens zur Ausarbeitung neuer Theile der Wissenschaft anregen. Deshalb will ich einige Folgerungen aus dem periodischen Gesetze genauer betrachten, und zwar folgende Anwendungen desselben:

Zum System der Elemente.

Zur Bestimmung des Atomgewichts ungenügend untersuchter Elemente.

Zur Bestimmung der Eigenschaften bis jetzt unbekannter Elemente.

Zur Correction der Grösse der Atomgewichte.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die chemischen Verbindungsformen. *)

Ich werde weder hier noch weiter Hypothesen zur Erklärung des Wesens des periodischen Gesetzes**) aufstellen; denn erstens ist das Gesetz an und für sich ein zu einfaches; zweitens ist dieser neue Gegenstand zu wenig in seinen einzelnen Theilen ausgearbeitet, als dass man eine Hypothese aufstellen könnte; der wichtigste Grund ist der dritte, nämlich dass man das periodische Gesetz nicht mit der Atomlehre in Einklang bringen kann, ohne die bekannten Facta über die am genauesten beobachteten Grössen der Atomgewichte zu verkehren. Jedenfalls, glaube ich, herrscht zwischen den Reihen der Elemente und homologen Reihen eine durchaus nicht nahe, sondern nur entfernte Aehnlichkeit; zu dieser Annahme berechtigt mich der Vergleich der physikalischen Eigenschaften einer Gruppe, worüber ich später Näheres mittheilen werde.

*) Ich gedenke mit der Zeit, nach Abschluss schon begonnener Experimente, zu dieser Abhandlung einige Zusätze zu veröffentlichen über die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes:

Zur richtigen Auffassung sogenannter Molecularverbindungen,
Zur Bestimmung von Polymericfällen unter den anorganischen Verbindungen.

Zum vergleichenden Studium der physikalischen Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper.

Auf diese Fragen weise ich schon in meinem Werke »Grundzüge der Chemie« hin.

**) Obgleich ich weiss, dass zum vollen Verständniss eines Gegenstandes man ausser Beobachtungen (sowie Experimenten) und Gesetzen (sowie Systemen) auch deren Deutung besitzen muss.

2) Ueber die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Systematik der Elemente.

Das System der Elemente besitzt nicht nur eine rein pädagogische Bedeutung, als Mittel zum leichteren Erlernen verschiedenartiger, systematisch geordneter und mit einander verbundener Facta, sondern auch eine wissenschaftliche, indem es neue Analogien aufdeckt und somit neue Wege zum Erforschen der Elemente anbahnt. Alle bis jetzt bekannten Systeme lassen sich in zwei scharf getrennte Kategorieen theilen:

In die eine Kategorie (künstliche Systeme) kommen Systeme, welche auf einigen wenigen Kennzeichen der Elemente beruhen; z. B. die Vertheilungssysteme der Elemente nach ihrer Affinität, nach ihren elektrochemischen Eigenschaften, nach den physikalischen Eigenschaften (Eintheilung in Metalle und Metalloide), nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff und zum Wasserstoff, nach ihrer Werthigkeit und dergl. mehr. Trotz der ohne Weiteres augenscheinlichen Mangelhaftigkeit sind diese Systeme doch der Beachtung werth, denn sie haben das Verdienst einer gewissen Genauigkeit, und jedes derselben hat zur allmählichen Ausarbeitung der chemischen Begriffe von verschiedenen Seiten her beigetragen.

Die Systeme der zweiten Kategorie (natürliche) vertheilen die Elemente auf Grund vieler verschiedenartiger und dabei rein chemischer Kennzeichen in Gruppen von Analogen. Die allbekanntesten Ergebnisse dieser Systeme haben denselben den Vorzug vor den künstlichen gegeben, doch sind auch sie mit bedeutenden Mängeln behaftet:

1) Es mangelt ihnen an festen Principien bei der Eintheilung der Elemente, weshalb solche Elemente, wie Tl, oder sogar Ag, Hg und dergl. mehr zu verschiedenen Gruppen gezählt worden sind. So sind Na und K, Li und Rb, oft auch Tl, zu den Alkalimetallen gezählt worden, obgleich zwischen K und Na, ungeachtet der geringen Differenz in den Atomgewichten, mehr Unterschiede in den Eigenschaften auftreten, als zwischen K, Rb, Cs. So besitzen Na und alle Na-Verbindungen ein höheres specifisches Gewicht, als K und dessen entsprechende Verbindungen, obgleich die Natriumatome leichter als die Kaliumatome sind.

So krystallisiren NaCl und KCl in Würfeln (KCl oft in Combinationen von Würfel mit Octaëder); doch kommen iso-

morphe Mischungen weder in der Natur vor, noch sind solche künstlich erhalten worden. In Stassfurter Lagern kommen oft Krystalle von NaCl und KCl deutlich getrennt nebeneinander vor.

Dem entsprechend ist die Stellung von Mg im Verhältniss zum Ca oder von Pb zu Ba, Sr, Ca, oder von Tl zu K, Rb, Cs zweifelhaft. In Folge dieses Mangels an festen Principien bei der Eintheilung sind die Ergebnisse der natürlichen Systeme sehr unsicher.

2) Einige Elemente sind ohne Analogien geblieben; z. B. Au, Al, B, F, Ur und dergl. mehr.

3) Es fehlt an einem allgemeinen Ausdruck für die gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Gruppen zu einander; sogar äusserlich konnten dieselben nicht zu einem Ganzen zusammengefasst werden, weshalb diese Systeme stets unvollständig waren.

Da das periodische Gesetz in den Oxydformen und Atomgewichten unveränderliche Zahlenwerthe zur Vertheilung der Elemente besitzt, so bedingt dasselbe die Gruppierung von einander thatsächlich sehr ähnlichen Elementen, und entspricht zugleich den Principien, welche nacheinander zu künstlichen Systemen geführt haben. Folglich giebt dieses Gesetz die Möglichkeit, ein von jeglicher Willkür befreites, möglichst vollkommenes System aufzubauen. Aus Obigem und aus den weiter folgenden Betrachtungen erhellen die Vorzüge und Eigenschaften dieses Systems. Ich will bloss bei der Anwendung dieses Systems zur Bestimmung der Stellen einiger Elemente, welche zu den verschiedenartigsten Deutungen Anlass gegeben haben, länger verweilen. Doch muss ich einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken.

Die Stellung eines Elementes R im System wird durch die Reihe und Gruppe, zu denen das Element R gehört, bestimmt, also durch die in derselben Reihe nebenanstehenden Elemente X und Y, sowie durch zwei Elemente aus derselben Gruppe mit nächst kleinerem (R') und nächst grösserem (R'') Atomgewicht. Die Eigenschaften von R lassen sich aus den bekannten Eigenschaften von X, Y, R', R'' bestimmen. So finden wir im System folgende Reihen:

(n - 2)te Reihe X' R' Y'
 nte Reihe X R Y (R'' - R ist ungefähr = R - R' =
 gegen 45).

(n + 2)te Reihe X'' R'' Y''.

Folglich kann man zur Bestimmung der Eigenschaften entsprechender Verbindungen Proportionen ansetzen und die mittleren Werthe bestimmen; so sind eigentlich die Eigenschaften aller Elemente in inniger gegenseitiger Abhängigkeit. Das Verhältniss von R einerseits zu X und Y, sowie andererseits zu R' und R'' nenne ich die Atomanalogie eines Elementes; so sind As und Br einerseits, und S, *) Te andererseits Atomanaloga von Se, dessen Atomgewicht den mittleren Werth

$78 = \left(\frac{75 + 80 + 32 + 125}{4} \right)$ besitzt; dem entsprechend steht

SeH^2 nach den Eigenschaften in der Mitte zwischen AsH^3 — BrH — und SH^2 — TeH^2 u. s. w. Nur in den Endreihen und Endgruppen sind die atomanalogen Verhältnisse nicht vollkommen gültig, obgleich man auch hier deutlich gegenseitige Beziehungen beobachten kann, welche bedingungsweise auch durch arithmetische (nicht geometrische) Proportionen ausgedrückt werden können; z. B. $X' : X = R' : R = Y' : Y$, oder $X' : R' = X : R = X'' : R''$ u. s. w. In diesen gegenseitigen Verhältnissen, auf welche das auf dem periodischen Gesetz begründete System hinweist, ist die Möglichkeit zur Erklärung vieler einzelstehender zweifelhafter Facta geboten.

Ueber die Stellung des Berylliums im System sind seit den Untersuchungen von *Awdeeff* verschiedene Meinungen ausgesprochen worden. *Awdeeff* gab dem Oxyd die Magnesiaformel, andererseits aber entspricht das Glycin⁵⁵⁾ der Thonerde in den Eigenschaften. Das periodische Gesetz liefert folgende Beweise zur Bestätigung der Formel BeO .⁵⁶⁾ Bei Annahme der Formel Be^2O^3 müsste das Atomgewicht des Berylliums $\frac{3}{2} 9,4 = 14,1$ sein; in solchem Falle wäre dieses Element im System nicht unterzubringen, weil es neben Stickstoff zu stehen käme, deutlich säurebildende Eigenschaften besitzen und höhere Oxyde von der Formel Be^2O^5 und BeO^3 bilden müsste, wozu es nicht befähigt ist. Nimmt man dagegen für das Oxyd die Formel BeO und für das Metall das Atomgewicht = 9,4 an, so kommt dasselbe in Uebereinstimmung mit den Formeln der Oxyde und allen Eigenschaften zwischen $\text{Li} = 7$ und $\text{B} = 11$ zu stehen. Zum Beweise genügen folgende Proportionen:

1) $\text{Be} : \text{Li} = \text{B} : \text{Be}$. Und in der That sind die basischen Eigenschaften in BeO viel schwächer ausgedrückt, als in

*) A. a. O. S. 165 irrthümlich Sn. K. S.

Li^2O , noch schwächer, als in BeO , in B^2O^3 . Chlorberyllium ist flüchtiger als Chlorlithium, noch flüchtiger ist Chlorbor und dergl. mehr.

2) $\text{Be} : \text{Mg} = \text{Li} : \text{Na} = \text{B} : \text{Al}$. Wenn Berylliumoxyd eine weniger energische Base als MgO ist, so reagirt dem entsprechend Li^2O schwächer als Na^2O und B^2O^3 als Al^2O^3 . Daher löst sich auch Glycinerde in KHO . Ebenso ist der unvollkommene Isomorphismus der Salze von BeO und MgO , welche zuweilen in den Krystallformen sogar bedeutende Unterschiede zeigen, nicht von Belang, weil dieselben Verhältnisse zwischen den Salzen von Li und Na , sowie den Verbindungen von B und Al vorkommen. So z. B. ist das Fluorberyllium in Wasser löslich, das Fluormagnesium nicht, ganz wie Fluorbor in Wasser löslich, Fluoraluminium unlöslich ist.

3) $\text{Be} : \text{Al} = \text{Li} : \text{Mg} = \text{B} : \text{Si}$. Wenn also trotz der verschiedenen Oxydformeln das Berylliumoxyd in vielen Beziehungen der Thonerde entspricht, so besitzen auch Li^2O und MgO ähnliche Eigenschaften, desgleichen B^2O^3 und SiO^2 .

Wenn ferner das Volum eines Aequivalents $\text{BeO} = \frac{25,4}{3,05} = 8,3$

einem Aequivalentvolum von Thonerde $\frac{1}{3}\text{Al}^2\text{O}^3 = \frac{1}{3} \frac{102,6}{4,0} = 8,5$

nahe kommt, so wiederholt sich diese Uebereinstimmung an den entsprechenden Li - und $\frac{1}{3}\text{Mg}$ -Verbindungen, sowie an $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3$ mit $\frac{1}{2}\text{SiO}^2$ verglichen. So ist das Volum von $\text{LiCl} = 21$, folglich $\text{Li}^2\text{Cl}^2 = 42$, entsprechend $\text{MgCl}^2 = 44$; das Volum von $\text{BCl}^3 = 87$, folglich $\frac{2}{3}\text{BCl}^3 = 58$, entsprechend $\frac{1}{2}\text{SiCl}^4 = 56$ ($\text{SiCl}^4 = 112$); das Volum von $\text{B}^2\text{O}^3 = 39$, folglich $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3 = 13$, während das Volum $\text{SiO}^2(\text{amorph}) = 27$, folglich $\frac{1}{2}\text{SiO}^2 = 13,5$. Daher beweist die Bemerkung *Rose's* von den nahen Aequivalentvolumen der Glycinerde mit der Thonerde nicht die Uebereinstimmung in den Oxydformeln. Wenn BeO in den für Al^2O^3 charakteristischen Formen krystallisirt, so krystallisirt auch ZrO^2 in denselben Formen.

So wäre die bezügliche Stellung des Be im System in allen Punkten erklärt⁵⁷⁾, so dass der Gruppe Li , Na , K , Rb , Cs eine in allen Beziehungen parallele Gruppe Be , Mg , Ca , Sr , Ba aufgestellt werden kann. Ebenso erhellt aus dem Vorhergehenden die Stellung von B im Verhältniss zu C , Si , Al , weshalb ich für genügend halte, folgende Proportionen aufzuschreiben: $\text{B} : \text{Al} = \text{Be} : \text{Mg}$; $\text{B} : \text{C} = \text{Be} : \text{B}$; $\text{B} : \text{Si}$

= Be : Al. Man kann noch zufügen B : P = C : S, wie aus den Tabellen und daraus zu ersehen ist, dass B die Verbindungen BCl^3 , B^2O^3 , BH^3O^3 , entsprechend PCl^3 , P^2O^3 , PO^3H^3 und dergl. mehr liefert; diese Verhältnisse stimmen mit den zwischen CO^2 , C^2H^2 , CH^2O^2 und SO^2 , S^2H^2 , SH^2O^2 herrschenden überein.

Aus den bemerkenswerthen Untersuchungen über das Vanadium von *Roscoe* folgt die quantitative und in vielen Fällen auch die qualitative Analogie (z. B. für das Oxychlorür) dieses Elementes mit dem Phosphor. Die Stellung des V im System lässt sich durch folgende Proportionen ausdrücken, welche, wie mir scheint, keiner weiteren Erklärungen bedürfen: 1) $\text{V} : \text{P} = \text{Nb} : \text{As}$ oder $\text{V} : \text{As} = \text{Nb} : \text{Sb} = \text{Ta} : \text{Bi}$; 2) $\text{V} : \text{P} = \text{Ti} : \text{Si} = \text{Cr} : \text{S}$; 3) $\text{V} : \text{Cr} : \text{Ti} = \text{Nb} : \text{Mo} : \text{Zr}$. Aus diesen Proportionen folgt, dass die wahren Atomanaloga von V einerseits Ti und Cr sind, sowie andererseits Nb und Ta, mit welchen dasselbe auch mehr Aehnlichkeit, als mit dem P besitzt, wie Cr dem Mo und W näher steht, als dem S. Die entsprechenden Ti-, Cr- und V-Verbindungen ähneln einander in ihrem Verhalten, Eigenschaften und sogar im Aussehen. So stimmt die gelbe Farbe der Chromsäuresalze mit der Farbe vieler Vanadsäuresalze überein, desgleichen die grüne Farbe der Vanadoxydsalze mit den Chromoxydsalzen. Die Verbreitung von V in der Natur entspricht der Vertheilung von Ti und Cr. Der Aehnlichkeit zwischen den Oxychlorüren VOCl^3 und POCl^3 entspricht die Analogie von CrO^2Cl^2 mit SO^2Cl^2 , und weiter entspricht dieses Verhältniss dem interessanten Fall von Isomorphismus, welchen *Marignac* beobachtet hat zwischen R^2TiF^6 , R^2NbOF^5 , $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$.*).

Ueber die Stellung des Thalliums im System sind, wie bekannt, nach Untersuchung seiner Eigenschaften hauptsächlich durch *Lamy* die verschiedensten Ansichten ausgesprochen worden. Nach dem periodischen Gesetz kommt dieses Element in die elfte Reihe, zwischen $\text{Au} = 197$ und $\text{Hg} = 200$ einerseits, sowie $\text{Pb} = 207$ und $\text{Bi} = 208$ andererseits zu stehen, und zwar auf Grund der höchsten Oxydformen Tl^2O^3 in die dritte Gruppe beim $\text{Al} = 27$ (und $\text{In} = 113$, wie wir

*) Als Fortsetzung dieser Reihe (s. *Marignac*, Bibliothèque univ. de Genève, T. XXIII; Ann. chim. phys. [3] LXIX) sind folgende isomorphe, obgleich ziemlich zweifelhafte, Salze $\text{R}^2\text{MnO}^3\text{F}^3$ und $\text{R}^2\text{OsO}^4\text{F}^2$ zu betrachten.

im folgenden Capitel sehen werden). Besagte Stellung entspricht allen Eigenschaften des Tl, wenn auch auf den ersten Blick das Thalliumoxyd wenig Analogien mit der Thonerde zeigt und Zweifel an der Richtigkeit der Stellung hervorruft. Doch genügt die Proportion $Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si$, um die Ueberzeugung von der Natürlichkeit dieser Stellung zu gewinnen. Wie Hg bloss in dem höchsten Oxyde HgO einige Aehnlichkeit mit MgO besitzt, oder PbO^2 mit SiO^2 , so zeigt auch Tl bloss im höchsten Oxyde Tl^2O^3 einige Aehnlichkeit mit Al. HgO und MgO sind Basen, welche Salze RX^2 geben, Tl^2O^3 und Al^2O^3 sind weniger energische Basen, welche neutrale und basische Salze RX^3 liefern, dagegen sind PbO^2 und SiO^2 schwach saure Oxyde. Das Thalliumoxyd ist im Verhältniss zu Säuren eine energischere Base als Al^2O^3 , ganz wie HgO aus den Salzen MgO verdrängt. Wenn Tl ausser Tl^2O^3 noch das stark basische Oxydul Tl^2O liefert, wozu Al nicht befähigt ist, so giebt auch Hg ausser HgO noch Hg^2O , während für Mg bloss eine Oxydform bekannt ist, ganz wie Pb zum Unterschiede von Si ausser PbO^2 noch das stark basische Oxyd PbO liefert. Die höheren Oxyde HgO , Tl^2O^3 , PbO^2 , Bi^2O^5 treten im Verhältniss zu den niederen Formen Hg^2O , Tl^2O , PbO , Bi^2O^3 als Hyperoxyde auf. Dass in Bi^2O^3 die basischen Eigenschaften schwächer ausgedrückt sind, als in PbO , Tl^2O , findet eine Erklärung in den stärker sauren Eigenschaften von Bi^2O^5 im Verhältniss zu Tl^2O^3 , HgO ; wenn Tl^2O in den Salzen theilweise dem K^2O entspricht, so ist auch zwischen PbO in den Salzen PbX^2 und CaO , sowie zwischen Bi^2O^3 in den Salzen BiX^3 und den Elementen der dritten Gruppe, welche Salze RX^3 liefern, einige Aehnlichkeit zu finden. Die höchsten Oxyde sind farbige Pulver, lassen sich zu niederen Oxyden und bis zu den Metallen reduciren; beim Glühen entwickeln sie Sauerstoff. Quecksilber liefert ein dem höchsten Oxyd entsprechendes beständiges Chlorid $HgCl^2$; das Thalliumchlorid ist dargestellt, doch zersetzt sich dieser Körper ($TlCl^3$ oder wahrscheinlich Tl^2Cl^6) leicht in der Hitze unter Chlorentwicklung, wobei die niedere Verbindungsform $TlCl$ erhalten wird. Daraus lässt sich erklären, warum Blei und Wismuth keine Verbindungen $PbCl^4$ ⁵⁸⁾ und $BiCl^5$, sondern die beständigen Körper $PbCl^2$ und $BiCl^3$ liefern. $BiCl^3$ wird durch Wasser leicht zersetzt, $PbCl^2$ bloss in der Glühhitze durch Wasserdampf, $TlCl$ ist beständig. Das Thallium ist schwerer flüchtig als

Hg und leichter flüchtig als Bi oder Pb. Alle erwähnten Eigenschaften finden in folgenden Proportionen einen Ausdruck: 1) $Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si$; 2) $Tl : K = Pb : Ca$; 3) $Tl : Hg = Pb : Tl = Bi : Pb$. Man darf nicht vergessen, dass diese Verhältnisse nicht willkürlich sind, nicht bloss die Beziehungen der Eigenschaften, sondern der Atomgewichtszahlen ausdrücken. So findet die Proportion $Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si$ ihren Ausdruck in folgenden Zahlen: $204 : 200 : 207 = 27 : 24 : 28$. Wenn wir an Stelle des Zeichens der geometrischen Proportion ($:$) das in der arithmetischen Proportion (siehe oben) gebräuchliche setzen, so erhalten wir in Wirklichkeit Reste $204 - 200 - 207 = 27 - 24 - 28$. Doch ist dabei in Betracht zu ziehen, dass wir erstens die wahre Grösse der Atomgewichte nicht genau kennen, und zweitens ist nicht zu vergessen, dass keine vollkommen genauen Verhältnisse zu erwarten sind, weil uns die wahre Function, welche die Abhängigkeit der Eigenschaften von den Atomgewichten ausdrückt, unbekannt ist. Ausserdem unterliegt es keinem Zweifel, dass ausser diesen primären Eigenschaften, welche die Aehnlichkeit und die Stellung der Elemente im System bedingen, dieselben noch selbständige individuelle Eigenschaften besitzen. Letztere werden wahrscheinlich bei genauerer Bestimmung der oben erwähnten Function ihre Erklärung finden in den uns für jetzt unerklärten scheinbaren Unregelmässigkeiten in den Veränderungen der Atomgewichte. Es ist auch beim periodischen Gesetze eine Art von Perturbationen zu erwarten, welche dennoch die Richtigkeit des Gesetzes nicht in Zweifel stellen können. So ist im angeführten Beispiel der Uebergang von HgO zu Hg^2O und von Tl^2O^3 in die entsprechende Form Tl^2O eine solche Perturbationserscheinung; denn nach den höheren Oxydformen liessen sich ungleich zusammengesetzte Oxydule erwarten; dieselben stehen zu einander in ähnlichem Verhältniss, wie Cu^2O oder Ag^2O zu K^2O oder Na^2O . Das Quecksilberoxydul ist in vielen Beziehungen dem Silberoxyd ähnlich, wie Thalliumoxydul dem Kaliumoxyd; dennoch stimmen die Salze HgX und TlX mehr mit einander und mit AgX überein, als AgX und KX untereinander. Diese Erscheinungen sind schon sehr complicirt und ich erwähne ihrer bloss, um auf jene weiteren Aufgaben, welche durch Anwendung des periodischen Gesetzes zum System der Elemente hervorgerufen werden, aufmerksam zu machen. Wie mir scheint, darf das periodische Gesetz bei weiterer Ausarbeitung der

Chemie nicht ausser Acht gelassen werden, obgleich ich weiss, dass dasselbe auch selbst weiterer Entwicklung bedarf.

Ich lasse noch die Bemerkung folgen, dass die systematische Darlegung chemischer Thatsachen für Anfänger durch die Anwendung des periodischen Gesetzes in vielen Beziehungen gewinnt. Zu dieser Ueberzeugung bin ich bei meinen Vorlesungen in den letzten zwei Jahren, sowie beim Zusammenstellen meines jetzt vollständig erschienenen Handbuches der anorganischen Chemie (in russischer Sprache), welchem das periodische Gesetz zu Grunde liegt, gekommen.

3) Die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung der Atomgewichte wenig erforschter Elemente.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes, welches nur wenige Verbindungsstufen mit Sauerstoff und anderen oder allgemein keine verschiedenartigen Verbindungen liefert, ist ausser dem bekannten Aequivalent (im Verhältniss z. B. zum H) noch die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des einfachen Körpers (Wärmecapacität) oder seiner Verbindungen (Dampfdichte, Wärmecapacität) oder die Auffindung von Isomorphiefällen nothwendig. Da einige dieser Bestimmungen mit praktischen Schwierigkeiten verknüpft sind und in manchen Fällen auch die Untersuchungsmethoden mangelhaft, so sind für viele Elemente die Atomgewichte auf Grund zuweilen sehr unsicherer Merkmale festgestellt. So ertheilt man oft bei Mangel an anderen sicheren Merkmalen starken Basen die Formel RO (aus welchem Grunde hauptsächlich die Oxyde von Ce, Yt, Di, La diese Form erhalten haben), schwächeren Basen die Formel R^2O^3 (weshalb dem Uranoxyd diese Form gegeben wird), sauren Oxyden die Formeln RO^2 , R^2O^5 , RO^3 . Diese Beweisführung hat sich als falsch erwiesen, seit für das Berylliumoxyd mit schwach basischen Eigenschaften die Zusammensetzung BeO und für die deutlich basischen Oxyde von Th, Zr die Formel RO^2 festgestellt worden sind. Uebrigens genügt es, daran zu erinnern, dass die höchsten Sauerstoffverbindungen OsO^4 und RuO^4 nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die basischen und sauren Eigenschaften der Oxyde nicht bloss durch die Anzahl der Sauerstoffatome im Oxyd, sondern auch durch die Eigen-

schaften des Elementes bedingt werden. Der Beweis dazu ist in obigen Erörterungen über das Wesen des periodischen Gesetzes gegeben. So muss das nach Th kommende Element (zwölfte Reihe) mit dem Atomgewicht von ungefähr 235 selbst in der Oxydform R^2O^5 basische Eigenschaften besitzen. Aus demselben Grunde sind viele Oxydformeln besonders von seltenen noch wenig untersuchten Elementen unbegründet, so in Bezug auf In, Ur, Ce, La, Di, Yt, Er. Es sind an denselben selten Fälle von erwiesenem Isomorphismus beobachtet worden, und einige vereinzelt stehende dahin gehörige Thatsachen, wie der Isomorphismus von Zirkonium- und Berylliumoxyd mit der Thonerde, können nicht zu festen Schlussfolgerungen führen. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass der Isomorphismus nur eine schwache Stütze zu Schlüssen über die atomistische Zusammensetzung der Körper bietet, wie schon aus den Erscheinungen der Isomorphie bei verschiedener Zusammensetzung (*Laurent, Dana*) und aus oben erwähnten, von *Marignac* beobachteten Erscheinungen zu sehen ist. Ohne mich weiter in dieses umfangreiche und noch ziemlich verwirrte Gebiet zu vertiefen, will ich nur bemerken, dass auch die Wärmecapazität, sowie der zusammengesetzten, als der einfachen Körper nicht immer scharfe Resultate liefert. Daher bleiben schliesslich zum Urtheil über die Grösse der Atomgewichte nur zwei feste Kriterien: die Bestimmung der Dampfdichte⁵⁹⁾ von vielen Verbindungen des gegebenen Elementes, und weiter Kriterien rein chemischer Natur, oder Folgerungen aus der Zusammensetzung der verschiedenen Oxydationsformen, aus der Aufindung von Analogien mit genügend untersuchten Elementen und dergl. mehr. Die Wärmecapazität und der Isomorphismus können nur als Hilfsmittel betrachtet werden. Für die oben erwähnten seltenen Metalle mangeln diese Data fast vollständig; denn letztere liefern mit geringen Ausnahmen bloss nicht flüchtige Verbindungen, welche überdies noch zu wenig untersucht sind, um Schlüsse über analoge Verhältnisse zu rechtfertigen.

In solchen Fällen kommt das periodische Gesetz der Sache zu Hülfe, als neue Gesetzmässigkeit zwischen den chemischen Eigenschaften und dem Atomgewicht. Bei Annahme dieses Gesetzes kann man auf Grund des bekannten Äquivalents und einiger bekannten Eigenschaften eines Elementes und seiner Verbindungen das Atomgewicht desselben feststellen. Wenn man das durch das höchste Oxyd eines Elementes

gegebene Aequivalent E (d. h. die Zusammensetzung des Oxyds ist E^2O , des Chlorürs ECl) mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 multiplicirt, so erhält man die Werthe der für letzteres möglichen Atomgewichte. Eine von diesen Zahlen, und zwar die E^n , welche einer im System noch unbesetzten Stelle und zugleich den atomanalogen Verhältnissen des Elementes entspricht, drückt dessen wahres Atomgewicht aus. Denn nach Allem, was bis jetzt bekannt ist, zu urtheilen, kommt auf eine bestimmte Stelle im System bloss ein Element zu stehen, zugleich sind die atomanalogen Verhältnisse der Elemente ihrem Wesen nach sehr einfach.

Es sei z. B. ein Element gegeben, welches ein sich nicht höher oxydirendes, nicht sehr energisches basisches Oxyd mit dem Aequivalent = 38 (man muss nicht vergessen, dass diese Zahl mit einem gewissen unausbleiblichen Fehler behaftet ist) liefert. Es fragt sich nun, welches ist sein Atomgewicht, oder die Formel des Oxyds? Nimmt man für das Oxyd die Formel R^2O an, so ist $R = 38$ und das Element in die erste Gruppe zu stellen; doch ist besagte Stelle schon von $K = 39$ besetzt, zugleich gehört dorthin nach der Atomanalogie eine lösliche und energische Base. Nimmt man weiter für das Oxyd die Formel RO an, so ist das Atomgewicht = 76, welches wiederum in die erste*) Gruppe nicht passt, denn $Zn = 65$, $Sr = 87$; alle Stellen für Elemente mit geringem Atomgewicht sind in derselben Gruppe ausgefüllt. Nimmt man für das Oxyd die Formel R^2O^3 an, so ist das Atomgewicht $R = 114$ und das Element in die dritte Gruppe zu stellen, in welcher in der That eine unbesetzte Stelle zwischen $Cd = 112$ und $Sn = 118$ für ein Element mit dem annähernden Atomgewicht von 114 sich vorfindet. Nach der Atomanalogie mit Al^2O^3 und Tl^2O^3 , sowie mit CdO und SnO^2 zu urtheilen, muss das Oxyd des gegebenen Elementes schwach basische Eigenschaften besitzen. Folglich wäre das Element in die dritte Gruppe zu stellen. Nimmt man für das Oxyd die Formel RO^2 an, so ist das Atomgewicht = 152; ein solches Element ist in die vierte Gruppe nicht unterzubringen, weil auf die unbesetzte Stelle in derselben ein Element mit dem Atomgewicht 162 und schwach sauren Eigenschaften (als Uebergang von PbO^2 zu SnO^2) kommen muss. Ein Element mit dem Atomgewicht 152 kann ausserdem in die achte Gruppe eingereiht werden,

*) Soll offenbar heissen »zweite«. K. S.

doch muss dasselbe als Uebergang von Pd zu Pt so hervortretende Eigenschaften besitzen, dass dieselben bei Untersuchung eines Körpers nicht unbeachtet bleiben können; wenn daher das gegebene Element diese Eigenschaften nicht besitzt, so entspricht demselben weder das angeführte Atomgewicht, noch die Stellung in der achten Gruppe. Nimmt man für das Oxyd die Formel R^2O^5 an, so ist $R = 190$, was in die fünfte Gruppe nicht passt, weil $Ta = 182$ und $Bi = 208$, dabei besitzen dieselben in der Form R^2O^5 saure Eigenschaften.

Eben so wenig entsprechen die Oxydformen RO^3 und R^2O^7 unserem Elemente, daher ist das einzig mögliche Atomgewicht desselben $= 114$ und seine Oxydformel R^2O^3 . Ein solches Element ist das Indium. Das Aequivalent desselben ist nach den Bestimmungen von *Winkler* $= 37,8$, folglich muss das Atomgewicht $= 113$ (bis jetzt wurde $R = 75$ und die Oxydformel InO angenommen) und die Zusammensetzung des Oxyds gleich In^2O^3 angenommen werden. Aus der dritten Gruppe sind Atomanaloga Al und Tl, sowie aus der siebenten Reihe Cd und Sn.

Wollen wir die aus den Atomanalogen hergeleiteten wahrscheinlichen Eigenschaften des Indiums mit den in Wirklichkeit beobachteten vergleichen.

Da die Atomanaloga von Indium, Cd und Sn, leicht reducirbar sind (sogar aus ihren Lösungen durch Zink), so muss auch das Indium auf diese Weise zu erhalten sein. Da Ag (siebente Reihe, erste Gruppe) schwerer schmelzbar ist als Cd, ebenso Sb im Vergleich zu Sn, so muss nach der Atomanalogie Ag, Cd, In, Sn, Sb Indium leichter schmelzbar (es schmilzt bei 176°) sein als Cd. — Ag, Cd und Sn sind weiss, von granlichweisser Farbe; diese Eigenschaften kommen auch dem In zu. Cd ist specifisch leichter als Ag, Sb um ein Unbedeutendes leichter als Sn, folglich muss Indium ein etwas geringeres specifisches Gewicht als das mittlere zwischen Cd und Sn besitzen. In Wirklichkeit ist dem auch so. $Cd = 8,6$; $Sn = 7,2$; folglich muss das spec. Gewicht von In kleiner als 7,9 sein, beobachtet ist 7,42. — Da Cd und Sn in der Glühhitze sich oxydiren und an der Luft nicht rosten, so müssen diese Eigenschaften auch im In ausgesprochen sein, wenn auch schwächer als im Cd und Sn, weil Ag und Sb sich noch schwieriger oxydiren. — Alles Angeführte stimmt mit dem Experiment überein. Zu denselben Schlüssen gelangt

man auch beim Vergleich von In mit Al und Tl. So ist z. B. das spec. Gewicht von Al = 2,67, von Tl = 11,8, das mittlere wäre 7,2.

Jetzt wollen wir zu den Eigenschaften des Oxyds und den Reactionen der Salze übergehen. Indium und dessen Atomanaloga stehen in den unpaaren Reihen, weshalb die höheren Oxyde keine starken Basen sein können; der basische Charakter muss in In^2O^3 schwächer als in CdO und Tl^2O^3 , zugleich stärker als in Al^2O^3 und SnO^2 ausgedrückt sein. Diese Schlüsse finden ihre thatsächliche Bestätigung in Folgendem. Die Oxyde von Al und Sn lösen sich in den Alkalien zu bestimmten Verbindungen, während die Oxyde von Cd und Tl in Alkalien unlöslich sind; daher löst sich auch In^2O^3 in Alkalien, obgleich nicht zu bestimmten Verbindungen. Die Oxyde von Cd, Sn, Al und Tl sind schwer schmelzbare Pulver, ganz wie In^2O^3 . Das Hydrat von In^2O^3 bildet, ganz wie zu erwarten steht, eine farblose Gallerte. Die Oxyde Al^2O^3 und SnO^2 werden leicht aus den Salzlösungen durch kohlenensaures Baryum gefällt, ebenso In^2O^3 . Schwefelwasserstoff schlägt aus sauren Lösungen Cd und Sn nieder, folglich wird auch In gefällt. Alle diese Reactionen sind durch das Experiment bestätigt.

Weiter folgen einige Facta, welche theilweise nicht beobachtet, theilweise bis jetzt ungenügend untersucht worden sind, sich jedoch auf Grund der Atomanalogie folgern lassen. Das Indium muss auf gebräuchliche Art darstellbares flüchtiges Indiumäthyl InAc^3 liefern können, weil CdAc^2 und SnAc^4 *) existiren; dasselbe muss nach der Atomanalogie zu urtheilen bei ungefähr 150° sieden⁶⁰). Da zwei Atomanaloga von Indium, Sn und Tl, noch je ein niederes, basischeres Oxyd ausser dem höheren Oxyd liefern, so wird wahrscheinlich auch In ein an der Luft in Oxyd übergehendes Oxydul InO oder In^2O geben können⁶¹). Wahrscheinlich wird das Indiumchlorid, InCl^3 oder In^2Cl^6 , in der Hitze kein Chlor abgeben⁶²), weil SnCl^4 diese Fähigkeit nicht besitzt. Da das schwefelsaure Cadmium mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz

*) Cadmiumäthyl ist wenig untersucht und doch der Untersuchung aus vielen Gründen werth; als Atomanalogen von Zn und Hg muss es bei 130° sieden. Die Untersuchungen von Indium- und Thalliumäthyl werden neues Licht auf das leider wenig bekannte Aluminiumäthyl werfen.

von der Formel $K^2Cd(SO^4)^2$ und Aluminium Alaun $KAl(SO^4)^2$ giebt, so wird auch Indium ohne Zweifel ein ähnliches Doppelsalz liefern, doch lässt sich nicht bestimmen, ob dasselbe mit Alaun isomorph sein wird*). 63)

Um die Richtigkeit der oben angeführten Abänderungen in dem Atomgewicht und in der Oxydformel von In zu prüfen, habe ich dessen Wärmecapacität bestimmt und dieselbe in Uebereinstimmung mit dem periodischen Gesetze = 0,055 gefunden.**) Etwas früher hat *Bunsen* die Wärmecapacität von In bestimmt, indem er dabei sein neues, elegantes, calorimetrisches Verfahren prüfen wollte. Da beide Zahlen (*Bunsen* fand 0,057) übereinstimmen, so unterliegt die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes zu Correctionen in den Atomgewichten wenig untersuchter Elemente keinem Zweifel. Daher lasse ich Betrachtungen auch über andere Elemente folgen und bemerke nur vorläufig, dass ich schon in dem Umstande, dass allen bis jetzt mehr oder weniger bekannten Elementen auf Grund des periodischen Gesetzes eine bestimmte Stelle im System angewiesen werden konnte, eine nicht geringfügige Bestätigung von der Richtigkeit dieses Gesetzes sehe. Bevor ich das Indium verlasse, will ich nur noch darauf hinweisen, dass das Indium, wie es bis zu einem gewissen Grade Zn und Cd analog ist und in der Natur als deren Begleiter auftritt, auch im System neben dieselben zu stehen kommt, und zwar in ähnlichem Verhältniss, wie z. B. Nb zu Ti und Zr.

Die Constitution der Uranverbindungen giebt noch bis jetzt zu vielfachen Zweifeln Anlass, obgleich die classische Untersuchung von *Peligo*t schon die wichtigsten Punkte in der Geschichte dieses Elementes aufgeklärt hat. Die von ihm aufgestellte und gegenwärtig gültige Oxydformel ist U^2O^3 und das Atomgewicht = 120. Unter diesen Bedingungen ist dem Uran keine bestimmte Stelle im System anzuweisen, weder dem Atomgewichte nach (denn in der siebenten Reihe ist vom Ag = 108 bis zum J = 127 keine Stelle unbesetzt), noch in Bezug auf seine

*) Da ich bloss über eine unbedeutende Quantität Indium disponire, so konnte ich bis jetzt bloss ein unvollständiges Experiment anstellen. Eine saure Lösung von schwefelsaurem Indium gab mit der äquivalenten Menge K^2SO^4 nach Zusatz von Weingeist über Schwefelsäure kugelförmige Krystallaggregate aus mikroskopischen Würfeln (nicht bloss an der Form, sondern auch an der Abwesenheit von doppelter Lichtbrechung erkannt).

**) *Bullet. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg* 1870, 445.

Eigenschaften; alle Eigenschaften desselben widersprechen sogar der Annahme des gegenwärtig gültigen Atomgewichtes. Bei einiger äusseren Aehnlichkeit mit den Metallen der Eisen-Gruppe (die Existenz von UO , U^2O^3 , U^3O^4) unterscheidet sich das Uran von denselben dadurch, dass es ein grosses spec. Gewicht (18,4) besitzt, dass es ein flüchtiges UCl^2 giebt, dass das Oxyd nur Salze von der Zusammensetzung UOX und keine Salze UX^3 bildet, dass es bei grösserem Atomgewicht im Verhältniss zum Eisen schwerer reducirbar ist, während das Oxyd schwächere basische Eigenschaften besitzt. Diese Betrachtungen lassen ein anderes Atomgewicht für das Uran voraussetzen. Indem man, wie beim In genau erörtert worden ist, vom bekannten Aequivalent ausgeht (für das $U=40$, beinahe übereinstimmend mit $In=38$), findet man, dass U in die sechste Gruppe zu stellen ist, dass folglich dem Oxyd die Formel UO^3 und dem Element das Atomgewicht 240 zukommt. In solchem Falle kommt es in die zwölfte Reihe, wo sich schon Th vorfindet, zu stehen. Der grösste Zweifel, welcher hierbei sich einstellt, ist der, dass das Uranoxyd ein an Sauerstoff so reicher Körper ist, wie wir es bloss an säurebildenden Oxyden zu sehen gewohnt sind. Dagegen lässt sich ausser den zu Anfang dieses Capitels angestellten Betrachtungen noch Folgendes bemerken:

1) Die Atomanaloga von U (aus den paaren Reihen) sind: Th = 230 mit dem stark basischen Oxyd ThO^2 , und Cr, Mo, W, welche wie U Oxyde von der Form RO^3 liefern; in diesen Oxyden nimmt, wie auch in den anderen Gruppen (siehe Cap. 1), mit wachsendem Atomgewicht der basische Charakter zu und der saure ab. So sind die sauren Eigenschaften in CrO^3 deutlicher ausgedrückt als in MoO^3 oder WO^3 . Die schwächer sauren Eigenschaften von MoO^3 und WO^3 sind schon in der Fähigkeit verschiedene polysaure Salze, sowie mit Phosphor-, Kiesel-, Schwefelsäure und dergl. mehr salzartige*) Körper bilden zu können, zu sehen. In dem Uranoxyd sind noch saure Eigenschaften, wenn auch nicht mehr so deutlich, zu bemerken, wie aus Folgendem erhellt:

*) Das Uranoxyd steht in einem gewissermaassen ähnlichen Verhältniss zur Phosphorsäure, wie Molybdän- und Wolframsäure, was zu einem vergleichenden Studium dieser drei Oxyde im Verhältniss zur Phosphorsäure auffordert. Siehe darüber meine »Grundzüge der Chemie«, T. II, S. 281 bis 285.

2) Aus den Lösungen von Uranoxydsalzen werden durch ätzende Alkalien keine Oxydhydrate, sondern bestimmte Verbindungen von Uranoxyd mit Alkalien ausgeschieden, weshalb das Uranoxyd auch zuweilen als Uransäure bezeichnet wird. Die Zusammensetzung der alkalihaltigen Niederschläge $R^2U^2O^7$ ($U = 240$) entspricht vollkommen den doppelsauren Salzen von Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure. Die Alkalisalze des Uranoxyds scheiden das Alkali weder bei Einwirkung von Wasser, noch von Säuren ab.

3) Der saure Charakter des Uranoxyds spricht sich schon darin aus, dass dasselbe bloss Salze von der Zusammensetzung UO^2X^2 liefert (X bezeichnet einen Säurerest; $U = 240$). Nach der Zusammensetzung müssen diese als basische Salze betrachtet werden, obgleich sie deutlich saure Eigenschaften besitzen; zugleich erinnern sie an Säurechloranhydride, entsprechend z. B. WO^2Cl^2 , WO^2F^2 , MoO^2Cl^2 , was unter Anderem aus der Zersetzbarkeit des UO^2Cl^2 und des ausgezeichnet krystallisirten Doppelsalzes $R^2UO^2Cl^4$, $2H^2O$ durch Wasser*) erhellt; das erwähnte Doppelsalz lässt sich bloss bei Ueberschuss von HCl umkrystallisiren, worin es TeK^2Cl^6 und ähnlichen Verbindungen der Säurechloranhydride entspricht.

4) Das Uranoxyd liefert ausgezeichnet krystallisirte Doppelsalze; z. B. $K^4UO^2(CO^3)^3$, $KUO^2(C^2H^3O^2)^3$, $K^2UO^2(SO^4)^2$, $2H^2O$ und dergl. mehr. In denselben tritt das Uranoxydsalz offenbar als saurer Bestandtheil auf (z. B. $2K^2CO^3 + UO^2CO^3$).

5) Der saure Charakter des Uranmetalls findet eine Bestätigung in der Flüchtigkeit des Uranchlorids, UCl^4 ($U = 240$) und darin, dass letzteres, ähnlich den anderen Säurechloranhydriden, wie $MoCl^4$, $TeCl^4$, $SnCl^4$ und $ThCl^4$, durch Wasser zersetzt wird.

Zum weiteren Beweise der Nothwendigkeit und der Vorzüge einer Abänderung im Atomgewicht des Urans lässt sich noch Folgendes anführen:

Das Atomvolum von $Cr = 7,6$, $Mo = 11$, $W = 10$,
 $U = \frac{240}{18,4} = 13$; dasselbe wächst folglich ganz wie in anderen Gruppen mit Zunahme des Atomgewichtes. So nimmt das

*) Wahrscheinlich ist das in diesen und vielen anderen Uranoxydsalzen enthaltene Wasser als Hydratwasser zu betrachten: $U(OH)^4Cl^2$, $2KCl$ oder $U(OH)^4(Cl^2K)^2$.

Atomvolum in der Gruppe K, Rb, Cs stark zu, weniger bei Ti, Zr, Th, noch weniger bei Fe, Ru, Os u. s. w.; schliesslich sind die Atomvolumina von Cl, Br, J sich beinahe gleich.

Für das Uran lässt sich folgende Proportion ansetzen: $U : Th = Pb : Hg = Te : Sn$; denn obgleich diese Elemente zu verschiedenen Gruppen gehören, d. h. verschiedene Oxydformen liefern, sind die Chlorverbindungen eines jeden Paares von übereinstimmender Zusammensetzung und Eigenschaften. So ist UCl^4 dem $ThCl^4$ ähnlich, $PbCl^2$ dem $HgCl^2$ oder $TeCl^4$ dem $SnCl^4$.

Die Uranoxydulsalze sind mit den Magnesiasalzen nicht isomorph, wie bei der Annahme des gegenwärtig gültigen Atomgewichtes für das Uran, nach welchem U dem Eisen analog sein muss, zu erwarten wäre. Dieser Unterschied ist daraus deutlich zu ersehen, dass Uranoxydul mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz $UK^2(SO^4)^3, H^2O$ liefert ($U=240$), in welchem auf $2K\ 3SO^4$ und nicht, wie in den Salzen der Magnesiagruppe, $2SO^4$ kommen.

Beim Glühen im Wasserstoffgase liefert das Uranchlorid (UCl^4) einen mehr als die Hälfte Chlor enthaltenden Körper; diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der möglichen Bildung von UCl^3 resp. U^2Cl^6 und bleibt unerklärt bei Annahme des bis jetzt gültigen Atomgewichtes (120) für U, weil die Möglichkeit einer Bildung von U^2Cl^3 aus UCl^2 schwer anzunehmen ist.

Regnault hat die Wärmecapacität des Uranoxyduls (welches damals noch für das Metall gehalten wurde) gleich 0,062 gefunden. Nimmt man für das Oxydul ($U=120$) die Formel UO an, so ist die Molecularwärme desselben $136 \cdot 0,062 = 8,4$, d. h. geringer als bei $ZnO = 10,1$ und $HgO = 11,2$, ungeachtet das Atomgewicht des Urans zwischen den Atomgewichten von Hg und Zn steht.*) Nimmt man dagegen das verdoppelte Atomgewicht und für das Oxydul die Formel UO^2 an, so ist die Molecularwärme = 16,9, folglich, wie zu erwarten steht, grösser als bei $MnO^2 = 13,8$ und $SnO^2 = 14,0$ und kleiner als bei $PbCl^2 = 18,5$. Daher spricht die Bestimmung von *Regnault* eher für die Annahme der Formel RO^2 als RO .

*) Zum Vergleich siehe meine Bemerkungen über die Wärmecapacität in »Grundzüge der Chemie«, Th. II, Cap. 3, sowie meine Abhandlung im Journal der russischen chemischen Gesellschaft für 1870 (im Auszuge Zeitschrift für Chemie 1870, 200).

Die vorgeschlagene Abänderung im Atomgewicht des Urans lässt die Natur seiner Verbindungen von einem veränderten Gesichtspunkte aus betrachten und fordert daher zu neuen Untersuchungen über den Grad der Aehnlichkeit mit Cr, Mo*), W auf. Besonders wichtig scheinen mir folgende Versuche:

1) Die Wärmecapacität des metallischen Urans zu bestimmen.⁶⁴⁾ Schon lange wollte ich diese Bestimmung ausführen, konnte aber in Gemeinschaft mit *H. Bauer* das Uran nicht in geschmolzenem Zustande darstellen; wir haben dasselbe stets als Pulver erhalten, welches ich zur Bestimmung wegen mangelnder Ueberzeugung von der Reinheit für untauglich hielt.

2) Die Dampfdichte des flüchtigen Uranchlorids zu bestimmen.⁶⁵⁾

3) Sein Verhalten zum Wasserstoff in der Glühhitze genauer zu untersuchen.

4) Die Salze von Uranoxydul zu untersuchen**) und dabei zu bestimmen, ob dieselben nicht mit den entsprechenden Salzen von ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , TeO_2 isomorph sein werden.

5) Die Krystallformen der entsprechenden Verbindungen von UO_3 , MoO_3 und WO_3 zu vergleichen. Besonders interessant dürfte eine weitere Untersuchung sein von $\text{R}^2\text{UO}_2\text{F}^4$ (*Carrington, Bolton*), wie eine solche von *Marignac* für $\text{R}^2\text{WO}_2\text{F}^4$ vorliegt.

6) Es lässt sich die Existenz eines löslichen (Meta-)Uranoxyds entsprechend den Modificationen der Molybdän- und Wolframsäure voraussehen.

7) Es wäre sehr interessant, die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen von Cr, Mo, W und U einem vergleichenden Studium zu unterwerfen, weil eine grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und sogar in der Farbe der entsprechenden Verbindungen besonders von Cr und U zu bemerken ist.***)

*) Indem ich hier sowie an anderen Orten auf Experimente hinweise, welche auf Grund des periodischen Gesetzes meiner Ansicht nach zu unternehmen wichtig wäre, bezwecke ich nicht, das Prioritätsrecht ihrer Ausführung für mich zu beanspruchen.

**) Die Uranoxydulsalze besitzen ein ausgezeichnetes, ziemlich scharfes Absorptionsspectrum, welches die Entdeckung geringer Quantitäten Urans ermöglicht und daher bei Arbeiten mit Uranoxydul als Leitmerkmal benutzt werden kann, wie schon meine ersten Versuche mit dieser Substanz gezeigt haben.

***) Dieses Factum und noch einige andere (die Aehnlichkeit

Das Interesse eines weiteren Studiums des Urans wird mit Abänderung des Atomgewichtes noch erhöht, weil in solchem Falle das Uranatom das schwerste von den bekannten Elementen ist. Ich lasse noch eine vergleichende Zusammenstellung der Formeln einiger Uranverbindungen bei Annahme des jetzigen und des verdoppelten Atomgewichtes folgen:

	U = 120.	U = 240.
Protoxydulverbindungen	U^2Cl^3 , U^4O .	$UCl^3(U^2Cl^6?)$; U^2O^3 .
Oxydulverbindungen	UCl^2 ; UO . USO^4 , $2H^2O$. $K^2U^2(SO^4)^3H^2O$.	UCl^4 ; UO^2 . $U(SO^4)^2$, $4H^2O$. $K^2U(SO^4)^3H^2O$.
Grünes Oxyd	$U^3O^4 = UOU^2O^3$, analog $FeOFe^2O^3$.	$U^3O^8 = UO^2$, $2UO^3$, analog dem blauen Molybdänoxyd MoO^2 , $2MoO^3$.
Oxydulverbindungen	U^2O^3 ; $UOCl$. $UO(NO^3)$, $3H^2O$. $2UONO^3$, $3H^2O$. $U^2O^2(NH^4)^4(CO^3)^3$. $UO(C^2H^3O^2)H^2O$. $U^2O^2(C^2O^4)$, $3H^2O$.	UO^3 ; UO^2Cl^2 . $UO^2(NO^3)^2$, $6H^2O$. $UO^2(NO^3)^2$, $3H^2O$. $UO^2(NH^4)^4(CO^3)^3$. $UO^2(C^2H^3O^2)^2$, $2H^2O$. $UO^2(C^2O^4)$, $3H^2O$ u. s. w.

Die im Cerit vorkommenden drei Elemente, Cerium, Lanthan und Didym, besitzen nahe Aequivalente [ungefähr 45*)] und Eigenschaften; daher lässt sich für dieselben das Atomgewicht nur schwierig bestimmen. Unwillkürlich verfällt man auf den Gedanken, in diesen Elementen Analoga der Eisengruppe sehen zu dürfen, um so mehr, als das Cerium

von Pt und Pd, Nb und Ta u. a.) bringen auf den Gedanken, dass es ausser den kleinen und grossen Perioden noch vierfache, aus zwei grossen bestehende Perioden giebt. Wenn dem so ist, so müssen in Wirklichkeit die Elemente der sechsten Gruppe aus der achten Reihe in die Mitte von Cr und U zu stehen kommen; dann lassen sich auch einige Unterschiede zwischen MoO^3 und CrO^3 , sowie die Aehnlichkeit ersterer mit WO^3 noch genügender erklären.

*) Nach Bestimmungen von *Beringer*, *Marignac*, *Hermann*, *Bunsen* und *Rammelsberg* ist das Aequivalent von $Ce = 46$, nach *Wolff* = 45,66. Für das Lanthan giebt *Rammelsberg* die Zahl 44,4, *Zschiesche* 45,1, *Holzmann* 46,3, *Czudnowicz* 46,8, *Marignac* 46 bis 47, *Erk* 45,1. Für das Didym *Zschiesche* 46,6 bis 48,1, *Hermann* 46,7, *Marignac* 48, *Erk* 47,4 bis 47,8.

einzelne dem Mangan eigenthümliche Eigenschaften besitzt. Doch ist eine Analogie nur bei oberflächlicher Bekanntschaft mit den Ceritmetallen zulässig. Nimmt man für ihre gewöhnlichen Oxyde die Formel RO an, so sind die Atomgewichte annähernd = 92, was in die achte Gruppe nicht passt. In die achte Gruppe kommen diese Elemente auch dann nicht zu stehen, wenn man ihren Oxyden die Formel R^2O^3 giebt (die Atomgewichte sind dann ungefähr = 138), und zwar nicht bloss aus dem Grunde, dass die Elemente der Gruppe VIII, Reihe 8 ein mittleres Atomgewicht zwischen Pd und Pt (ungefähr $150 = \frac{105 + 195}{2}$) besitzen müssen, sondern haupt-

sächlich, weil die bekannten Eigenschaften dieser Elemente den Eigenschaften der in der achten Gruppe fehlenden Glieder nicht entsprechen. So sind die Ceritmetalle schwer reducirt, liefern nur einige wenige Oxydationsformen; die gewöhnlichen Oxyde besitzen stark basische Eigenschaften, liefern nicht, soweit bekannt, so charakteristische ammoniakalische und Cyanverbindungen, wie die Metalle der achten Gruppe, sind mit einem Worte nicht deren Atomanaloga. Hier noch ein Beweis dazu. Das spec. Gewicht des Ceriums ist nach *Wöhler* = 5,5. Wenn also das gewöhnliche Oxydul zu CeO angenommen wird, so ist Ce = 92 und das Atomvolumen = 17; wenn man für das Oxydul die Formel Ce^2O^3 annimmt, so ist Ce = 138 und das Atomvolumen = 25. Beide Volume entsprechen nicht den Gliedern der achten Gruppe, welche viel geringere Atomvolumen besitzen. Nimmt man für die gewöhnlichen Oxyde der Ceritmetalle die Formel RO an, so sind sie weder in die zweite noch in die dritte Gruppe zu stellen, und es bleibt nur übrig, nach dem bei der Atomgewichtsbestimmung von In befolgten Beispiel die Anwendbarkeit anderer Oxydformen zu prüfen. Zu dem Zwecke wollen wir anfänglich das Cerium allein in Betracht ziehen, darauf Lanthan und Didym zusammen, weil Ce besser studirt ist, als seine Begleiter und wenigstens zwei basische Oxydationsstufen liefert. Dadurch wird die Feststellung des Atomgewichtes um ein Bedeutendes erleichtert.

Nimmt man nach der herrschenden Ansicht das Atomgewicht von Ce = 92, so ist das niedrigste, gewöhnliche, deutlich basische Oxyd oder Oxydul durch CeO ausgedrückt, und das höchste Oxyd, welches mit Säuren Salze giebt, ist $Ce^3O^4 = CeO, Ce^2O^3$. Indem man dem höchsten Oxyd diese

Zusammensetzung giebt, nimmt man noch ein Oxyd von der Formel Ce^2O^3 an*), obgleich dasselbe noch keinmal erhalten worden ist und keine selbständigen Salze desselben bekannt sind. *Rammelsberg, Hermann, Holzmann, Zschiesche* u. A. haben ausser einfachen Salzen des Oxyds Ce^3X^8 (z. B. das gelbe Salz $Ce^3(SO^4)^4, 8H^2O$) noch Salze mit verschiedenem Gehalt von Ceroydul erhalten. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch $Ce^3X^8, nCeX^2$ ausdrücken, doch sind keine Salze bekannt, welche mehr Säurereste enthielten, als der Formel Ce^3X^8 entspricht. Daher sind jetzt bloss zwei selbständige Oxydationsstufen des Ce anzunehmen, CeO und Ce^3O^4 ($Ce=92$). Der Sauerstoffgehalt in beiden steht im Verhältniss von 3:4, weshalb ich es für natürlicher halte, dem ersten Oxyd die Formel Ce^2O^3 und dem zweiten Ce^2O^4 oder CeO^2 zu geben**). In solchem Falle ist das Atomgewicht von $Ce = 138$ ($3 \cdot 46$) und die entsprechende Stelle im System in der vierten Gruppe, was auch der neuen Formel des höchsten Oxyds entspricht. Das Element kommt in die achte Reihe zu stehen und hat zu Atomanaloga aus der vierten Gruppe Ti, Zr und Th , sowie aus der achten Reihe $Cs = 135$ und $Ba = 137$ ***). Der Uebergang von CeO^2 in Ce^2O^3 entspricht den Uebergängen von TiO^2 in Ti^2O^3 und, noch besser, von PbO^2 in Pb^2O^3 und PbO^+). Die Fähigkeit des höchsten Ceroyds,

*) *Popp* und *Hermann* machen noch Mittheilungen über Oxyde Ce^3O^5 und CeO^2 ; doch sind diese Angaben nicht von anderen Chemikern bestätigt worden und von *Erk* widerlegt.

***) Es scheint mir bis jetzt unmöglich, die Formeln CeO^3 und CeO^4 und folglich $Ce = 276$ zuzulassen.

****) Es steht dabei zu erwarten, dass das Atomgewicht von Ce in späteren Bestimmungen höher gefunden werden wird⁶⁰), weil es jetzt dem von Ba sehr nahe kommt, und weil man eher in der für Ce gefundenen Zahl Fehler voraussetzen kann, als in dem genau bestimmten Atomgewicht von Ba. Geringe Verunreinigungen von Di und La, sowie die Schwierigkeiten bei der Analyse, auf welche *Maignac* aufmerksam gemacht hat, auch die Schwierigkeit, Ceroydul- ohne Beimengung von Ceroydverbindungen zu erhalten, können die auf Grund des periodischen Gesetzes vorausgesetzte geringe Erhöhung des Atomgewichtes rechtfertigen; weshalb ich auch in den Tabellen vorläufig für Ce die Zahl 140 anführe.

†) Es ist zu erwarten, dass die gewöhnlichen Oxyde von Zr und Th (desgleichen La) in niedere basische Oxydule Th^2O^3 und Zr^2O^3 werden übergehen können. Was das letztere anbelangt, so gedenke ich die entsprechenden Experimente auszuführen, da ich in letzterer Zeit ein bedeutendes Quantum Zirkone aus dem Ilmengebirge (Sibirien) bekommen habe.

mit den Eigenschaften eines Hyperoxyds auftreten zu können, ist dem Verhalten von PbO^2 , Ti^2O^3 , TeO^3 gleichzustellen. Die schwach basischen Eigenschaften von CeO^2 lassen sich dadurch erklären, dass dasselbe in der vierten Gruppe nach TeO^2 *) mit sehr undeutlich basischen Eigenschaften und nach ZrO^2 von mehr ausgesprochenem basischem Charakter zu stehen kommt. In dem nach CeO^2 folgenden ThO^2 sind diese Eigenschaften noch deutlicher zu sehen, wie aus dem höheren Atomgewicht im Verhältniss zum Ce folgt. Die stark basischen Eigenschaften von Ce^2O^3 finden ihre Erklärung in dem Umstande, dass auch PbO^2 , Ti^2O^3 , TiO^2 und CuO bei Reductionen stark basische Körper liefern. Die Grundeigenschaften der Ceriumoxyde erhellen bei der angenommenen Stellung im System ausserdem daraus, dass Ce in einer paaren Reihe steht und auf die stark basischen Cs und Ba folgt. Der Atomanalogie von Ce mit Ti, Zr, Th entspricht ihr gemeinschaftliches Auftreten in vielen wenn auch seltenen Mineralien.

Zum weiteren Beweise, dass die dem Cerium angewiesene Stelle im System in Wirklichkeit mit seinen Eigenschaften in Uebereinstimmung steht, will ich noch die für das Element und für das Oxyd bekannten spec. Gewichte und Volume vergleichungsweise anführen. Wenn wir in einer paaren Reihe von der ersten Gruppe ausgehen, bemerken wir ein Zunehmen des spec. Gewichtes; z. B. das spec. Gewicht von $\text{Rb} = 1,5$, $\text{Sr} = 2,5$, $\text{Zr} = 4,2$. Das spec. Gewicht für Cs ist unbekannt, doch nach Betrachtungen, welche ich später mitzutheilen gedenke, muss dasselbe 2,5 nahe kommen⁶⁷); das spec. Gewicht von Ba = 3,6, von Ce = 5,5. Das Volum von Ti = 9,3, Zr = 22, Ce = 25, Th = 30; folglich nimmt hier das Volum wie in den anderen Gruppen bei wachsendem Atomgewicht zu. Das Volum von $\text{TiO}^2 = 20$, $\text{ZrO}^2 = 22$, $\text{CeO}^2 = 24$, $\text{ThO}^2 = 29$, d. h. dass das Volum der höchsten Oxyde in dieser wie in der parallelen Reihe $\text{SiO}^2 = 22$, $\text{SnO}^2 = 22$, $\text{PbO}^2 = 26$, regelmässig, wenn auch um ein Geringses, mit wachsendem Atomgewicht zunimmt.

Wenn also die neue Stellung des Ceriums im System den chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben entspricht, so zwingen doch zwei Umstände, nach einer weiteren Bestätigung von der Richtigkeit oben ausgesprochener Vor-

*) Muss natürlich TiO_2 heissen. K. S.

aussetzung über eine Abänderung in dem Atomgewichte von Ce zu suchen. Erstens lässt sich CeO_2 leicht zu Ce_2O_3 reduciren, was dem höchsten Atomanalogen von Ce, dem Th*), so weit bekannt, nicht eigen ist, obgleich nach dem Vorhergehenden (Cap. 1) die höchsten Glieder einer Gruppe am leichtesten zu reduciren sind. Zweitens müssen Elemente von dem Aequivalent des Ce (im Oxydul 46, im Oxyd 34,5) oder mit nahem Aequivalent (nämlich La und Di in der Oxydulform und Yt als Oxyd) auch noch anderwärts im System stehen können. Daher halte ich ein genaues Studium der Ceriumverbindungen, um von der Richtigkeit des abgeänderten Atomgewichtes überzeugt sein zu können, für nothwendig. Bis jetzt habe ich bloss eine Bestimmung der Wärmecapacität von Ceriummetall**) (von *H. Schuchardt* aus Görlitz bezogen) ausgeführt. Die gefundene Zahl für ausgeschuchte, halb geschmolzene, im Wasserstoffgas getrocknete Stückerhen des Metalls 0,050 zeigt, dass die Wärmecapacität des Ceriums kleiner als die des Zinns ist und der gleichzeitig bestimmten Wärmecapacität des metallischen Baryums (auch von *H. Schuchardt* bezogen) gleichkommt. Die erhaltene Zahl stimmt mehr mit dem abgeänderten, als mit dem alten Atomgewicht überein, denn $0,05 \cdot 138 = 6,9$, während $0,05 \cdot 96 = 4,8$. Doch ist eine Wiederholung dieser Bestimmung, welche ich mit der Zeit auszuführen gedenke, wünschenswerth.⁶⁸⁾

Was Didym und Lanthan anbetrifft, so giebt bloss das erstere, ausser dem gewöhnlichen Oxyd, noch ein chokoladebraunes, in der Hitze zersetzbares Hyperoxyd, welches keiner bestimmten Form entspricht und keine Salze liefert. Daher kann man über ihr Atomgewicht bloss nach den gewöhnlichen Salzen der Oxyde von sehr nahe übereinstimmenden Aequivalenten (46 circa) urtheilen; übrigens kann die Genauigkeit der letzteren Zahlen noch einem Zweifel unterliegen, besonders für Didym, weil keine Kennzeichen der Beimischung von La, Yt, vielleicht Th, Er zu Didymsalzen existiren. Auf Grund der nahe übereinstimmenden Aequiva-

*) Es ist kein Grund vorauszusetzen, dass diese Erscheinung, falls sie in dem Th deutlich hervortreten sollte, bei der Untersuchung ohne Beachtung geblieben sei, da das Th von *Berzelius*, *Chydenius* und *Delafontaine* untersucht worden ist und deren Angaben übereinstimmen. Leider ist dieses Element seiner Seltenheit wegen der Untersuchung wenig zugänglich.

**) *Bullet. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersb.* 1870, 445.

lente (gegen 46) können dieselben an drei Stellen im System stehen. Erstens in der Gruppe III, Reihe 8, zwischen Ba = 137 und Ce = 140? In solchem Falle berechnet sich das Aequivalent zu $44,5 = \frac{138,3}{3}$, was der Beobachtung entspricht.

Ein Fehler ist in den Bestimmungen um so leichter anzunehmen, als die Reinheit der Präparate bloss durch wiederholtes Umkrystallisiren garantirt wird, wobei, wie bekannt, isomorphe Verunreinigungen sich nicht immer entfernen lassen. Die Stelle Gruppe III, Reihe 8 entspricht nach der Atomalogie mit Cs, Ba, — Ce einem Elemente, welches eine deutliche Base und schwerflüchtige Chlorverbindungen liefert; thatsächlich zeigen La und Di entsprechende Eigenschaften. Die zweite Stelle, welche dieselben Eigenschaften im Oxyde bedingt, ist Gruppe IV, Reihe 10 vor Ta = 182 in Atomalogie mit Ce = 140? und Th = 231. Dieses Element muss das annähernde Atomgewicht 180 und ein dem Oxyd RO^2 entsprechendes Aequivalent = 45 besitzen, welches wiederum nahe mit dem Aequivalent von La und Di (besonders La) übereinstimmt. Eine dritte freie Stelle ist Gruppe V, Reihe 12 zwischen Th = 231 und U = 240 für ein Element, welches R^2O^5 liefert, ein Atomgewicht von ungefähr 235 hat; daraus folgt ein Aequivalent von ungefähr 49. Auf diese Stelle gehört schwerlich eins von den beiden Metallen, weil das Aequivalent zu hoch ist und weil das hierhergehörige Oxyd verhältnissmässig schwach basische Eigenschaften, schwächer als in ThO^2 und stärker als in UO^3 ausgedrückt besitzen muss; während die Oxyde von La und Di deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften zeigen und selbst geglüht sich in schwachen Säuren lösen. Die hierhergehörigen Oxyde und Metalle müssen in Uebereinstimmung mit den Atomanalogen ein hohes spec. Gewicht besitzen, während das spec. Gewicht von La- und Di-Oxyd ungefähr 6,5 ist. Daher glaube ich annehmen zu dürfen, dass La und Di die beiden ersten von den erwähnten Stellen einnehmen müssen; d. h. das Oxyd des einen Elementes besitzt die Zusammensetzung R^2O^3 und entspricht der niederen Oxydationsstufe von Ce, das Oxyd des anderen ist RO^2 und entspricht dem höheren Ceriumoxyde. Von der verschiedenen Zusammensetzung der La- und Di-Oxyde zeugen folgende Data: *Marignac* hat nach einer persönlichen Mittheilung kein einziges Mal Isomorphismus an den entsprechenden Salzen

von La und Di beobachtet; *Watts* hat entsprechende Krystalle von La- und Di-Sulfaten nebeneinander aus derselben Lösung erhalten. Für die schwefelsauren Salze hat *Marignac* verschiedene Zusammensetzung gefunden. Bei Annahme der Formel RO für beide Oxyde enthält das schwefelsaure Didym 3DiSO^4 , $8\text{H}^2\text{O}$ und das schwefelsaure Lanthan LaSO^4 , $3\text{H}^2\text{O}$. Dabei stellt sich heraus, dass die Formel R^2O^3 mehr dem Didymoxyde als dem Lanthanoxyde entspricht, weil in solchem Falle die ungewöhnliche Formel des schwefelsauren Didyms sich in $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$ umwandelt. Zugleich ist, wenn Lanthanoxyd durch LaO^2 ausgedrückt wird, die Zusammensetzung des schwefelsauren Lanthans $\text{La}(\text{SO}^4)^2$, $6\text{H}^2\text{O}$. Wenn man weiter in Betracht zieht, dass in der Natur auch verschiedene zusammengesetzte Oxyde, wie Nb^2O^5 und TiO^2 (*Marignac*, *Hermann*), WO^3 und Nb^2O^5 (*Wöhler*), V^2O^5 und CrO^3 zusammen vorkommen, so ist das gemeinschaftliche Auftreten von Ce^2O^3 , Di^2O^3 und LaO^2 kein einzeln dastehendes Factum und kann mit dem gemeinsamen Vorkommen von ZnO , CdO , In^2O^3 und dergl. mehr verglichen werden. Aus diesen Gründen wäre anzunehmen, dass das Atomgewicht von Di = 138 sei, dass das Metall in die dritte Gruppe gehöre, ein Oxyd Di^2O^3 bilde; dass dagegen das Atomgewicht des in die vierte Gruppe gehörigen La = 180 *) sei⁶⁹⁾, entsprechend der Oxydformel LaO^2 . Doch kann man von diesen Annahmen erst nach weiteren Untersuchungen in angedeuteter Richtung eine Ueberzeugung gewinnen. Es liegen bis jetzt wenig Facta vor, und selbst diese sind unter Annahme der Formel RO für die Oxyde ausgearbeitet worden; nach angeführten Veränderungen in den Oxydformeln dürfte das Studium von Verbindungen dieser Metalle ein erneutes Interesse bieten.

Zum Beweise von der Anwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Abänderungen in den Atomgewichten will ich aus der Arbeit von *Marignac* die Zusammensetzung einiger Didymosalze anführen, welche bei neuem Atomgewicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

*) Gegenwärtig ist es möglich, didymfreies Lanthan zu erhalten, wobei als Leitmerkmal das von *Gladstone* zuerst beobachtete Absorptionsspectrum der Didymosalze zu benutzen ist. Die Zahlen von *Zschiesche* (45,09), *Rammelsberg* (44,38) und *Erk* (45,1) entsprechen sehr gut dem La, weil nach denselben $\text{La} = 180,36$, 177,52 und 180,4 wird.

	Gewöhnliches	Abgeändertes Atomgewicht
Das Oxyd	DiO	Di ² O ³
Dessen Hydrat	Di(OH) ²	Di(OH) ³
Das Oxysulfür	DiS, 2DiO	Di ² O ² S
Das Chlorid	DiCl ² , 4H ² O	DiCl ³ , 6H ² O (Di ² Cl ⁶ ?)
Das Oxychlorid	DiCl ² , 2DiO, 3H ² O	Di ² Cl ² O ² , 3H ² O
Das phosphors. Salz	Di ³ (PO ⁴) ² , 2H ² O	Di(PO ⁴), H ² O
Das schwefels. Salz	3DiSO ⁴ , 8H ² O	Di ² (SO ⁴) ³ , 8H ² O
Das schwefels. Salz	DiSO ⁴ , 2H ² O	Di ² (SO ⁴) ³ , 6H ² O
Basisches Salz	DiSO ⁴ , 2DiO	Di ² O ² (SO ⁴)
Doppelsalze	3(DiSO ⁴)Am ² SO ⁴ , 8H ² O	DiAm(SO ⁴) ² , 4H ² O
	3(DiSO ⁴)Na ² SO ⁴	DiNa(SO ⁴) ²
	3(DiSO ⁴)K ² SO ⁴ , 2H ² O	DiKS(O ⁴) ² , H ² O.

Die letzteren drei Salze besitzen mit dem Alaun, ausser dem geringeren Wassergehalt, gleiche Zusammensetzung. Mit der Thonerde stimmt das Didymoxyd auch darin überein, dass es von kohlensaurem Baryum in der Kälte (obwohl langsam) aus Lösungen gefällt wird. In der letzten verticalen Reihe tritt die Analogie von Di²O³ (mit abgeänderter Formel) mit Al²O³ hervor. Die energischeren basischen Eigenschaften des ersteren im Verhältniss zur Thonerde finden im Sinne des periodischen Gesetzes ihre Erklärung in dem Umstande, dass Didym in eine der paaren und höheren Reihen gehört, während Aluminium in einer unpaaren niederen Reihe steht.

So weit bekannt, ist die Zusammensetzung der Salze von LaO² einfacher, als die der Didymsalze, und entspricht der vorgeschlagenen Abänderung in dem Atomgewicht. So entspricht z. B. dem LaCl⁴ (oder La²Cl⁸, weil es nicht flüchtig ist?) ein Oxychlorür La²O³Cl². Sind die Formeln für CeO² und LaO² richtig, so werden wahrscheinlich die denselben entsprechenden Salze sich als isomorph erweisen und den Salzen von Th und Zr ähnlich sein. Ein besonderes Interesse dürfte die Untersuchung der Doppelsalze von ZrO², CeO², LaO² und ThO² bieten, denn letztere liefern solche oft in gut krystallisirten Formen. Wenn die vorgeschlagenen Formeln richtig sind, so steht die Bildung von ebenso charakteristischen Salzen, wie die Alaune, zu erwarten; Versuche dieser Art sind von mir schon theilweise begonnen.

Es bleibt mir noch übrig, einer möglichen Abänderung in den Atomgewichten von Yttrium und Erbium (vielleicht auch Terbium, wenn solches als selbständiges Element existiren

sollte) zu erwähnen; doch ist die Geschichte dieser sehr interessanten Elemente in Folge der bekannten Widersprüche zwischen *Mosander* und *Delafontaine* einerseits, sowie *Bunsen* und *Bahr* andererseits, noch in Dunkel gehüllt, und daher erfordern dieselben neue Untersuchungen. Wenn man die von den beiden letzten Forschern gegebenen Data beibehält, und zwar das Aequivalent von Yt = 30,85 (nach *Berzelius* = 32,1 und 35,0, nach *Popp* = 34, nach *Delafontaine* = 32), von Er = 56,3*), dabei aber in diesen Zahlen einen durch das mangelhafte Studium der Elemente bedingten Fehler annimmt, so könnten letztere in die Gruppe III mit den höchsten Oxydformen R^2O^3 gestellt werden, und zwar das Yttrium in die Reihe 6, unmittelbar nach Rb = 85 und Sr = 87 mit dem Atomgewicht 88, folglich vor Zr = 90, Nb = 94; dann würde das Aequivalent von Yt = $29,3 = \frac{88}{3}$ sein. Da es

starkem Zweifel unterliegt, dass die Trennung des Yt von Ce, La, Di?, Er? (vielleicht auch Tb und Th) bis jetzt vollständig gelungen sein sollte, so ist die Bestimmung von *Bunsen* und *Bahr* als mit der theoretischen Zahl genügend übereinstimmend anzunehmen. Diese Stellung des Yttriums entspricht, wie schon aus der Anwendung des periodischen Gesetzes auf die vorhergehenden Elemente folgt, den deutlich basischen Eigenschaften des Oxyds, der Nichtflüchtigkeit von $YtCl^3$, der Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes $Yt^2(SO^4)^3, 8H^2O^{**}$), ähnlich dem Salze des mit Yt analogen Didyms, der Unlöslichkeit der Fluorverbindung u. s. w. Das Erbium von *Bunsen* und *Bahr*, wenn man deren Beobachtungen für nahezu der Wahrheit gemäss hält, gehört wahrscheinlich in die Gruppe III, Reihe 10, vor La = 180, Ta = 182, W = 184 und muss das Atomgewicht 178 besitzen; das Oxyd ist dann R^2O^3 und das Aequivalent 59,3. Dass *Bunsen's* Zahl (56,3) niedriger ist, könnte eine Erklärung in einer Beimengung von Yt finden. Zur Ueberzeugung von der Richtigkeit dieser Abänderungen in den Atomgewichten von Yt und Er mangeln bis jetzt sogar die wenigen Thatsachen, welche für die Cerit-

*) Erbium von *Delafontaine* hat nach demselben ein geringeres Aequivalent als 39,68; nach *Bunsen* hat *Delafontaine* ein Gemisch unter Händen gehabt.

**) Im Original S. 195 durch einen Satzfehler $(Yt^2SO^4)^3, 8H^2O$. K. S.

metalle vorliegen; so sind weder die specifischen Gewichte der Oxyde*) bestimmt, noch das Verhalten zu oxydirenden und reducirenden Agentien, oder die Zusammensetzung und Form der Doppelsalze. Daher sind hier, mehr als irgendwo im System der Elemente, neue Untersuchungen zu wünschen, zu welchen das periodische Gesetz einen Leitfaden giebt.

Um noch ein Beispiel von dem Verfahren, welches bei Untersuchungen der Elemente auf Grund des periodischen Gesetzes einzuhalten ist, zu liefern, gedenke ich nunmehr zur Bestimmung von Eigenschaften gegenwärtig noch unbekannter Elemente überzugehen. Ohne das periodische Gesetz war keine Möglichkeit vorhanden, Eigenschaften unbekannter Elemente vorauszusagen, sogar über Lücken in den Reihen der Elemente konnten wir uns kein Urtheil anmaassen. Die Entdeckung neuer Elemente war bloss Sache der Beobachtung und daher entweder durch Zufall, oder durch besonderen Scharfsinn der Forscher bedingt. Ein besonderes theoretisches Interesse lag derselben nicht zu Grunde. Deshalb ist dies nur zu wichtige Gebiet der Chemie, nämlich das Studium der Elemente, von wenigen Chemikern betreten worden. Ein neuer Weg wird in dieser Richtung von dem periodischen Gesetze angebahnt.

4) Ueber die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung der Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente.

Schon aus dem Vorhergehenden erhellt, dass durch das periodische Gesetz die Möglichkeit geboten ist, über unbekannt Eigenschaften solcher Elemente, deren Atomanaloga bekannt sind, zu urtheilen. Weiter ist aus den Tabellen (I und II), in welchen die periodischen Verhältnisse der Elemente ausgedrückt sind, zu sehen, dass bis jetzt mehrere Elemente, welche in den Reihen zu erwarten sind, fehlen. Ich will daher die Eigenschaften einiger zu erwartenden Elemente beschreiben, um zu einem neuen, vollkommen klaren, wenn auch nur in Zukunft möglichen Beweise von der Rich-

*) Die von *Eckeberg* für das Yttriumoxyd gegebene Zahl 4,84 bezieht sich wahrscheinlich auf unreine Substanz; doch entspricht sie dem periodischen Gesetz, denn die Volume von $\text{Sr}^2\text{O}^2 = 49$, $\text{Yt}^2\text{O}^3 = 47$, $\text{Zr}^2\text{O}^4 = 45$.

tigkeit des vorliegenden periodischen Gesetzes zu verhelfen. Zugleich ist in den vorher bestimmten Eigenschaften unbekannter Elemente eine Möglichkeit sie zu entdecken gegeben, weil die Reactionen ihrer Verbindungen sich voraussagen lassen.

Um in die Wissenschaft keine neuen Benennungen für unbekannte Elemente einzuführen, werde ich dieselben nach dem nächsten niederen Analogon von den paaren oder unpaaren Elementen derselben Gruppe benennen, indem der Benennung desselben ein sanskritisches Zahlwort (eka, dwi, tri, tschatur u. s. w.) angehängt wird. So erhalten die unbekannteten Elemente aus der ersten Gruppe die Benennungen Eka-cäsium, Ec = 175, Dwicäsium Dc = 220 u. s. w. Wäre z. B. das Niobium nicht bekannt, so könnte es Ekavanadium benannt werden. In diesen Benennungen werden die Analogien deutlich wiedergegeben; bloss bei den Elementen der vierten Reihe mangelt ihnen dieser Vorzug, weil sie von den Benennungen der Elemente aus der zweiten Reihe abgeleitet werden müssen, die zweite typische Reihe aber, wie wir aus Cap. 1 wissen, steht nicht im vollständig atomanalogem Verhältniss zur vierten. Uebrigens kommt hier bloss ein unbekanntes Element in der dritten Gruppe, Ekabor, Eb⁷⁰) vor. Da dasselbe auf K = 39, Ca = 40 folgt und vor Ti = 48, V = 51 steht, so wird sein Atomgewicht ungefähr Eb = 44 sein; das Oxyd muss die Zusammensetzung Eb²O³ und nicht besonders scharf ausgeprägte Eigenschaften besitzen; es wird in allen Beziehungen den Uebergang von CaO zu TiO² bilden. In den Oxydsalzen EbX³ wird das Aequivalent des Metalles gegen $15 = \frac{44}{3}$ sein, daher nicht den Aequivalenten

der bis jetzt bekannten Basen nachstehen, und zwar zwischen den Aequivalenten von Mg = 12 und Ca = 20. In dieselben Gruppen gehören, wie wir im vorhergehenden Capitel gesehen haben, Yt = 88?, Di = 138? und Er = 178?, doch ist die Stellung des letzteren noch unsicher und sind die Elemente zu wenig untersucht, daher können die Eigenschaften des Eb bloss nach Atomanalogie mit den Elementen Ca und Ti aus der vierten Reihe bestimmt werden. Folglich liegt für dieses Element ein complicirter Fall, als für andere unbekanntete Elemente vor. In Erwägung dessen, dass Ca und Ti bloss je eine an der Luft beständige Oxydationsstufe geben, ist anzunehmen, dass auch das Eb bloss ein beständiges basisches

Oxyd liefern wird, Eb^2O^3 . In den Eigenschaften muss dieses Oxyd zu Al^2O^3 in demselben Verhältniss stehen, wie CaO zu MgO , oder TiO^2 zu SiO^2 ; folglich muss es eine energisichere Base als Thonerde sein und zugleich mit derselben nicht bloss in den Formen entsprechender Verbindungen, sondern auch in vielen Fällen in den Eigenschaften übereinstimmen. So wird das schwefelsaure Salz $\text{Eb}^2(\text{SO}^4)^3$ kein so leicht löslicher Körper wie $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$ sein, weil das schwefelsaure Calcium schwerer löslich ist, als das schwefelsaure Magnesium. Da Ca eine schwächere Base als Na liefert, und TiO^2 eine schwächere Base als Al^2O^3 ist, so wird auch das Eb^2O^3 eine schwächere Base als MgO sein. Daher wird Eb^2O^3 in vielen Beziehungen zwischen Al^2O^3 und MgO in der Mitte stehen; in diesem Umstande werden viele Reactionen ihre Erklärung finden. Dwiwor oder Yttrium giebt ein in allen Beziehungen energischeres basisches Oxyd, wie entsprechend Sr eine deutlichere Base als Ca liefert; doch wird jedenfalls, wie zwischen Ca und Sr , Ti und Zr eine grosse Uebereinstimmung herrscht, auch zwischen Eka- und Dwiwor (Yttrium?) viel Aehnlichkeit zu finden sein. Wenn daher das Yttrium wirklich Dwiwor sein und vom Ekabor begleitet werden sollte, so wird die Trennung des Ekabors vom Yttrium eine schwierige sein; sie wird auf Grund sozusagen feiner Unterschiede bloss möglich sein; z. B. auf Grund geringer Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen verschiedener Salze, oder in der verschiedenen Energie der basischen Oxyde und dergleichen mehr. Das Ekaboroxyd wird natürlich in Alkalien unlöslich sein; zweifelhaft ist, ob dasselbe Ammoniak aus Salmiak entwickeln wird. Das kohlen-saure Salz wird in Wasser unlöslich sein und zwar als basisches Salz, nach den MgO - und Al^2O^3 -Salzen zu urtheilen, niederfallen. Die Salze werden farblos sein und mit KHO , K^2CO^3 , HNa^2PO^4 u. s. w. gallertartige Niederschläge liefern. Das schwefelsaure Kalium wird mit $\text{Eb}^2(\text{SO}^4)^3$ ein alaunartiges Doppelsalz liefern, welches schwerlich mit Alaun isomorph sein wird. Wenige Salze des Ekabors werden gut krystallisirt zu erhalten sein, und zwar bloss einige von den Doppelsalzen. Der Grad von Flüchtigkeit von EbCl^3 wird von der Molecularformel dieser Verbindung abhängen: EbCl^3 wird flüchtig sein, Eb^2Cl^6 und höhere Moleküle werden nicht flüchtig sein. Wahrscheinlich wird das Ekaborchlorid schwerer flüchtig sein, als Aluminiumchlorid, weil sowohl TiCl^4 höher siedet, als SiCl^4 , als auch CaCl^2 schwerer

flüchtig ist, als $MgCl^2$. Uebrigens lässt sich voraussetzen, dass die Ekaborsalze noch genügend flüchtig sein werden, um auf spectralanalytischem Wege entdeckt werden zu können. Das Ekaborchlorid wird natürlich ein fester Körper sein, die wasserfreie Verbindung wird durch Wasser unter HCl -Entwicklung leichter zersetzbar sein, als $MgCl^2$. — Da das Volum von $CaCl^2 = 49$ ist und von $TiCl^4 = 109$, so wird das Volum von $EbCl^3$ ungefähr 78 und seine Dichte ungefähr 2,0 sein. — Das Ekaboroxyd wird an und für sich ein unschmelzbares Pulver vorstellen, welches geglüht in Säuren wenn auch schwer sich lösen wird; dem Wasser wird es noch alkalische Reaction ertheilen, doch solche Säuren wie HCl , H^2SO^4 , HNO^3 nicht vollständig bis zum Verschwinden der Lackmusreaction sättigen. Das spec. Gewicht des Oxyds wird ungefähr 3,5 sein, das Volum ungefähr 39, weil das Volum von $K^2O = 35$, $Cu^2O^2 = 36$, sowie $Ti^2O^4 = 40$, $Cr^2O^6 = 72$.*) Als einfacher Körper wird das Ekabor ein leichtes, nicht flüchtiges, schwer schmelzbares Metall sein, welches Wasser bloss beim Erwärmen und unvollständig zersetzen wird, in Säuren aber unter Wasserstoffentwicklung löslich sein wird, das spec. Gewicht desselben wird ungefähr 3,0 sein (wahrscheinlich höher), weil das Volum gegen 15 sein muss; denn die Volume der Metalle in den paaren Reihen von der ersten Gruppe angefangen nehmen beständig ab; so sind die Volume von $K = 50$, von $Ca = 25$, von Ti und V ungefähr 9, von Cr , Mn , Fe ungefähr 7.

Bedeutend schärfere Kennzeichen müssen die in der fünften Reihe fehlenden zwei Elemente (aus der dritten und vierten Gruppe) besitzen. Sie kommen in dieser Reihe zwischen $Zn = 65$ und $As = 75$ zu stehen und werden sich mit Al und Si atomalog verhalten; daher wollen wir das eine Ekaaluminium⁷¹⁾ und das andere Ekasilicium⁷²⁾ benennen. Da sie zu einer unpaaren Reihe gehören, so werden sie flüchtige metallorganische und Chlorverbindungen (wasserfrei) geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen, als ihre Analoga aus der vierten Reihe, Eb und Ti . Die Metalle müssen leicht zu erhalten sein, durch Reduction mit Kohle oder Natrium. Ihre Schwefelverbindungen werden in Wasser

*) Das Oxyd von Dwibor (vielleicht Yttrium) muss auf Grund einer ähnlichen Betrachtung das annähernde spec. Gewicht = 4,8 besitzen (siehe vorhergehende Bemerkung).

unlöslich sein und Ea^2S^3 wird durch Schwefelammonium gefällt werden, während EsS^2 in demselben wahrscheinlich löslich sein wird. Das Atomgewicht des Ekaaluminiums wird ungefähr $Ea = 68$ sein, dasjenige des Ekasiliciums $Es = 72$. Die spec. Gewichte werden ungefähr $Ea = 6,0$, $Es = 5,5$ sein, oder die Volume annähernd $Ea = 11,5$, $Es = 13$, weil die Volume von $Zn = 9$, $As = 14$, $Se = 18$ sind. Dieselben Zahlen erhält man, wenn man für Ea die Volume von Al , In , Tl und für Es von Si , Sn und Pb vergleicht, weil dieselben Atomanaloga von Ea und Es sind. So ist das Volum von $Si = 11$, von $Sn = 16$, folglich von $Es = 13$. Ueberhaupt sind in vorliegendem Fall Atomanaloga nach allen Seiten hin aufzuweisen und folglich ist die Möglichkeit, die Eigenschaften genauer als für Eb zu bestimmen, gegeben. Diese Bestimmungen lassen sich aus folgenden Atomanalogieen folgern: Das Ekaaluminium mit dem Oxyde Ea^2O^3 steht in der Mitte zwischen Zn und Es einerseits, sowie zwischen Al und In andererseits; das Ekasilicium mit dem Oxyde EsO^2 nimmt die Mittelstelle zwischen Ea und As einerseits, sowie zwischen Si und Sn andererseits ein. Da alle diese Verhältnisse auf eine nothwendige Aehnlichkeit zwischen Ea und Eb , sowie zwischen Es und Ti hinweisen, so will ich, um rascher zu einem klaren Bilde von den Eigenschaften dieser Elemente zu gelangen, nur das Es einer vergleichenden Betrachtung mit Ti unterwerfen.

Das Ekasilicium wird aus EsO^2 oder EsK^2F^6 durch Einwirkung von Na zu erhalten sein; es wird Wasserdampf nur schwierig zersetzen, auf Säuren nur schwach einwirken, leichter auf Alkalien. Dasselbe wird ein schwer schmelzbares dunkelgraues Metall vorstellen, welches beim Glühen in pulverförmiges schwer schmelzbares Oxyd EsO^2 übergehen wird. Das spec. Gewicht des Oxyds wird gegen $4,7$ sein*), entsprechend dem Volum, welches nach den Volumen von SiO^2 und SnO^2 zu urtheilen ungefähr $= 22$ sein wird. Im äusseren Ansehen, wahrscheinlich auch in den Krystallformen, in den Eigenschaften und in den Reactionen wird dasselbe TiO^2 nahe stehen. Da die sauren Eigenschaften sowohl in TiO^2

*) *Kokscharoff* hat unter dem Namen Ilmenorutil einen dem Rutil ähnlichen Körper beschrieben, welcher aber das spec. Gew. $4,8$ (gewöhnlicher Rutil hat die Dichte $= 4,2$) besitzt; dasselbe entspricht der Dichte des Ekasiliciumoxyds.

als auch SnO_2 nur schwach, wenn auch deutlich zu bemerken sind, so wird auch Es^*) denselben Charakter besitzen und zwar eine deutlichere Säure als TiO_2 sein. In diesem und ähnlichen Fällen kommt folgende Proportion zu Hülfe: $\text{Es} : \text{Ti} = \text{Zn} : \text{Ca} = \text{As} : \text{V}$, nach welcher die basischen Eigenschaften in EsO_2 noch schwächer vertreten sein werden als in TiO_2 und SnO_2 , jedoch deutlicher als in SiO_2 . Daher steht ein in Säuren lösliches Hydrat von EsO_2 zu erwarten, obgleich eine solche Lösung leichte Zersetzbarkeit unter Abscheidung eines unlöslichen Metahydrates besitzen wird. Wie man sieht, entsprechen diese Eigenschaften auch TiO_2 . Doch wird EsO_2 aus sauren Lösungen leichter abzuschcheiden sein als TiO_2 , aus alkalischen schwieriger. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Es eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Si , Ti , Zr und Sn isomorpher Fluordoppelsalze K^2EsF_6 liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit, als das entsprechende Si -Salz besitzen. Das Fluor-ekasilicium wird natürlich in Uebereinstimmung mit TiF_4 , ZrF_4 , SnF_4 nicht gasförmig sein, was wie bei den anderen erwähnten Fluorsalzen wahrscheinlich durch polymere Uebergänge bedingt sein wird. Die Zusammensetzung und Grösse des Moleculs von Fluorkiesel ist SiF_4 , von Fluortitan wahrscheinlich Ti_2F_8 . Das Ekasiliciumchlorid EsCl_4 wird dagegen eine bei 100° siedende (wahrscheinlich etwas niedriger) flüchtige Flüssigkeit sein, weil SiCl_4 bei 57° und SnCl_4 bei 115° siedend. In dieser Eigenschaft wird ein praktisches Mittel zur Trennung des Ekasiliciums von Ti gegeben sein, denn TiCl_4 siedet bei 136° . In den übrigen Eigenschaften wird EsCl_4 mit TiCl_4 übereinstimmen, d. h. es wird den Charakter eines Säurechloranhydrids besitzen. Die Dichte von EsCl_4 wird ungefähr 1,9 (bei 0°) sein, das Volum 113, weil die Volume von $\text{SiCl}_4 = 112$ und $\text{SnCl}_4 = 115$ sind (das spec. Gewicht von $\text{TiCl}_4 = 1,76$). Ein scharfer Unterschied zwischen Es und Ti wird darin bestehen, dass Es wie Si und Sn flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B. EsAe_4 , liefern können, während Ti als aus einer unpaaren Reihe des Systems keine solchen Verbindungen giebt. Nach den Eigenschaften von Sn und Si zu urtheilen, wird EsAe_4 bei 160° siedend und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen. Die erwähnte Eigenschaft wird bei der Trennung von Es von Ti , Zr , Nb , falls dasselbe

*; Lies EsO_2 . K. S.

von letzteren begleitet werden sollte, zu benutzen sein. Meiner Meinung nach sind Es und einige andere noch nicht entdeckte Elemente zu allererst in jenen zahlreichen und doch ungenügend untersuchten Mineralien von complicirter Zusammensetzung zu suchen, welche Ti, Zr und Nb enthalten. Die nahe Uebereinstimmung in den Eigenschaften von Es und Ti macht sogar die Annahme möglich, dass Es bei Untersuchung Ti-haltiger Substanzen der Beobachtung entgangen sein kann, obgleich es sich in denselben vorfindet.⁷³⁾ Die verschiedenen Angaben über das Titanäquivalent bringen auf diesen Gedanken. *Rose**), *Pierre****) und *Demoly*****) haben zur Bestimmung des Atomgewichtes von Ti, $TiCl^4$ durch Wasser zersetzt und Cl bestimmt, wobei $Ag = 108$ und $Cl = 35,5$ angenommen wurden. Sie haben folgende Zahlen erhalten:

<i>Rose</i>	von 48,08 bis 48,48,	im Mittel 48,26.
<i>Pierre</i>	» 50,34 » 49,55,	» 50,0.
<i>Demoly</i>	» 57,3 » 55,9,	» 56,8.

Eine so ungenügende Uebereinstimmung ist schwerlich den Unterschieden und Fehlern im Untersuchungsverfahren der verschiedenen Forscher zuzuschreiben; es ist eher anzunehmen, dass in $TiCl^4$ geringe Beimengungen enthalten waren. Zugleich ist auf Grund des periodischen Gesetzes anzunehmen, dass die Zahlen von *Pierre* und *Demoly* höher als die wirklichen sind; denn das Atomgewicht von Ti muss um ein Geringes bloss höher sein als $Ca = 40$ und kleiner als $V = 51$ und $Cr = 52$. Daher ist die Zahl von *Rose* am wahrscheinlichsten, während das Titanchlorid der anderen Forscher geringe, das Atomgewicht erhöhende Verunreinigungen enthalten hat. Da eben $EsCl^4$ ein dem $TiCl^4$ analoges Chlorid ist, und Es ein höheres Atomgewicht (72) als Ti besitzen wird, so halte ich es für empfehlenswerth $TiCl^4$, aus Rutilen von verschiedenen Fundorten bereitet, auf einen Gehalt an Es zu prüfen. Doch hat ein von mir angestellter Versuch im $TiCl^4$ keinen Gehalt von unter 135° siedenden Körpern gezeigt. Ausserdem will ich noch darauf aufmerksam machen, dass man schon zu wiederholten Malen in den Ti-, Nb- und Zr-Verbindungen neue Elemente entdeckt zu haben glaubte,

*) Pogg. Ann. XV, 145.

***) Ann. chim. phys. [3] XX, 257 (1847).

****) Ann. chim. phys. [3] XXII, 213 (1849).

und einige Untersuchungen bringen wirklich auf den Gedanken, dass man dabei möglicherweise es mit dem Es zu thun gehabt hat. *Hermann* nimmt, wie bekannt, noch bis jetzt das von ihm entdeckte Ilmenium an, obgleich *Marignac**) später gezeigt hat, dass in jenen Columbiten, in welchen ein Gehalt an Ilmensäure angenommen wurde, bloss ein Gemenge von Titan-, Niob- und Tantalsäure enthalten ist. Zur weiteren Bestätigung der Aussage von *Marignac*, dass *Hermann's* Ilmensäure bloss ein Gemenge von Titan- und Niobsäure, lässt sich anführen, dass das von *Hermann* bestimmte Aequivalent des Ilmeniums in der Mitte zwischen den Aequivalenten von Ti ($12 = \frac{48}{4}$) und Nb ($19 = \frac{94}{5}$) zu stehen kommt.

Uebrigens ist es *Marignac* nicht gelungen, eine genaue Methode zur Trennung der Titan- und Niobsäure zu finden; sein Verfahren (auf der verschiedenen Löslichkeit der Fluorkaliumsalze begründet) ist, wie er selbst angiebt, ungenügend; daher kann man, obgleich die Schlussfolgerungen von *Marignac* sehr wahrscheinlich sind, von deren Richtigkeit nicht vollkommen überzeugt sein, und ich halte eine Wiederholung seiner Arbeit nicht für überflüssig, um so mehr als Ti und Nb als Chlorverbindungen, welche bedeutende Unterschiede in den Siedetemperaturen zeigen, von einander geschieden werden können.**)

Aus den besprochenen Beispielen erhellt zur Genüge, auf welche Art sich die Eigenschaften unbekannter Elemente bei Anwendung des periodischen Gesetzes vorausbestimmen lassen, weshalb ich nicht weiter auf die Beschreibung der Eigenschaften von noch im System fehlenden Elementen eingehe. Am meisten Interesse dürfte die Entdeckung folgender Elemente bieten: Eka- und Dwicäsium, Ec = 175, Dc = 220, Ekaniobium En = 146, Ekatantal Et = 235 und die Analoga von Mangan, z. B. Ekamangan Em = 100, Trimangan

*) *Archive de Sciences* 1866, Janv. et 1867, Août.

**) Ich will noch bemerken, dass das Es, nach der Atomalogie mit As und Sn zu urtheilen, wahrscheinlich in Mineralien, welche letztere Elemente enthalten, vorkommen könnte. *Wöhler* erwähnt (*Mineralanalyse* § 96), dass bei Bearbeitung des Wolfram mit Königswasser und Ammoniak ein unlöslicher Rest von Niob- (bis zu 2 pC.) und Kieselsäure bleibt. Die Untersuchung dieser Niobsäure wäre von grossem Interesse, da die Arbeit *Wöhler's* in eine Zeit fällt, wo dieser Gegenstand noch ungenügend ausgearbeitet war.

$Tm = 190$.*) Das Fehlen einer ganzen Reihe (der neunten) und von beinahe einer ganzen grossen Periode (von $Ce = 140$ angefangen) kann übrigens schwerlich als Zufälligkeit betrachtet werden und findet seinen Grund vielleicht in der Natur der Elemente.

Bei Beurtheilung der Fragen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, stösst man auf eine weitere Frage: ob die Anzahl der Elemente eine begrenzte oder unbegrenzte ist? In Erwägung dessen, dass das System der bis jetzt bekannten Elemente ein begrenztes und so zu sagen geschlossenes ist, dass in den Meteorsteinen, auf der Sonne und auf den Sternen dieselben uns bekannten Elemente vorkommen, dass bei hohem Atomgewicht die sauren Eigenschaften allmählich verwischt werden und die meisten Elemente mit hohem Atomgewicht schwer oxydirbare und schwere Metalle vorstellen, ist anzunehmen, dass die Zahl der für uns zugänglichen Elemente eine sehr begrenzte ist, und sollten im Innern der Erdmasse noch einige neue schwere Metalle vorkommen, so lässt sich denken, dass ihre Anzahl und Menge auch sehr begrenzt sein wird.

5) Ueber die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Correction der Grösse der Atomgewichte.

Jedermann kennt das Schicksal der *Prout'schen* Hypothese. Nachdem durch genaue Untersuchungen nachgewiesen worden war, dass die Atomgewichtszahlen Brüche enthalten können, nachdem *Stas* gezeigt hatte, dass unter denselben keine rationalen Brüche angenommen werden können, musste, trotz *Marignac's* glänzender Gegenkritik, jeder Zweifel darüber schwinden, dass *Prout's* Hypothese den Thatsachen zu weit vorangeeilt war. Wie mir scheint, liegen keine zureichenden Gründe zur Annahme dieser Hypothese vor. Selbst wenn man annimmt, dass die Materie der Elemente vollkommen gleichartig sei, ist kein Grund vorzusetzen, dass n Gewichtstheile eines Elements oder n Atome bei der Umwandlung zu einem Atom eines zweiten Elements dieselben n Gewichtstheile liefern werden, oder dass das Atom des zweiten

*) Vielleicht nehmen Ru und Os diese Stellen ein, falls ihre höchsten Oxyde R_2O^7 und nicht RO^4 sein sollten. Doch fehlen in solchem Falle die wahren Analoga von Eisen. Ein vergleichendes Studium von OsO^4 und Mn_2O^7 wäre sehr zu wünschen.

Elements n Mal schwerer sein wird, als beim ersten. Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts kann man als speciellen Fall des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft oder der Bewegungen betrachten. Das Gewicht wird vielleicht durch besondere Art Bewegungen der Materie verursacht, und es ist kein Grund vorhanden, die Möglichkeit einer Umwandlung dieser Bewegungen bei Bildung von Elementaratomen in chemische Energie oder irgend eine andere Bewegungsform abzusprechen. Zwei von den gegenwärtig an Elementen zu beobachtenden Erscheinungen — das beständige Atomgewicht und die Unzersetzbarkeit — stehen bis jetzt in innigem, sogar historischem Zusammenhange; wenn daher ein bekanntes Element sich zersetzen oder ein neues sich bilden würde, so können vielleicht diese Erscheinungen von einem Ab- oder Zunehmen des Gewichts begleitet sein. Auf diese Art liesse sich auch bis zu einem gewissen Grade der Unterschied in der chemischen Energie verschiedener Elemente erklären. Indem ich diesen Gedanken hier ausspreche, will ich damit nur gesagt haben, dass einige Möglichkeit vorhanden ist, die im Stillen von den Chemikern gehegte Meinung von der zusammengesetzten Natur der Elemente mit der Nichtannahme der *Prout'schen* Hypothese in Einklang zu bringen. In praktischer Beziehung ist die *Prout'sche* Hypothese in so fern beschränkt, als sie nur einen kleinen Theil des Gesamtbetrages betrifft. Unsere gewöhnlichen Atomgewichtsbestimmungen stimmen oft bis auf $\frac{1}{5}$ der ganzen Zahl nicht überein, bis auf 5 bis 6 Einer, während in der *Prout'schen* Hypothese bloss von Zehnteln die Rede ist. So variiren, wie wir oben gesehen haben, die einzelnen Atomgewichtsbestimmungen für Ti von 57 bis 48. Dagegen ist es in theoretischer und praktischer Hinsicht wichtiger, ein leitendes Princip zur Entdeckung grober Fehler in den Atomgewichtsbestimmungen aufzufinden, einen Begriff von den ganzen Zahlen zu bekommen; wenn in den letzteren eine wahre Gesetzmässigkeit entdeckt worden ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass mit der Zeit auch Gesetzmässigkeit für eine genauere, mehr detaillirte, theoretische Bestimmung von Atomgewichtsgrössen sich entdecken lassen wird. Das periodische Gesetz kann in seiner gegenwärtigen Form zum Auffinden grober Fehler in den Atomgewichtsbestimmungen führen, wie wir bei dem Ti davon ein Beispiel gesehen haben; weiter wollen wir noch zwei schärfere Beispiele anführen. Zur genauen Correction der Atomgewichte ist es

nothwendig, auch die individuellen Eigenschaften der Elemente einem vergleichenden und genauen Studium zu unterwerfen, da die Störungen in der regelmässigen Veränderung der Atomgewichtsgrössen durch dieselben bedingt sind. Schon im Vorhergehenden ist auf die auch ohne Weiteres deutliche Existenz solcher Eigenschaften hingewiesen worden. Die Abwesenheit einer genauen Regelmässigkeit in den Veränderungen der Atomgewichte erhellt aus zwiefacher Ueberlegung. Erstens ist dieselbe daraus zu ersehen, dass die Differenzen in der Grösse der Atomgewichte entsprechender Glieder verschiedener Reihen und Gruppen mit Rücksicht auf die bei der Bestimmung zulässigen Fehler durchaus nicht übereinstimmen. So ist die Differenz in den Atomgewichten von Na und Li oder kürzer $\text{Na} - \text{Li} = 16$, dagegen die Differenz $\text{Mg} - \text{Be} = 14,6$, die Differenz $\text{K} - \text{Na} = 16$, dagegen $\text{Ti} - \text{Si} = 20$, $\text{V} - \text{P} = 20$. Die Differenz $\text{Pt} - \text{Pd} = 91$, $\text{Au} - \text{Ag} = 89$, $\text{Hg} - \text{Cd} = 88$, $\text{Pb} - \text{Sn} = 89$, $\text{Bi} - \text{Sb} = 86$. Es ist schwer anzunehmen, dass die allmähliche Verringerung der Differenzen nur Sache des Zufalls sei. Eher ist voranzusetzen, dass das Verhältniss von Pt zu Pd nicht ganz dasselbe ist wie von Bi zu Sb, weshalb auch die Differenzen nicht dieselben sein können. Zwischen Bi und Sb lässt sich eine Reihe individueller Unterschiede in den Eigenschaften aufweisen, welche durch die individuellen geringen Unterschiede der Atomgewichtsdifferenzen bedingt sind.

Ein zweiter Beweis dafür, dass die periodischen Differenzen in Wirklichkeit verschieden sind, ist in den genauen, von *Stas* für die Metalle der Alkalien und die Haloide ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen gegeben.

Wenn $\text{H} = 1$ und $\text{O} = 15,96$, so ist

Li = 7,004	} Differenz 15,976.
Na = 22,980	
K = 39,040	
Cl = 35,368	} » 44,382.
Br = 79,750	
J = 126,533	} » 46,783.

Folglich ist nothwendigerweise in den Differenzen der Atomgewichtswerthe von Elementen für entsprechende Glieder im System nahe Uebereinstimmung anzunehmen; zugleich sind aber auch individuelle Abweichungen in den Differenzen

bemerkbar. Dem entsprechend müssen auch in den Elementen allgemeine, in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten stehende Eigenschaften (z. B. die Fähigkeit, bestimmte Oxydationsformen zu geben, welche an und für sich stufenweise sich ändert) und individuelle Eigenschaften, welche durch oben erwähnte Abweichungen bedingt sind, angenommen werden.

Da wir gegenwärtig von der erwähnten Beziehung bloss die periodische Eigenschaft kennen, sie selbst aber uns unbekannt bleibt, so ist noch keine Möglichkeit geboten, die Grösse der Abweichungen zu bestimmen und folglich eine genaue Correction der Atomgewichtsgrössen auszuführen; wir können bloss enge Grenzen, in welche die Atomgewichtsgrösse eines vorliegenden Elementes fallen muss, bestimmen.

So muss das Atomgewicht von Tellur auf Grund des periodischen Gesetzes grösser als $Sb = 122$ und kleiner als $J = 127$, d. h. Te muss ungefähr $= 125$ sein, weil es in allen Beziehungen die mittlere atomanaloge Stellung zwischen Sb und J einnimmt. In Erwägung dessen, dass $Ag - Cu = 45$, $Cd - Zn = 47$, $Sb - As = 47$, $J - Br = 47$, $Cs - Rb = 48$, $Ba - Sr = 50$, ist anzunehmen, dass auch ungefähr $Te - Se = 47$ ist; denn Te steht zwischen Sb und J , wie Se zwischen As und Br , und da das Se mit dem Atomgewicht 78 vollkommener untersucht und leichter zu reinigen ist als Te , so verdient die für Se gefundene Zahl mehr Glauben, als das für Te bestimmte Atomgewicht, weshalb letzteres ungefähr $78 + 47 = 125$ sein muss. Dies stimmt nicht mit den von *Berzelius* zuletzt gegebenen Zahlen überein (die bei Oxydation von Te mit Salpetersäure erhaltene Menge TeO_2 wurde bestimmt):

$O = 15,96$	$O = 16,0$
$Te = 128,13$	$Te = 128,45$
127,97	128,28
127,96	128,28

Hauer (Br in K^2TeBr^6 wurde als $AgBr$ bestimmt) hat entsprechende Zahlen erhalten, weshalb auch gewöhnlich $Te = 128$ angenommen wird. Da übrigens die ersten Bestimmungen von *Berzelius* (1812) die Zahl 116 und spätere (1818) 129 ergeben haben, so unterliegt die Richtigkeit des gegenwärtig gültigen Atomgewichtes Zweifeln, welche nur durch neue Experimente beseitigt werden können.⁷⁴⁾ Die bekannten

Tellurverbindungen lassen sich nur schwierig reinigen und auf ihre Reinheit prüfen, wodurch wahrscheinlich der in den Bestimmungszahlen vorhandene Fehler zu erklären ist. Da schwer anzunehmen ist, dass die individuellen Unterschiede im Tellur eine so bedeutende Abweichung (128—125) von der aus dem periodischen Gesetz folgenden Grösse des Atomgewichtes bedingen sollten, so sind neue Experimente erforderlich, um zugleich zu einem Begriff über den Grad der Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes zur Correction der Atomgewichtsgrössen zu gelangen.

Ein zweites Beispiel solcher Abweichungen bieten Os, Ir, vielleicht auch Pt, Au. Diese Elemente stehen im System (s. Cap. 1) in derselben Reihenfolge zwischen W = 184 und Hg = 200. Ihre Atomgewichte sind thatsächlich geringer als Hg und grösser als W, aber die Reihenfolge ist keine entsprechende. Denn in Erwägung dessen, dass Os, Ru, Fe einander ähnlich sind, zugleich aber Ru und Fe kleinere Atomgewichte als Pd und Ni besitzen, ist zu erwarten, dass auch das Atomgewicht von Os kleiner sein wird als von Pt, sowie dass das zwischen Pt und Os stehende Ir auch ein mittleres Atomgewicht besitzen wird. Nach *Berzelius* und *Fremy* ist Os = 199 bis 200, Ir = 197, Pt = 198, während folgende Reihe zu erwarten steht: Pt = 198^{*)}, Ir (ungefähr) = 197, Os (ungefähr) 196 bis 195, dagegen Au circa 199.⁷⁵⁾ Uebrigens sind Ungenauigkeiten in den Atomgewichtsbestimmungen der Pt-Metalle leicht vorauszusetzen, nicht bloss weil die Trennung derselben von einander eine schwierige ist, sondern auch, weil die Verbindungen, welche zu Atomgewichtsbestimmungen gedient haben, wenig beständig sind. So verlieren IrCl_4 und OsCl_4 leicht einen Theil Cl.

6) Ueber die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Vervollständigung der Kenntnisse über chemische Verbindungsformen.

Nachdem die Entdeckung der metaleptischen Erscheinungen⁷⁶⁾ eine Umgestaltung in den Begriffen der Chemiker hervorgerufen hatte, wurden alle chemischen Reactionen auf Substitutionsfälle zurückgeführt und in verschiedenen Formen die Lehre von den Typen aufgestellt. *Gerhardt* war sogar

^{*)} Nach *Berzelius* im Mittel 198, nach *Andrews* 197,88.

geneigt, in der Verbindungsreaction von C^2H^4 mit Cl^2 einen Substitutionsact von H durch Cl und Bildung von $C^2H^3Cl + HCl$ anzunehmen. Alles, was diesen Vorstellungen nicht entsprach, wurde für moleculare Addition erklärt. So sollten in obigem Beispiel $C^2H^3Cl + HCl$ ein Ganzes, wie $CNa^2O^3 + 10H^2O$ bilden. Obgleich durch die Lehre von den Typen die Interpretation der chemischen Erscheinungen zu einer bis dahin noch nie möglich gewesenen Einfachheit und Harmonie gelangt war, hatte dieselbe doch das Schicksal vorhergehender Lehren; und zwar deshalb, weil die derselben zu Grunde liegenden Begriffe in zu absoluter Form ausgedrückt worden waren, und weil eine ganze umfangreiche Classe von Erscheinungen, welche für molekulare Additionen gehalten werden, von derselben ganz ausser Acht gelassen waren. Erst nachdem man in den fünfziger Jahren sich dem Studium der metallorganischen Verbindungen, in welchen die Erscheinungen der Substitution und Addition*) in gleichem Maasse hervortreten, zugewandt hatte, fing man an, den letzteren Erscheinungen die gebührende Aufmerksamkeit zu zollen; durch *Frankland*, *Cahours* u. A. wurde der Begriff von den Grenzen chemischer Verbindungen in die Wissenschaft eingeführt. Später sind diese Anschauungen auf die Kohlenstoffverbindungen**) übertragen worden.

Meiner Ansicht nach entsprechen die damals aufgekommenen Begriffe von den Grenzen, von den gesättigten Verbindungen, von der Fähigkeit ungesättigter Verbindungen zu Additionserscheinungen in Zusammenhang mit den Vorstellungen über Substitution noch bis jetzt den complicirtesten Aufgaben, welche die chemische Untersuchung stellen kann. Doch hat die Lehre von den Grenzen in ihrer anfänglichen, von allem Hypothetischen befreiten Form sich nicht in die Wissenschaft eingebürgert; denn es ist das Schicksal unserer Wissenschaft, dass die wichtigsten Entdeckungen einer Epoche zuerst zu extremen Hypothesen führen. Als solche betrachte ich die gegenwärtig herrschende Lehre über die Atomicität (Werthigkeit, Valenz u. s. w.).

*) Die Unterschiede in den Additions- und Substitutionserscheinungen im Sinne der Unitarlehre und auf Grund von Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften sind von mir genau abgehandelt worden im Bull. de l'Ac. de Sc. de St. Pétersb. 1858.

**) Unter andern in meiner Abhandlung: „Essais d'une théorie sur les limites“. Bull. de l'Ac. de Sc. de St. Pétersb. T. V, 1861.

Couper, darauf *Kekulé* und nach ihnen Andere hielten auf Grund von vergleichenden Zusammenstellungen gesättigter Wasserstoff- und Chlorverbindungen die Elemente für befähigt, bloss eine bestimmte Anzahl Aequivalente aller übrigen Elemente zu binden; ohne dabei stehen geblieben zu sein, hielten erwähnte Forscher und besonders ihre Nachfolger es für möglich, aus obiger Annahme bestimmte Bindungsverhältnisse der Elemente im Molecul zu folgern. Jedermann sind die bewunderungswerthen Resultate, zu welchen man von dieser Lehre ausgehend beim Studium von Isomerieverhältnissen gelangt ist, bekannt; doch ist nicht zu vergessen, dass auch für andere von den gegenwärtig verlassenem Lehren solche Glanzperioden ihrer Herrschaft nachzuweisen sind. Die Entdeckungen der Elektrochemiker fanden eine weitere Erklärung durch die typische Anschauungsweise. Aber die Entdeckungen über Isomerieverhältnisse finden ihre vollständige Erklärung auch ohne Annahme der Lehre von der Werthigkeit und der Bindung der Elemente im Molecul durch Theile ihrer Affinität, wovon ein einfacher Beweis in dem Umstande vorliegt, dass Isomeriefälle in den aromatischen und anderen Verbindungen gefunden und richtig aufgefasst worden sind auch ohne Anwendung obiger Lehre, bloss bei klarer Vorstellung über Substitutionen. Ich will hier einige gegen die verschiedenen Formen der Werthigkeitslehre gerichtete Betrachtungen folgen lassen.

1) Besagte Lehre nimmt als unumgänglichen Stützpunkt die Eintheilung aller chemischen Verbindungen in atomistische und moleculare an; in derselben werden bloss Verbindungen ersterer Art berührt, die molecularen Verbindungen bleiben ohne Beachtung und Verallgemeinerung. Der angeführten, seit lange herrschenden Theilung mangelt jegliche Festigkeit; sie ist so künstlich und so willkürlich, dass sogar Salmiak und Phosphorperchlorid von Einigen als Molecularverbindungen betrachtet worden sind. In Wirklichkeit ist kein einziges Kennzeichen vorhanden, durch welches die erwähnten zwei Kategorien von Verbindungen scharf abgegrenzt wären. Denn solche Kennzeichen, wie das Enthalten von ganzen selbständigen Moleculen nebeneinander, die Unfähigkeit, in Dampfform überzugehen, die geringe Veränderung in den chemischen Reactionen nach stattgefundener Verbindung und dergleichen mehr, sind jedenfalls ungenügend, weil in solchem Falle auch PtCl_4 ($\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2$), KClO_4 u. s. w. als Molecular-

verbindungen betrachtet werden können. Wenn aber, was auch thatsächlich stattfindet, keine Grenze zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen anzunehmen ist, so ist damit auch die Möglichkeit, die Werthigkeit der Elemente besonders auf Grund der Wasserstoff- und Chlorverbindungen festzustellen, geschwunden. So ist PtCl_4 keine Grenzverbindung. Dieselbe kann sich noch mit 2HCl und $6\text{H}_2\text{O}$ oder mit $8\text{H}_2\text{O}$ vereinigen und letztere Moleculen können substituirt werden. Die Form des Kieselfluorwasserstoffs SiH_2F_6 , welche bei vielen Elementen sich wiederholt, weist auf die Sechsatomigkeit⁷⁷ des Siliciums hin, während dasselbe, mit Wasserstoff und Chlor verglichen, vieratomig ist. Zum Beweise, dass diese Verbindungsform nicht durch den Gehalt und besondere Eigenschaften des Fluors bedingt ist, genügt es, PtH_2Cl_6 und die entsprechenden Salze, sowie die Cyandoppelsalze anzuführen.

2) Zum Urtheil über die Werthigkeit der Elemente wird von den Wasserstoffverbindungen ausgegangen, obgleich von 63 bis jetzt bekannten Elementen höchstens 17 mit Wasserstoff verbunden worden sind; dabei liefert letzterer mit einem Atom eines Elementes bloss eine Verbindung, während andere Elemente, sogar Cl, mehrere Verbindungen liefern können. Folglich ist es wenigstens unpraktisch, über Verbindungen eines Elementes mit anderen nach seinen Wasserstoffverbindungen zu urtheilen. Sogar Kohlenstoff liefert mit H nur eine Verbindung CH_4 und nicht CH_2 , obgleich er mit O sowohl CO_2 als auch CO giebt. Die Existenz der Moleculen SnCl_2 und SnCl_4 , HgCl und HgCl_2 , PCl_3 und PCl_5 setzte die Anhänger der Werthigkeitslehre der Elemente beständig in Verlegenheit, eben deshalb, weil von den Wasserstoffverbindungen ausgegangen wurde und letzterer nur eine Verbindungsform liefert.

3) Mit Sauerstoff lassen sich alle Elemente, ausgenommen das Fluor, verbinden, in der Natur walten diese Verbindungen vor, besitzen am deutlichsten ausgeprägten chemischen Charakter, viele Elemente geben mehrere Verbindungen mit Sauerstoff; und doch weist die Lehre über die Werthigkeit auf keine Gesetzmässigkeit über die Anzahl hinzutretender Sauerstoffatome hin, weil nach derselben der Sauerstoff als zweiatomiges Element in jedes geschlossene Molecul eintreten kann. In einen gegebenen Körper RM kann eine unbestimmt grosse Anzahl Sauerstoffatome eintreten; es wird dabei im

Sinne besagter Lehre eine Kette gebildet: $R-O-O-O^n-M$. Als bestes Beispiel wird folgender Vergleich angeführt: KCl , $K-O-Cl$, $K-O-O-O-Cl$ und $K-O-O-O-O-Cl$. In anderen Fällen wird diese Annahme für unzulässig gehalten; so ist in CO_2 keine Kette enthalten. Die Unbeständigkeit der kettenförmigen Sauerstoffverbindungen kann übrigens nicht als Unterscheidungsmerkmal gelten, denn CO_2 , H_2O , Cl_2O sind eben so gut zersetzbar, wenn auch bei verschiedenen Temperaturen, PtO_2 ist noch leichter zersetzbar als $KClO_3$, während dessen wird in beiden eine verschiedene Bindung der Sauerstoffatome angenommen. Dabei ist gar nicht einzusehen, weshalb $KClO$ unbeständiger ist als $KClO_3$, und weshalb die längere Kette $KClO^4$ beständiger ist als die kürzeren. Am wesentlichsten ist der Umstand, dass bei einfachem Einblick in die Sache sich für Sauerstoff ganz wie für Wasserstoff und andere eine ähnliche enge Grenze in den Verbindungsformen herausstellt. Dazu genügt, die höchsten Sauerstoffverbindungen zusammenzustellen: OsO^4 , $KClO^4$, K^2SO^4 , K^3PO^4 , K^4SiO^4 . Indem das periodische Gesetz die Grenze für Sauerstoffverbindungen feststellt, hebt es einen wichtigen Mangel der Werthigkeitslehre auf.

4) Am meisten consequent sind jene Anhänger besagter Lehre, welche in der Werthigkeit eine Grund- oder unveränderliche Eigenschaft der Atome sehen; dabei wird oft die Behauptung aufgestellt, es können im Molecul keine freien Affinitäten vorhanden sein. In solchem Falle wird Kohlenstoff für ein beständig vierwerthiges Element gehalten, Stickstoff für ein beständig dreiwertiges u. s. w. Doch mussten auch sie den Thatsachen nachgeben, und daher hält jetzt der grösste Theil die Werthigkeit der Elemente für eine veränderliche Eigenschaft. Eigentlich haben die Chemiker bei Annahme wechselnder Werthigkeit eines Elements die besagte Lehre schon fast aufgegeben; sie ist jetzt nichts weiter, als die Lehre von der Anzahl Aequivalente in einem Atom; wie das Aequivalent eines Elementes nach dem Gesetze der multiplen Proportionen wechselt, so verändert sich auch die Werthigkeit. Wenn die Werthigkeit eine veränderliche Eigenschaft ist, wenn man also annimmt, dass in den meisten Fällen ein Theil der Affinitätseinheiten latent ist, so muss man von der Bestimmung der Werthigkeitsgrösse absehen. Der Schwefel wurde schon seit lange für ein zweiwerthiges Element gehalten, wie denn auch die Zweiwerthigkeit aus den Verbindungen SF^2 ,

SHK, SK², SCl² zu folgern war; daher wurden SO² und SO³

für kettenförmige Verbindungen erklärt $S \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}, S \begin{matrix} - O \\ - O \end{matrix} O$.

Dabei blieb aber die allgemein bekannte und deutlich ausgesprochene Analogie zwischen SO² und CO², in welchen verschiedene Structur angenommen wurde, unerklärt. Weiter geben die Analoga von Schwefel Te und Mo TeCl⁴, MoCl⁴, auch für Schwefel wurde die Verbindung SAe³J entdeckt, weshalb der Schwefel auch für vierwerthig gehalten wurde; die Existenz von WCl⁶ und SO³ lässt S auch für sechswerthig halten. Cl kann entsprechend als siebenwerthiges Element angesehen werden — was verbürgt uns dann, dass nicht auch Wasserstoff und Sauerstoff vielwerthig sind? Der Anfang zum Verfall dieser Lehre ist durch die Annahme von der veränderlichen Werthigkeit, von den freien Affinitäten, von der latenten Werthigkeit gemacht; denn die Grundprincipien dieser Lehre haben dadurch ihren Halt verloren.

5) Nachdem die besagte Lehre durch Annahme der veränderlichen Werthigkeit das Ansehen eines streng wissenschaftlichen Systems eingebüsst hat und zum schematischen Ausdruck des Begriffes der Aequivalente geworden ist, könnte sie doch ihren Platz in der Wissenschaft behaupten als anschauliche Vorstellung beim Auseinandersetzen der Lehre über die Verbindungsformen, — wenn nicht in dieselbe die Vorstellung von der Bindung der Elementaratome im Molecul durch Theile ihrer Affinität aufgenommen wäre. Dieser Theil der Werthigkeitslehre ist mit den viel sichereren Vorstellungen vom Ban der Materie, von den Attractionsgesetzen schon gar nicht in Einklang zu bringen und daher ganz zu verwerfen. Die Atome im Molecul muss man sich in einem gewissen beweglichen Gleichgewichtszustande von gegenseitiger Einwirkung aufeinander vorstellen; das ganze System wird durch Kräfte, welche jedem einzelnen Theil zukommen, zusammengehalten; denn man kann sich nicht vorstellen, dass gewisse zwei Theile eines Ganzen bloss unter dem Einfluss eines dritten Theiles und unter keinem gegenseitigen Einfluss stehen sollten, besonders wenn alles, was wir von diesen zwei Theilen wissen, auf eine deutliche und beständig stattfindende gegenseitige chemische Einwirkung derselben hinweist. Nimmt man in CH⁴ ein Zusammenhalten der 4H bloss durch das eine Kohlenstoffatom an, so hat diese Vorstellung nichts Unwahrscheinliches an

sich; wenn aber ein H durch Cl ersetzt wird, so ist schwer anzunehmen, dass die vier Atome (H^3Cl) bloss mittelst Kohlenstoffs gebunden sein sollten, dass das gegenseitige Anziehungsvermögen von Cl und H ohne Einfluss bleiben sollte im Verlaufe der Reaction oder nach derselben. Schon aus dem Grunde, dass Cl beinahe um dreimal schwerer ist als Kohlenstoff, ist diese Voraussetzung nicht zulässig. Wenn durch die sogenannte Bindung der Elemente nur bedingungsweise ihre Vertheilung im Raum ausgedrückt werden soll, wenn also im angeführten Beispiel gesagt werden soll, dass Cl dieselbe Stellung wie H einnimmt, d. h. in demselben Verhältniss zu Kohlenstoff und den anderen Elementen steht, so ist das nur eine Wiederholung dessen, was bei Entdeckung der Metalepsie schon ausgedrückt worden ist. Oft habe ich verwerthige Elemente mit der Sonne, und die mit denselben verbundenen Elemente mit den Planeten vergleichen hören; doch ist dieser Vergleich nicht haltbar, weil das Planetensystem bei Ersatz eines Planeten durch einen anderen, von grösserer Masse selbst als die Sonne, doch fest dasteht. Die Anhänger der Werthigkeitslehre können voraussetzen, dass die chemische Attraction zum Unterschiede von der allgemeinen Gravitation nicht von der Masse, sondern bloss von der Werthigkeit der Elemente abhängt; da aber das periodische Gesetz auf eine strenge Abhängigkeit zwischen der Werthigkeit und der Masse der Atome hinweist, so schliesst es die Möglichkeit einer solchen Voraussetzung vollkommen aus, und berechtigt zur Annahme, dass die chemische Attraction wie jede andere zum Theil auch durch die Massen bedingt wird.

Ich will noch hinzufügen, dass die Lehre von der Werthigkeit durch das Studium der organischen Kohlenstoffverbindungen hervorgerufen worden ist, auf welche sie auch leicht anwendbar ist. Die Anwendbarkeit dieser Lehre auf die Kohlenstoffverbindungen findet ihren Grund darin, dass

1) der Kohlenstoff eine gleiche Anzahl Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff bindet und als Grenze die Verbindungen CH^4 , CO^2 , CCl^4 liefert. Anders verhält es sich bei Elementen aus den anderen Gruppen (siehe Tabelle II).

Die Elemente der fünften Gruppe geben RH^3 und R^2O^5 , d. h. sie sind im Verhältniss zum Wasserstoff dreierwerthig, im Verhältniss zum Sauerstoff fünfwerthig; die Elemente der

sechsten Gruppe sind gegen Wasserstoff zweiwerthig, gegen Sauerstoff sechswerthig u. s. w.

2) Die Kohlenstoffverbindungen liefern, so weit bekannt, keine sogenannten Molecularverbindungen, welche von vielen anderen Elementen gebildet werden. Denn z. B. die Verbindung der Oxalsäure mit Wasser $C^2H^2O^4, 2H^2O$ gehört zum Typus der Hydrate, weil dieselbe der Grenzverbindung C^2H^6 entspricht, in welcher alle H durch (OH) ersetzt sind, $C^2(OH)^6 = C^2H^2O^4, 2H^2O$; indem wir das Krystallwasser von dem übrigen unterscheiden, wollen wir bloss jene bekannte Thatsache ausdrücken, dass auf ein Kohlenstoffatom in einer Verbindung nicht mehr als ein Wasserrest fest gebunden wird. Die Unfähigkeit des Kohlenstoffs, sogenannte Molecularverbindungen zu liefern, tritt besonders beim Vergleich mit dem im Uebrigen analogen Silicium hervor, welches eben so wie Kohlenstoff die Grenzverbindungen $SiH^4, SiO^2, SiCl^4$ liefert. Wird in organischen Verbindungen ein Theil Kohlenstoff durch Si ersetzt, so resultiren mit den echten Kohlenstoffverbindungen in vielen Beziehungen ähnliche Körper, wie aus den schönen Untersuchungen von *Friedel* und *Ladenburg* folgt; dessen ungeachtet liegt ein scharfer Unterschied zwischen beiden Elementen in der Fähigkeit von Si zu molecularen Verbindungen vor. Siliciumchlorid verbindet sich ebenso wie $TiCl^4, BCl^3, PCl^5, SCl^2$ und dergl. mehr mit anderen Chloriden zu ziemlich beständigen Körpern, während der Kohlenstoff, so weit bekannt, dazu nicht befähigt ist*). Die Fähigkeit von Si zu molecularen Verbindungen erhellt nicht bloss aus der Existenz von SiH^2F^6 , von Kieselsäurehydraten, welche für CO^2 unbekannt sind, sondern auch aus vielen Eigenschaften der Kieselerde. Dieses verdient eine weitere Erklärung. Beim Vergleich der Kohlenstoff- und Kieselverbindungen lässt sich beständig beobachten, dass die Kieselverbindungen niedriger sieden (oder selten bei gleicher Temperatur) und ein grösseres (oder gleiches) Volum (diese zwei Erscheinungen stehen in innigem Zusammenhange mit einander) als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen besitzen.

*) Ich will dieses Verhalten näher erforschen, weil ich es für so wichtig halte, dass ich die Abfassung einer Abhandlung über Molecularverbindungen bis Abschluss der Untersuchung aufschiebe.

	Molecularvolum	Siedetemperatur
CCl_4	94	76°
SiCl_4	112	57°
$\text{CAe}^4 = \text{C}^9\text{H}^{20}$	—	gegen 120°
$\text{SiAe}^4 = \text{SiC}^8\text{H}^{20}$	—	150°
CaCO_3	37	
CaSiO_3 (Wollastonit)	41	
CHCl_3	78	60°
SiHCl_3	84	34°
$\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)_4^*)$	186	158°
$\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)_4$	201	160°

Es lässt sich annehmen, dass auch in den übrigen Fällen ähnliche Verhältnisse auftreten werden; doch sehen wir das Entgegengesetzte beim Vergleich von CO_2 und SiO_2 . Der Siedepunkt der Kieselerde ist für uns unerreichbar hoch gelegen und dem entsprechend das Volum viel geringer, als beim flüssigen oder festen Kohlensäureanhydrid. Das Volum von CO_2 ist ungefähr 44, von SiO_2 (amorph) = 27. Dieser Widerspruch lässt sich bloss durch die Annahme eines Polymeriefalles in der Kieselerde ($\text{Si}^{10}\text{O}^{2n}$) erklären, weil die Polymerisationserscheinungen stets von Volumverminderung und Erhöhung des Siedepunktes begleitet sind.***) Da aber bloss solche Substanzen polymerisiren, welche zu weiteren Additionen befähigt sind (z. B. CH_2 , C^2H^2 , C^5H^8), weil die Polymerisation ein Verbindungsact gleichartiger Molecule ist, so zeigen die Unterschiede zwischen Kieselerde und Kohlensäure die Fähigkeit des Siliciums, soleher Art complicirte Verbindungen zu liefern, welche beim Kohlenstoff unbekannt sind.

Der Kohlenstoff unterscheidet sich in seinen Haupteigenschaften scharf von den anderen Elementen; daher bewähren sich viele in Bezug auf Kohlenstoffverbindungen vollkommen richtige Schlussfolgerungen nicht bei jenen. Einen Beweis dafür liefern die auf Verbindungen anderer Elemente nicht anwendbaren Vorstellungen über die beständige Werthigkeit, welche dagegen hier durch das Studium der organischen Verbindungen nur bestätigt worden sind.

*) *Basset's Aether.*

**) Bei Annahme von Polymerisation lassen sich auch die übrigen Eigenschaften der Kieselerde erklären. Siehe »Grundzüge der Chemie«, Cap. XVII, T. II.

Wenn man von der Lehre über die chemische Structur der Verbindungen, welche auf der Werthigkeit der Elemente begründet ist, dasjenige, was mit der mechanischen Lehre von dem Bau der Körper in Widerspruch steht, sowie die Vorstellungen, welche bloss speciell beim Kohlenstoff Bestätigung gefunden haben, ausschliesst, so bleibt nur das übrig, was schon die Lehren über Substitution und Grenzen chemischer Verbindungen gegeben haben. Ich sehe einen Mangel in der Lehre von der Werthigkeit schon darin, dass dieselbe zu keinem einzigen allgemeinen Gesetz geführt und weiter sich keine festen Stützen ausgearbeitet hat. Fügt man zu obigem Reste das, was das periodische Gesetz giebt, hinzu, so kommt man zu folgender allgemeinen Vorstellung von den Formen der chemischen Verbindungen.

Es sind drei Hauptsätze anzunehmen, welche Vorstellungen über die Structur der chemischen Verbindungen Festigkeit verleihen; ich will sie versuchsweise folgendermaassen formuliren.

1) Das Substitutionsprincip. — Bei Theilung irgend eines Moleculs in zwei Theile sind beide Theile einander äquivalent (können einander ersetzen). Dies Princip lässt sich mit dem Principe von der mechanischen Erhaltung und Gleichheit der Kräfte, dass nämlich Wirkung und Gegenwirkung gleich sind, vergleichen. Deshalb sind H^2 und O einander äquivalent, $HO-H$, CH^3-H , CH^2-H^2 , $C-H^4$, $Cl-H$, $K-Cl$, und folglich $K-H$, NH^2-H , NH^4-Cl oder H oder K u. s. w. Dadurch werden die Erscheinungen der Substitution, Homologie und dergl. mehr verallgemeinert.

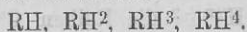
2) Das Grenzprincip. — Beim Zerfallen eines Moleculs kann wenigstens eins von den gebildeten Moleculen sich mit einer solchen Menge von Elementen, als dem beim Zerfallen gleichzeitig gebildeten zweiten Molecul äquivalent ist, verbinden. Daher kann C^2H^4 , als aus C^2H^6O durch Elimination von einem Molecul H^2O gebildet, sich mit Cl^2 (äquivalent H^2O), mit HCl und dergl. mehr verbinden. Dieses Princip fasst die Additionserscheinungen, die Bildung von Grenzformen, sowie von Körpern, welche von der Grenze absteigen, und dergl. mehr zusammen.

3) Das periodische Princip. — Die höchsten Verbindungen eines Elementes mit Wasserstoff und Sauerstoff, folglich auch mit äquivalenten Elementen werden durch das Atomgewicht desselben bestimmt, von welchem sie eine periodische

Function sind. Dieses Princip beschränkt die Verschiedenartigkeit der möglichen Formen und bedarf noch weiterer Ausarbeitung.

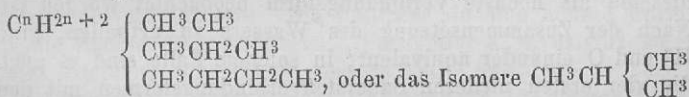
Ich will weiter die wichtigsten Schlussfolgerungen aus diesen drei Principien anführen.

Die Elemente können sich mit Wasserstoff zu einer von vier folgenden Formen verbinden:



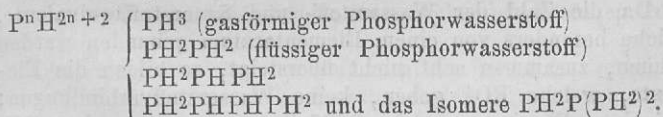
In jeder kann je ein Wasserstoff durch einen äquivalenten Rest einer anderen Form (bis zu einer durch die Natur des Elementes bestimmten Grenze) ersetzt werden. So kann aus CH^4 CH^3NH^2 erhalten werden, wobei N als RH^3 -gebendes Element auftritt. Im gebildeten Körper ist weitere Substitution möglich: CH^2CINH^2 . Die Reihenfolge der Substitution hat keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Körper, welche bloss davon abhängen, in welcher Form Substitution stattgefunden hat; daher ist $CH^3NH^2 = NH^2CH^3$, aber CH^2CINH^2 ist bloss isomer mit CH^3NHCl . Dadurch lassen sich Homologie und Isomerie erklären. Die Homologen werden durch Substitution von einem Wasserstoff durch äquivalente Reste der Wasserstoffverbindungen desselben Elementes gebildet.

So entsprechen CH^4 folgende Homologen:



u. s. w.

Dem Phosphorwasserstoff entsprechen die Homologen:



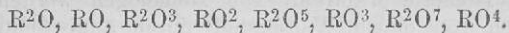
Dem Schwefelwasserstoff S^nH^2 : SH^2 , $SHSH$, $SHSSH$ u. s. w. Die durch n ausgedrückte Zahl kann eine verschiedene Grösse, je nach der Natur des Elementes, erreichen. Für C ist dieselbe, soweit bekannt, unbegrenzt, für N = 1, für P kaum grösser als 4, für S = 6. Der letzte Fall scheint auf einen Zusammenhang zwischen der Grösse von n und der Anzahl ein Molecul bildender Atome hinzuweisen, weil das Schwefelmolecul S^6 ist; daher ist auf Grund der Sauerstoffmolecul

O^2 und O^3 ausser O^2H^2 noch O^3H^2 zu erwarten, welches noch unbeständiger als H^2O^2 sein wird, weil O^3 unbeständiger als O^2 ist.

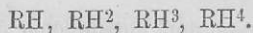
Weiter können aus besagten Grenzhomologen von den Grenzen abstehende Wasserstoffverbindungen unter Elimination von Wasserstoffmoleculen gebildet werden. So geht P^4H^6 unter Verlust von $2H^2$ in P^4H^2 (fester Phosphorwasserstoff) über. So erhält man aus C^nH^{2n+2} die Reihen C^nH^{2n} , C^nH^{2n-2} ...

Bis so weit unterscheidet sich unsere Vorstellung von derjenigen, welche die Anhänger von der Werthigkeitslehre sich machen, nur in ihrem Aeusseren; ihrem Wesen nach sind beide ähnlich, weil bloss Wasserstoff und dessen Verbindungen berührt worden sind. Weiter aber stösst man auf wesentliche Unterschiede. Zugleich ist zu bemerken, dass nur wenige Elemente Wasserstoffverbindungen, besonders homologe und von den Grenzen abstehende Körper liefern; der Kohlenstoff allein giebt solche, so weit bekannt, in grosser Anzahl.

Der Sauerstoff verbindet sich mit jedem Element zu einer von den folgenden Formen:



Oft werden noch andere niedere Verbindungsformen erhalten, z. B. R^4O , obgleich an keinem bekannten Elemente dieselbe als höchste Verbindungsform beobachtet worden ist. Nach der Zusammensetzung des Wassers zu urtheilen, sind H^2 und O einander äquivalent; in solchem Falle sind es auch die vier ersten niederen Sauerstoffverbindungsformen mit den Wasserstoffformen:



Da die Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente, welche besonders von einem Elementaratom gebunden werden können, zusammen acht nicht übersteigt, so bilden die Elemente, welche RO^4 geben, keine Wasserstoffverbindungen; diejenigen Elemente, welche R^2O^7 liefern können, geben RH , welche RO^3 liefern, geben RH^2 , welche R^2O^5 liefern, geben RH^3 und welche RO^2 liefern, geben RH^4 . Die der höchsten Form R^2O^3 entsprechenden Elemente haben bis jetzt keine Wasserstoffverbindungen geliefert, weil keine weitere Wasserstoffform RH^5 existirt. Folglich nimmt mit wachsender Fähigkeit der Elemente, mit Sauerstoff in Verbindung zu treten, die Fähigkeit, Wasserstoff zu binden ab und umgekehrt; die höchsten oder Grenzformen dieser Verbindungen sind RO^4 und

RH^4 , und zwar entspricht nach den Wasseräquivalenten RH^4 der Sauerstoffverbindung RO^2 .

Die Bildung complicirter salzförmiger Sauerstoffverbindungen wird durch die Formen der einfachen Sauerstoffverbindungen bestimmt; so ist z. B. in den Hydraten eine Vertretung von O durch äquivalente Mengen $(HO)^2$ oder H^2 anzunehmen. Aus SO^3 wird demnach $SO^2(OH)^2$, $SO^2H(OH)$ und SO^2H^2 gebildet. Aus CO^2 gehen $CO(OH)^2$, $COH(OH)$ und COH^2 hervor. Die weiteren Substitutionserscheinungen dieser Art würden uns zu weit führen. Ein Theil derselben ist für sich verständlich, einen weiteren Theil werde ich später in einer ausführlichen Abhandlung über Molecularverbindungen weiter discutiren. Die niederen Verbindungsformen sind befähigt, in die höchst möglichen durch directe Addition und auf indirecte Art überzugehen. Wenn ein Element R als höchste RX^n liefern kann, so wird eine gegebene Form RX^{n-m} in die Grenzform RX^n durch Aufnahme von X^m oder äquivalenter Menge anderer Substanzen übergehen; dies ist ohne weitere Erklärung verständlich.

Die chlor- oder überhaupt haloidhaltigen Grenzverbindungen entsprechen den Sauerstoffverbindungen ($RO^2—RCl^4$, $R^2O^3—RCl^3$, $RO—RCl^2$); oft treten sie in von der angeführten Grenze abstehenden Formen auf und entsprechen dann oft den Wasserstoffverbindungen. Sie besitzen nie eine höhere Form als die Sauerstoffverbindungen. Für Tellur z. B. existirt kein TeO^3 entsprechendes $TeCl^6$, sondern $TeCl^4$ entsprechend TeO^2 . Für J kein J^2O^7 entsprechendes JCl^7 , sondern JCl^5 entsprechend J^2O^5 ; für As^2O^5 nicht $AsCl^5$, sondern $AsCl^3$ entsprechend As^2O^3 . Im Allgemeinen giebt Chlor, wie Sauerstoff, oft ausser den den Sauerstoffverbindungen entsprechenden höchsten Formen einige niedere Formen.

Die Fähigkeit vieler (doch nicht aller) Elemente, verschiedene Verbindungsformen zu liefern, findet ihren vollen Ausdruck weder in den Wasserstoffverbindungen, noch in den höchsten Sauerstoffverbindungsformen, besonders wenn eine Verbindung aus mehr als zwei Elementen besteht. Ganze Moleculare können untereinander in Verbindung treten und höhere Formen bilden: polymere und sogenannte moleculare Verbindungen. So ist für das Si in der Form SiX^4 (entsprechend SiH^4 , SiO^2 , $SiCl^4$) nicht die volle Fähigkeit derselben zu weiteren Verbindungen ausgedrückt. Denn Si liefert ausser SiO^2 auch SiO^2nSiO^2 , $SiF^4 \cdot 2HF$ u. s. w., oder Pt

giebt ausser PtO_2 , PtCl_4 oder allgemein PtX_4 und PtX_2 noch PtX^nA , wo A ein ganzes Molecul bezeichnet und n in der Mehrzahl der Fälle eine gerade Zahl ist, z. B. $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{RCl}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{HCy} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCy}_2\text{MgCy}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und dergl. mehr. Einige von diesen Verbindungsformen sind sehr beständig, zu doppelten Zersetzungen fähig und kommen bei vielen Elementen vor (die Form RH^2X^6 bei Elementen, welche RO^2 liefern; X bezeichnet ein Haloïd oder einen Haloïdrest, z. B. SiH^2F^6 , PtK^2Cl^6 , TeK^2Cl^6 , $\text{ZrK}^2[\text{SO}_3]^3$); diese Verbindungsformen dienen zur Charakteristik von Elementen und deren Formen (z. B. die Alaunform, die Form mehrerer Salze $\text{RSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{RK}^2[\text{SO}_4]^2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und dergl. mehr); daher verdienen dieselben ein eben so genaues vergleichendes Studium, wie alle anderen Formen, von welchen sie keine wesentlichen Unterschiede zeigen.

In dem Vorhergehenden bezwecke ich nicht, ein endgültig abgeschlossenes System aufzustellen, weil ich weiss, dass es dazu noch so mancher Verbesserungen und Zusätze bedarf; aber ich glaube annehmen zu dürfen, dass man in der oben befolgten zuverlässigen Richtung rascher das den Chemikern vorschwebende Ziel erreichen wird. Gewagte Hypothesen haben für unseren Geist etwas Anziehendes, bedingen auch manchmal einen vorübergehenden Fortschritt; doch noch öfter führen dieselben zu falschen Schlüssen und gerathen von selbst in Vergessenheit, besonders wenn sie nicht durch wissenschaftliche Gesetze begründet sind, weil in dem Auffinden solcher Gesetze die nächste Aufgabe wissenschaftlichen Strebens enthalten sein muss. Ich habe in obigen Entwicklungen mich auf die Gesetze der Substitution, der Grenzen und auf das periodische Gesetz zu stützen gesucht, und glaube, dass diese Gesetze allen Verallgemeinerungen über die Verbindungsformen der Elemente zu Grunde gelegt werden müssen.

Ausser allem Ausgesagten will ich noch eine Bemerkung und ein Beispiel folgen lassen, welche meine Ansichten über diesen Gegenstand in ihrem Wesentlichsten deutlich wiedergeben. Um ein Element zu charakterisiren, sind gegenwärtig unter anderen zwei Data erforderlich, welche durch die Beobachtung, das Experiment und vergleichende Zusammenstellungen geliefert werden; nämlich: das bestimmte Atomgewicht und die bestimmte Werthigkeit. Indem das periodische Gesetz die Abhängigkeit dieser beiden Grössen von einander hervor-

treten lässt, giebt es zugleich die Möglichkeit, eine durch die andere zu bestimmen, nämlich die Werthigkeit durch das bekannte Atomgewicht, und daher, wenn die Werthigkeitslehre die chemischen Verbindungsformen bestimmt, so bestimmt auch das periodische Gesetz dieselben; aber das letztere geht etwas weiter, weil es zugleich auch solche Sauerstoffformen bestimmt, welche in der Lehre von der Werthigkeit ausser Acht gelieben sind.

Nach den Atomgewichten von B und Al zu urtheilen, sind dieselben Analoga und müssen ähnliche Verbindungsformen liefern. In Wirklichkeit ist dem auch so, denn ihre höchsten und zugleich einzigen Oxyde sind B_2O_3 und Al_2O_3 ; die für diese Elemente möglichen Wasserstoffverbindungen BH^5 und AlH^5 existiren nicht, denn die allgemeine Form ihrer Verbindungen entspricht RX^3 ; die Form RX^5 tritt nicht selbständig auf, sogar nicht in den Hydraten, welche auch $R(OH)^3$ entsprechen. Doch in Erwägung der weiteren Verbindungsfähigkeit sind auch nach der Form RX^5 zusammengesetzte Körper möglich. Solche Körper existiren in der That und sind bis jetzt als sogenannte moleculare Verbindungen aufgefasst worden, z. B. BHF^4 . Den gewöhnlichen octaëdrischen Borax $Na_2B^4O^7 \cdot 5H^2O$ oder $NaB^2H^5O^6$ kann man als nach der Form B_2O^3 zusammengesetzt betrachten, d. h. $= B^2(OH)^5$ (ONa); folglich ist hier noch die Form BX^3 erhalten. Aber die Fähigkeit des octaëdrischen Borax, noch Krystallwasser aufzunehmen und in prismatischen Borax $Na_2B^4O^7 \cdot 10H^2O$ überzugehen, ist nicht bloss durch die dem Bor eigenthümliche Eigenschaft, Verbindungen von der Form BX^5 zu liefern, zu erklären, sondern auch die Fähigkeit von Na, ausser $Na(OH)$ noch $Na(OH) \cdot 3H^2O = NaH^7O^4$ zu liefern. Die Fähigkeit der Form BX^3 , in BX^5 überzugehen, ist auch darin zu sehen, dass BCl^3 mit anderen Chloranhydriden sich vereinigt. So hat in unserem Universitätslaboratorium *H. Gustavson* unlängst eine ausgezeichnet krystallisirte Verbindung $BCl^3 \cdot POCl^3$ dargestellt. Dieselbe Fähigkeit besitzt, wie bekannt, das Aluminium, welches nicht bloss $AlCl^3 \cdot NaCl$, $AlCl^3 \cdot POCl^3$ liefert, sondern auch $AlF^3 \cdot 3NaF$; darin sehe ich einen Grund, um Verbindungen von mehreren Moleculen von $AlCl^3$ oder von Polymeren anzunehmen. $\left. \begin{matrix} AlCl^3 \\ AlCl^3 \end{matrix} \right\}$ ist entsprechend $\left. \begin{matrix} AlCl^3 \\ POCl^3 \end{matrix} \right\}$ oder $\left. \begin{matrix} BF^3 \\ HF \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt. Aus den Formen der entsprechenden Chlorverbindungen BCl^3 und Al^2Cl^6 lässt sich nicht die verschie-

dene Werthigkeit beider Elemente folgern. Die Anhänger der Lehre von der Werthigkeit vergleichen Al^2Cl^6 mit C^2Cl^6 und folgern daraus die Vierwerthigkeit des Aluminiums, doch ist man ebenso berechtigt, Al für 5 n-werthig zu halten, weil weder AlH^4 noch AlO^2 existiren. Zur Annahme dieser hypothetischen Körper ist gar kein Grund vorhanden; viel natürlicher ist die Existenz von $AlCl^3$, entsprechend $AlAe^3$, BCl^3 , BAe^3 . Ein polymerer Uebergang von $AlCl^3$ in Al^2Cl^6 würde den Polymerien S^2 und S^6 , CH^2 und C^2H^4 und dergl. mehr entsprechen. Die Thonerde ist wahrscheinlich auch eine polymere Modification ($Al^{2n}O^{3n}$), wie $AsCl^3$ nicht As^2O^3 , sondern As^4O^6 (von *Mitscherlich* beobachtet) entspricht; $AsCl^3$ verbindet sich mit Chloranhydriden, wie As^2O^3 mit verschiedenen Anhydriden, folglich können zwei Molecule As^2O^3 zusammentreten zu einem der bekannten Verbindung $\left. \begin{array}{l} As^2O^3 \\ SO^3 \end{array} \right\}$ analogen Körper $\left. \begin{array}{l} As^2O^3 \\ As^3O^3 \end{array} \right\}$.

St. Petersburg, August 1871.

Anmerkungen.

Die vorstehend abgedruckten Auszüge und Abhandlungen geben die eigentliche Entstehung und Weiterentwicklung des periodischen Systems in der Hauptsache wieder und haben somit Anspruch auf einen Platz in der Sammlung der »Klassiker der exacten Wissenschaften«.

Wohl vermag man, von dem jetzt erreichten Standpunkt zurückblickend, die ersten Anfänge des natürlichen Systems der Elemente in *Döbereiner's* Lehre von den »Triaden« und den auf ihr fussenden Arbeiten Späterer zu erkennen*), aber den Augen der Zeitgenossen von damals konnten sie noch nicht als solche erscheinen, weil die nöthigen Grundlagen für den weiteren Ausbau derselben zum System noch nicht in dem erforderlichen Maasse vorhanden waren, zum Theil wohl auch, weil das Interesse an solchen Fragen durch die mächtig heranwachsende organische Chemie in den Hintergrund gedrängt wurde.

So war es möglich, dass die Vorträge eines *Béguyer de Chancourtois****) vor der Pariser Akademie der Wissenschaften in den Jahren 1862 und 1863 über »eine natürliche Classification der einfachen Körper oder Radikale, genannt »vis tellurique«, fast dreissig Jahre der Vergessenheit anheimfallen konnten. Erst 1889 ist von *P. J. Hartog*****) und sodann 1891 von *Lecoq de Boisbaudran* und *A. de Lapparent*†)

*) Vgl. »Die Anfänge des Natürlichen Systemes der chemischen Elemente.« Herausgegeben von *Lothar Meyer*. *Ostwald's* Klassiker der exacten Wissenschaften. Nr. 66 (1895).

**) Ingénieur en chef und Professeur adjoint de Géologie an der École des Mines.

****) *Nature* 41, 186.

†) *Compt. rend.* 112, 77.

wieder auf sie hingewiesen worden, fast zwanzig Jahre, nachdem *John A. R. Newlands* *) seine Prioritätsansprüche öffentlich geltend gemacht hatte. Allerdings geben die eigenen Landsleute des Herrn *de Chancourtois* zu, dass der Text seiner Abhandlungen »un peu obscur dans sa concision« gewesen, auch wurden letztere von keiner graphischen Darstellung begleitet. Dagegen war in einer von dem Autor in der Sitzung vertheilten Abhandlung eine solche enthalten, die in der Mittheilung von *Lecoq de Boisbaudran* und *de Lapparent* zum Theil wiedergegeben ist. Sie zeigt uns die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte schraubenförmig um einen Cylinder angeordnet. Trotz mancher, zum Theil bei der damaligen Sachlage unvermeidlichen Unsicherheiten und Unrichtigkeiten tritt uns das Princip des jetzigen natürlichen Systems doch in deutlich erkennbaren Zügen darin entgegen. Da diese Tafel anscheinend auch heute nur wenig bekannt geworden ist, sei dieselbe hier (in einer etwas zusammengedrängten Form) aufgenommen.**)

Die Tafel enthält, wie man sieht, die Elemente nach der Grösse des Atomgewichtes angeordnet und bringt zugleich durch die gewählte Form der Darstellung als Schraubenlinie auf dem Cylinder die Periodicität der Eigenschaften und die Regelmässigkeit der Differenzen in den Atomgewichtswerthen zum Ausdruck.

Es hat ferner *John A. R. Newlands* von 1863 ab in einer Reihe von kleineren Abhandlungen Beziehungen zwischen den Aequivalentgewichten der Elemente erörtert und dabei namentlich auch eine Zusammenstellung der Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes veröffentlicht.***) Von einer Wiedergabe der Arbeiten von *Newlands* konnte hier um so eher Abstand genommen werden, als der Autor selbst sie gesammelt und in Buchform herausgegeben hat. †) Denselben sei hier nur die oben erwähnte Zusammenstellung vom 30. Juli

*) Chem. News 25, 252 (1872).

***) Compt. rend. 112, 77 enthalten eine getreue Nachbildung der Tafel von *de Chancourtois*; die hier gewählte Form ist etwas vereinfacht, damit sie sich durch den gewöhnlichen Drucksatz wiedergeben lässt. K. S.

***) Chem. News 10, 59.

†) The Discovery of the Periodic Law, and on Relations among the Atomic Weights. London, E. & F. N. Spon, 1884. 39 S.

Esquisse de la vis tellurique.

	0	2	4	6	8	10	12	14	16
(H ₂ O) Wasserstoff	1	H							
(OH) Wasserstoff	2	H							
Lithium	7				Li				
(G10) Glucinium	9					Gl			
Bor	11						Bo		
Kohlenstoff	12						C		
Stickstoff	14							N	
Sauerstoff	16	O							O
Fluor	19		Fl						
Natrium	23				Na				
(25) Magnesium	24					Mg Mg			
Aluminium	27						Al		
(SiO ₂) Silicium	28							Si	
Phosphor	31								P
Schwefel	32	S							S
Chlor	35		Cl						
Kalium	39				K				
Calcium	40					Ca			
(SiO ₃) Silicium	43							Si	
(Diamant) Kohlenstoff	44							C	
Titan	48	Ti							Ti
Chrom	53			Cr					
Mangan	55				Mn				
Eisen	56					Fe			
Nickel	59							Ni	
Kobalt	60							Co	
Kupfer	63								Cu
(YtO) Yttrium	64	Yt							Yt
Zink	65		Zn						
(Zr ₂ O ₃) Zirkonium	67			Zr					
Arsen	75							As	
(79) Brom	80	Br							Br
Selen	80	Se							Se
Rubidium	87				Rb				
Strontium	88					Sr			
(ZrO ₂) Zirkonium	89					Zr			
(LaO) Lanthan	91							La	
(CeO) Cerium	92							Ce	
Molybdän	96	Mo							Mo
(DiO) Didym	99			Di					
(Yt ₂ O ₃) Yttrium	100 ¹⁾			Yt					
Thallium	103				Tl				
Rhodium	104					Rh			
Palladium	107							Pd	
Silber	108								Ag
Kadmium	111								Cd
Zinn	115			Sn					
(ThO) Thorium	119				Th				
Uran	120					Ur			
Antimon	121							Sb	
Jod	127								J
Tellur	128	Te							Te

1) Irrthümlich für 96.

1864 entnommen, weil sich auf sie der Prioritätsanspruch von *Newlands* vorwiegend stützt.

		Diff.			Diff.			Diff.			Diff.
H	1		Ca	40	1	Ce	92	2.5	V	137	0
Li	7	6	Ti	50	10	La	92	0	Ta	138	1
G	9	2	Cr	52.5	2.5	Di	96	4	W	184	46
B	11	2	Mn	55	2.5	Mo	96	0	Nb	195	11
C	12	1	Fe	56	1	Ro	104	8	Au	196	1
N	14	2	Co	58.5	2.5	Ru	104	0	Pt	197	1
O	16	2	Ni	58.5	0	Pd	106.5	2.5	Jr	197	0
Fl	19	3	Cu	63.5	5	Ag	108	1.5	Os	199	2
Na	23	4	Y	64	0.5	Cd	112	4	Hg	200	1
Mg	24	1	Zn	65	1	Sn	118	6	Tl	203	3
Al	27.5	3.5	As	75	10	U	120	2	Pb	207	4
Si	28	0.5	Se	79.5	4.5	Sb	122	2	Bi	210	3
P	31	3	Br	80	0.5	J	127	5	Th	238	28
S	32	1	Rb	85	5	Te	129	2			
Cl	35.5	3.5	Sr	87.5	2.5	Cs	133	4			
K	39	3.5	Zr	89.5	2	Ba	137	4			

Heute müssen wir die Priorität des Gedankens anderen zuerkennen*), ohne deshalb die Selbständigkeit und das Verdienst von *Newlands* schmälern zu brauchen. Eine ganz ähnliche Sachlage zeigt sich übrigens bei Abwägung der Prioritätsrechte zwischen *Lothar Meyer* und *Mendelejeff*.

Einen wirklichen Antheil an der Begründung des periodischen Systems haben aber weder *de Chancourtois* noch *Newlands*, so sehr ihre Arbeiten auch heute unser Interesse zu fesseln vermögen, genommen, vielmehr war dies *Lothar Meyer* und *Mendelejeff* vorbehalten. Und hier sehen wir beide Forscher, verschiedenen Nationen angehörend, von den gegenseitigen Arbeiten nicht oder nur unvollständig unterrichtet, selbständig dem gleichen Ziele zustreben und es gemeinschaftlich erreichen. So erscheint es nur natürlich, dass die Frage der Priorität nicht nur von den zunächst Beteiligten**), sondern auch in den Kreisen der Fachgenossen mehrfach erörtert wurde; die gerechteste und schönste Ent-

*) Wie *Lothar Meyer* hervorhebt (*Ostwald's Klassiker* Nr. 66, S. 29, Anm. 2), hat *Gladstone* schon 1853 die Atomgewichte aller Elemente nach der Grösse ihrer Zahlenwerthe angeordnet.

**) Vgl. hierzu: *Mendelejeff*, *Ber. d. D. chem. Ges.* 4, 348 und 13, 1796; *Lothar Meyer*, *Ber. d. D. chem. Ges.* 13, 259 und 2043. S. auch *Karl Seubert*, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 9, 334.

scheidung hat wohl die Royal Society zu London getroffen, als sie beiden Forschern für ihre Verdienste um die Schöpfung des periodischen Systems die goldene *Davy*-Medaille gleichzeitig verlieh.

Die vorstehend wieder abgedruckten Abhandlungen werden neben dem Interesse, das sie an und für sich in so hohem Maasse verdienen, dem Leser auch die Möglichkeit gewähren, sich über den Antheil, den jeder der beiden Forscher an der Entwicklung des natürlichen Systems der Elemente genommen hat, ein eigenes Urtheil zu bilden. Aus diesem Grunde ist nicht nur der betreffende Abschnitt aus der ersten Auflage der »Modernen Theorien« von 1864, der ja in dieser Form seinen Weg in weitere Kreise gefunden hatte, hier abgedruckt, sondern auch das in der »Zeitschrift für Chemie« erschienene Referat über den 1869 in russischer Sprache veröffentlichten Aufsatz von *Mendelejeff*, der im Original dem deutschen Leserkreis mithin nicht zugänglich war. Bei der Abfassung seiner Ende 1869 geschriebenen Abhandlung kannte *Lothar Meyer* von *Mendelejeff*'s Arbeiten in dieser Richtung nur den einen kurzen Auszug; eine Vergleichung der betreffenden beiden Tabellen lässt den in der Zusammenstellung von *Lothar Meyer* liegenden Fortschritt leicht erkennen und zeigt, dass der deutsche Forscher auch jetzt noch auf dem von ihm 1864 vorbereiteten Boden stand. Ein actenmässiger Beweis für letztere Anschauung aber wird durch einen Entwurf *Lothar Meyer*'s von 1868 erbracht, der deshalb gleichfalls hier Aufnahme gefunden hat.*) Für die Ueberlassung dieses wichtigen Schriftstückes bin ich Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A.

*) Vgl. auch *Karl Seubert*: Zur Geschichte des periodischen Systems (Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 334). Der Entwurf war, wie das beigesetzte »§ 91« zeigt, für eine Neuauflage der »Modernen Theorien« vorbereitet. Als *Lothar Meyer* 1868 nach Karlsruhe übersiedelte, übergab er die uns erhaltene Niederschrift desselben an seinen Nachfolger. Das in der Abhandlung von 1869 enthaltene System unterscheidet sich von jenem von 1868, abgesehen von einigen Ergänzungen und Verbesserungen, namentlich dadurch, dass die Elemente einer natürlichen Familie oder Gruppe nicht wie damals vertical, sondern nunmehr horizontal angeordnet sind, was offenbar in der Absicht geschah, das System mit dem kurz zuvor bekannt gewordenen Entwurf von *Mendelejeff* leichter vergleichbar zu machen. Dies gab Veranlassung zu der irrigen Auffassung, als ob *Lothar Meyer* sein System überhaupt im Wesentlichen von *Mendelejeff* entlehnt habe. (Vgl. auch unten die Anm. 5). K. S.

Remelé in Eberswalde, dem Nachfolger *Lothar Meyer's* auf dem dortigen Lehrstuhle der Chemie, zu grösstem Danke verpflichtet; es stellt die selbständige Weiterbildung des Entwurfes von 1864 zu dem System von 1869 durch *Lothar Meyer* ausser allen Zweifel und zeigt uns zu einer Zeit, als noch keine Kunde von *Mendelejeff's* Arbeiten nach Deutschland gedrungen sein konnte, ein schon 52 Elemente umfassendes System, in welchem die Anordnung nach der Grösse der Atomgewichte, sowie die periodische Wiederkehr der Eigenschaften und die Regelmässigkeit der Differenzen zum Ausdruck kommt.

Es folgt dann die erste Abhandlung von *Mendelejeff* in einer von Herrn *Fehrmann* aus St. Petersburg freundlichst besorgten Uebersetzung nach dem russischen Original. An derselben habe ich nur dort einige stilistische Verbesserungen angebracht, wo zweifellos sprachliche Schwierigkeiten sich geltend machten.

Die nun folgende berühmte grosse Abhandlung von *Mendelejeff* vom August 1871 ist in der Uebersetzung von *Felix Wreden* abgedruckt, wie sie ja auch seinerzeit in den »Annalen der Chemie und Pharmacie« dem deutschen Publikum bekannt wurde. Sie enthält in Tabelle II das fertige periodische System der Elemente und zeigt, wie auf Grund desselben deductive Schlüsse gezogen werden können, nicht nur hinsichtlich der Einreihung schon bekannter Elemente, deren Stellung bis dahin eine zweifelhafte gewesen, sondern auch in Bezug auf die Existenz noch unentdeckter Grundstoffe und deren wesentliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Im ersten Augenblicke erscheint es für den, der heute diese Abhandlungen durchliest, unbegreiflich, wie sich die allgemeinere Annahme eines Systemes, das schliesslich in so fertiger Form vorlag und dessen Nutzen in rein theoretischer, wie in praktischer und namentlich auch pädagogischer Hinsicht so ausführlich dargethan war, doch noch Jahre hinauschieben konnte. Zum grössten Theile lag die Schuld daran wohl in einer gewissen Gleichgültigkeit jener Zeit für derartige Erörterungen auf anorganischem Gebiete, zum Theil aber auch wohl noch in einem anderen Umstande. Bei näherer Prüfung wird man nämlich finden, dass die Art der Darstellung nicht durchweg die für einen durchschlagenden Erfolg dienlichste gewesen ist; in Kürze lässt sie sich wohl dahin charakterisiren, dass sie bei *Lothar Meyer* zu knapp, bei

Mendelejeff eher zu weitschweifig auftritt. Ersterer war bei der grossen Abneigung der zu jener Zeit über die Aufnahme von Abhandlungen in die »Annalen der Chemie« entscheidenden Redaction gegen rein theoretische Betrachtungen überhaupt und solche über Zahlenwerthe noch insbesondere, an äusserste Kürze und Vorsicht gebunden, letzterer aber hat seinen Gedankengang in einer Ausführlichkeit dargelegt, die damals weniger geeignet war, das *punctum saliens* der neuen Lehre scharf hervortreten zu lassen, um so mehr, als uns der Verfasser auch in seine Zweifel und Unentschiedenheiten offenerzig hineinblicken lässt. *) Der grosse Umfang seiner beiden Abhandlungen verlangt überdies geduldige Leser, die zu allen Zeiten nicht gar zu häufig waren.

Ein durchschlagender Erfolg trat erst ein, als die aus dem System gezogenen Deductionen so zu sagen Schlag auf Schlag durch den Versuch ihre Bestätigung fanden, sei es die Wahl des Atomgewichts nach der vorliegenden Aequivalentzahl, wie bei Indium und Uran, sei es die Aenderung der Reihenfolge, selbst im Widerspruch mit den damaligen Atomgewichtswerthen, wie in der Platingruppe, oder endlich, und zwar in erster Linie, die Voraussage neuer Elemente und ihrer chemischen Eigenart, wie sie in den rasch einander folgenden Entdeckungen des Scandiums, Galliums und Germaniums sich so glänzend bewahrheitete. Der geniale Blick und die Kühnheit, die *Mendelejeff* hierbei bethätigte, haben dem periodischen System zum unbestrittenen Siege verholfen.

In den nachstehenden Anmerkungen habe ich mich der Raumersparniss wegen auf diejenigen Stellen beschränkt, welche zum Gegenstande in näherer Beziehung stehen, Betrachtungen allgemeinerer Art aber nicht commentirt, auch wenn dieselben sich mit unseren heutigen Anschauungen nicht mehr ganz decken.

1) Zu S. 5. Diese Vermuthung ist nicht zugetroffen, da das Atomgewicht des Thalliums 203,7, also noch etwas niedriger als die damals angenommene Zahl 204 ist; wohl aber steht Thallium hier nicht am richtigen Platze.

*) Manche Breite und Unbestimmtheit, die der Darstellung *Mendelejeff*'s anhaftet, ist auch wohl auf Rechnung der Uebersetzung in eine so gänzlich andere Sprache zu setzen.

2) Zu S. 5. Der von *Berzelius* angenommene Werth $Ta = 137,6$ war neben dem *Rose'schen* $68,8$ noch einige Jahre im Gebrauch und wurde erst später durch den von *Marignac* schon 1866 gewählten $Ta = 182$ verdrängt. Die Formel der Tantalsäure war damals TaO_2 .

3) Zu S. 5. Das von *Berzelius* für Vanadin gehaltene metallglänzende Pulver war das Dioxyd $V_2O_2 = 134,12$; die Vanadinsäure wurde dementsprechend VO_3 (in Wahrheit aber $V_2O_2 \cdot O_3 = V_2O_5$) geschrieben. Im Mai 1868 erschien *Roscoe's* Abhandlung, die den Sachverhalt aufklärte.

4) Zu Tabelle S. 6. Aluminium steht hier offenbar nur der Regelmässigkeit der Differenz zulieb ausser der Reihenfolge der Atomgewichte; eigentlich gehört es in die nächste Horizontalreihe vor Silicium in eine nicht vorgesehene Verticalreihe zwischen Spalte 7 und 8 hinein, ebenso wie die hier nicht aufgenommenen Elemente Bor und Indium und das einstweilen noch bei den Alkalimetallen in Spalte 12 untergebrachte Thallium. Die Tabelle von 1869 enthält die genannte Gruppe der dreierwerthigen Elemente.

5) Zu S. 10. Diese Stelle ist nicht selten so ausgelegt worden, als wollte *Lothar Meyer* damit sagen, dass er sein System im Wesentlichen von *Mendelejeff* entlehnt habe. Dass dies nicht zutrifft, hat er später nicht nur selbst ausdrücklich hervorgehoben (vgl. Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 259—265), sondern ist auch durch den wieder aufgefundenen (oben S. 6 und 7 abgedruckten) Entwurf eines Systems der Elemente aus dem Jahre 1868 urkundlich erwiesen.

6) Zu S. 12. Damals und später noch wurde vielfach die Ansicht vertreten, dass das Beryllium dreierwerthig sei, wonach ihm das Atomgewicht $9,3 \times 3/2 = 13,9$ zuzuschreiben war. Diese letztere Anschauung lebte namentlich später noch einmal auf, als *Nilson* und *Pettersson* 1878 (Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 381) für die specifische Wärme des Berylliums bei $50^\circ C = 0,41$ gefunden hatten, was für $Be''' = 13,55$ ($Be'' = 9,03$ gesetzt) sprach, da in diesem Falle die Atomwärme den normalen Werth ($A \cdot c$ hier $= 5,6$) zeigte. Weitere Untersuchungen ergaben, wie *B. Brauner* vermuthet hatte (Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 873) die starke Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur, und *Humpidge* (Chem. News **51**, 121) leitete aus seinen Versuchen für die specifische Wärme des Berylliums den Werth $c = 0,6206$ ab, woraus sich unter Annahme des Atomgewichts

9,03 die Atomwärme zu 5, 6, also normal, berechnet. Bestätigt wurde die daraus zu folgernde Zweiwertigkeit des Berylliums durch die ebenfalls von *Humpidge* ausgeführten Dampfdichtebestimmungen von Berylliumchlorid und Berylliumbromid, welche zweifellos für die Formeln BeCl_2 und BeBr_2 sprachen. Seitdem herrscht über die Valenz des Berylliums und seine Stellung im System der Elemente wohl keine Meinungsverschiedenheit mehr.

7) *Zu S. 12.* Das Äquivalent des Indiums war 1867 von *Clemens Winkler* = 37,8 gefunden worden, wonach dem zweiwertigen Indium das Atomgewicht 75,6, dem dreiwertigen ein solches von 113,4 zukam. In *Mendelejeff's* erster Tabelle ist noch $\text{In} = 75,6$ aufgenommen, freilich unter Vorbehalt.

8) *Zu S. 12.* Ein neues Element Jargonium, Jg, war von *C. H. Sorby* 1869 in den Jargonon von Ceylon auf Grund spektroskopischer Untersuchungen angenommen worden, doch erkannte der Entdecker selbst schon im nächsten Jahre, dass die beobachteten abnormen Spektren von einem minimalen Urangehalte der betreffenden Zirkonerde herrührten.

9) *Zu S. 12 und 55.* Auch heute noch muss nach der überwiegenden Mehrheit der stöchiometrischen Bestimmungen das Atomgewicht des Tellurs höher angenommen werden, als das des Jodes. Es käme demnach, streng genommen, das Jod in die Schwefelgruppe und das Tellur in die Chlorgruppe zu stehen, was doch unmöglich richtig sein kann. Nach den neuesten Untersuchungen von *B. Brauner* (*Monatsh. f. Chem.* **10**, 411 [1889]) ist jedoch das Atomgewicht des Tellurs noch derartig zweifelhaft, dass die Einreihung beider Elemente nach den Forderungen der Theorie statthaft erscheint.

10) *Zu S. 12.* Es haben solche in der That in bejahendem Sinne entschieden. Nach den neueren Bestimmungen der Atomgewichte von Os, Ir, Pt und Au durch den Herausgeber und andere (vgl. die Zusammenstellung in *Liebig's Ann.* **261**, 272) ist die Reihenfolge heute die von der Theorie geforderte:

$\text{Os} = 190,3 < \text{Ir} = 192,5 < \text{Pt} = 194,3 < \text{Au} = 196,7.$

11) *Zu S. 12.* Diese Bemerkung weist auf die Existenz je zweier Gruppen in einer natürlichen Familie hin (wie wir heute sagen würden), was übrigens auch in der Tabelle von *Lothar Meyer* deutlich zum Ausdruck kommt, während jene *Mendelejeff's* von 1869 dies noch nicht erkennen lässt.

12) *Zu S. 14.* Das Atomvolumen des Caesiums ist hier vermuthungsweise mit 79—80 eingetragen; nach der Bestimmung des spec. Gewichts dieses Metalles durch *Setterberg* (*Liebig's Ann.* **211**, 100) berechnet sich dasselbe zu $132,7/1,88 = 70,6$. In neuester Zeit haben *A. Schtscherbatschow* und *N. Beketow* das spec. Gewicht des Caesiums erheblich höher gefunden, nämlich 2,36 statt 1,88, wonach das Atomvolumen nur 56,2 wäre; es lässt sich zur Zeit noch nicht sicher entscheiden, welche der beiden Bestimmungen die zuverlässigere ist.

13) *Zu S. 15.* Wie dies auch wirklich der Fall ist; vgl. die Note 10.

14) *Zu S. 16.* Der Annahme einer wirklichen Dreiverthigkeit in der Aluminiumgruppe steht heute nichts mehr entgegen, seit durch Dampflichtbestimmungen die Existenz von Molekeln AlCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u. a. m. bewiesen ist. Die Hypo-
these von Doppelatomen vierwerthiger Elemente $\equiv \overset{\text{IV}}{\text{R}} - \overset{\text{IV}}{\text{R}} \equiv$ kann daher in dieser Gruppe in Wegfall kommen.

15) *Zu S. 17.* Für $U = 180$ fand sich aber in der Atomgewichtstabelle, wie man sieht, kein Platz. Bekanntlich haben später die Untersuchungen von *Cl. Zimmermann* für $U = 238,8$ entschieden und das Atomvolumen dieses Elementes wurde somit $238,8/18,69 = 12,8$, wodurch es in einen späteren Curvenabschnitt zu stehen kam, als das Wolfram, und zwar auf den fallenden Ast desselben.

16) *Zu S. 17.* Jetzt ist das damalige $\text{UO}_2 = \text{U}_3\text{O}_8$, das schwarze Oxyd U_2O_3 aber UO_2 .

17) *Zu S. 17.* Cer mit dem Atomvolumen $139,9/6,7 = 21$ steht jetzt hinter Baryum (56,5) und Lanthan (22,3) auf dem fallenden Aste des Curvenabschnittes VI; es wird in der That gegenwärtig als vierwerthig betrachtet, sein normales Oxyd also CeO_2 geschrieben.

18) *Zu S. 21.* »Cum grano salis« zu verstehen, insofern er sich nicht spontan oxydirt, wohl aber unter dem Einflusse des elektrischen Funkens eine directe Oxydation erleidet.

19) *Zu S. 22.* Da nach unserer heutigen Auffassung AlCl_3 in Dampfform existenzfähig ist, ebenso wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, trifft dieser Satz nicht mehr zu.

20) *Zu S. 22.* Es lässt sich darüber streiten, ob die Oxydul- oder die Oxydverbindungen dieser beiden Metalle beständiger sind.

21) *Zu S. 23.* Das Cuprochlorid ist doch wohl im allgemeinen unbeständiger als das Cuprichlorid.

22) *Zu S. 23.* Die Annahme einer Fünfwertigkeit und noch höherer Valenzstufen lässt sich heute nicht mehr umgehen, mag man nun einen Wechsel der Valenz oder ein theilweise latentes Verhalten derselben annehmen.

23) *Zu S. 25.* Vgl. Nr. 66 dieser Sammlung: Die Anfänge des Natürlichen Systems der chemischen Elemente. Herausgegeben von *Lothar Meyer* (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1895).

24) *Zu S. 26.* Demnach waren *Mendelejeff* die Entwürfe von *de Chancourtois*, *Newlands* und auch die Zusammenstellung von *Lothar Meyer* in den »modernen Theorien« von 1864 unbekannt; letztere wird weder jetzt noch später erwähnt.

25) *Zu S. 28.* Lies *Gerhardt*.

26) *Zu S. 29.* Hier ist das Eintheilungsprincip des natürlichen Systems in prägnanter Kürze ausgesprochen.

27) *Zu S. 29.* Es sind dies auch die sechs Gruppen, welche *Lothar Meyer* schon 1864 zusammenstellte (vgl. oben S. 4).

28) *Zu S. 30 Anm.* Diese heute wenig glücklich erscheinende Speculation wird durch die Existenz von Na_2H_4 an und für sich hinfällig.

29) *Zu S. 30.* Dieser erste Theil des Satzes ist in seiner Bestimmtheit sehr glücklich formulirt.

30) *Zu S. 31.* Von diesem Ziele sind wir leider auch heute noch recht weit entfernt.

31) *Zu S. 31.* Diese Voraussicht ist in reichstem Maasse in Erfüllung gegangen.

32) *Zu S. 33.* Auf diese Zusammenstellung wird später noch mehrfach Bezug genommen. Es wird sich dabei empfehlen, die damit gleichlautende auf S. 18 zu benutzen, wo über den einzelnen Verticalreihen oder Columnen die entsprechenden Zahlen beigefügt sind. Die Anordnung aller Elemente in eine nach der Grösse der Atomgewichte continuirlich fortlaufende Reihe war hier noch nicht gelungen.

33) *Zu S. 34.* Diese Anordnung zeigen die zwölf Elemente auch heute noch im System; für ? = 70 ist Ge = 72 zu setzen.

34) *Zu S. 34.* Indium galt damals meist noch für zweiwertig, doch führt es *Lothar Meyer* 1869 schon als muth-

maasslich dreierwerthig auf; auch *Mendelejeff* hegt hinsichtlich der Zweierwerthigkeit Zweifel.

35) *Zu S. 34.* Durch Germanium ausgefüllt.

36) *) *Zu S. 35.* Diese Schwierigkeiten rühren daher, dass die Existenz zweier verschiedener Gruppen von Elementen in den natürlichen Familien damals noch nicht genügend erkannt war.

37) *Zu S. 35 Ann.* Mg käme dann an seinen richtigen Platz zu stehen, während Li von den Alkalimetallen getrennt und der B-Gruppe der ersten Familie zugetheilt würde, in der hier Hg steht statt Au, welches der Reihe des Bors einverleibt ist.

38) *Zu S. 36.* Der Sinn dieser Stelle ist offenbar der, dass in den Gruppen des Cers, Eisens, Palladiums und Platins die zusammengehörigen ähnlichen Elemente auch annähernd gleiche Atomgewichte haben.

39) *Zu S. 36.* Das hier fehlende Analogon des Natriums ist gleichwohl das Magnesium, das des Lithiums das Beryllium.

40) *Zu S. 38.* Die Ueberzeugung, dass das Uran in die Gruppe des Bors und Aluminiums gehört, ist die Veranlassung zu dem etwas gewagten Analogieschluss aus der Bräunung des Curcupapieres.

41) *Zu S. 38.* Die hier angeführten Schlussätze (mit einigen Kürzungen) und die Tabelle auf S. 33 sind alles, was durch das Referat in der Zeitschrift für Chemie (Bd. 12, 405 u. 406; vgl. den Abdruck auf S. 18 und 19 dieses Heftes) dem deutschen Leserkreise bekannt wurde.

42) *Zu S. 39.* Sachlich nicht richtig, da *Lothar Meyer* schon 1864 auf die Gleichmässigkeit dieser Differenzen hingewiesen hat (vgl. oben S. 5).

43) *Zu S. 39.* Lies *Gerhardt*.

44) *Zu S. 42.* Soll wohl vierwerthig heissen.

45) *Zu S. 45.* Hiernach war *Mendelejeff* damals noch ohne Kenntniss der Abhandlung *Lothar Meyer's* im VII. Supplementband von *Liebig's Annalen*, obgleich dieselbe im Jahr zuvor (1870) erschienen war.

46) *Zu S. 46 und 49.* In der Abhandlung von *Lothar Meyer* aus dem Jahre 1869 (vgl. oben S. 9—17) werden die Beziehungen der Atomgewichte auch unähnlicher Elemente eingehend erörtert. Die Gesetzmässigkeiten der Atomvolumina

*) Im Text durch ein Versehen 37).

sind dort wohl zum ersten Male in zusammenfassender Weise besprochen und graphisch zum Ausdruck gebracht worden.

47) *Zu S. 46 und 51.* Auch *Lothar Meyer* spricht es schon 1869 (s. oben S. 13) aus, »dass die Eigenschaften der Elemente grossentheils periodische Functionen des Atomgewichts sind.«

48) *Zu S. 52.* Nach den neueren Atomgewichtsbestimmungen ist die Reihenfolge der Platinmetalle in der That die hier angenommene, vgl. Note 10; Ruthenium ist mit 101,4 kleiner als Rhodium, 102,7. Die Reihenfolge $Ni < Co$ leitet sich auch aus den neueren Bestimmungen von *Cl. Winkler* ab, welche $Ni = 58,7$, $Co = 59,4$ ergaben; sie steht aber mit der natürlichen Verwandtschaft dieser Elemente im Widerspruch, welche das Kobalt zum Rhodium und Iridium, das Nickel zum Palladium und Platin verweist. Dass hier die Reihenfolge Fe, Ni, Co steht, erscheint als ein Versehen, wie aus dem folgenden Texte und der Atomgewichtstafel hervorgeht, wo stets Ni hinter Co gestellt wird.

49) *Zu S. 55.* Thalliumäthyl ist zwar noch nicht dargestellt, dagegen hat *Hartwig* (Lieb. Ann. 176, 256) Dialkylverbindungen erhalten, wie $Tl(C_2H_5)_2Cl$ und $Tl(C_2H_5)_2OH$.

50) *Zu S. 57.* Wolframtetramethyljodür, $W(CH_3)_4J_2$, ist nach *Cahours* (Lieb. Ann. 122, 70) unzersetzt flüchtig.

51) *Zu S. 58.* Die Bezeichnung der Anfangsglieder der Gruppen (oder natürlichen Familien) als »typische« in dem hier von *Mendelejeff* definirten Sinne erscheint nicht glücklich gewählt, insofern man hierdurch wohl zunächst auf die Vermuthung geführt wird, es präge sich der Typus oder Charakter der Familie in diesen Elementen besonders deutlich aus. Das ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern trifft bei den Elementen der nächsten Reihe, also bei Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl weit mehr zu, während die »typischen« Elemente *Mendelejeff's* Li, Be, B, C, N, O und F in vieler Hinsicht als vermittelnde Uebergangsglieder zweier benachbarter Familien erscheinen.

52) *Zu S. 62.* Auch heute noch zutreffend, ja es scheint, als ob für manche dieser Elemente durch die neuesten Untersuchungen die Frage, statt sich ihrer Lösung zu nähern, immer verwickelter würde.

53) *Zu S. 62, 63, Anm.* Neuerdings sind bekanntlich Salze des vierwerthigen Bleis, wie das Acetat $Pb(C_2H_3O_2)_4$ u. a., dargestellt; auch PbF_4 , bzw. $4HF \cdot PbF^4$, ist erhalten worden.

54) *Zu S. 63.* Vom Indium ist jetzt wenigstens ein Oxydul InO bekannt.

55) *Zu S. 67.* Glycium, $\text{Gl} = \text{Beryllium}$; Glycin (»Süßerde«) = Beryllerde, Berylliumoxyd.

56) *Zu S. 67.* Das Verständniß dieser und späterer Ausführungen wird durch Zuhülfenahme einer schematischen Darstellung des jetzigen periodischen Systems wesentlich erleichtert (so z. B. in *Remsen's* Einführung in das Studium der Chemie, Tübingen 1895, Taf. II).

57) *Zu S. 68.* Vgl. die Note 6.

58) *Zu S. 70.* PbCl_4 wurde von *Millon* in Lösung erhalten; *Nikoljukin* (Ber. d. D. chem. Ges. 18, Ref. 370) stellte das ziemlich beständige Doppelsalz des Bleitetrachlorids mit Salmiak dar.

59) *Zu S. 73.* Und auch diese liefert streng genommen nur die obere Grenze, den Maximalwerth, für das Atomgewicht.

60) *Zu S. 76.* Ein Indiumtriäthyl, $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist noch nicht bekannt.

61) *Zu S. 76.* Vgl. die Note 54.

62) *Zu S. 76.* Die Dampfdichte des Indiumchlorids wurde von *C. u. V. Meyer* bei Hellrothgluth = 7,87 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 227,2 berechnet, genügend übereinstimmend mit dem von der Formel InCl_3 verlangten 219,61. Es findet also in der That eine Verdampfung ohne Abspaltung von Chlor statt.

63) *Zu S. 77.* Der von *Rösler* dargestellte Indiumammoniumalaun, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ist isomorph mit den Thonerdealaunen, während die entsprechenden Kalium- und Natriumalaune des Indiums nur 8 Mol. Krystallwasser haben.

64) *Zu S. 81.* Dies hat, auf die hier gegebene Anregung hin, später *Cl. Zimmermann* gethan; er fand für die spezifische Wärme des Urans den Werth $c = 0,0276$, woraus sich mit dem Atomgewicht 239 die Atomwärme zu $0,0276 \times 239 = 6,59$ berechnet, also den normalen Werth zeigt.

65) *Zu S. 81.* Auch dies hat *Cl. Zimmermann* ausgeführt; die für Uranchlorid gefundene Dampfdichte 13,3 ergiebt das Moleculargewicht $13,3 \times 28,87 = 384,0$, während sich aus der Formel UCl_4 , unter der Annahme $\text{U} = 238,8$, dasselbe zu 380,28, also sehr nahe dem aus der beobachteten Dampfdichte abgeleiteten berechnet.

66) Zu S. 84, *Anm.* 1875 fand *Bührig* für das Atomgewicht des Cers die Zahl 141,2, *B. Brauner* 1885 aber nur 139,9; es ist übrigens auch diese Zahl noch mit dem periodischen Gesetze vereinbar, da $La = 138,2$, $Di = 142$.

67) Zu S. 85. *Setterberg* fand die erheblich kleinere Zahl 1,88; nach neuesten Versuchen von *A. Schtscherbatschow* und *N. Beketow* jedoch soll das spezifische Gewicht des Caesiums 2,36 betragen; vgl. Note 12.

68) Zu S. 86. Die gegenwärtig für Cer angenommene spezifische Wärme ist 0,0448, woraus sich die Atomwärme zu $0,0448 \times 139,9 = 6,27$ berechnet.

69) Zu S. 88. Jetzt steht $La = 138,2$ in der dritten, $Di = 142$ in der fünften Familie.

70) Zu S. 92. *Ekabor* ist das 1879 von *L. F. Nilson* entdeckte Scandium. Es ist nicht ohne Interesse, einige der vorausgesagten Eigenschaften mit den wirklich gefundenen zusammenzustellen.

Ekabor:		Scandium:	
	Atomgewicht 44.		Atomgewicht 43,97
Oxyd	Eb_2O_3 ; sp. Gew. 3,5		Sc_2O_3 ; sp. Gew. 3,864
Sulfat	$Eb_2(SO_4)_3$		$Sc_2(SO_4)_3$
Doppelsulfat	nicht isomorph mit Alaun.		$3K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$, feine Säulen.

71) Zu S. 94. *Ekaaluminium* wurde 1875 von *Lecoq de Boisbaudran* entdeckt und Gallium benannt.

Ekaluminium (vorausgesagt)		Gallium (gefunden)	
Atomgewicht	68	Atomgewicht	69,9
Spec. Gewicht	6,0	Spec. Gewicht	5,96
Atomvolumen	11,5	Atomvolumen	11,7.

72) Zu S. 94. *Ekasilicium* ist das 1886 von *Cl. Winkler* entdeckte Germanium. Bei der Ausführlichkeit, mit der die muthmaasslichen Eigenschaften gerade bei diesem Elemente von *Mendelejeff* erörtert werden, hat eine Nebeneinanderstellung von Voraussage und Wirklichkeit hier ein besonderes Interesse:

Ekasilicium: (vorausgesetzt)	Germanium: (gefunden)
Atomgewicht 72	Atomgewicht 72,3
Spec. Gewicht 5,5	Spec. Gewicht 5,469
Atomvolumen 13	Atomvolumen 13,2
Oxyd EsO_2	Oxyd GeO_2
Spec. Gewicht 4,7	Spec. Gewicht 4,703
Chlorid EsCl_4 , flüssig, Sdp. wohl unter 100°	Chlorid GeCl_4 , flüssig, Sdp. 86°
Dichte 1,9	Dichte 1,887
Fluorid EsF_4 , nicht gasförmig	Fluorid $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, weisse, feste Masse.
Aethylverbindung EsAe_4 Sdp. 160°	Aethylverbindung $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Sdp. 160°
Spec. Gewicht 0,96	Spec. Gewicht etwas unter dem des Wassers.

73) *Zu S. 97.* Zunächst wurde das Germanium bekanntlich als Sulfid und begleitet von Silbersulfid im Freiburger Argyrodit gefunden, auch ist dies das einzige bis jetzt bekannte Vorkommen relativ grösserer Mengen dieses Elementes. 1888 wies jedoch *Gerh. Krüss* im Euxenit geringe Mengen von Germanium nach; es vertritt dasselbe also in der That Titan.

74) *Zu S. 102.* Vgl. die Note 9.

75) *Zu S. 103.* Hinsichtlich der Reihenfolge dieser Elemente ist diese Voraussetzung eingetroffen, wenn auch die Werthe sämmtlich nicht unerheblich niedriger gefunden wurden. Vgl. auch die Noten 10 und 48.

76) *Zu S. 103.* Als Metalepsie wurde die Substitution in organischen Verbindungen bezeichnet. So führt *Gmelin* (Handb. IV, Org. Chem. I, 64) Substitution, Metalepsie und Vertretung als gleichbedeutend auf.

77) *Zu S. 106.* Würde heute besser Achatomigkeit oder Achtwerthigkeit heissen.

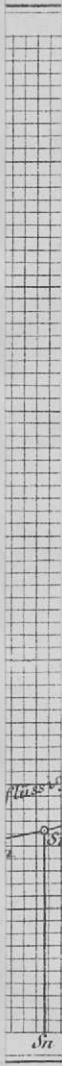
Tübingen, September 1895.

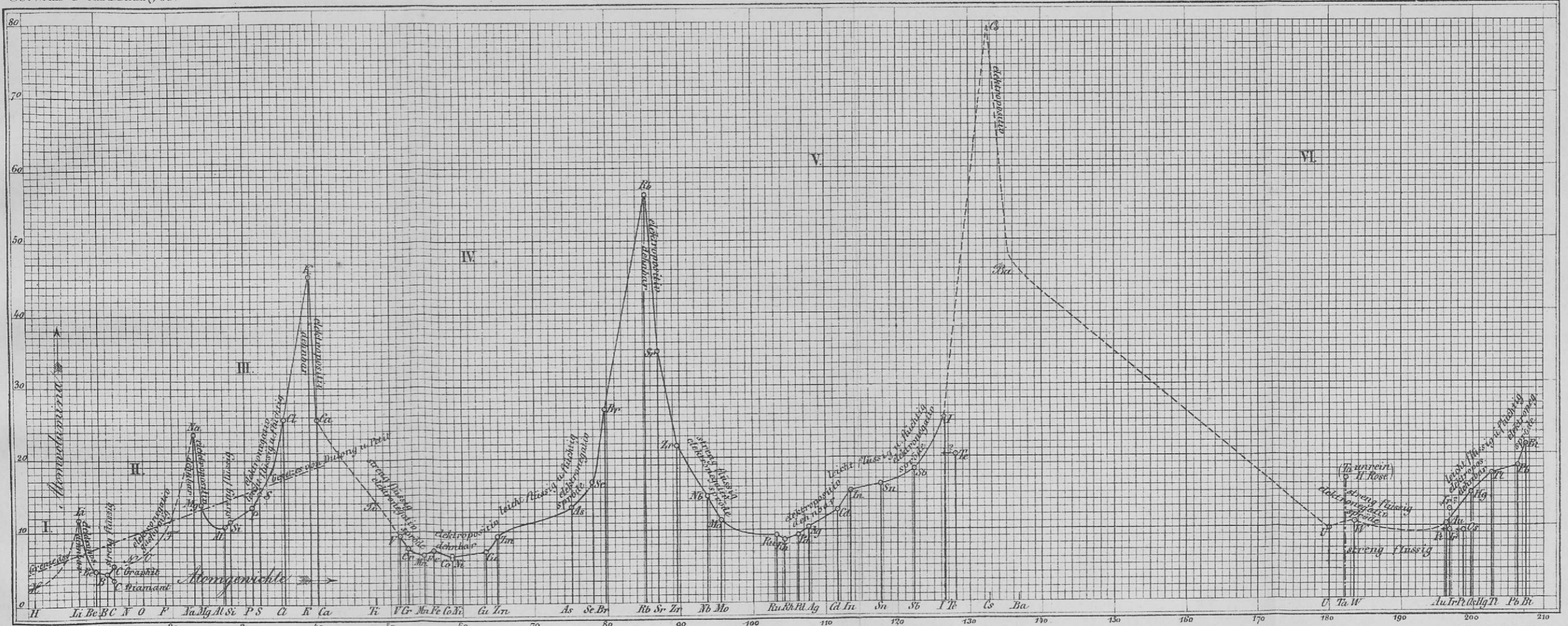
Karl Senbert.

Inhalt.

	Seite
Meyer, Lothar. Natur der Atome: Gründe gegen ihre Einfachheit	3
Anhang: Entwurf eines Systems der Elemente aus dem Jahre 1868	6
Meyer, Lothar. Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. Mit 1 Tafel	9
Mendelejeff, D. Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente.	18
Mendelejeff, D. Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten	20
Mendelejeff, D. Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente	41
Geschichtliche Bemerkungen	120
Anmerkungen zum Texte.	125

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.





Verlag v. W. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

UB Karlsruhe

- Nr. 3. **J. Dalton u. W. H. Wollaston**, Abhandlungen zur Atomtheorie. (1803—1808.) Herausg. v. W. Ostwald. Mit 1 Taf. (30 S.) *M*—50.
- » 4. **Gay-Lussac**, Über das Jod. (1814.) Herausgegeben v. W. Ostwald. (52 S.) *M*—80.
- » 8. **A. Avogadro u. Ampère**, Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. von W. Ostwald. (50 S.) *M* 1.20.
- » 9. **H. Hess**, Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) *M* 1.60.
- » 22. **Woehler u. Liebig**, Untersuchungen üb. d. Radikal d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) *M* 1.—.
- » 26. **Justus Liebig**, Über die Constitution der organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) *M* 1.40.
- » 27. **Robert Bunsen**, Untersuchungen über die Kakodylreihe (1837—1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) *M* 1.80.
- » 28. **L. Pasteur**, Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übers. u. herausg. von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) *M*—60.
- » 29. **L. Wilhelmy**, Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) *M*—80.
- » 30. **S. Cannizzaro**, Abriss e. Lehrganges der theoret. Chemie, vorgetr. an d. k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati aus Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) *M* 1.—.
- » 34. **R. Bunsen u. H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) *M* 1.50.
- » 35. **Jacob Berzelius**, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) *M* 3.—.
38. **R. Bunsen und H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) *M* 1.60.
- » 42. **Alex. v. Humboldt u. J. F. Gay-Lussac**, Das Volumengesetz gasförmiger Verbindungen. Abhandlungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) *M*—60.
- » 45. **Humphry Davy**, Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) *M* 1.20.
- » 58. **Karl Wilhelm Scheele**, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) *M* 1.80.
- » 66. **J. W. Doebereiner und Max Pettenkofer**, Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwicklung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. (34 S.) *M*—60.
- » 68. **Lothar Meyer und D. Mendelejeff**, Abhandlungen über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Hrsgeg. v. Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) *M* 2.40.

Faci.

PH

7