

## Einleitung.

Motto: »Simplex veri sigillum«.

**D**IE Chemie gehört zu den Naturwissenschaften,<sup>1)</sup> welche sich mit der Erforschung der Materie beschäftigen; ihr Endziel ist die Ergründung des wahren Wesens der materiellen Welt und des inneren Zusammenhangs aller Erscheinungen.

Während nun die Physik hauptsächlich die äusserlichen Umwandlungen der Materie in den Kreis ihrer Untersuchungen zieht, also Erscheinungen forschend weiter verfolgt, bei denen der Zustand, nicht aber die Zusammensetzung irgend einer Substanz sich ändert,<sup>2)</sup> bildet es vornehmlich die Aufgabe der Chemie, die innerlichen Umwandlungen der Materie, welche stets von einem Wechsel der Zusammensetzung begleitet sind, nach allen Richtungen hin aufzuklären.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Häufig werden die Naturwissenschaften eingetheilt in descriptive, wie Anatomie, Botanik, Mineralogie, Zoologie u. s. f., und speculative, Physik und Chemie. Eine scharfe Grenze lässt sich wohl aber kaum ziehen, da auch die Chemie einer Beschreibung der Eigenschaften von Substanzen nicht entzogen werden kann, andererseits eine jede beschreibende Naturwissenschaft zugleich speculativ ist, wenn ihre Lehre philosophisch behandelt wird: vergleichende Anatomie, Darwin's Descendenztheorie u. s. w.

<sup>2)</sup> Wenn Eis in Wasser resp. in Dampf übergeht, so ändert sich wohl der Aggregatzustand (die physikalische Eigenschaft), nicht aber die chemische Zusammensetzung des Körpers  $H_2O$ . Ebenso wenig unterliegt die chemische Substanz eines Eisenstabes einer Veränderung, wenn man denselben magnetisch macht, obwohl zu den Eigenschaften des Eisens noch eine neue, die des Magnetismus, hinzugefügt wurde.

<sup>3)</sup> Bleibt Eisen in feuchter Luft liegen, so überzieht es sich mit braunem Rost, welcher gar keine Aehnlichkeit mehr mit dem metallischen Eisen hat, da der Rost durch chemische Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoff der Luft entstanden ist. — Ferner: Vermischt man z. B. die Lösungen von Chlornatrium (Kochsalz) und salpetersaurem Silber, so entsteht ein Niederschlag des lichtempfindlichen, weissen und käsigen Chlorsilbers; die überstehende Flüssigkeit enthält jetzt salpetersaures Natrium (Chilisalpeter) aufgelöst. Diesen Vorgang nennt man »Doppelte Umsetzung«.

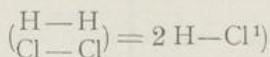
Diese innerlichen Umwandlungen der Materie vollziehen sich im Complexe des Moleküls einer Substanz und beruhen auf Ortsveränderungen der kleinsten, nicht weiter spaltbaren Theilchen, der Atome, *in welche man sich jedes materielle Gebilde zerlegt denkt.*<sup>1)</sup> Bei einer solchen ideellen Theilung der Materie stösst man aber auf Atome, die sich durch ihre Eigenschaften, namentlich auch durch ihr relatives Gewicht streng unterscheiden, so dass man gezwungen ist, verschiedene Arten von Materie anzunehmen. Die verschiedenen Arten von Materie werden chemische Elemente genannt, und da man von der Voraussetzung ausgeht, *dass die Atome in freiem Zustande nicht existiren, müssen die für sich existenzfähigen Moleküle mindestens aus zwei Atomen zusammengesetzt sein.*<sup>2)</sup> Besteht nun das Molekül aus zwei Atomen gleicher Art von Materie, d. h. aus zwei identischen Elementaratomen, so repräsentirt dasselbe ein in freiem Zustande existenzfähiges kleinstes Massentheilchen eines Elementes, *das Molekül eines Elementes*, z. B. H—H (Hydrogen, Wasserstoff) und Cl—Cl (Chlor);<sup>3)</sup> für den

<sup>1)</sup> Die Annahme, dass alle Körper aus kleinsten, weder mechanisch, noch chemisch weiter zerlegbaren Theilchen, den Atomen (von ἄτομος, untheilbar) bestehen, wird die atomistische Hypothese genannt.

<sup>2)</sup> Die im Gegensatz zu den Atomen allein in freiem Zustande existirenden Moleküle haben als kleinste Massentheilchen ihren Namen von „molecula“, die kleine Masse. Im Allgemeinen bestehen die Moleküle der Elemente aus zwei Atomen, zu welchem Schlusse man auch durch das Gesetz von Avogadro gelangt; vgl. darüber pag. 13. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden Quecksilber, Cadmium, Zink, Natrium, bei welchen das Molekül gleich dem Atom ist, sowie Phosphor und Arsen, deren Moleküle je vier Atome enthalten. Bei letzteren ist diese Thatsache durch Bestimmung der Dampfdichte (siehe pag. 16) des in Gasform übergeführten Phosphors oder Arsens leicht nachweisbar, während u. A. beim Quecksilber die Eigenschaft, dass 1 Mol. = 1 At. ist, gelegentlich der Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampf aufgefunden wurde. — Die Moleküle der Verbindungen setzen sich aus zwei oder mehreren Atomen zusammen.

<sup>3)</sup> Man bezeichnet die Elemente stets durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, so zwar, dass das Zeichen des Elementes stets für ein Atom gilt. H ist also ein Atom Wasserstoff, H<sub>2</sub> bedeutet zwei Atome, H<sub>3</sub> drei Atome u. s. f.

Fall jedoch, dass das Molekül aus zwei verschiedenen Elementaratomen sich zusammensetzt, haben wir das einfachste Beispiel einer *chemischen Verbindung*: H—Cl, (Chlorwasserstoff, Salzsäure). Letzterer Vorgang lässt sich durch die Gleichung



wiedergeben, und man sagt, das Chlor habe eine grosse Verwandtschaft, *Affinität*,<sup>2)</sup> zu Wasserstoff, wodurch es im Stande ist, die Bindung zwischen den zwei Wasserstoffatomen zu sprengen und die neue Verbindung H—Cl zu bilden.

Wasserstoff aber und Chlor werden zu den Elementen gerechnet, weil sie einheitliche, nicht weiter zerlegbare Substanzen sind. Die Chemie betrachtet demnach als Elemente oder Grundstoffe *solche homogene Körper, welche vermittelt der bis jetzt bekannten Trennungsmethoden sich nicht weiter in einzelne Bestandtheile zerlegen lassen.*<sup>3)</sup> Derartige Grundstoffe kennt man gegenwärtig ca. 71,

<sup>1)</sup> Diese Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt nicht im zerstreuten Lichte, wohl aber im directen Sonnenlicht oder durch Magnesiumlicht; die Vereinigung vollzieht sich unter Explosion: Chlorknallgas. Wie hier, so ist in den meisten Fällen irgend ein Anstoss — Erwärmen, Belichten, Zusammenbringen der Substanzen in Form von Lösungen: *corpora non agunt, nisi fluida* — nothwendig, damit die Affinität zur Wirkung kommt und so die Bildung neuer Körper herbeiführt.

<sup>2)</sup> Ueber das Wesen der Affinität ist wenig bekannt; auch ist die Bezeichnung »Verwandtschaft, Affinität« nicht gerade glücklich gewählt, da meist chemisch recht unähnliche Körper sich am leichtesten mit einander verbinden. Des Oefteren definirte man die Affinität als die Kraft chemischer Anziehung, welche, im Gegensatz zu anderen anziehenden Kräften, nur auf ganz geringe Entfernungen hin, gewisser massen bei Berührung der Moleküle, ihre Wirkung auszuüben vermag.

<sup>3)</sup> Indem die atomistische Hypothese die Atome auffasst als kleinste, weder mechanisch, noch chemisch weiter zerlegbare Theilchen der Materie, so schliesst der chemische Begriff »Atom« den eines »Elementes« mit ein. Die Atome der verschiedenen Elemente unterscheiden sich durch die Grösse ihres relativen Gewichtes d. i. des Atom-Gewichtes — vgl. die Tabelle auf pag. 4 —, während alle Atome ein und desselben Elementes einander gleich sind und das gleiche Gewicht haben.

von welchen folgende nebst ihren Zeichen (Symbolen) und Atom-Gewichten<sup>1)</sup> aufgeführt werden mögen:<sup>2)</sup>

Name	Symbol	Atom-Gewicht	Name	Symbol	Atom-Gewicht
Aluminium . . . .	Al	27.0	Osmium . . . . .	Os	190.5
Antimon (Stibium)	Sb	120.0	Palladium . . . . .	Pd	105.6
Arsen . . . . .	As	74.8	Phosphor . . . . .	P	31.0
Baryum . . . . .	Ba	136.7	Platin . . . . .	Pt	194.5
Beryllium . . . . .	Be	9.1	Quecksilber (Hy-		
Blei (Plumbum) . .	Pb	206.4	drargyrum) . . . .	Hg	199.7
Bor . . . . .	B	11.0	Rhodium . . . . .	Rh	104.1
Brom . . . . .	Br	79.8	Rubidium . . . . .	Rb	85.2
Cadmium . . . . .	Cd	111.8	Ruthenium . . . . .	Ru	103.5
Caesium . . . . .	Cs	132.5	Sauerstoff (Oxyge-		
Calcium . . . . .	Ca	39.9	nium) . . . . .	O	16.0
Cerium . . . . .	Ce	141.1	Scandium . . . . .	Sc	44.0
Chlor . . . . .	Cl	35.4	Schwefel (Sulfur)	S	32.0
Chrom . . . . .	Cr	52.2	Selen . . . . .	Se	78.9
Didym . . . . .	Di	146.0	Silber (Argentum)	Ag	107.7
Eisen (Ferrum) . .	Fe	55.9	Silicium . . . . .	Si	28.0
Erbium . . . . .	Er	169.0	Stickstoff (Nitroge-		
Fluor . . . . .	Fl	19.0	nium) . . . . .	N	14.0
Gallium . . . . .	Ga	69.8	Strontium . . . . .	Sr	87.3
Germanium . . . . .	Ge	72.3	Tantal . . . . .	Ta	182.3
Gold (Aurum) . . .	Au	196.7	Tellur . . . . .	Te	124.7
Indium . . . . .	In	113.5	Thallium . . . . .	Tl	203.6
Jod . . . . .	J	126.5	Thorium . . . . .	Th	232.5
Iridium . . . . .	Ir	192.6	Titan . . . . .	Ti	48.0
Kalium . . . . .	K	39.0	Uran . . . . .	Ur	239.0
Kobalt (Cobaltum)	Co	58.7	Vanadin . . . . .	Vd	51.1
Kohlenstoff (Car-			Wasserstoff (Hydro-		
boneum) . . . . .	C	12.0	genium) . . . . .	H	1.0
Kupfer (Cuprum)	Cu	63.1	Wismuth (Bismu-		
Lanthan . . . . .	La	138.5	thum) . . . . .	Bi	207.5
Lithium . . . . .	Li	7.0	Wolfram . . . . .	Wo	183.5
Magnesium . . . . .	Mg	24.3	Ytterbium . . . . .	Yb	172.7
Mangan . . . . .	Mn	54.9	Yttrium . . . . .	Y	89.5
Molybdän . . . . .	Mo	95.6	Zink . . . . .	Zn	65.2
Natrium . . . . .	Na	23.0	Zinn (Stannum) . .	Sn	117.9
Nickel . . . . .	Ni	58.5	Zirconium . . . . .	Zr	90.5
Niob . . . . .	Nb	94.0			

<sup>1)</sup> Vgl. weiter unten, pag. 12 ff. Die Atomgewichte in obiger Tabelle beziehen sich auf die Relation, H:O = 1:16. Die Atomgewichte sind also die relativen Gewichte der Atome.

<sup>2)</sup> Von den in der Tabelle aufgeführten Elementen sind etwa 63 mit voller Sicherheit als elementare Körper aufzufassen. Denn von den

Aus diesen Grundstoffen, resp. deren Verbindungen<sup>1)</sup> besteht die uns umgebende Welt,<sup>2)</sup> und zwar finden sich die gleichen Elemente nicht allein auf unserem Planeten und in dessen Atmosphäre, sondern es konnte auch die astronomische Chemie mittelst des Spectroskopes die

Metallen der seltenen Erden bestehen Di und Er ohne Zweifel aus mehreren Componenten; auch Ce erscheint nicht mit Bestimmtheit als Element charakterisirt; diese Substanzen wurden nur deshalb erwähnt, weil mit ihren Eigenschaften zugleich diejenigen ihrer Componenten zum Ausdruck kommen, indem sich dieselben analytisch nur wenig von einander unterscheiden; gerade in der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens liegt die Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der einzelnen Glieder dieser interessanten Körperklasse. Ferner erscheint es nach neueren Untersuchungen Brauner's zweifelhaft, ob das Tellur eine einheitliche Substanz ist.

<sup>1)</sup> Nur wenige der Elemente kommen in freiem Zustande vor, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, die Platinmetalle u. s. f. Die Mannigfaltigkeit in der uns umgebenden materiellen Welt beruht einerseits darauf, dass die Elemente unter sich zu einer fast unbegrenzten Zahl neuer Verbindungen sich vereinigen, andererseits aber gewisse organische Gebilde eine bestimmte organisirte Structur erreichen können, deren einfachste Form die Zelle ist, aus welcher sich die höheren Lebewesen, Pflanzen, Thier, Mensch entwickeln.

<sup>2)</sup> Die Vertheilung der Elemente auf der Erde ist sehr unregelmässig. Nach Schätzungen von F. W. Clarke besteht der unserer Untersuchung zugängliche Theil der Erde zu 99 Procent aus den neun Elementen: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, während alle übrigen zusammen nur ein einziges Procent ausmachen. Sauerstoff z. B. ist allgemein verbreitet; er findet sich in der Atmosphäre in freiem Zustande, gebunden im Wasser und den Gesteinsarten, so dass sein Gewicht fast der Hälfte des Gewichtes unseres Planeten gleichkommt. Andere Elemente dagegen, wie Lithium, Rubidium, Cäsium und die seltenen Erden treten immer nur in geringen Mengen auf, wobei sich noch das Vorkommen auf bestimmte Orte beschränkt. Vier der Elemente (O, N, H, C) werden in der atmosphärischen Luft, etwa dreissig in den Oceanen, gegen fünfzehn in der Menschen- und Thierwelt und etwa achtzehn in der Pflanzenwelt angetroffen, während die übrigen in der festen Erdrinde sehr unregelmässig zerstreut sich vorfinden. Da letztere ungefähr fünf Meilen Durchmesser besitzt, der Erdradius aber 860 Meilen beträgt, so liegt der Gedanke nahe, dass in dem feuerflüssigen Kerne der Erde noch unbekannte Elemente vorhanden sind, welche wegen ihrer Schwerflüchtigkeit, sowie ihres hohen specifischen Gewichtes halber bis jetzt nicht zur Oberfläche gelangen und deshalb noch nicht aufgefunden werden konnten. An Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Betrachtung dadurch, dass das specifische Gewicht der Erde 6, das der Erdrinde aber nur 3.5 ist; ausserdem lässt das von Mendelejeff und Loth. Meyer aufgestellte periodische System der Elemente eine ganze Reihe unbekannter Grundstoffe voraussehen; vgl. pag. 19 ff.

Existenz irdischer Elemente in der Sonne,<sup>1)</sup> den Fixsternen,<sup>2)</sup> ja sogar in den geheimnissvollen Nebelflecken<sup>3)</sup> nachweisen.<sup>4)</sup>

Kein Grundstoff lässt sich in einen andern verwandeln; ein jeder behält stets die ihm ein für allemal innewohnenden Eigenschaften, welche allerdings beim Eingehen in Verbindung mit andern Elementen anscheinend verschwinden, aber nach der Isolirung aus den neuen Körpern wieder unverändert zum Vorschein kommen. Erhitzt man z. B. das silberweisse, metallische Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, an der Luft auf ca. 350<sup>o</sup>,<sup>5)</sup> so nimmt dasselbe den gasförmigen, farblosen Sauerstoff aus der Luft<sup>6)</sup> auf, und es entsteht ein gelbrother, erdartiger, fester Körper, das Quecksilberoxyd,<sup>7)</sup> indem zugleich die Eigenschaften des flüssigen Quecksilbers, sowie die des gasförmigen Sauerstoffs verschwunden sind. Wird nun das entstandene Quecksilberoxyd über 360<sup>o</sup>, den Siedepunkt des Quecksilbers, erhitzt, dann zerfällt es gegen 400<sup>o</sup> mit grosser Leichtigkeit in Quecksilber und Sauerstoff, welche wieder die vorher angegebenen Eigenschaften zeigen.<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> In der Sonne konnten bis jetzt folgende Elemente nachgewiesen werden: H, K, Na, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ur, Ti, Vd, Ce, Cu, Pb, Pd.

<sup>2)</sup> Im Spectrum des Aldebaran wurden aufgefunden: H, Na, Ca, Mg, Fe, Bi, Te, Sb und Hg, während in andern Fixsternen wieder andere Elemente vorkommen.

<sup>3)</sup> Die aus glühenden Gasen bestehenden Nebelflecken enthalten N und H.

<sup>4)</sup> Das Gleiche beweisen die Meteorsteine, welche hin und wieder aus dem Weltraum auf die Erde herabfallen; ihre Hauptmasse besteht aus Silicaten: Steinmeteorite, oder aus Eisen mit mehr oder weniger Nickel: Eisenmeteorite.

<sup>5)</sup> Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die 100-theilige Scala des Celsius-Thermometers.

<sup>6)</sup> Die Luft besteht aus einem Gemische von 79 Volum-Proc. Stickstoff und 21 Volum-Proc. Sauerstoff; ausserdem enthält dieselbe stets mehr oder weniger Wasserdampf und 0.04 Proc. Kohlensäure.

<sup>7)</sup> Unter Oxyden versteht man die Verbindungen der übrigen Elemente mit Sauerstoff.

<sup>8)</sup> Lavoisier's Versuch, der im Jahre 1774 zur Entdeckung des Sauerstoffes führte, welchen Priestley schon einige Zeit vorher in Händen gehabt hatte.

Eine besondere Bedeutung erlangt dieser einfache Versuch, wenn man den Verlauf desselben, wie es Lavoisier that, an der Hand der Waage controllirt, d. h. also die quantitativen Verhältnisse der Reaction berücksichtigt.<sup>1)</sup> Man kommt dadurch zu dem Resultat, dass 1. gleiche Gewichtsmengen Quecksilber unter allen Umständen die gleiche Quantität Sauerstoff aufnehmen: *es vereinigen sich stets mit 100 Theilen Quecksilber 8 Theile Sauerstoff*, — 2. dass bei der Zersetzung des entstandenen Quecksilberoxydes immer genau dieselbe Gewichtsmenge Quecksilber, die vorher in das Oxyd übergeführt wurde, wieder erhalten wird, ebenso, wie das Volumen<sup>2)</sup> des

<sup>1)</sup> Darin liegt das grosse Verdienst Lavoisier's, dass er die Waage der chemischen Forschung dienstbar machte und so die Untersuchung auch der quantitativen Verhältnisse neben den qualitativen veranlasste; vor Lavoisier hatte man nur letztere berücksichtigt und war deshalb zu Trugschlüssen gelangt: Phlogiston-Theorie.

<sup>2)</sup> Für gewöhnlich werden die Gase nicht gewogen, sondern, der Einfachheit halber, ihr Volumen gemessen und daraus das Gewicht berechnet. Da aber das Volumen der Gase abhängig ist von Temperatur und Druck, so ist Folgendes zu berücksichtigen: Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur dehnt sich ein Gas aus oder zieht sich zusammen, vorausgesetzt, dass der Druck der gleiche bleibt. Diese Ausdehnung (Zusammenziehung) ist nach dem Gesetz von **Gay-Lussac** bei allen Gasen gleich gross und beträgt für  $1^{\circ} = 0.003665$ . Ausserdem sind die Volumina der Gase nach dem Gesetz von **Mariotte-Boyle** umgekehrt proportional dem Druck, der auf ihnen lastet; also je grösser der Druck, um so kleiner das Volumen, und umgekehrt. Man reducirt daher jedes Gas-Volumen auf die Temperatur von  $0^{\circ}$  und den normalen Barometerstand von 760 mm. Nach obigem folgt:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760 (1 + \alpha t)}$$

wo  $V_0$  das reducirtes Volumen,  $V$  das abgelesene Volumen,  $b$  der beobachtete Barometerstand in mm,  $t$  die Temperatur beim Versuch und  $\alpha = 0.003665$ , der Ausdehnungscoefficient für Gase ist. Wird das Gas über Wasser aufgefangen, was meistens der Fall, so muss noch die Tension des Wasserdampfes in Abrechnung gebracht werden, weil entsprechend der Versuchs-Temperatur  $t^{\circ}$  Wasserdampf sich verflüchtigt und das zu messende Gas-Volumen sättigt, wodurch letzteres eine Vergrösserung erfährt. Bedeutet  $h$  die Tension des Wasserdampfes bei  $t^{\circ}$ , so hat man

$$V_0 = \frac{V (b - h)}{760 (1 + \alpha t)}$$

als Ausdruck für das reducirtes Volumen  $V_0$ .

bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffs dem ursprünglichen Volumen des verbrauchten Sauerstoffes entspricht: *die entstandenen 108 Gewichtstheile Quecksilberoxyd zerfallen bei ihrer Zersetzung wieder in 100 Theile Quecksilber + 8 Theile Sauerstoff.* Daraus folgt zunächst das wichtige Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie, welches die Grundlage der modernen Naturwissenschaften bildet;<sup>1)</sup> *die Materie ist unerschaffbar, aber auch unzerstörbar; bei allen sich vollziehenden Verbindungen oder Zersetzungen ist die Summe der Quantitäten der beiderseitig an der Reaction theilnehmenden Körper stets einander gleich.*<sup>2)</sup> Ferner lässt sich aus den Ergebnissen

<sup>1)</sup> Diese Gesetzmässigkeit wird auch das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes genannt; durch scharfsinnige Auslegung von Vorgängen des täglichen Lebens waren bereits griechische Natur-Philosophen, vgl. die Schriften von Lukrez, zu dessen Erkenntnis gelangt. — Im engen Zusammenhang mit dem Gesetz von der Erhaltung des Stoffes steht das Gesetz von der Erhaltung der Energie, welches 1842 von dem Heilbronner Arzte J. R. Mayer begründet wurde: Auch die in der Natur vorhandene Gesammtmenge von Energie ist unveränderlich, obgleich sie wandelbare Form besitzt. — Da alle Bewegungsformen — und auf solche führt die moderne Naturwissenschaft jede Art Energie zurück — mit der Substanz verknüpft erscheinen, wie wir zur Erklärung der Fortpflanzung des Lichtes der Annahme des substantiellen (Licht-)Aethers nicht entziehen können, so ist es am einfachsten, Stoff und Kraft nicht von einander zu trennen, sondern die Materie zu betrachten als die Summe der Erscheinungen, welche Stoff und Kraft gemeinsam hervorbringen. In der That gibt es keine Art von Materie, welcher nicht auch eine bestimmte Art von Energie zukommt, so dass das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie zugleich beide Gesetze von der Erhaltung des Stoffes und der Erhaltung der Energie in sich schliesst.

<sup>2)</sup> Dies folgt eigentlich schon aus der einfachen Gleichung auf pag. 3:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{H Cl}$ , und umgekehrt,  $2 \text{H Cl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ , welch' letztere Reaction eintritt, wenn man die concentrirte wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs der Elektrolyse (cf. pag. 12) unterwirft, oder wenn man den gasförmigen Chlorwasserstoff über ein erhitztes Metall leitet, wodurch das Chlor sich mit dem Metall verbindet und Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. (Vgl. die Darstellung von wasserfreiem Eisenchlorür.) Es bedeutet eben das Zeichen H ein Atom gleich einem Gewichtstheil Wasserstoff und das Zeichen Cl ein Atom gleich dem äquivalenten Gewichtstheil Chlor, welche zu einander im Verhältniss 1 : 35.4 stehen; siehe das Nähere pag. 12 ff., Atomgewichte. — Die Gesetze, welche die Vereinigung der Elemente zu Verbindungen beherrschen, fasst man zusammen unter dem Namen Stöchiometrie, von στοιχείον, Grundstoff, Element und μέτρον, messen.

des Versuches die von Dalton aufgefundenene Gesetzmässigkeit ableiten, *dass die Elemente mit einander in ganz bestimmten unabänderlichen Gewichts-Verhältnissen sich verbinden: Gesetz der constanten Proportionen.*<sup>1)</sup>

In ähnlicher Weise lehrt uns die quantitative Analyse<sup>2)</sup> oder Synthese<sup>3)</sup> die Zusammensetzung der

<sup>1)</sup> Das Gesetz der constanten Proportionen findet seine einfachste Erklärung durch die atomistische Hypothese; vgl. pag. 2 f. Schon griechische Philosophen hatten die Annahme gemacht, dass die Materie aus nicht weiter spaltbaren kleinsten Theilchen, den Atomen bestehe, eine Annahme, die in der Folge noch öfters discutirt wurde, welche aber erst durch Dalton eine thatsächliche Begründung erhielt, indem er sie 1804 zur Erklärung des Gesetzes der constanten Proportionen heranzog. Es verlangt das Gesetz der constanten Proportionen die quantitative d. h. die Gewichts-Verhältnisse ermittelnde Untersuchung sämtlicher bekannter Verbindungen. Eine solche Untersuchung zeigt, dass stets eine bestimmte kleinste Gewichtsmenge eines Elementes in die Verbindung mit anderen Elementen eingeht, und dass diese kleinsten Gewichtsmengen der Elemente in den einzelnen Verbindungen sich gegenseitig vertreten können. Desshalb werden diese kleinsten Gewichtsmengen Verbindungs- oder Aequivalent-Gewichte genannt. Im Wasser z. B. sind mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden; 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich aber mit 35.4 Gewichtstheilen Chlor zu Chlorwasserstoff; in Folge dessen bilden auch 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit 35.4 Gewichtstheilen Chlor eine Verbindung, das Chlormonoxyd; vgl. Seite 11.

<sup>2)</sup> Die chemische Analyse beschäftigt sich im Allgemeinen mit der Zerlegung unbekannter Verbindungen in bekannte Spaltungsproducte. In den meisten Fällen werden aber die Spaltungsproducte nicht direct dargestellt, sondern man führt dieselben über in bekannte, durch charakteristische Merkmale ausgezeichnete Körper, welche die einzelnen Bestandtheile einer Verbindung unzweifelhaft erkennen lassen. Die Analyse von Chlorkalium z. B. lässt sich derart ausführen, dass man durch Fällung mit salpetersaurem Silber das Chlor in Form des unlöslichen, käsigen Chlorsilbers nachweist, während mit Platinchlorid die schönen, gelben Octaëder des Kaliumplatinchlorides erhalten werden. Bringt man beide Substanzen, also das Chlorsilber resp. das Kaliumplatinchlorid, unter gewissen Bedingungen zur Wägung, so ist die Analyse zugleich quantitativ, weil aus den gefundenen Gewichten der Chlor- und Kalium-Gehalt des Chlorkaliums leicht berechnet werden kann.

<sup>3)</sup> Im Gegensatz zur Analyse bewirkt die Synthese den Aufbau von Verbindungen aus den Elementen oder auch von complicirteren Körpern aus einfacheren. Gleichwie die Analyse kann die Synthese qualitativ und quantitativ ausgeführt werden, wozu die auf pag. 6 ff. beschriebene Darstellung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft ein Beispiel darbietet. *Fällung des Quecksilberoxyd*

anderen Oxyde kennen. So verbinden sich mit *8 Theilen Sauerstoff 103.2 Theile Blei*, welches Oxyd einen gelben, gewöhnlich Bleiglätte genannten Körper vorstellt. Jedoch existirt neben diesem gelben Bleioxyd noch ein braunes, *in welchem auf 8 Theile Sauerstoff nur 51.6 Theile Blei* kommen und das unter dem Namen Bleisuperoxyd bekannt ist. Diese, für den ersten Moment etwas überraschende Existenzfähigkeit mehrerer Oxyde bei ein und demselben Element findet übrigens eine Bestätigung durch die Thatsache, dass die meisten Elemente mit Sauerstoff mehrere von einander verschiedene Verbindungen<sup>1)</sup> eingehen, und führt zu dem ebenfalls von Dalton erkannten Gesetze der multiplen Proportionen: *die Elemente können sich nicht nur in einem, sondern auch in mehreren, aber wiederum ganz bestimmten und unabänderlichen Gewichts-Verhältnissen mit einander verbinden, so zwar, dass die Gewichte des variirenden Elementes sich um ganze Vielfache von einander unterscheiden.*<sup>2)</sup> Denn das gelbe Bleioxyd enthält auf 103.2 Theile

<sup>1)</sup> Dies ist übrigens nicht allein beim Sauerstoff, sondern auch bei anderen Elementen der Fall. Für gewöhnlich bilden diejenigen Elemente, die mehrere Oxyde geben, gleichfalls mehrere Chlor-Verbindungen, welche Körper man Chloride nennt.

<sup>2)</sup> Da nach der atomistischen Hypothese die kleinsten Theilchen, d. h. die Moleküle der zusammengesetzten Körper entstehen durch Aneinanderlagerung der elementaren Atome, wobei jedem einzelnen Atom ein ganz bestimmtes relatives Gewicht zukommt — vgl. pag. 12 p. — erklärt sich daraus nicht nur, dass die Elemente sich Atom für Atom verbinden: Gesetz der constanten Proportionen, sondern auch, dass die Elemente sich im Verhältniss von 1 Atom zu 2, 3, 4 . . . . . Atomen, oder von 2 Atomen zu 3, 5, 7 . . . . . Atomen, oder von 3 Atomen zu 4, 5, 7 . . . . . Atomen, u. s. w. vereinigen können: Gesetz der multiplen Proportionen; es bildet so letzteres Gesetz eine wesentliche Erweiterung des ersteren. — Daraus folgt für die Formulirung chemischer Verbindungen, dass man einfach die Symbole der sich verbindenden Elemente nebeneinandersetzt; der den Symbolen beigefügte Index gibt an, wie viel Atome des betreffenden Elementes in der Verbindung enthalten sind; z. B. H Cl, Chlorwasserstoff, d. h. ein Atom H verbindet sich mit einem Atom Cl zu einem Molekül H Cl, vgl. pag. 3. — H<sub>2</sub> O; Wasser, d. h. zwei Atome H vereinigen sich mit einem Atom O zu einem Molekül H<sub>2</sub> O, vgl. pag. 12. u. s. f.

Blei  $8 = 1 \times 8$  Theile Sauerstoff, das braune aber auf 103.2 Theile Blei  $16 = 2 \times 8$  Theile Sauerstoff.<sup>1)</sup>

Die quantitative Untersuchung der Verbindungen liefert also<sup>2)</sup> die sogenannten Aequivalentgewichte, d. h. diejenigen Gewichtsmengen, die angeben, in welchem Verhältnisse die Elemente sich miteinander verbinden oder gegenseitig vertreten. Da Wasserstoff das leichteste Element ist — ein Liter wiegt 0.0896 Gramm, so wird derselbe als Einheit<sup>3)</sup> angenommen und man setzt Wasserstoff,  $H = 1$ ; Sauerstoff ist dann  $O = 8$ , Chlor,  $Cl = 35.4$ , Quecksilber,  $Hg = 100$ , Blei,  $Pb = 103.2$  u. s. f.<sup>4)</sup>

Wenn nun die Elemente im Verhältnisse dieser Aequivalentgewichte sich miteinander verbinden, dann ist es klar, dass umgekehrt bei allen Zersetzungen die Elemente in äquivalenten Mengen abgeschieden werden. Eine der mächtigsten Quellen zur Zersetzung von selbst sehr beständigen Verbindungen bietet die Elektrizität;

<sup>1)</sup> Ein bekanntes Beispiel für Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen bilden die fünf Oxyde des Stickstoffs:

	N : O
Stickoxydul . . . . .	14 : 8 ( $1 \times 8$ )
Stickoxyd . . . . .	14 : 16 ( $2 \times 8$ )
Salpetrigsäureanhydrid . . . .	14 : 24 ( $3 \times 8$ )
Untersalpetersäure . . . . .	14 : 32 ( $4 \times 8$ )
Salpetersäureanhydrid . . . . .	14 : 40 ( $5 \times 8$ )

<sup>2)</sup> Vgl. Anm. 1 auf Seite 9!

<sup>3)</sup> Früher hatte man  $O = 100$  als Einheit der Aequivalentgewichte angenommen.

<sup>4)</sup> Nach quantitativen Analysen besteht das Wasser aus 11.11 Proc. Wasserstoff und 88.88 Proc. Sauerstoff. Da Wasserstoff = 1 gesetzt wurde, so ist das Verhältniss der beiden Procentzahlen 88.88 : 11.11 direct das Aequivalentgewicht von Sauerstoff; daher  $O = 8$ . Dasselbe folgt für Chlor aus der procentualen Zusammensetzung von Chlorwasserstoff, 2.74 Proc. H und 97.25 Proc. Cl.; beide Werthe stehen im Verhältniss von 1 : 35.4, wesshalb  $Cl = 35.4$ . Vermittelst dieser Aequivalentgewichte lassen sich aus der Zusammensetzung der Chloride oder Oxyde die Aequivalentgewichte aller übrigen Elemente berechnen, mit Ausnahme des Fluors, welches sich nicht mit Sauerstoff oder Chlor verbindet. Z. B. das Quecksilberoxyd hat die Zusammensetzung 92.59 Proc. Hg und 7.41 Proc. O; aus der Proportion 7.41 O : 92.59 Hg = 8 O : xHg, folgt Hg = 100. Das Bleioxyd enthält 92.80 Proc. Pb und 7.19 Proc. O; aus der Proportion 7.19 O : 92.80 Pb = 8 O : xPb berechnet sich das Aequivalentgewicht Pb = 103.2 u. s. f.

auch bei der Elektrolyse<sup>1)</sup> trifft die gemachte Voraussetzung zu, wodurch ihre Richtigkeit von Neuem klargelegt erscheint: *In der That scheidet nach Faraday's elektrolytischem Gesetz die Stromeinheit in der Zeiteinheit die Elemente im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte aus den Verbindungen ab.* Bei der Elektrolyse von Wasser, welchem, um es für Elektrizität gut leitend<sup>2)</sup> zu machen, etwas Schwefelsäure zugefügt worden, *stehen daher die in Freiheit gesetzten Gewichtsmengen von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse von 1: 8;* dabei ist aber das Volumen des entwickelten Wasserstoffs doppelt so gross, als das Sauerstoff-Volumen.<sup>3)</sup> Aus diesen beiden Thatsachen folgt, unter Berücksichtigung des Gesetzes von Avogadro: *Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten die gleichen Volumina aller Gase dieselbe Anzahl von Molekülen,* wesshalb die gleichen Volumen der elementaren Gase ceteris paribus eine gleiche Anzahl Atome einschliessen müssen, dass im Wasser zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind,<sup>4)</sup> dass ferner der Sauer-

<sup>1)</sup> Elektrolyse nennt man die Zerlegung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom. Nur in flüssigem oder geschmolzenem Zustande befindliche Substanzen können der Elektrolyse unterworfen werden.

<sup>2)</sup> Chemisch reines Wasser leitet die Elektrizität nicht und wird daher auch durch den elektrischen Strom nicht zersetzt.

<sup>3)</sup> Mischt man aber die zwei Vol. Wasserstoff mit dem einen Vol. Sauerstoff, welche Mischung Knallgas genannt wird, da sie beim Entzünden heftig explodirt, so erhält man nach der Explosion nur zwei Volumina Wasserdampf. Ebenso liefert die Vereinigung von drei Vol. Wasserstoff und einem Vol. Stickstoff zwei Vol. Ammoniak, während sich ein Vol. Wasserstoff mit einem Vol. Chlor gleichfalls zu zwei Vol. Chlorwasserstoff vereinigt. Diese Erscheinung, dass nach Vereinigung von zwei oder mehreren Volumen elementarer Gase das entstandene gasförmige Product immer nur den Raum zweier Volumina einnimmt, kann als Gesetz des constanten Volumens bezeichnet werden. Als wichtige Folgerung ergibt sich aus dem Gesetz, dass das Volumen einer Verbindung im Gaszustand doppelt so gross ist, als ein Volumen Wasserstoff.

<sup>4)</sup> Nehmen wir an, das bei der Elektrolyse des Wassers entstandene eine Volumen Sauerstoff enthalte 1000 Moleküle, so schliesst das doppelt so grosse Wasserstoff-Volumen 2000 Moleküle ein. Die 1000 Moleküle

stoff einen doppelt so grossen chemischen Werth als der Wasserstoff besitzt, weil er im Stande ist, zwei Wasserstoff-Atome zu binden, dass schliesslich das wahre Atomgewicht des Sauerstoffs nicht 8, sondern  $2 \times 8 = 16$  ist, wenn, wie üblich, der chemische Werth oder die Valenz des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird.<sup>1)</sup>

Es kommt demnach nur noch darauf an, einen einfachen Weg aufzufinden, welcher die Atom-Gewichte direct zu bestimmen gestattet; diese Bestimmung ergibt dann zugleich die Valenz des betreffenden Elementes, da ja die zugehörige Aequivalentzahl bereits durch die quantitative Untersuchung festgestellt wurde.

Sauerstoff bestehen aber aus 2000 Atomen, die 2000 Moleküle Wasserstoff aus 4000 Atomen. Auf ein Atom Sauerstoff kommen daher zwei Atome Wasserstoff, welche vorher im Wasser chemisch gebunden waren, weshalb das Wasser die Formel  $H_2O$  besitzt und Sauerstoff zweiwerthig ist. — Einen ähnlichen Schluss gestattet das Avogadro'sche Gesetz in Bezug auf den Nachweis, dass ein Molekül aus zwei Atomen besteht. Denkt man sich, ein Volumen Wasserstoff mit 1000 Molekülen vereinige sich mit einem gleich grossen Volumen Chlor zu Chlorwasserstoff, dann enthalten die gebildeten zwei Volumina Chlorwasserstoff 2000 Moleküle. Da nun in 2000 Molekülen Chlorwasserstoff 2000 Atome Wasserstoff und 2000 Atome Chlor vorhanden sind, so müssen sich bei der Vereinigung die 1000 Moleküle Wasserstoff resp. Chlor in je 2000 Atome gespalten haben; daher besteht das Molekül Wasserstoff resp. Chlor jeweils aus zwei Atomen.

<sup>1)</sup> Wasserstoff ist also einwerthig und Sauerstoff zweiwerthig. — Der Unterschied zwischen den Aequivalent- und Atomgewichten liegt eigentlich darin, dass erstere lediglich ein Ausdruck der bei einer Verbindung von Elementen obwaltenden Gewichtsverhältnisse sind, während die Atomgewichte ausserdem noch die Volumverhältnisse berücksichtigen: Wasserstoff und Chlor sind einwerthig, denn es vereinigen sich je 1 Vol. H mit 1 Vol. Cl; Sauerstoff ist zweiwerthig, denn es vereinigen sich je 2 Vol. H mit 1 Vol. O; Stickstoff ist dreierwerthig, denn es vereinigen sich je drei Vol. H mit 1 Vol. N u. s. f. Um nun dies in den Gewichtsverhältnissen zugleich zum Ausdruck zu bringen, multiplicirt man die Aequivalentzahl mit der Valenz und gelangt so zu dem Atom-Gewicht. Bei den einwerthigen Elementen, wie Wasserstoff und Chlor, ist daher das Aequivalent-Gewicht gleich dem Atom-Gewicht; bei den zweiwerthigen Elementen ist das Atom-Gewicht doppelt so gross als das Aequivalent-Gewicht, bei den dreierwerthigen ist es das dreifache

des Aequivalent-Gewichtes:  $O = 16 = 2 \times 8$ ;  $N = 14 = 3 \times 4.667$ ;  
u. s. w.

Bei denjenigen Elementen, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, wie Sauerstoff, Stickstoff, Chlor u. s. f., ist das sehr einfach, denn aus dem Avogadro'schen Gesetz geht ohne Weiteres hervor, dass die specifischen Gewichte<sup>1)</sup> der elementaren Gase auch deren Atom-Gewichte sind. Allerdings, auf den ersten Blick lässt sich das kaum erkennen, weil man gewöhnlich die specifischen Gewichte der Gase auf Luft als Einheit<sup>2)</sup> bezieht. Wenn Luft = 1, ist Wasserstoff = 0.0692, Sauerstoff = 1.1072, Stickstoff = 0.9688, Chlor = 2.4497 u. s. f. Für die Atom-Gewichte haben wir aber Wasserstoff als Einheit zu Grunde gelegt; man muss daher die specifischen Gewichte nicht auf Luft, sondern auf Wasserstoff beziehen, was dadurch geschieht, dass man die specifischen Gewichte mit 14.45 multiplicirt, weil Wasserstoff 14.45 mal leichter ist, als Luft: Man erhält so als Atom-Gewicht für Wasserstoff =  $0.0692 \times 14.45 = 1$ , für Sauerstoff =  $1.1072 \times 14.45 = 16$ , für Stickstoff =  $0.9688 \times 14.45 = 14$ , für Chlor =  $2.4497 \times 14.45 = 35.4$  u. s. f.

Die quantitative Analyse zeigt, dass Sauerstoff das Aequivalent-Gewicht 8 und Stickstoff das Aequivalent-Gewicht 4.667 besitzt. Vergleicht man mit diesen Werthen die vermitteltst der specifischen Gewichte abgeleiteten Atom-Gewichte der beiden Elemente, dann resultirt als Valenz<sup>3)</sup> von Sauerstoff die Zahl  $16:8 = 2$  und für

<sup>1)</sup> Unter specifischem Gewicht versteht man das Gewicht gleicher Volumina. Da nach Avogadro's Gesetz alle gasförmigen Körper im gleichen Volumen eine gleiche Anzahl Moleküle und aus diesem Grunde die elementaren Gase im gleichen Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten, so folgt direct, dass die specifischen Gewichte der gasförmigen Elemente identisch mit deren Atomgewichten sein müssen.

<sup>2)</sup> Für die spec. Gewichte der flüssigen und festen Körper hat man Wasser, von dem ein Liter bei 4° 1 kg wiegt, als Einheit gewählt.

<sup>3)</sup> Valenz oder chemischer Werth heisst die atombindende Kraft eines Elementes, welche ihren Ausdruck findet durch die Anzahl einwerthiger Atome, die das betreffende Element zu binden im Stande ist. Aus den Wasserstoffverbindungen lässt sich daher die Valenz eines Elementes direct ableiten:

I    II    III    IV

CH, OH, NH, SiH: ähnlich verhält es sich mit den Chlorverbindungen:

Stickstoff die Zahl  $14 : 4.667 = 3$ ; also ist Sauerstoff zweierthig und Stickstoff dreierthig.<sup>1)</sup> Ferner sind auch Quecksilber und Blei zweierthig, da sich 8 Theile Sauerstoff mit 100 Theilen Quecksilber, resp. 103.2 Theilen Blei verbinden, das Atom-Gewicht von Sauerstoff aber gleich  $16 = 2 \times 8$  ist. Demnach hat man analog als Atom-Gewicht für *Quecksilber* 200 und für *Blei* = 206.4.

Bei denjenigen Elementen, die bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper und durch Erhitzen nicht in

I II III IV V VI III  
KCl, HgCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, PCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, obwohl die Existenz von PCl<sub>3</sub> schon auf den Wechsel der Valenz hinweist. Zu dem gleichen Zweck können aber auch die Sauerstoffverbindungen dienen, wenn man berücksichtigt, dass ein Atom O zwei H oder Cl äquivalent ist:

I II III IV V VI VII VIII  
K<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, OsO<sub>4</sub>. Es liefern, was sehr wichtig ist, die Sauerstoffverbindungen die Werthe der höchsten Valenz und ferner, wie die Chloride, den Beweis von dem Wechsel der Valenz, welchen Blomstrand zuerst in seiner „Chemie der Jetztzeit“ klargelegt und vertheidigt hat. Es spricht ja auch das regelmässige Anwachsen der Maximalvalenz von der IV. bis zur VIII. Gruppe des periodischen Systems — cf. pag. 19 ff. — sehr für einen in Wirklichkeit stattfindenden Wechsel der Valenz. Die Valenz muss als eine variable Function der Atome aufgefasst werden, da sie abhängig ist von der Natur der sich mit einander verbindenden Elemente — Wasserstoff-, Halogen- und Sauerstoffwerthigkeit — und der den Reactionsverlauf begleitenden Umstände: P ist dreierthig in PCl<sub>3</sub>, aber fünfwerthig in PCl<sub>5</sub>; Stickstoff z. B. ist in der Verbindung NH<sub>3</sub> dreierthig, was auch aus der Oxyde N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hervorgeht, in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aber fünfwerthig. Blei ist in dem gelben Oxyd PbO, zweierthig, in dem braunen Oxyd, PbO<sub>2</sub>, vierwerthig; vgl. pag. 10 f.: So liegt der Keim der Valenztheorie in Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen. Wie die Wasserstoffverbindungen, zeigen auch die Verbindungen der Elemente mit einwerthigen Kohlenwasserstoffresten direct den Werth der Valenz an: z. B.

III IV III II I  
B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cl(CH<sub>3</sub>); ferner

III III IV  
in Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; namentlich von Wichtigkeit ist letzterer Körper, weil er, entsprechend dem Oxyd PbO<sub>2</sub>, die Vierwerthigkeit des Bleies unzweifelhaft darlegt.

<sup>1)</sup> Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass Stickstoff zugleich fünfwerthig ist. Die Aequivalentzahl 4.667 und damit die Trivalenz des Stickstoffs folgt aus der Analyse von NH<sub>3</sub> resp. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, während die Analyse von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die Aequivalentzahl 2.8 und damit die Pentavalenz des Stickstoffs ergibt.

Gasform überführbar sind, lässt sich das Atom-Gewicht ableiten aus dem Molekular-Gewicht ihrer bei erhöhter Temperatur flüchtigen Verbindungen<sup>1)</sup>, indem man die Molekular-Gewichte erhält durch die Bestimmung der Dampfdichte d. i. des specifischen Gewichtes der Verbindungen im Gaszustand.<sup>2)</sup>

Eine werthvolle Ergänzung der Dampfdichte-Methode zur Bestimmung des Atom-Gewichtes bildet das Gesetz von Dulong und Petit, da viele Elemente feste Körper sind, die sich weder selbst verflüchtigen, noch flüchtige Verbindungen liefern; dazu gehören die meisten Metalle.

<sup>1)</sup> Es ist selbstverständlich, dass nur von solchen Verbindungen die Dampfdichte ohne Weiteres ermittelt werden kann, welche bei erhöhter Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und Phosphorpentachlorid,  $\text{PCl}_5$ , die bei hoher Temperatur dissociiren in:  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  resp.  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , können desshalb zur Bestimmung nicht gebraucht werden; man hat gerade durch Untersuchungen über das specifische Gewicht des Salmiak-resp. Phosphorpentachlorid-Dampfes tiefere Einblicke in das Wesen der Dissociation gewonnen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass man die Dampfdichte von Salmiak und Phosphorpentachlorid auch direct bestimmen kann, wenn die Bestimmung des Salmiaks in einer Ammoniak-Atmosphäre, jene des Phosphorpentachlorids aber in einer Chlor-Atmosphäre vorgenommen wird. Das Phosphorpentachlorid lässt sich übrigens umgehen durch Anwendung des sehr beständigen, gasförmigen Phosphorptafluorids,  $\text{PF}_5$ .

<sup>2)</sup> Zur Bestimmung der Dampfdichte bedient man sich entweder der Methode von Dumas, welche ein bekanntes Volumen der vergasteten Verbindung direct zur Wägung bringt, oder der Methode von A. W. v. Hofmann, bei der man eine genau abgewogene Menge Substanz im luftleeren Raume eines Barometerrohres verdampft und das Volumen des Dampfes an der Theilung des letzteren abliest, oder endlich der Methode von V. Meyer, nach welcher das aus einer gewogenen Menge Substanz entwickelte Gasvolumen gemessen wird durch das gleich grosse Volumen von ihm verdrängter Luft. — Die Bestimmung des Molekular-Gewichtes wird in neuerer Zeit auch häufig ausgeführt nach der Methode von Raoult; die Methode beruht darauf, dass der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit durch gelöste Substanzen erniedrigt wird; da beim Lösen des Molekulargewichtes einer Verbindung in dem hundertfachen Molekulargewicht einer Flüssigkeit der Gefrierpunkt dieser um circa  $0.62^\circ$  erniedrigt wird, so lässt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht berechnen. Aehnlich verhält es sich mit der Siedepunktserhöhung, welche eine Flüssigkeit durch Auflösen anderer Substanzen erfährt; auf diesem Principe begründete Beckmann seine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Dulong und Petit fanden nämlich 1819, dass die Atome der verschiedenen Körper dieselbe Capacität für Wärme haben, d. h. *die Elemente besitzen eine gleiche Atomwärme.*<sup>1)</sup> Unter Atomwärme versteht man das Product aus specifischer Wärme<sup>2)</sup> mit dem Atom-Gewicht eines Elementes, welches im Mittel 6.4 beträgt, wesshalb einleuchtet, dass das Atom-Gewicht nahezu gleich ist 6.4 dividirt durch die specifische Wärme des betreffenden Elementes.<sup>3)</sup>

Diesen physikalischen Methoden zur Bestimmung des Atom-Gewichtes reiht sich eine weitere an, die rein chemischer Natur und in dem 1869 von Mendelejeff.<sup>4)</sup> und Lothar Meyer<sup>5)</sup> aufgestellten periodischen Systeme der Elemente begründet ist.

<sup>1)</sup> Für sämtliche Metalle und einige Nichtmetalle, wie Brom, Jod, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, hat innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, das Dulong-Petit'sche Gesetz fast vollkommene Gültigkeit. Bei den übrigen Elementen ist die Atomwärme stets kleiner als 6 und sinkt beim Diamant bis 1.8. Weber's Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei hoher Temperatur (gegen 1000°) auch der Kohlenstoff (Diamant, Graphit) dem Dulong-Petit'schen Gesetze annähernd folgt — das gleiche Verhalten wies Nilson später beim Beryllium nach — so dass das Gesetz wahrscheinlich eine strengere Gültigkeit besitzt, als aus den bisherigen Beobachtungen hervorgeht.

<sup>2)</sup> Die specifische Wärme gibt diejenige Wärmemenge an, welche nothwendig ist, die Temperatur gleich grosser Quantitäten der verschiedenen Substanzen um 1° zu erhöhen. Man bestimmt die specifische Wärme am besten vermittelt des Bunsen'schen Escalorimeters; bei diesem Apparate wird die Menge des geschmolzenen Eises gemessen durch die Verschiebung eines Quecksilberfadens, der sich in einer graduirten, wagrechten Messröhre befindet.

<sup>3)</sup> Z. B. die specifische Wärme des Quecksilbers ist 0.0319, daher sein Atom-Gewicht  $6.4 : 0.0319 = 200$ . Die vermittelt der specifischen Wärme abgeleiteten Atom-Gewichte heissen auch thermische Atom-Gewichte. — Zu einer Erweiterung des Dulong-Petit'schen Gesetzes gelangte Neumann, indem er nachwies, dass äquivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen dieselbe Wärmecapacität haben, und Kopp zeigte an starren Verbindungen, wie  $KBr$ ,  $HgJ_2$ ,  $PbJ_2$ ,  $PbBr_2$ , dass deren Molekularwärme gleich ist der Summe der Atomwärme der die Verbindung zusammensetzenden Elemente. Nach Kopp haben ferner die Elemente, welche nicht im starren Zustande bekannt sind, in ihren Verbindungen eine constante Atomwärme, weshalb dieselbe leicht berechnet werden kann:  $Cl = 5.9$ ,  $N = 5.3$ ,  $Fl = 5$ ,  $O = 4$ ,  $H = 2.3$ .

<sup>4)</sup> Vgl. Zeitschr. Chem. 1869. 405, Ann. Supp. 8. 133.

<sup>5)</sup> Siehe dessen Moderne Theorien und Ann. Supp. 7. 354.

Bevor jedoch dasselbe näher in's Auge gefasst wird, soll auf die, aus den voraufgehenden Betrachtungen sich ergebenden Relationen nochmals ganz speciell hingewiesen werden:

1. Das Atom-Gewicht gibt an, um wie viel das Atom anderer Elemente schwerer ist als ein Atom Wasserstoff,  $H = 1$ .

2. Das Aequivalent-Gewicht ist gleich dem Atom-Gewicht dividirt durch die Valenz: Bei einwerthigen Elementen stimmen daher die Werthe für Aequivalent-Gewicht und Atom-Gewicht überein, bei zweiwerthigen ist das Aequivalent-Gewicht die Hälfte, bei den dreiwerthigen ein Drittel vom Atom-Gewicht u. s. f.

3. Die Valenz wird auch bestimmt durch den Quotient, Atom-Gewicht: Aequivalent-Gewicht.

4. Das Molekül eines Elementes besteht im Allgemeinen aus zwei Atomen; also ist das Molekulargewicht der Elemente doppelt so gross, als ihr Atom-Gewicht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Ausnahmen wurden bereits pag. 2, Anm. 2 erwähnt. — Da ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, so nehmen, nach dem Gesetz von Avogadro, die Moleküle aller gasförmigen oder in den Gaszustand übergeführten Körper den gleichen Raum, wie zwei Atome Wasserstoff ein, eine Thatsache, die in analoger Weise aus dem Gesetz des constanten Volumens, pag. 12, Anm. 3, hervorgeht. — Das Molekular-Gewicht einer Verbindung gibt an, wie viel Mal das Molekül derselben schwerer ist als ein Atom Wasserstoff; z. B. Chlorwasserstoff hat die Formel  $H-Cl$ , in Folge dessen ist sein Molekular-Gewicht  $= 1 + 35.4 = 36.4$ ; ebenso erhält man das Molekular-Gewicht von Ammoniak:  $NH_3 = 14 + 3 \times 1 = 17$ ; von Salpetrigsäureanhydrid  $N_2O_5 = 2 \times 14 + 3 \times 16 = 28 + 48 = 76$ ; u. s. f. — Die Dampfdichte d. i. das auf Wasserstoff als Einheit bezogene spezifische Gewicht einer Verbindung im Gaszustand ergibt mit 2 multiplicirt das Molekular-Gewicht der Verbindung, weil das Volumen einer Verbindung im Gaszustand immer doppelt so gross ist, als ein Volumen Wasserstoff. (Gesetz des constanten Volumens, l. c.); dies lässt sich auch einfach so ausdrücken: man bezieht gewöhnlich die Dampfdichte auf ein Atom Wasserstoff  $= 1$ , die Molekular-Gewichte dagegen auf das Molekül Wasserstoff  $= 2$ . So ist z. B. die Dampfdichte von Chlorwasserstoff gleich 18.2, dessen Molekular-Gewicht demnach gleich  $2 \times 18.2 = 36.4$ , was mit den durch die quantitative Analyse gefundenen Werthen übereinstimmt.

Von den vier Zahlenwerthen haben namentlich diejenigen der Atom-Gewichte eine erhöhte Bedeutung erlangt, bildet doch die Grösse der Atom-Gewichte die Grundlage des vorhin erwähnten periodischen Systems<sup>1)</sup> der Elemente und waren es doch gerade die zur Zeit der Auffindung des Systems noch unrichtig bestimmten Atomwerthe, die der Entwicklung desselben viele Hindernisse bereiteten. Zu dem Systeme selbst leitete die Erkenntniss, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente eine periodische Function der Atom-Gewichte sind, oder mit anderen Worten: Das Atom-Gewicht eines Elementes repräsentirt in jeder Hinsicht alle Eigenschaften des Elementes, da das Atom-Gewicht dem Element im Systeme eine ganz bestimmte Stelle zuweist. Stellt man nämlich die Elemente, abgesehen

<sup>1)</sup> Schon lange vor Aufstellung des periodischen Systems hatte man erkannt, dass gewisse Elemente grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen und bezeichnete derartig zusammengehörende Elemente als natürliche Familie. Da die Anzahl der Elemente, welche zu einer natürlichen Familie zusammentreten, des öfteren die Dreizahl ist, so nannte sie Doebereiner »Triaden«; davon sind, Cl—Br—J, Ca—Sr—Ba, S—Se—Te, die bekanntesten. Auch sah man bald, dass die Differenzen mancher Atom-Gewichte die gleichen bleiben: Li=7 (+16=)Na=23 (+16=)K=39. Daher verglich Pettenkofer die Glieder einer natürlichen Familie mit den Gliedern einer homologen Reihe organischer Verbindungen, wie CH<sub>3</sub>—OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>—OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>—OH u. s. f. Bei diesen Alkoholen betragen die Siedepunktdifferenzen: 12.4° (67°—79.4°), 16.6° (79.4°—96°), 21° (96°—117°), eine Erscheinung, die sich wiederfindet bei folgenden Atom-Gewichten, indem dieselben immer in fast gleichen Verhältnissen zunehmen:

	Differenz		Differenz		Differenz
N 14.0		Fl 19.0		Na 23.0	
	17.0		16.4		16.0
P 31.0		Cl 35.4		K 39.0	
	43.8		44.4		46.2
As 74.8		Br 79.8		Rb 85.2	
	45.2		46.7		47.3
Sb 120.0		J 126.5		Cs 132.5	

Bereits 1864 stellte Loth. Meyer eine grössere Anzahl solcher Gruppen, welche nach der Grösse der Atom-Gewichte und nach der Valenz angeordnet sind, zusammen. — Im gleichen Jahre hatte auch Newlands den Versuch gemacht, die Elemente nach der Grösse ihrer Atom-Gewichte in Reihen anzuordnen, um so zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, was jedoch nicht allgemeiner bekannt wurde.

vom Wasserstoff, der in Folge seiner Eigenschaften eine Reihe für sich bildet, nach der Grösse ihres Atom-Gewichtes zusammen, also

Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P u. s. w.,  
so ist ersichtlich, dass die Reihe mit einem stark positiven Alkalimetalle beginnt, dann ein Metall folgt, das grosse Aehnlichkeit mit den alkalischen Erden besitzt, weiterhin der Metall-Habitus rasch abnimmt — C ist schon vollkommen metalloïd, das aber plötzlich wieder ein Alkalimetall, Na, nach den elektronegativen Metalloïden<sup>1)</sup> auftaucht, ja sogar die nächstfolgenden

<sup>1)</sup> Gewöhnlich werden die Elemente in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloïde. Die Metalle zeichnen sich vor Allem durch ihren Glanz aus, den sie in fein vertheiltem Zustande, wo sie als graue oder schwarze Pulver erscheinen, durch Reiben mit einem harten Körper (Achat, Polirstahl) wieder annehmen; dann sind die Metalle gute Leiter der Wärme und Elektrizität, während die Metalloïde die genannten Eigenschaften nicht oder nur theilweise besitzen. Ferner gehören die Oxyde der letzteren fast alle zur Gruppe der säurebildenden; die Metalloxyde dagegen sind meist basisch und nur wenige höhere Metalloxyde besitzen den Charakter von Säureanhydriden. Ausserdem geben die Metalloïde flüchtige, gasförmige Wasserstoffverbindungen, die Metalle aber nicht, oder, für den Fall sie sich mit Wasserstoff verbinden, sind ihre Hydrüre feste Körper. Die Verbindungen der Metalle mit den Metalloïden werden durch den elektrischen Strom stets derart zersetzt, dass das Metall als elektropositives Element am negativen Pol, der Kathode, das Metalloïd als elektro-negatives Element am positiven Pol, der Anode, sich abscheidet: Elektrolyse. Daher sind, wie schon erwähnt, die Metalle mehr elektropositiver, basischer, die Metalloïde aber mehr elektronegativer, säurebildender Natur. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch nicht ziehen, da es Metalloïde gibt, wie z. B. H, Se, Te, die sich in ihren Eigenschaften den Metallen nähern und umgekehrt Metalle, u. a. Sn, Sb, welche nach ihrem physikalischen Verhalten zu den Metallen, nach ihren chemischen Reactionen aber auch zu den Metalloïden gerechnet werden können. Als Metalloïde betrachtet man gewöhnlich folgende Elemente: O, H, N, C, Cl, Br, J, F, S, Se, Te, P, As, Sb, Si, Bo; die übrigen Elemente sind also Metalle. Dieselben zerfallen wieder in Edelmetalle, Hg, Ag, Au, Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru, und unedle Metalle. Für letztere besteht die Eintheilung in Leichtmetalle, deren spec. Gewicht kleiner ist als 5, und Schwermetalle, deren spec. Gewicht oberhalb 5 liegt. Diese Eintheilung entbehrt nicht ganz der Willkür, denn nach ihr sind die meisten Metalle der seltenen Erden Schwermetalle, da deren specifisches Gewicht zwischen 6 und 7 liegt, das Scandium mit dem specifischen Gewicht 3.86 aber wäre ein

Elemente in ihrem Charakter den respectiven vorausgehenden Elementen gleichen:

Li, Be, B, C, N, O, Fl  
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl

und dieses periodische Aufeinanderfolgen auch beim Weiter-schreiten in der Reihe der Elemente stattfindet:

K, Ca, Sc, Ti, Vd.

Hier jedoch erscheint die Reihe unterbrochen, indem die nächstfolgenden Elemente Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu anscheinend der Periodicität nicht mehr gehorchen, da dieselbe schon bei dem metallischen Vanadin einigen Zweifel erregen musste.<sup>1)</sup> Es war daher nothwendig, ein Mittel aufzufinden, welches die einmal erkannte Periodicität streng durchzuführen gestattet, und ein solches Mittel bietet einerseits die Valenz, andererseits die Zusammensetzung der Hydrüre und Oxyde. Auf Grund dieser beiden Eintheilungsprincipien gelangt man zur folgenden Anordnung der Elemente in acht Gruppen:<sup>2)</sup>

Leichtmetall, trotzdem es zur gleichen Elementengruppe gehört. Es ist demnach am besten, das chemische Verhalten als weiteres Eintheilungsprincip für die Metalle hinzu zu nehmen, wie es auch das periodische System der Elemente zum klaren Ausdruck bringt; cf. pag. 28/29.

<sup>1)</sup> Wegen der früher angenommenen scharfen Trennung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle konnte die Analogie des Vanadins mit dem Phosphor allerdings zweifelhaft erscheinen. Das periodische System hat jedoch gezeigt, dass eine solche Auffassung hinfällig ist, da auch zwischen Schwefel und Chrom, Chlor und Mangan, Bor und Indium, ganz bestimmte Analogien bestehen, welche eben erst durch die Aufstellung des Systems zu Tage gefördert wurden.

<sup>2)</sup> Wie der allgemeine chemische Charakter lässt sich auch die Valenz der Elemente als eine Funktion des Atom-Gewichtes weiter verfolgen, wobei zugleich die Periodicität der Valenz zu Tage tritt. So bilden die Glieder der 1. bis 7. Gruppe folgende Halogen-, resp. Wasserstoff-Verbindungen:

I    II    III    IV    III    II    I  
LiCl, BeCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub>, FIH und

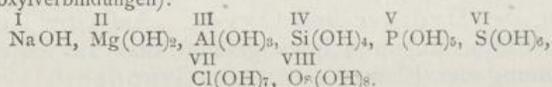
I    II    III    IV    III    II    I  
AgCl, CdCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbH<sub>3</sub>, TeH<sub>2</sub>, JH.

Hier steigt die Valenz von der ersten bis zur vierten Gruppe, wo sie ihr Maximum erreicht, um in der siebenten Gruppe zur Monovalenz zurückzukehren. Bei den Sauerstoffverbindungen hingegen nimmt die Valenz von der ersten bis zur achten Gruppe regelmässig zu:

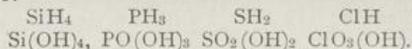
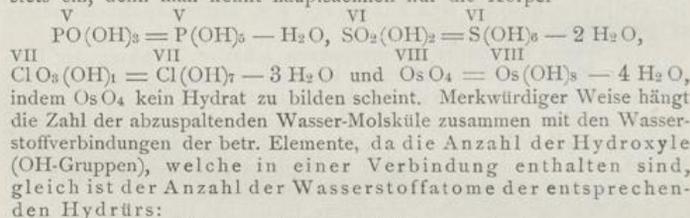
I    II    III    IV    V    VI    VII    VIII  
H<sub>2</sub>O, BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, OsO<sub>4</sub>.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
1.	H									
2.	Li	Be	B	C	N	O	Fl			
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
4.	K	Ca	Sc	Ti	Vd	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
5.	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Ru	Rh	Pd
6.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—			
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
8.	Cs	Ba	La	Ce	Di	—	—			
9.	—	—	Er?	—	—	—	—			
10.	—	—	Yb	—	Ta	Wo	—	Os	Ir	Pt
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—			
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—			

Analog den Oxyden verhalten sich deren Hydrate, die Hydroxyde (Hydroxylverbindungen):



Die vier ersten Hydroxyde sind für sich in freiem Zustande beständig, obwohl schon  $\text{Si(OH)}_4$  leicht Wasser abspaltet und in  $\text{SiO(OH)}_2$  übergeht. Diese Wasserabspaltung tritt bei den weiteren Hydroxylverbindungen stets ein, denn man kennt hauptsächlich nur die Körper



In Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Hydroxylverbindungen ist zu bemerken, dass der stark basische Charakter der Hydroxyde der ersten Gruppe sich in den folgenden Gruppen stufenweise abschwächt und schliesslich in einen stark sauren übergeht: NaOH — starke Base, Mg(OH)<sub>2</sub> — etwas schwächere Base; Al(OH)<sub>3</sub> ist sowohl schwache Base als schwache Säure, Si(OH)<sub>4</sub> ist schwach sauer, die andern Körper bilden starke Säuren, wie denn beim Uebergang von der vierten zur fünften Gruppe überhaupt ein eigenthümlicher, sprungweiser Wechsel der Eigenschaften stattfindet.

Analog den chemischen, stehen auch die physikalischen

Die erste Reihe nimmt der Wasserstoff für sich ein, die zweite umfasst die sieben Elemente mit kleinstem Atom-Gewicht, welche von Mendelejeff *typische Elemente* genannt worden sind, weil sie zur Erkenntniss der Periodicität geführt haben; die sieben typischen Elemente zusammen nennt man die erste kleine Periode, die sieben folgenden Elemente der Reihe 3 ergeben die zweite kleine Periode, die sieben Elemente der Reihen 4 und 5 die erste grosse Periode; man sieht deutlich, wie die Metalle der VIII. Gruppe, Fe, Ni, Co den Uebergang bilden von den Metallen der 4. Reihe, Cr, Mn, zu den Metallen der 5. Reihe, Cu, Zn, so dass, analog den kleinen Perioden, auch die grossen Perioden mit einem Alkalimetall, K resp. Rb, beginnen und mit einem Metalloïd, Br resp. J, endigen, wie es die aus den Reihen 6 und 7 bestehende zweite grosse Periode

Eigenschaften der Elemente in periodischer Abhängigkeit von den Atom-Gewichten. Z. B. haben die ersten Glieder aller Perioden niedrige spezifische Gewichte; letztere wachsen allmählich, erreichen in der Mitte der Perioden ein Maximum, und nehmen gegen das Ende der Perioden ebenso wieder ab:

2. kleine Periode: Na Mg Al Si P S Cl

Spezifische Gewichte: 0.97 1.7 2.5 2.5 2.0 1.9 1.3

In der ersten grossen Periode ändern sich die spezifischen Gewichte ebenso:

K. Ca Sc Ti Vd Cr Mn Fe Ni Co Cu Zn Ga Ge As Se Br  
0.86 1.6 3.8 — 5.5 6.8 7.2 7.9 8.8 8.5 8.8 7.1 5.9 5.5 5.6 4.6 2.9.

Da das spezifische Volum oder Atom-Volum gleich ist dem Quotienten aus Atom-Gewicht durch das spezifische Gewicht—Atom-Volum des Lithiums =  $11.9 = 7 : 0.59$  (sp. Gew. von Li = 0.59) so nehmen, im Gegensatz zu den spezifischen Gewichten, die Atom-Volumen von den ersten Gliedern der Perioden ab bis zur Mitte der Perioden, wo sie ein Minimum erreichen, wachsen dann wieder bis zu den letzten Gliedern einer Periode:

2. kleine Periode: Na Mg Al Si P (krystallin) S Cl (flüssig)

Atom-Volumen: 23.7 13.8 10.7 11.3 13.5 15.7 25.6

Die erste grosse Periode weist analog folgende Atom-Volumen auf:

K Ca Sc Ti Vd Cr Mn Fe Ni Co Cu Zn Ga Ge As Se Br  
45.4 25.2 18 — 9.3 7.7 6.9 7.1 6.7 6.9 7.2 9.0 11.7 13.2 13.2 17.5 26.0

Hingegen findet sich bei den atomanalogen Elementen der Verticalreihen fast stets eine Zunahme der Atom-Volumen:

K Rb Cs Ca Sr Ba S Se Te  
45.4 56.7 70.6 25.2 34.9 36.5 15.7 15.7 19.5

in gleicher Weise zeigt; den Uebergang von Reihe 6 zu Reihe 7 bezeichnen die Platinmetalle, Ru, Rh, Pd. In der 6. Reihe ist bis jetzt noch das neben Mo stehende Element unbekannt, in der 8., 9., 10. und 11. Reihe sind mehrere Lücken vorhanden, wesshalb dieselben vielleicht in eine grosse Periode zusammengefasst werden können — man hätte dann zwei kleine und drei grosse Perioden — von der 12. Reihe kennt man nur die beiden Elemente, Thorium und Uran.

Unterzieht man nun die Eigenschaften der in einer Gruppe jeweils befindlichen Elemente einer genaueren Durchsicht, dann resultirt Folgendes: 1. die typischen Elemente stehen etwas abseits<sup>1)</sup> vom Grundcharakter der betreffenden Gruppe, so zwar, dass das Lithium grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der alkalischen Erden besitzt,<sup>2)</sup> das Beryllium mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium weitgehende Analogien aufweist: die Eigenschaften dieser typischen Elemente erscheinen also nach Rechts verschoben. 2. Zerfällt jede der Gruppen I. bis VII. dadurch in zwei Untergruppen,<sup>3)</sup> weil stets

<sup>1)</sup> Auf die Thatsache, dass die typischen Elemente, d. h. die Elemente von kleinstem Atom-Gewicht, auch in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit mit die grössten Abweichungen zeigen, hat schon vor längerer Zeit Brauner aufmerksam gemacht. Die Atomwärme der typischen Elemente beträgt:

Li = 6.6, Be = 3.7, B = 2.8, C = 1.8, N = 5.3, O = 4, Fl = 5.

Doch auch diese Abweichungen stehen in periodischer Abhängigkeit von den Atom-Gewichten:

Na = 6.7, Mg = 6.1, Al = 5.8, Si = 4.6, P = 5.9, S = 5.7, Cl = 5.9. Die Zusammenstellung lässt zugleich erkennen, dass es in der Mitte der zwei kleinen Perioden befindliche Elemente von kleinem Atom-Gewicht und metalloiden Charakter sind, welche von dem Dulong-Petit'schen Gesetze abweichen; cf. pag. 17, Anm. 1.

<sup>2)</sup> Umgekehrt besitzt von den alkalischen Erden das Baryum, als Element von höchstem Atom-Gewicht, eine grosse Aehnlichkeit mit den Alkalien, worauf später noch ausführlich zurückgekommen wird.

<sup>3)</sup> Auch der Umstand, dass die Valenz in den Sauerstoff-Verbindungen der grossen Perioden eine doppelte Periodicität zeigt:

I	II	III	IV	V	VI	VII
K <sub>2</sub> O	CaO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Vd <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
			VI	III	II	
			FeO <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	
I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

die Elemente der paaren Reihen und die Elemente der unpaaren Reihen die wahren Atom-Analoga darstellen: K, Rb, Cs — Ca, Sr, Ba — Mg, Zn, Cd — As, Sb, Bi — S, Se, Te — Cl, Br, I — u. a. hatte man ja schon lange als Glieder von sogenannten „natürlichen Familien“ — cf. pag. 19, Anm. 1 — zusammengefasst. Und in der ersten Gruppe z. B. ist die Analogie zwischen K, Rb; Cs, den Elementen der paaren Reihen, eine vollständige, wogegen beim Natrium auch analytisch bedeutende Unterschiede von den übrigen Alkalimetallen zu Tage treten. Das Natrium seinerseits ist der Typus der Elemente der unpaaren Reihen in der ersten Gruppe; an dasselbe schliesst sich, durch den Isomorphismus<sup>1)</sup>

zwingt zu einer Theilung der Gruppen I. bis VII. in je zwei Untergruppen. Denn in Folge davon sind die sieben ersten und sieben letzten Glieder der beiden grossen Perioden in ihren Eigenschaften resp. Verbindungen einander ähnlich, wie es die Anordnung der Elemente in der Tabelle des Systems, pag. 28/29 erkenntlich macht.

<sup>1)</sup> Unter Isomorphismus versteht man die zuerst von Mitscherlich 1819 nachgewiesene Erscheinung, dass die Krystallform chemisch analog zusammengesetzter Körper vollkommen oder nahezu übereinstimmt; ein wesentliches Merkmal isomorpher Substanzen wird darin erblickt; dass dieselben zusammen krystallisiren oder, wie man sich ausdrückt, isomorphe Mischungen zu bilden vermögen.

Indem also analog constituirte Verbindungen in gleichen oder fast gleichen Formen krystallisiren, liegt der Gedanke nahe, dass solche Gewichtsmengen der Elemente, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten, als mit den Atom-Gewichten übereinstimmend betrachtet werden können. Daher lässt sich auch der Isomorphismus zur Bestimmung von Atom-Gewichten verwenden. Zu diesem Zweck dient jedoch der Isomorphismus nur in wenigen Fällen, und zwar schon deshalb, weil die Schlüsse, die er zu ziehen gestattet, nicht immer den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Es krystallisiren z. B. Ammoniumzinnchlorid und Ammoniumplatinchlorid beide in regulären Octaëdern, obwohl Zinn und Platin, abgesehen von der beiderseitigen Vierwertigkeit, keine Analogien aufweisen. Ausserdem ist der dimorphe, kohlensaure Kalk — Dimorphie nennt man die Eigenschaft eines Körpers, in zwei verschiedenen Krystallsystemen aufzutreten — in der Form des hexagonal-rhomboëdrischen Kalkspathes isomorph mit dem Natronsalpeter und in der Form des rhombischen Arragonits isomorph mit Kalisalpeter.

Was die Krystallformen anbetrifft, so werden alle krystallisirenden Körper je nach den an ihren Krystallen auftretenden Symmetrieverhältnissen einem der sechs Krystallsysteme zugetheilt. Man unterscheidet: I. das reguläre oder tesserale System, mit

seiner Salze mit denen des Silbers und Kupferoxyduls verknüpft, die Kupfergruppe an. Uebrigens stimmen die typischen Elemente in ihren Eigenschaften ebenfalls mehr

drei Haupt-Symmetrie-Ebenen und sechs Symmetrie-Ebenen. Die drei Axen des Systems sind alle gleich lang und stehen aufeinander senkrecht. Denkt man sich durch die Endpunkte der Axen Ebenen gelegt, dann entsteht eine von acht gleichseitigen Dreiecken umschlossene Form; das reguläre Octaëder. Derartige bekanntere Formen sind noch der Würfel oder das Hexaëder, das Dodekaëder, der Pyramidenwürfel oder Tetrakishehexaëder und der Achtundvierzigflächner oder Hexakisoctaëder, in welcher Form gewöhnlich der Diamant krystallisirt. Ausser diesen einfachen Formen mit voller Flächenzahl, welche daher auch holoëdrische heissen, existiren auch Formen, an welchen nur die Hälfte der möglichen Flächen vorkommen: die hemiëdrischen Formen. So ist z. B. das Tetraëder eine hemiëdrische Form des Octaëders; von jeder holoëdrischen Krystallform leiten sich zwei hemiëdrische Formen ab, die entweder congruent oder symmetrisch sind; in letzterem Falle lassen sich die beiden hemiëdrischen Formen auf keine Weise zur Deckung bringen, da sie sich verhalten, wie ein Spiegelbild zum anderen, und werden enantiomorphe Formen genannt. — II. Das hexagonale System, mit einer Haupt-Symmetrie-Ebene und sechs Symmetrie-Ebenen, besitzt drei unter einem Winkel von  $60^\circ$  sich schneidende Nebenaxen, welche in einer Ebene liegen und gleich lang sind, während die längere oder kürzere Hauptaxe auf diesen senkrecht steht. Die Grundform ist die hexagonale Pyramide, welche von zwölf congruenten gleichschenkeligen Dreiecken begrenzt wird. Sehr wichtig im hexagonalen System ist die rhomboëdrische Hemiëdrie: durch Verschwinden abwechselnder Flächen der hexagonalen Pyramide erhält man das hexagonale Rhomboëder, welches von sechs congruenten Rhomben umschlossen wird. — III. Das quadratische oder tetragonale System, mit einer Haupt-Symmetrie-Ebene und vier Symmetrie-Ebenen, ist ausgezeichnet durch drei aufeinander senkrecht stehende Axen, von welchen zwei in einer Ebene liegen und gleich lang sind; die dritte längere oder kürzere Verticalaxe wird gewöhnlich als Hauptaxe gewählt. Grundform ist die tetragonale Pyramide; sie wird begrenzt von acht gleichschenkeligen Dreiecken, die je nach der Länge der Verticalaxe stumpf- oder spitzwinkelig sind. In der pyramidalen Hemiëdrie dieses Systems krystallisiren Scheelit, Scheelbleispath und Wulfenit. — IV. Das rhombische System besitzt drei aufeinander senkrechte, ungleichwerthige Symmetrie-Ebenen; die drei unter einem Winkel von  $90^\circ$  sich schneidenden Axen sind alle verschieden lang; hat man eine der Axen als Hauptaxe gewählt, so nennt man die längere der beiden andern Makro-Axe, die kürzere aber Brachy-Axe. Grundform ist die rhombische Pyramide; diese liefert als einzig mögliche hemiëdrische Formen zwei enantiomorphe, rhombische Sphenoide. — V. Das monokline

mit den rechts stehenden Gliedern der unpaaren Reihen überein: *das Lithium ist dem Natrium ähnlicher als dem Kalium,*<sup>1)</sup> *das Beryllium kommt der Magnesium-, das Bor der Aluminium-, der Kohlenstoff den Elementen der Silicium-, der Stickstoff jenen der Phosphor-, der Sauerstoff den Elementen der Schwefel-, das Fluor der Chlor-Gruppe nahe.* Alle diese Verhältnisse finden in der beifolgenden Tabelle des periodischen Systems klaren Ausdruck.

(Siehe Tabelle S. 28 u. 29.)

Die Eintheilung der Elemente in acht Gruppen ergab sich also einerseits aus der *Periodicität der Valenz*, andererseits aus der *Zusammensetzung der Oxyde und Hydrüre*, indem der Sauerstoff-Gehalt der Oxyde von der ersten bis zur achten Gruppe regelmässig wächst, der Wasserstoff-Gehalt der Hydrüre dagegen von der vierten bis zur siebenten Gruppe ebenso regelmässig abnimmt.<sup>2)</sup> In den einzelnen

oder monosymmetrische System hat nur noch eine Symmetrie-Ebene; die drei Axen sind ungleich lang, eine ist schiefwinkelig, zwei derselben stehen aufeinander senkrecht, nämlich die die Symmetrie-Ebene unter  $90^\circ$  schneidende Ortho- oder Symmetrie-Axe und die Vertical-Axe, während die dritte nach vorne geneigte Axe Kline-Axe genannt wird. Die Grundform besteht wegen der obwaltenden Symmetrie aus zwei Hemipyramiden, welche ihrerseits wieder von aus zwei parallelen Flächenpaaren gebildeten prismatischen Formen aufgebaut sind. — VI. Das trikline oder asymmetrische System besitzt keine Symmetrie-Ebene mehr; die drei Axen stehen alle schiefwinkelig zu einander. Da keine Symmetrie-Ebene vorhanden, bildet jedes parallele Flächenpaar eine Krystallform für sich, so dass die trikline Pyramide, wenn diese Benennung gestattet ist, aus vier verschiedenen Krystallformen sich zusammensetzt.

<sup>1)</sup> Analytisch unterscheidet sich das Natrium vom Kalium hauptsächlich durch die Löslichkeit des Natriumplatinchlorids in ätherhaltigem Alkohol, in welchem das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist. Analog dem Natrium verhält sich nun das Lithium, indem auch das Lithiumplatinchlorid in ätherhaltigem Alkohol sich auflöslich erweist.

<sup>2)</sup> Diese beiden Eintheilungsprincipien führen vor Allem auch dazu, die Elemente der achten Gruppe von den übrigen auszuscheiden, indem sich jene den beiden Principien nicht mehr unterordnen. Nur für Os und Ru lässt sich aus den höchsten Oxyden,  $OsO_4$  resp.  $RuO_4$ , direct die Zugehörigkeit zur achten Gruppe des Systems ableiten; das Gleiche folgt für Pd aus dem Palladiumwasserstoff,  $Pd_2H$ .

## Das periodische

Gruppen	I	II	III	IV
Verbindungsformeln	I R X <sup>1)</sup> I R <sup>2</sup> O	II R X <sub>2</sub> II R <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2 R O	III R X <sub>3</sub> III R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IV R H <sub>4</sub> IV R <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 2 R O <sub>2</sub>
Reihen				
1.	H 1			C 12.0
2.	Li 7.0	Be 9.1	B 11.0	
3.	Na 23.0	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.0
4.	K 39.0	Ca 39.9	Sc 44.0	Ti 48.0
5.	Cu 63.1	Zn 65.2	Ga 69.8	Ge 72.3
6.	Rb 85.2	Sr 87.3	Y 89.5	Zr 90.5
7.	Ag 107.7	Cd 111.8	In 113.5	Sn 117.9
8.	Cs 132.5	Ba 136.7	La 138.5	Ce 141.1
9.			Er 169?	
10.			Yb 172.7	
11.	Au 196.7	Hg 199.7	Tl 203.6	Pb 206.4
12.				Th 232.5

<sup>1)</sup> R bedeutet Element, X ein einwertiges Halogen, wie z. B. Cl.  
— Die Reihe 2 bildet die erste Periode, die Reihe 3 die zweite, die Reihen 4 und 5 ergeben die dritte, die Reihen 6 und 7 die

## System der Elemente.

V	VI	VII	VIII
III R H <sub>3</sub> V R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II R H <sub>2</sub> VI R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2 R O <sub>2</sub>	I R H VII R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(R <sub>2</sub> H) VIII (R <sub>2</sub> O <sub>8</sub> = 2 R O <sub>4</sub> )
N 14.0	O 16.0	F 19.0	
P 31.0	S 32.0	Cl 35.4	
Vd 51.1	Cr 52.2	Mn 54.9	Fe 55.9 Ni 58.5 Co 58.7
As 74.8	Se 78.9	Br 79.8	
Nb 94.0	Mo 95.6		Ru 101.5 Rh 104.1 Pd 105.6
Sb 120.0	Te 124.7	I 126.5	
Di 146.0			
Ta 182.3	Wo 183.5		Os 190.5 Ir 192.6 Pt 194.5
Bi 207.5			
	Ur 239.0		

vierte und die Reihen 8, 9, 10, 11 zusammen wahrscheinlich die fünfte Periode.

Gruppen I bis VII, wurde eine Zerlegung derselben in je zwei Untergruppen zur Nothwendigkeit, da die Elemente der paaren und unpaaren Reihen, d. h. die die Verticalreihen bildenden Elemente in ihren Eigenschaften sich am nächsten stehen, und auch die *doppelte Periodicität der Valenz* in den grossen Perioden — cf. pag. 24, Anm. 3 — zu dieser Zweitheilung hinführte.

Abgesehen von den typischen Elementen — Reihe 2, welche als solche mit der Zweitheilung der sieben Hauptgruppen in Untergruppen nichts zu thun haben, zeigt sich zwischen den paaren und unpaaren Reihen ein tiefgreifender Unterschied darin, *dass nur die Elemente der unpaaren Reihen mit Wasserstoff flüchtige Verbindungen zu bilden im Stande sind*. Gehen die Elemente der paaren Reihen mit Wasserstoff überhaupt Verbindungen ein, *so sind dieselben nicht flüchtig*. Ausserdem geben mehrere Elemente der unpaaren Reihen, die metallischer Natur und von denen deshalb direct keine Wasserstoffverbindungen darstellbar sind, *flüchtige Verbindungen mit einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen*,<sup>1)</sup> welche letztere fast die gleiche chemische Function wie

3, 5, 7, 9, 11.

<sup>1)</sup> Derartige Verbindungen sind:

II            II            II            III            IV            IV            III  
Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Bi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Es ist sehr wichtig, dass in diesen sog. metallorganischen Verbindungen und in den Verbindungen anderer Elemente mit einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen die Elemente ebenso, wie in den Wasserstoffverbindungen eine constante Valenz besitzen; die Wasserstoffwerthigkeit ist also constant. In den Chloriden zeigen die Elemente häufig verschiedene Werthigkeit —

III            V            III            V  
PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>; SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass in den ohne Zersetzung flüchtigen Chloriden die Valenz ebenfalls constant ist und dann mit der Wasserstoffwerthigkeit übereinstimmt: PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>5</sub> dissociiren beim

Erhitzen, wogegen PCl<sub>3</sub> und SbCl<sub>3</sub> ohne Zersetzung flüchtig sind; daher ist in den beiden Chloriden die Valenz von P und Sb die gleiche,

III            III  
wie in PH<sub>3</sub> und SbH<sub>3</sub>. Analog der Halogen-Werthigkeit ist auch die Sauerstoff-Werthigkeit eine wechselnde:

III            V            III            V  
P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; cf. pag. 14, Anm. 3.

Wasserstoff besitzen. *Die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Wasserstoffverbindungen ist jedoch ausnahmslos vorhanden bei allen Metalloïden,*<sup>1)</sup> so dass im periodischen System das Verhältniss zwischen Metalloïden und Metallen besonders deutlich sich darstellt: In der ersten Periode sind fünf Metalloïde — B, C, N, O, Fl, in der zweiten nur vier — Si, P, S, Cl, in der dritten drei — As, Se, Br, in der vierten ebenfalls nur drei — Sb, Te, J;<sup>2)</sup> weitere Metalloïde gibt es nicht. Hieraus folgt, dass 1. *die elektronegativen Metalloïde jeweils das Ende einer Periode einnehmen, während die stark elektropositiven Alkalimetalle am Anfang der Perioden stehen;* von Gruppe zu Gruppe findet dann mehr und mehr eine Abschwächung des Metallcharakters und ein Uebergang zum metalloïden Habitus statt. — 2. *Mit der Zunahme des Atom-Gewichtes wächst auch der metallische Charakter der Elemente,*<sup>3)</sup> was am deutlichsten in den Verticalreihen, z. B. in der fünften Gruppe — Stickstoff ist metalloïd und gasförmig, Wismuth vollkommen Metall — erkennbar wird.

In hohem Masse ergibt sich also der Gesamtcharakter eines Elementes aus seiner Stellung im periodischen System, die ihrerseits wieder durch das Atom-Gewicht des betreffenden Elementes bestimmt wird. Umgekehrt

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, pag. 20.

<sup>2)</sup> Zieht man daher eine Linie vom Bor bis zum Wolfram, so besitzen die Elemente der ersten sieben Gruppen, die rechts der Linie liegen, einen mehr sauren, metalloïden, diejenigen, welche links der Linie liegen, basischen, metallischen Charakter; die in der Nähe der Linie befindlichen Elemente bilden den Uebergang von den Metallen zu den Metalloïden: Antimon ist eigentlich ein metalloïd-ähnliches Metall, Tellur ein metallähnliches Metalloïd.

<sup>3)</sup> Diese Zunahme des metallischen Charakters ist in jeder Gruppe vorhanden, nur findet sie in den einzelnen Gruppen verschiedenen Ausdruck. Bei den elektropositiven Alkalimetallen der I. Gruppe zeigt sich dies an der Zunahme der Basicität mit steigendem Atomgewicht: das Cäsium ist der elektropositivste aller bekannten Körper. Es hängt also die Zunahme des metallischen Charakters zusammen mit einer Zunahme der Basicität. Sogar bei den elektronegativen Elementen der VII. Gruppe kommt letzteres noch zum Vorschein, indem sich der metalloïde Charakter vom Chlor, 35.4, bis zum Jod, 126.5, ganz bedeutend abschwächt, was auch mit der Thatsache, dass die rhombischen Tafeln des sublimirten Jodes starken Metallglanz aufweisen, übereinstimmt.

ist es demnach möglich, aus den Eigenschaften eines Elementes zu schliessen auf seine Stellung im Systeme, wodurch man, sich stützend auf diejenigen Elemente, deren Stellung im Bau des Systems unzweifelhaft feststeht, zu einer Bestimmung des Atom-Gewichtes auf rein chemischer Basis gelangt. Zudem lassen sich, wie Mendelejeff gezeigt hat,<sup>1)</sup> die Atom-Gewichte der Elemente aus ihren angrenzenden Analogen auf einfache

$$\text{Weise berechnen: Be} = \frac{\text{Li} + \text{B}}{2} = \frac{7 + 11}{2} = 9;$$

$$\text{Sc} = \frac{\text{Ca} + \text{Ti}}{2} = \frac{40 + 48}{2} = 44; \text{ Ga} = \frac{\text{Al} + \text{In}}{2} = \frac{27 + 113.5}{2} = 70.2, \text{ Ge} = \frac{\text{Si} + \text{Sn}}{2} = \frac{28 + 118}{2} = 73^2)$$

u. s. f., so dass der angenäherte Zahlenwerth eines Atom-Gewichtes leicht gefunden werden kann, selbst wenn, wie im Falle des Scandiums, Galliums und Germaniums, ein Element noch gar nicht bekannt ist.

Zur Zeit der Aufstellung des periodischen Systems waren nämlich die genannten drei Elemente noch vollkommen unbekannt, und Mendelejeff schlug vor, um keine neuen Benennungen einzuführen, die Namen dadurch von dem Atomanalogen der Elemente abzuleiten, dass die sanskritischen Zahlwörter eka, dwi, tri, tschatur

<sup>1)</sup> Auch Loth. Meyer hat darauf hingewiesen, dass man das periodische System dazu benützen könne, weniger genau bestimmte Atomgewichte zu corrigiren, die Atom-Gewichte ungenügend untersuchter Elemente zu bestimmen und die Existenz unbekannter Elemente, sowie deren Eigenschaften vorauszusagen. Vgl. über die Geschichte des periodischen Systems: Loth. Meyer, Ber. 1880. 259 und Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, 1891. 683. 692.

<sup>2)</sup> Der genaue Zahlenwerth eines Atom-Gewichtes ergibt sich fast einzig und allein aus der mit möglichster Sorgfalt ausgeführten quantitativen Analyse oder Synthese irgend einer Verbindung (gewöhnlich Oxyd, Chlorid u. s. f.) des betreffenden Elementes. Abzusehen ist dabei von den gasförmigen Elementen, deren Atom-Gewichte durch Bestimmung ihres specifischen Gewichtes erhalten werden; auch gestattet ein von Nilson und Pettersen construirter Apparat eine sehr genaue Bestimmung der Dampfdichte von bei hoher Temperatur vergasteten Verbindungen, während für gewöhnlich die Dampfdichtebestimmungen nur annähernde Werthe des Atom-Gewichtes liefern.

beigefügt werden. Die drei Elemente erhalten daher die Namen: Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium.

Ueber das Ekaaluminium machte Mendelejeff 1869<sup>1)</sup> folgende Angaben: In seinen Eigenschaften steht es in der Mitte zwischen Zink und Ekasilicium einerseits, und zwischen Aluminium und Indium andererseits; es bildet,

III

wie letztere ein Sesquioxyd,  $R_2O_3$ ; sein Atom-Gewicht ist etwa 70, sein specifisches Gewicht ungefähr 6 und sein Atomvolum annähernd 11.5.<sup>2)</sup>

Diese Voraussetzungen haben sich glänzend erfüllt; das Ekaaluminium erwies sich als das von Lecoq de Boisbaudran 1875 entdeckte Gallium, welches das Atom-Gewicht 69.8, das specifische Gewicht 5.9 und demnach das Atomvolum 11.8 besitzt. Und, im Laufe der Zeit, wurden die weiteren Voraussagungen Mendelejeff's über das Ekabor, welches Nilson 1879 in den seltenen Erden des Euxenits und Gadolinitis auffand und Scandium nannte, sowie über das Ekasilicium — das von Cl. Winkler 1885 in dem Freiburger Minerale Argyrodit entdeckte Germanium, in ganz der gleichen Weise bestätigt.

Es leuchtet natürlich ein, dass analog auch die Atom-Gewichte ungenügend untersuchter Elemente angenähert bestimmt, resp. weniger genau ermittelte Atom-Gewichte

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. 1872. Suppl. S. 133.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich gelten die einfachen Gleichungen, wie

$Ga = \frac{Al + In}{2}$  nicht allein in Bezug auf das Atomgewicht, sondern auch für alle diese drei Elemente charakterisirenden Zahlenwerthe, physikalische und chemische Eigenschaften. Noch genauere Resultate liefert natürlich die Gleichung  $Ga = \frac{Al + In + Zn + Ge}{4}$ ,

welche auch Mendelejeff benützt hat. Mit letzterer Gleichung findet man z. B. das specifische Gewicht des Ga zu 5.69, da das spec. Gewicht von Al = 2.67, von In = 7.42, von Zn = 7.20 und von Ge = 5.47 ist; denn es folgt specifisches Gewicht von

$$Ga = \frac{2.67 + 7.42 + 7.20 + 5.47}{4} = \frac{22.76}{4} = 5.69,$$

während Lecoq dasselbe zu 5.9 bestimmte. Solcherweise ist es also möglich, die Eigenschaften eines unbekanntes Elementes vorauszusagen.

mit Hilfe des Systems corrigirt werden können; zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Im System nimmt das Beryllium den Platz zwischen Lithium und Bor ein und besitzt das Atom-Gewicht 9, ent-

sprechend der oben erwähnten Gleichung,  $\frac{\text{Li}(7) + \text{B}(11)}{2} =$

$\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9$ . Vor der Aufstellung des Systemes wurde aber das Beryllium wegen seiner mannigfachen Analogie mit Aluminium stets als dreiwertig betrachtet, in welchem

Falle ihm das Atom-Gewicht  $13.5 = \overset{\text{III}}{\text{Be}}$  zukäme. Dieser Werth passt nun gar nicht in das System, da zwischen

$\overset{\text{IV}}{\text{C}} = 12$  und  $\overset{\text{V}}{\text{N}} = 14$  keine Lücke vorhanden ist. Die um die Valenz des Berylliums daraufhin entstandene und lang andauernde Controverse wurde schliesslich von Nilson durch genaue Bestimmung der Dampfdichte des Chlorberylliums zu Gunsten der Zweiwertigkeit des Berylliums entschieden und somit ein neuer Beweis beigebracht für die Richtigkeit der Folgerungen, die sich aus dem periodischen Systeme ableiten.

Dann veranlasste eine gewisse Aehnlichkeit des Indiums mit dem Zink früher, ersteres als zweiwertiges Metall vom Atom-Gewicht 75.6 aufzufassen. Das periodische System fordert jedoch die Dreiwertigkeit des Indiums und daher ein Atom-Gewicht von 113.5, welches letztere durch die von Bunsen ausgeführte Bestimmung der specifischen Wärme des Indiums  $= 0.057$  bestätigt wurde.

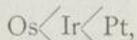
Ferner war das Atom-Gewicht des Molybdäns von einigen Autoren zu  $\text{Mo} = 96$  und von andern zu  $\text{Mo} = 92$ , in runden Zahlen, gefunden worden. Letzteres ist unmöglich, weil sonst Molybdän vor das Niob und in die Nähe von Elementen zu stellen wäre, mit denen es keine Analogie aufweist. Die neueren Bestimmungen von Liechti<sup>VI</sup> haben nun das Atom-Gewicht,  $\text{Mo} = 95.6$ , ergeben.

Für das Uran hatte man zuerst das Atom-Gewicht 60 angenommen, das später verdoppelt wurde, um hierdurch einige Analogieen mit den Metallen der Eisengruppe zum Ausdruck zu bringen. Beide Zahlen,  $\text{Ur} = 60$  und  $\text{Ur} = 120$ ,

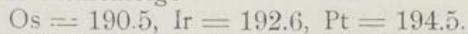
sind aber nicht mit dem specifischen Gewichte des Urans = 18.4 vereinbar, noch bezeichnen sie zu den Eigenschaften des Urans passende Plätze im System. Mit dem von letzterem vorausgesehenen Atom-Gewichte,  $U^{\text{VI}} = 240$ , reiht sich Uran jetzt ganz ungezwungen in die Chromgruppe ein. Cl. Zimmermann erhielt durch Bestimmungen der specifischen Wärme des Urans einen jener Zahl nahekommenen Werth, nämlich  $U^{\text{VI}} = 239.0$ , so dass der aus dem periodischen System gezogene Schluss über die Grösse des Atomwerthes von Uran sich wiederum als richtig erwies.

Auch musste, um den Forderungen des Systems zu genügen, Tellur ein kleineres Atomgewicht als 128 (frühere Bestimmungen) besitzen, indem es als Atom-analogon des Schwefels und Selens nur den Platz in der sechsten Gruppe vor Jod (126.5) einnehmen kann. Damit übereinstimmend, lieferten bei  $1380^{\circ}$  ausgeführte Dampfdichte-Bestimmungen des Tellurs einen nahe bei 125 liegenden Werth.

Schliesslich verlangt das periodische System in der Gruppe der Platinmetalle die Reihenfolge



obwohl zur Zeit der Aufstellung des Systemes die Atomwerthe,  $\text{Os} = 198.6$ ,  $\text{Ir} = 196.7$ ,  $\text{Pt} = 196.7$  resp.  $197.4$ , bekannt waren. In der That fand K. Seubert bei einer Revision der Atom-Gewichte dieser drei Elemente die gleiche Reihenfolge



Das auf die Grösse der Atom-Gewichte gegründete periodische System der Elemente<sup>1)</sup> bildet, wie wir

<sup>1)</sup> Die Thatsache, dass die Eigenschaften der Elemente Functionen ihrer Atom-Gewichte sind, legt den Gedanken nahe, die einzelnen Elemente als Condensationen ein und derselben Urmaterie aufzufassen. Eine ähnliche Ansicht, nach welcher Wasserstoff, das Element mit kleinstem Atom-Gewicht, der einzig einfache Körper sei, und die Atom-Gewichte aller anderen Elemente ganze Vielfache vom Wasserstoff wären, hat 1815 Prout ausgesprochen. Diese Hypothese konnte jedoch nicht aufrecht erhalten werden, und besonders J.-S. Stas zeigte durch viele, mit grösster Sorgfalt ausgeführte Atom-Gewichtsbestimmungen,

gesehen haben, eine Grundlage für die Lehre von der chemischen Verwandtschaft, zu deren Vervollkommnung es auch künftighin in weitgehendster Weise beitragen wird. Besonders sind es die Valenz-Verhältnisse der Elemente, welche in dem Systeme klar zum Ausdruck gelangen, und vor Allem hat das System gezeigt, wie wichtig es ist, *die Atom-Gewichte der Elemente in möglichster Schärfe zu bestimmen*, denn erst, wenn letzteres geschehen, können wir die ihnen zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit in vollem Umfang erkennen.

Durch die vielen Analogien, welche das periodische System zwischen den einzelnen Elementen der gleichen Gruppe auffinden lässt, erlaubt dieses, die anorganische Chemie in derselben Uebersichtlichkeit zur Darstellung zu bringen, wie es mit dem früher vollkommener ausgebildeten System der organischen Chemie schon lange der Fall war. Es soll daher in Folgendem das periodische System der Elemente als Richtschnur dienen. Nach einer kurzen Uebersicht über den Gesamtcharakter einer Gruppe werden die zugehörigen Elemente abgehandelt, beim Kohlenstoff jedoch nur dessen Sauerstoff-, sowie die Cyan-Verbindungen genauer besprochen und dann die übrigen Kohlenstoff-Verbindungen, deren Geschichte ja eine sehr umfangreiche ist, in einem besonderen Kapitel »Organische Chemie«<sup>1)</sup> zusammengestellt.

dass die Atom-Gewichte der Elemente sich nicht auf einfache Weise von  $H=1$  ableiten lassen. Da aber den Atomen jetzt schon bestimmte Schwingungen zugeschrieben werden, erscheint es immerhin nicht ausgeschlossen, dass die verschiedenen Elemente, d. h. die verschiedenen Arten von Materie lediglich verschiedene Schwingungserscheinungen der gleichen Urmaterie oder »Aetherwirbel« vorstellen.

<sup>1)</sup> Ein wesentlicher Unterschied zwischen »anorganischer Chemie« (Mineralchemie) und »organischer Chemie« (Pflanzen- und Thierchemie) wird nicht mehr angenommen, und mit der Synthese des Harnstoffs durch Wöhler 1828 fiel die letzte Scheidewand, welche früher beide Gebiete der Chemie willkürlich getrennt hatte; die Annahme einer besonderen »Lebenskraft«, die allein die Producte im Thier- und Pflanzenkörper hervorbringe, war hinfällig geworden, indem man erkannte, dass die Bildung resp. Zersetzung aller chemischen Substanzen den gleichen Gesetzen folgt. — Für gewöhnlich wird das Gesamtgebiet der Chemie eingetheilt in wissenschaftliche und angewandte Chemie. Die wissenschaftliche Chemie zerfällt wieder in allgemeine