

---

## Ueber Atomvolumen und Atomwärme.

---

Einen bedeutenden Fortschritt der physikalischen Wissenschaften wird man unstreitig darin erkennen, daß es denselben immer mehr gelingt zwischen den einzelnen Eigenschaften der Materie ein, dieselben mehr oder weniger innig verknüpfendes Band nachzuweisen. So wie Electricität und Magnetismus, noch vor wenigen Jahrzehnten isolirt dastehend, in die genaueste und für die Wissenschaft fruchtbarste Beziehung zu einander getreten sind; so wie die Erscheinungen des Lichtes und der Wärme, je weiter man dieselben erforscht, immer mehr Analogien darbieten: ebenso werden auch zwischen den äußern Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung immer mehr Verknüpfungspunkte aufgefunden. Die Forschungen über den Isomorphismus haben uns wichtige Beziehungen kennen gelehrt, welche zwischen Form und Mischung der Körper stattfinden, und wenn auch die eigenthümlichen Erscheinungen der Dimorphie, und andre, der Allgemeingültigkeit jener Gesetze, wie es scheint, widersprechende Erfahrungen uns glauben lassen mögen, daß wir hier den wahren Ausdruck des Naturgesetzes noch nicht gefunden haben; so sind dadurch dennoch ohne Zweifel unsre Kenntnisse von dem innern Wesen der Materie auf erhebliche Weise erweitert worden. Während man früher die lichtbrechende Kraft der Körper nur von der Dichtigkeit und allenfalls von der Brennbarkeit derselben für abhängig erachtete, haben uns die Erscheinungen der doppelten Strahlenbrechung und Polarisation über den wichtigen Einfluß belehrt, welchen die innere Structur, mit der Krystallform in inniger Beziehung stehend, auf den Fortgang des Lichtes ausübt; Erfahrungen, welche es allein dem Physiker möglich machten, nicht nur die Krystallform der Körper durch ihr Verhalten zum Licht, im Allgemeinen wenigstens vorausbestimmen, sondern auch in Flüssigkeiten die Gegenwart gewisser Körper fast mit derselben Sicherheit nachweisen zu können, welche der Chemiker nur mit Anwendung empfindlicher Reagentien zu erreichen vermag.

Durch solche und ähnliche Entdeckungen verschwindet nach und nach die Scheidewand, welche man zwischen den physikalischen und chemischen Kennzeichen ziehen zu müssen glaubte, immer mehr; und dadurch hat zugleich die Bedeutung jener Kennzeichen, und die Mühe, welche man auf eine genaue Ermittlung derselben verwandte, eine höhere und richtigere Anerkennung gefunden.

Die Kenntniß eines der sogenannten physikalischen Kennzeichen, des specifischen Gewichts, mochte für viele Zwecke von Nutzen sein, dennoch blieb seine Bedeutung für die Wissenschaft selbst so lange eine untergeordnete, als eine einfache und bestimmte Beziehung desselben zu andern Eigenschaften der Körper, namentlich zur Zusammensetzung derselben, nicht nachgewiesen werden konnte. Als man aber erfuhr, daß die gasförmigen Elemente in einem gleichen Volum eine gleiche Anzahl Atome enthalten, oder mit andern Worten, daß sich ihre Atomgewichte gerade verhalten wie ihre specifischen Gewichte; als sich daraus ergab, daß sich gasförmige Elemente nur in sehr einfachen Raumverhältnissen verbinden, zugleich aber auch ermittelt wurde, daß das Volum des Gasgemisches in einem ebenfalls sehr einfachen Verhältnisse zur Summe der zusammengetretenen Gasvolumina steht: da war auch die Kenntniß des specifischen Gewichts dieser Klasse der Körper keine todte mehr, man war nun in den Stand gesetzt aus dem specifischen Gewichte der Bestandtheile das specifische Gewicht des Gasgemisches, und aus diesem und dem specifischen Gewichte eines Bestandtheiles das des zweiten herleiten zu können; man konnte vom specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes reden, ohne ihn je gewogen zu haben.

Nichts war natürlicher, als daß man sich Mühe gab die specifischen Gewichte aller derjenigen Körper in Gasform zu bestimmen, welche durch Wärme in diesen Zustand übergeführt werden können, und wenn auch diese Versuche den Beweis lieferten, daß für sie zum Theil jenes zuerst genannte Gesetz nicht in der Einfachheit gilt, welche man ihm ursprünglich beilegte, so fanden jedoch auch hier so einfache Verhältnisse statt, daß man die Kenntniß des specifischen Gewichts flüchtiger selbst organischer Substanzen, als eine wichtige Controlle für die Resultate der Analyse benutzen konnte.

Es lag nun nahe ähnliche Beziehungen auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper aufzusuchen, bei welchen freilich kaum eine solche Einfachheit zu erwarten stand; aber erst in der neuesten Zeit sind Versuche dieser Art gemacht worden, die zwar ohne Zweifel noch auf einer sehr unsicheren Basis ruhen, besonders weil die zur Herleitung gewisser unbekannter Größen erforderlichen Data noch zu fehlen scheinen, die aber dennoch so manche eigenthümlichen Verhältnisse nachgewiesen, ja sogar einzelne Thatsachen auf so überraschende Art erklärt haben, daß sie nicht wohl unberücksichtigt bleiben dürfen,

weshalb auch Berzelius, gewiß ein Feind jeder leeren Hypothese, zu einer weitem Verfolgung dieses Gegenstandes ermuntert hat.

Dumas hat, so viel ich weiß, zuerst die Zahlen verglichen, welche durch Division des specifischen Gewichtes der einfachen Körper in ihr Atomgewicht erhalten werden; unter seinen Landsleuten hat besonders Berzoz<sup>1)</sup> diesen Gegenstand weiter verfolgt, und in Deutschland sind namentlich von Bredow<sup>2)</sup> später von Kopp<sup>3)</sup> und Schröder<sup>4)</sup> hierher gehörige Arbeiten bekannt geworden, wovon es sich besonders die letztern zur Aufgabe gestellt haben, die Geseze zu finden, nach welchen aus der chemischen Mischung eines Körpers sein specifisches Gewicht gefunden werden kann, wodurch es dann auch umgekehrt möglich sein würde, das specifische Gewicht der Körper als Controlle für die chemische Zusammensetzung derselben zu benutzen. Meine Absicht ist es in Folgendem durch ähnliche Berechnungen anzudeuten, was in dieser Hinsicht erreicht werden kann, zugleich aber auch durch allgemeine Bemerkungen und specielle Nachweisungen darauf aufmerksam zu machen, was eine streng wissenschaftliche Lösung jener Aufgaben bis jetzt noch unmöglich macht.

Der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Atomgewicht ist Atomvolumen genannt worden. Wir wollen es dahin gestellt sein lassen, ob man ihm diesen Namen mit Recht geben kann, oder ob vielleicht dadurch nur das Volum eines Aggregates von Atomen ausgedrückt wird; wenn wir ihn deshalb seiner Einfachheit wegen beibehalten, so wird es kaum nöthig sein, daran zu erinnern, daß dieses Atomvolumen nicht als ein absolutes, sondern nur als ein relatives oder specifisches angesehen werden kann, da es sich auf zwei willkürlich angenommene Einheiten bezieht, von welchen die eine das specifische Gewicht des Wassers, die andre, in der Regel wenigstens, das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, welches wir jedoch im Folgenden, um bequemere Zahlenwerthe zu erhalten, nicht = 1, sondern = 100 setzen wollen.

Ich theile zuerst die von Berzelius<sup>5)</sup> berechneten Werthe der Atomvolumina für diejenigen einfachen Körper mit, von welchen einigermaßen approximativ richtige Bestimmungen des specifischen Gewichtes existiren; ich habe jedoch, aus bekannten Gründen, das von ihm angenommene Atomgewicht des Silbers

<sup>1)</sup> Sein Werk: Introduction à la chimie moléculaire stand mir leider zur Benützung nicht zu Gebote.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhältniß der specifischen Wärme der Körper zum chem. Mischungsgerichte. Berlin, 1838.

<sup>3)</sup> Ueber das spec. Gew. der chem. Verbindungen. Frankfurt, 1841. — Vergl. aber auch Ann. der Chem. u. Pharm. B. XXXVI. — Pogg. Ann. B. LII. u. LIII.

<sup>4)</sup> Poggend. Ann. B. LI. u. LII.

<sup>5)</sup> Berz. Jahresbericht. XX. Heft 2. p. 25.

und Tellurs auf die Hälfte reducirt, Bismuth, Zibidium und Quecksilber führe ich doppelt auf, das erstere um das Atomgewicht, die letzteren um das specifische Gewicht unentschieden zu lassen, und füge das Atomgewicht des Titan hinzu. Um die Uebersicht zu erleichtern habe ich diejenigen Elemente in eine Classe vereinigt, welche nahe gleiche Atomvolumina zeigen, und, wo es nöthig war, das mittlere Atomvolum für die ganze Classe berechnet.

Classe.	Namen der Elemente.	Atom- volum.	Classe.	Namen der Elemente.	Atom- volum.
I.	Kohlenstoff (Diamant)	21,84	VI.	Bismuth	90,2
II.	Eisen	43,2	»	Quecksilber (fest)	88,0
»	Mangan	43,2	»	Dasselbe (flüssig)	93,1
»	Kobalt	43,3		im Mittel	90,4
»	Nickel	44,1	VII.	Schwefel	100,6
»	Kupfer	44,8	»	Zinn	100,9
	im Mittel	43,9		im Mittel	100,75
III.	Zibidium	52,4	VIII.	Phosphor	109,8
»	Palladium	56,4	»	Blei	113,1
»	Titan	57,3	»	Selen	114,5
»	Platin	57,7		im Mittel	112,5
»	Zink	58,7	XI.	Antimon	120,4
»	Rhodium	59,2	»	Osmium	124,4
	im Mittel	56,9		im Mittel	122,4
IV.	Tellur	64,2	X.	Bismuth	135,3
»	Silber	64,3	XI.	Jod	159,6
»	Gold	64,5	XII.	Brom	164,7
»	Wolfram	68,0	»	Chlor	166,4
»	Chrom	69,2		im Mittel	165,6
»	Molybdän	69,4	XIII.	Natrium	299,1
	im Mittel	66,6	XIV.	Kalium	569,7
V.	Zibidium	78,6			
»	Arsenik	78,9			
»	Cadmium	81,0			
	im Mittel	79,5			

Schon eine flüchtige Uebersicht dieser Tabelle kann uns veranlassen manche nicht uninteressante Beziehungen theils zwischen den Elementen der selben Classe aufzusuchen, theils zwischen denjenigen, deren Atomvolumina in einem nahe einfachen Verhältnisse zu einander stehen; Beziehungen, die besonders ihre allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften betreffen, die ich aber deshalb unerörtert lassen will, weil schon mehrfach auf dieselben aufmerksam gemacht wurde, ich erinnere nur an den von Dumas hervorgehobenen Umstand, daß sich die mag-

netischen Metalle unter denen befinden, welche das kleinste Atomvolum zeigen.

Betrachtet man die Mittelwerthe jener 14 Classen genauer, so findet man, was insbesondere für die 10 ersten Classen gilt, daß die Differenzen derselben ziemlich gleich sind; soll aber zwischen den Zahlen, welche die Atomvolumina der einzelnen Classen ausdrücken, irgend ein bestimmteres Verhältniß nachweisbar sein, so erscheint es gewiß am naturgemähesten ein solches auf das Atomvolum des Wassers zu gründen, auf welches sich ohnehin die obigen Werthe deshalb beziehen müssen, weil bei ihrer Berechnung das specifische Gewicht des Wassers = 1 gesetzt wurde. Das Atomvolum des Wassers, welches seinem Atomgewicht nothwendig gleich ist, wird durch die Zahl 112,5 ausgedrückt, und merkwürdiger Weise ist der zehnte Theil dieser Zahl (11,25) sehr nahe ein gemeinschaftlicher Theiler der in der Tabelle enthaltenen Mittelwerthe. Nehmen wir deshalb 11,25 als eine Volumeinheit an, oder, was dasselbe ist, setzen wir das Atomvolum des Wassers = 10, so ergeben sich für die obigen Classen folgende Atomvolumina, welchen ich die nach dieser Annahme berechneten und die oben gefundenen Werthe der Vergleichung wegen hinzufüge.

Classe.	Atomvolum			Classe.	Atomvolum		
	11,25 = 1.	berechnet.	gefunden.		11,25 = 1.	berechnet.	gefunden.
I.	2.	22,50	21,8	VIII.	10.	112,50	112,5
II.	4.	45,00	43,9	IX.	11.	123,75	122,4
III.	5.	56,25	56,9	X.	12.	135,00	135,3
IV.	6.	67,50	66,6	XI.	14.	157,50	159,6
V.	7.	78,75	79,5	XII.	15.	168,75	165,6
VI.	8.	90,00	90,4	XIII.	27.	303,75	299,1
VII.	9.	101,25	100,75	XIV.	51.	573,75	569,7

Die für die Salzbilder und die Alkalimetalle gefundenen Werthe können der Natur der Sache nach noch nicht als sehr genau angesehen werden, vielleicht ließen sich die Salzbilder als zu einer Classe gehörig betrachten, wo es dann zweifelhaft bliebe ob ihnen das Atomvolum 14 oder 15 beizulegen sei; leider machen auch die Atomvolumina ihrer Gemische eine Entscheidung in dieser Hinsicht nicht möglich, da sie, wie wir sehen werden, nicht mit ihrem natürlichen Atomvolum in dieselben eingehen. Auch die Alkalimetalle treten mit einem viel kleinern als ihrem natürlichen Atomvolum in Verbindung mit andern Körpern, und selbst die Reduction ihres Atomgewichts auf die Hälfte, wofür Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme ihrer Verbindungen sprechen, würde uns hier zunächst ohne Nutzen sein. Gegen unsre Annahme, den Werth von 11,25 als eine Volumeinheit gelten zu lassen, möchte jedoch mit einigem Grunde das-

selbe eingewandt werden können, was die Mehrzahl der Chemiker abgehalten hat der Hypothese Gültigkeit beizulegen, nach welcher die Atomgewichte der Elemente Multipla nach ganzen Zahlen vom Atomgewicht des Wasserstoffs sein sollen.

Das Atomvolum ist eine Funktion zweier empirisch zu bestimmenden Größen, des specifischen Gewichtes und des Atomgewichtes, es folgt daraus, daß die bei der Bestimmung jener Werthe unvermeidlichen Fehler, auf dasselbe influiren werden; wollen wir aber auch die Atomgewichte als hinreichend genau bestimmt betrachten, so nimmt der Werth des Atomvolums jedenfalls an der Unsicherheit Theil, welche mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes verknüpft ist, und deren Größe, bei manchen Körpern wenigstens, keineswegs als geringfügig betrachtet werden kann, wenn man nur einigermaßen alle Nebenumstände, welche der Experimentator zu berücksichtigen, alle Schwierigkeiten, die er zu überwinden hat, in's Auge faßt. Es sei uns deshalb erlaubt, hierin eine Entschuldigung zu finden, wenn wir es wagten dem empirisch gefundenen Atomvolum ein hypothetisch abgeleitetes gegenüber zu stellen. Die obige Tabelle belehrt uns außerdem nur über das Atomvolum von 34 Elementen, von 21 derselben bleibt es uns deshalb unbekannt, weil eine genügende Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben im festen oder flüssigen Zustande bisher nicht möglich war, oder wenigstens nicht versucht wurde. Dies ist ein um so größerer Uebelstand, je mehr diese Elemente größtentheils gerade diejenigen sind, welche die meisten und wichtigsten Verbindungen eingehn, ich erinnere nur an Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kiesel und die Metalle der Erden. Gerade sie würden den besten Prüfstein der Volumtheorie liefern, und wenn sich dieselbe bestätigte, bei Berechnung des specifischen Gewichtes der Mineralkörper die besten Dienste thun. Nur aus dem Atomvolum der Gemische, welche sie mit andern Stoffen bilden, deren Atomvolum bekannt ist, läßt sich bis jetzt ihr eignes Volum hypothetisch herleiten.

Das Atomvolum eines binären Gemisches wird ebenso wie das eines Elementes gefunden. Sind  $a$  und  $a'$  die Atomgewichte zweier Elemente, drückt  $n$  und  $n'$  die Anzahl der von beiden in die Mischung tretenden Atome aus, so ist, wenn man das specifische Gewicht des Gemisches mit  $s$  bezeichnet, das Atomvolum des letztern  $= \frac{na + n'a'}{s}$ . Behielten die Bestandtheil in der Verbindung, welche sie eingehn ihre ursprünglichen Atomvolumina bei, und bezeichnen wir diese mit  $v$  und  $v'$ , so müßte  $\frac{na + n'a'}{s}$

$= nv + n'v'$  sein. Diese Gleichheit scheint aber nur in einigen Fällen einzutreten, meistens ist das Atomvolum des Gemisches kleiner, zuweilen größer als die Summe der Atomvolumina der

Bestandtheile. Wir wollen es deshalb im Allgemeinen mit  $x(nv + n'v')$  bezeichnen, wo alsdann  $x$  meistens kleiner, zuweilen größer und nur selten  $= 1$  sein wird. Ueber den Werth von  $x$  kann uns vorläufig nur das specifische Gewicht des Gemisches belehren, seine Berechnung würde aber jeder wissenschaftlichen Bedeutung ermangeln, wenn in Betreff seiner nicht eines der folgenden Gesetze geltend gemacht werden könnte.

1. Der Werth von  $x$  steht in einem bestimmten und einfachen Verhältnisse zum Atomvolum eines der beiden Bestandtheile, während der andere mit seinem natürlichen Atomvolum in die Mischung eintritt. Das Atomvolum ließe sich deshalb für diesen Fall mit  $n(vx) + n'v'$  bezeichnen. Diese Methode hat Kopp bei der Berechnung der Atomvolumina zu Grunde gelegt, weil er, wie vor ihm Schröder, fand, daß in vielen Dryden, Schwefelmetallen, Chlormetallen und andern analogen Verbindungen für den Sauerstoff, den Schwefel, das Chlor u. s. w. nahe dasselbe Atomvolum übrig blieb, wenn er von dem, durch das specifische Gewicht ermittelten Atomvolum des Gemisches das ursprüngliche Atomvolum des mit jenem Stoffe verbundenen Radicals abzog. Man kann hier zunächst fragen, weshalb gerade der electronegative Bestandtheil des Gemisches eine Aenderung seines Atomvolums erleiden, der electropositive dagegen ohne eine solche Contraction oder Expansion in die Verbindung eintreten soll, und wird diese Annahme vor der Hand nur dadurch rechtfertigen können, daß man theils die ursprünglichen Atomvolumina jener Elemente entweder gar nicht, oder doch nicht so sicher als die der electropositiven kennt, theils daß es weit einfacher und deshalb naturgemäßer erscheint, dem in einer ganzen Gruppe von Gemischen enthaltenen gemeinsamen Bestandtheil (den Sauerstoff in den Dryden, Schwefel und Chlor in den Schwefel- und Chlormetallen u. s. w.) eine entsprechende Veränderung seines Atomvolums zuzuschreiben, als eine ähnliche Aenderung mit dem Volum der einzelnen Radicale vorzunehmen, deren Atomvolumina an sich sehr verschieden sein können. Ein höherer Grad von Wahrscheinlichkeit würde dieser Ansicht gewiß aber erst dann beizulegen sein, wenn nachgewiesen werden könnte:

- a. daß die Contraction oder Expansion, welche der electronegative Bestandtheil erleidet zu seinem natürlichen Atomvolum in einem einfachen Verhältnisse steht; oder
  - b. daß diese Volumänderung des negativen, oder überhaupt des gemeinsamen Bestandtheils in allen seinen Verbindungen dieselbe sei, oder daß, wenn dies nicht der Fall sein sollte, sich auch hier einfache Verhältnisse nachweisen ließen.
- Die Berechnungen, welche Kopp mitgetheilt hat, sind diesen Anforderungen nicht hinreichend entsprechend; er sieht sich genöthigt für Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Brom drei verschiedene Atomvolumina anzunehmen, was sich theilweise bei

den Salzen für die Säuren, und bei den Hydraten für das Hydratwasser wiederholt, und wenn auch die verschiedenen Werthe des Sauerstoffvolums (16, 32, 64) in den Dryden einem einfachen Verhältnisse entsprechen, so ist dies jedoch bei den übrigen Annahmen nicht in demselben Grade der Fall.

2. Der Werth von  $x$  bezieht sich auf beide Bestandtheile des Gemisches jeder kann sein Volum in einem bestimmten einfachen Verhältnisse verändern. — Das Atomvolum des Gemisches läßt sich mithin im Allgemeinen durch  $n(xv) + n'(x'v')$  ausdrücken, so daß  $xv$  und  $x'v'$  möglichst einfache Submultipla oder Multipla von  $v$  und  $v'$  darstellen; in vielen Fällen kann jedoch  $x$ , in andern  $x'$  und zuweilen können beide = 1 werden.

Nach dieser Annahme hat Schröder die Atomvolumina vieler Verbindungen berechnet, indem er da, wo der electronegative Bestandtheil mit demselben (ursprünglichen oder veränderten) Atomvolum in einer Reihe analoger Verbindungen auftreten sollte, oft genöthigt war auch das Atomvolum des positiven Bestandtheils auf entsprechende Weise zu verändern. Hierdurch wurde aber der Willkühr noch mehr Raum gegeben, als nach der vorhergehenden Methode; es kam hier in vielen Fällen darauf an, den Werth von  $x$  gleichsam auf beide Bestandtheile zu vertheilen, dies läßt aber natürlich die mannigfachsten Combinationen zu, besonders wenn man nach Schröder als Werthe von  $x$  und  $x'$  die verschiedensten kaum noch einfach zu nennenden ächten und unächten Brüche setzen kann. Will man aber mit Kopp solche einfachen Verhältnisse überhaupt als nicht vorhanden ansehen, dann scheint freilich die Volumtheorie einen großen Theil ihrer wissenschaftlichen Bedeutung zu verlieren.

3. Der Werth von  $x$  influirt weder auf einen Bestandtheil, noch auf beide in verschiedenem Sinne, sondern nachdem dieselben mit ihrem ursprünglichen Atomvolum zusammengetreten sind, erleidet das Atomvolum des Gemisches selbst eine Aenderung, welche zur Summe der Atomvolumina der Bestandtheile in einem einfachen Verhältnisse steht. — Hier behielt folglich  $x(nv + n'v')$  seine ursprüngliche Form und Bedeutung, und es läme nur darauf an, nicht nur den Werth von  $x$  zu bestimmen, sondern auch eine einfache Beziehung desselben zu dem ursprünglichen Atomvolum des Gemisches nachzuweisen. Daß Niemand diesen Weg eingeschlagen hat, darf uns nicht auffallend vorkommen, da jeder, der sich die Mühe gab Rechnungen dieser Art vorzunehmen, bald zu der Ueberzeugung kommen mußte, daß zwischen  $(nv + n'v')$  und  $x(nv + n'v')$  nicht leicht eine einfache Relation aufzufinden sei. Es ist aber sicher nicht zu verkennen, daß die Volumtheorie gerade durch die Begründung dieser Ansicht, welche außerdem der gewöhnlichen Ansicht von der Contraction der Gasgemische entspricht, einen fe-



stern Boden gewinnen würde, weil dadurch die Willkürlichkeiten der Annahmen vermieden würden, welche nach den beiden ersten Methoden so lange nicht umgangen werden können, als es nicht auf einem andern Wege, oder mit Hinzuziehung andrer Thatsachen gelingt, für jene Annahmen gültige Beweise ihrer Richtigkeit, die nicht allein in der Uebereinstimmung mit der Erfahrung liegen können, aufzufinden. Ehe wir jedoch, zum Theil in diesem Sinne, Berechnungen anstellen, sei es erlaubt, an zwei Beispielen, und zwar sind absichtlich einfache gewählt worden, jene Unsicherheiten der bisherigen Bestimmungsarten zu zeigen, und damit die von uns gewählte zu vergleichen.

Nach Schröder ist das Atomvolum des Wismuthglanzes ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) = 514,5, und er denkt sich diese Zahl entstanden aus dem doppelten Atomvolum des Wismuths = 270,6, und aus dem auf  $\frac{12}{5}$  condensirten Volum von 3 Atomen Schwefel = 243,9, so daß folglich der Schwefel nur mit  $\frac{4}{5}$  seines ursprünglichen Atomvolums in diese Verbindung eingeht. Kopp nimmt darin ebenfalls das Wismuth mit seinem natürlichen Doppelvolum = 270 an, und setzt das Atomvolum des Schwefels auf 78, weil es nach ihm in mehreren Schwefelmetallen mit diesem Werthe enthalten ist, den er aber keineswegs als nothwendig im einfachen Verhältnisse zum natürlichen Atomvolum des Schwefels stehend betrachtet; die 3 Atome Schwefel haben mithin ein Volum = 234, und das Atomvolum des Wismuthglanzes wird durch die Zahl  $270 + 234 = 504$  ausgedrückt. Setzen wir, wie oben für die Elemente gesehen ist, das Atomvolum des Wassers = 10, so ist das Atomvolum des Wismuths = 12, das des Schwefels = 9, das natürliche Atomvolum des Wismuthsglanzes also  $24 + 27 = 51$ ; wir sagen aber, es hat sich auf 45, also um 6 Volumeinheiten condensirt, und können allenfalls, wenn wir diese Verdichtung nur auf den Schwefel übertragen wollen, die Annahme nicht unwahrscheinlich finden, daß sich in dieser Verbindung 27 Volumeinheiten des Schwefels auf 21, jedes Atom mithin von 9 auf 7 solcher Einheiten contrahirt hat. Nach Schröder's Annahme stellt sich das specifische Gewicht des Wismuthglanzes auf 6,34, nach Kopp's Berechnung auf 6,47 und nach der unsrigen auf 6,45, während das specifische Gewicht des natürlichen Wismuthglanzes zu 6,4—6,55 angegeben wird. Das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Schwefelwismuths wurde merklich höher gefunden, von Karsten wird es = 7, von Herapath = 7,551 und in Berzelius Lehrbuch = 7,501 angegeben; will man etwa mit Schröder beide Arten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  als isomere Verbindungen ansehen, eine Annahme, die man dann freilich auch auf manche andere Schwefelmetalle ausdehnen könnte, und für welche das chemische Verhalten dieser Verbindungen kaum einen hinreichenden Grund darbieten möchte, so könnte man bei dem künstlichen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  eine gerade noch einmal so starke Contraction

annehmen, sein Atomvolum wäre alsdann von 51 auf 39 Volumeinheiten, oder jedes Atom Schwefel von 9 auf 5 condensirt worden, woraus sich sein specifisches Gewicht zu 7,44 berechnen würde.

Nach Kopp kommt das Arsenik in mehreren Verbindungen mit dem empirisch gefundenen Atomvolum 119 vor, das des Sauerstoffs wird in vielen seiner Verbindungen = 32 angenommen, das Atomvolum der arsenigen Säure ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) ist deshalb nach ihm  $238 + 96 = 334$ . — Nach Schröder ist in dieser Verbindung das Doppelatom des Arseniks auf 3 Atomvolumina ausgedehnt, welche durch die Zahl 236,7 ausgedrückt werden, der Sauerstoff ist darin mit seinem gewöhnlichen Atomvolum 33,8 enthalten, das Atomvolum der arsenigen Säure ist deshalb  $236,7 + 101,4 = 338,1$ . Wir setzen das Atomvolum des Arseniks = 7, das des Sauerstoffs = 3, das natürliche Atomvolum der arsenigen Säure wäre demnach  $14 + 9 = 23$ ; ihr wirkliches Atomvolum muß aber = 30 gesetzt werden, woraus sich eine Expansion um 7 Volumeinheiten ergibt, und will man diese nur auf das Arsenik übertragen, so hätten sich 14 Volumeinheiten desselben auf 21 ausgedehnt. Hieraus berechnet sich nach Kopp das specifische Gewicht dieser Verbindung zu 3,71, nach Schröder zu 3,67, und nach unsrer Annahme zu 3,68; nach Guibourt aber ist das der undurchsichtigen arsenigen Säure = 3,699 und das der glasigen = 3,739. Schröder hat eine Erklärung dieses isomeren Zustandes versucht, indem er in der glasigen die 3 Atome Sauerstoff auf 2 Atomvolumina condensirt annimmt, wozu ihn jedoch nur ein Rechnungsfehler verleiten konnte, da hiernach das specifische Gewicht derselben = 4,07 werden würde. Ueberhaupt aber möchte die Volumtheorie, nach dem jetzigen Standpunkte ihrer Ausbildung noch wenig zur Erklärung so vieler Unterschiede geeignet sein.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um den Beweis zu liefern, daß die Bestimmung des Atomvolums der Verbindungen auf verschiedene Weise mit einer nahe gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgen kann, und da man eine, in einzelnen Fällen größere Annäherung des berechneten specifischen Gewichts an das durch den Versuch gefundene, nicht wohl als ein sicheres Kriterium der Richtigkeit der Annahme betrachten kann, weil, namentlich nach Kopp's Methode, die Atomvolumina einzelner Bestandtheile erst mit Rücksicht auf das gefundene specifische Gewicht meist rein empirisch hergeleitet werden, so wird man bis jetzt zu Gunsten der einen oder der andern Annahme nur, wie es auch Kopp hervorhebt, die größere Anzahl analoger Verbindungen anführen können, welche von einer jeden derselben erklärt zu werden scheinen.

Wir wollen nun die, wie es schien für die Elemente annehmbare Hypothese, nach welcher die Zahl 11,25 als eine Volumeinheit, oder als ein gemeinschaftlicher Theiler aller Atomvolumina angesehen werden kann (woraus das Atomvolum des

Waffe  
davon  
oder  
turg  
Folge  
a.  
i  
l  
b.  
:  
c.  
d.  
fult  
als  
als  
die  
Atc  
chen  
die  
ben  
na  
lur  
ge  
ter  
wi  
Hi  
sch  
K  
fo  
re  
d  
d  
a

Wassers = 10 folgt), auch auf die Gemische ausdehnen. Weit davon entfernt auf diese Methode ein besonderes Gewicht legen, oder in ihr gar den wahren Ausdruck des zu erforschenden Naturgesetzes erblicken zu wollen, glauben wir zu ihren Gunsten Folgendes anführen zu können:

- a. Die Atomvolumina selbst sehr zusammengesetzter Körper werden durch verhältnißmäßig kleine ganze Zahlen ausgedrückt, wodurch die Uebersicht und das Hervortreten gewisser Analogien bei einzelnen Verbindungsgruppen wesentlich erleichtert wird.
- b. Sie läßt uns bei den Verbindungen, in welchen die Volumina eine Contraction oder Expansion erleiden, die Werthe dieser letztern in einer ebenfalls kleinen und ganzen Zahl ausdrücken, und bietet uns auch hier zu manchen Vergleichen ein leichtes Hülfsmittel.
- c. Sie gibt die Werthe der Contraction und Expansion so, daß man sie leicht, wenn man dies naturgemäßer finden sollte, auf den negativen Bestandtheil allein, oder auf beide, oder, in manchen Fällen vielleicht mit eben so viel Recht, auf den positiven Bestandtheil übertragen kann.
- d. Wir bedürfen nach ihr nicht für jedes Element einer besondern Zahl, sondern allen zu einer der obigen Classen gehöri- gen Elementen legen wir dasselbe Atomvolumen bei. Erhalten wir aber auf diesem gewiß einfachen Wege Resultate, die mit der Erfahrung eben so gut in Einklang stehen, als die von Kopp und Schröder hergeleiteten, so mag dies als ein Beweis, zwar nicht für die Richtigkeit, wohl aber für die Anwendbarkeit unsrer Methode gelten.

Um Raum zu sparen und die Ableitung der natürlichen Atomvolumina der Gemische zu erleichtern, gebe ich nur die chemische Formel derselben an, lasse alsdann in zwei Spalten die natürlichen Atomvolumina der Bestandtheile folgen, und bemerke in einer dritten Spalte die Summe derselben, oder das natürliche Atomvolumen des Gemisches; sein wirkliches Atomvolumen, insofern es mit jenem nicht übereinstimmt, ist in der folgenden Spalte verzeichnet, worin die Anzahl der Volumeinheiten, um welche beide von einander abweichen, folgt, und zwar wird eine Contraction mit —, eine Expansion mit + bezeichnet. Hieran schließt sich das nach unsrer Annahme berechnete specifische Gewicht, neben welchem, der Vergleichung halber, das von Kopp berechnete und das durch Versuche gefundene bemerkt sind.

### A. Dryde.

Das natürliche Atomvolumen des Sauerstoffes ist uns unbekannt, und konnte nur aus seinen Verbindungen hergeleitet werden. Kopp setzt dasselbe in den meisten Dryden = 32, in andern = 16 oder = 64; Schröder nimmt dasselbe = 33,8 an, da nach ihm dem Doppelatom Wasserstoff 78,7 beizulegen ist, aber  $78,7 + 33,8 = 112,5$  dem Atomvolumen des Wassers. Wir

setzen dasselbe = 3, was mit Schröder's Annahme nahe übereinstimmt. In allen Dryden der eigentlichen Metalle von der Form RO, so wie in einigen von der Form RO<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheint der Sauerstoff mit diesem Atomvolum vorzukommen, ohne daß die Annahme einer Contraction oder Expansion nöthig wäre, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Spalte R das Atomvolum des Metalles, die Spalte O das des Sauerstoffs und die mit RO bezeichnete die des Drydes selbst enthält.

Formel.	Atomvolum:			Specifisches Gewicht:		
	R	O	RO	berechnet: nach uns. n. Kopp.		gefunden.
CuO	4	3	7	6,32	6,53	6,13—6,43
MnO	4	3	7	5,66	5,87	4,73
ZnO	5	3	8	5,59	5,48	5,43—5,73
CdO	7	3	10	7,08	7,05	6,95
HgO	8	3	11	11,04	10,9	11—11,2
SnO	9	3	12	6,19	6,28	6,67
PbO	10	3	13	9,53	9,55	9,21—9,5
MoO <sub>2</sub>	6	6	12	5,91	6,01	5,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	9	17	5,12	5,31	5,23—5,25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	9	31	5,48	5,69	5,57—5,75
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	9	17	5,43	5,64	5,32—5,6
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	9	29	8,86	8,91	8,6—9,2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	9	33	7,98	8,09	8,17—8,45

Um das specifische Gewicht der folgenden Dryde erklären zu können, wird die Annahme einer Contraction oder Expansion nöthig, weshalb neben dem natürlichen Atomvolum von RO das wirkliche und zugleich die Ab- oder Zunahme nach Volumeinheiten angegeben ist. Eine Contraction scheinen besonders Dryde von der Form RO<sub>2</sub>, eine Expansion, nebst den beiden Säuren des Arseniks, solche von der Form R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und RO<sub>3</sub> zu erleiden.

Formel.	Atomvolum:				Veränderung.	Specifisches Gewicht:		
	R	O	natürl. RO	wirkl. OR		berechnet: nach uns. n. Kopp.		gefunden.
PbO <sub>2</sub>	10	6	16	15	—1	8,85	8,40	8,9—8,92
TiO <sub>2</sub>	5	6	11	10	—1	4,47	4,16	4,18—4,5
SnO <sub>2</sub>	9	6	15	12	—3	6,93	7,03	6,64—6,96
SbO <sub>2</sub>	11	6	17	14	—3	6,40	6,53	6,6—6,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	9	21	17	—4	5,25	5,39	5,21
Cu <sub>2</sub> O	8	3	11	14	+3	5,66	5,87	5,75—6,05
Hg <sub>2</sub> O	16	3	19	22	+3	10,63	10,5	8,95—10,69
Ag <sub>2</sub> O	12	3	15	18	+3	7,17	7,48	7,14—8,26
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	9	23	30	+7	3,68	3,71	3,69—3,74
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14	15	29	36	+7	3,56	3,87	3,73
MoO <sub>3</sub>	6	9	15	23	+8	3,47	3,44	3,46—3,49
WO <sub>3</sub>	6	9	15	23	+8	5,73	5,68	5,27—7,14

### B. Schwefelmetalle.

Bei den Verbindungen des Schwefels mit den Metallen scheint in der Regel eine Verdichtung einzutreten, nur bei dem Auripigment ( $As_2S_3$ ) findet zwischen dem, aus dem natürlichen Atomvolum desselben 41 ( $2 \cdot 7 + 3 \cdot 9$ ) berechneten spezifischen Gewicht 3,34 und dem gefundenen 3,31—3,48 eine genügende Uebereinstimmung statt. Will man die Verdichtungen auf den Schwefel übertragen, so würde in den ersten 6 Schwefelmetallen das Atomvolum desselben von 9 auf 8, in den 6 darauf folgenden von 9 auf 7 contrahirt erscheinen, im Schwefelnickel muß der Schwefel nach dieser Ansicht mit dem Atomvolum 5, und im Schwefelkies müssen sogar 2 Atome desselben auf das Volum eines einzigen verdichtet angenommen werden. Ob die den 3 letzten Schwefelmetallen beigelegte Expansion um eine Volumeneinheit zulässig ist, kann nur durch genaue Bestimmungen ihres spezifischen Gewichts entschieden werden.

Formel.	Atomvolum:				Verdichtung.	Specificisches Gewicht:		
	R	S	natürl. RS	wirkl. RS		berechnet:		gefunden.
					nach uns.	n. Kopp.		
CuS	4	9	13	12	—1	4,42	4,33	4,16
MnS	4	9	13	12	—1	4,05	3,96	3,95—4,01
ZnS	5	9	14	13	—1	4,13	3,91	3,92—4,03
HgS	8	9	17	16	—1	8,15	7,84	8,0—8,1
SnS	9	9	18	17	—1	4,89	4,80	4,35—4,85
Ag <sub>2</sub> S	12	9	21	20	—1	6,90	6,93	6,7—7,2
Cu <sub>2</sub> S	8	9	17	15	—2	5,88	5,97	5,57—5,98
PbS	10	9	19	17	—2	7,82	7,78	7,76
MoS <sub>2</sub>	6	18	24	20	—4	4,45	4,45	4,44—4,59
SuS <sub>2</sub>	9	18	27	23	—4	4,39	4,43	4,42—4,6
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	22	27	49	43	—6	4,58	4,67	4,62—4,75
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	24	27	51	45	—6	6,45	6,47	6,4—6,7
NiS	4	9	13	9	—4	5,64	5,86	5,76
FeS <sub>2</sub>	4	18	22	13	—9	5,07	4,94	4,9—5,086
AsS	7	9	16	17	+1	3,51	3,41	3,34—3,56
CdS	7	9	16	17	+1	4,69	4,70	4,61—4,8
PtS	5	9	14	15	+1	8,50	8,53	6,2—8,5

Das spezifische Gewicht des mit dem Schwefelkies isomeren Speer- oder Graueisenkieses wird zu 4,6—4,8 angegeben, sehen wir sein Atomvolum = 14, so ist sein berechnetes spezifisches Gewicht = 4,71. Der Magnetkies scheint nach den Untersuchungen des Grafen Schaffgotsch nicht immer dieselbe Zusammensetzung zu haben, behalten wir aber die gewöhnliche Formel  $6FeS + FeS_2$  bei, und nehmen im Doppelschwefeleisen dieselbe Contraction wie im Schwefelkies, im einfachen Schwefeleisen aber den Schwefel mit dem Volum 7 an, so wäre das Atomvolum des Magnetkieses = 79, und sein berechnetes spezifisches Gewicht = 4,49, während 4,5—4,7 gefunden wurde.

### C. Salzsalze.

Daß das natürliche Atomvolum der Salzbilder nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist wurde schon oben bemerkt; auch aus ihren Verbindungen läßt sich dasselbe nicht wohl bezichtigen, wir behalten deshalb dafür die in der ersten Tabelle angenommenen Werthe bei.

1. Chlormetalle. Ich beschränke mich auch hier auf die von Kopp berechneten, und füge einige, von ihm ebenfalls berücksichtigte flüchtige, nicht metallische Chlorverbindungen hinzu.

Formel.	Atomvolum:				Con- traction.	Specifisches Gewicht:		
	R	Cl	natürl. RCl	wirkl. RCl		berechnet:		gefunden.
						nach uns.	n. Kopp.	
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	19	30	49	41	—8	1,45	1,44	1,45—1,53
CaCl <sub>2</sub>	6	30	36	28	—8	2,22	2,29	1,92—2,27
SrCl <sub>2</sub>	9	30	39	31	—8	2,83	2,80	2,80
KCl <sub>2</sub>	21	30	51	43	—8	1,93	1,94	1,92—1,94
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	30	38	30	—8	3,66	3,70	3,68
HgCl <sub>2</sub>	8	30	38	30	—8	5,06	5,05	5,14—5,42
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16	30	46	38	—8	6,96	6,90	6,99—7,14
PbCl <sub>2</sub>	10	30	40	28	—12	5,51	5,60	5,24—5,80
NaCl <sub>2</sub>	11	30	41	29	—12	2,25	2,25	2,08—2,26
BaCl <sub>2</sub>	13	30	43	30	—13	3,85	3,83	3,70—3,86
Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	30	42	29	—13	5,50	5,50	5,5—5,57
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18	30	48	44	—4	1,70	1,69	1,63—1,70
SCL <sub>2</sub>	9	30	39	35	—4	1,64	1,62	1,62—1,68
CCl <sub>2</sub>	4	30	34	30	—4	1,55	1,56	1,55—1,62
CCl <sub>4</sub>	4	60	64	54	—10	1,58	1,52	1,59
P <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	20	90	110	104	—6	1,47	1,54	1,45

2. Brom- und Jodmetalle. Ich stelle dieselben deshalb zusammen, weil erst eine kleine Zahl derselben mit einiger Sicherheit der Rechnung unterworfen werden kann. In der Columne H ist das Atomvolum des Salzbilders, und in der mit RH bezeichneten das des Gemisches enthalten.

Formel.	Atomvolum:				Ver- änderung.	Specifisches Gewicht:		
	R	H	natürl. RH	wirkl. RH		berechnet:		gefunden.
						nach uns.	n. Kopp.	
KBr <sub>2</sub>	21	30	51	54	+3	2,42	2,41	2,41
HgBr <sub>2</sub>	8	30	38	34	—4	5,87	5,85	5,92
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16	30	46	42	—4	7,42	7,37	7,31
PbBr <sub>2</sub>	10	30	40	30	—10	6,73	6,55	6,63
Ag <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	12	30	42	32	—10	6,48	6,42	6,35
PbJ <sub>2</sub>	10	28	38	42	+4	6,08	6,05	6,02—6,11
HgJ <sub>2</sub>	8	28	36	40	+4	6,32	6,26	6,2—6,32
Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	16	28	44	48	+4	7,61	7,51	7,64—7,75
Ag <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	12	28	40	52	+12	5,01	4,94	5,03—5,69
KJ <sub>2</sub>	21	28	49	61	+12	3,01	2,97	2,91—3,1

fe  
ei  
Se  
de  
w  
vi  
di

fl  
w  
li  
g  
S  
n

P  
T  
S  
S  
C  
H  
A  
A  
M  
V

### D. Sauerstoffsalze.

Schröder und Kopp haben ihrer Berechnung dieser Salze die Wasserstoffsäuren-Theorie zu Grunde gelegt; für die Richtigkeit derselben müssen aber für jetzt die Beweise gewiß anderswo, als in der Volumtheorie gesucht werden, weshalb es zweckmäßiger erschien hier der ältern Ansicht treu zu bleiben, um so mehr da damit zugleich der Vortheil verbunden ist, beide Ansichten auch von diesem Standpunkte aus bequem vergleichen zu können. Ueber die wenigen hier zunächst zur Betrachtung kommenden Gruppen der Salze ist in Betreff ihrer Säuren noch Folgendes zu erinnern.

1. In den Kohlensäuren Salzen tritt die Kohlensäure mit dem Volum 10 auf, das Atomvolum des Kohlenstoffs würde demnach, wenn man das gewöhnliche des Sauerstoffs beibehalten will, zu 4, dem Doppelten des Diamantes anzunehmen sein, weshalb ich ihm diese Zahl auch oben im Chlorkohlenstoff beigelegt habe. Das specifische Gewicht dieses Kohlenstoffes berechnete sich demnach zu 1,7, wie es Tünnermann für vollkommen reinen Graphit gefunden hat. Das specifische Gewicht der Kohlensäure vom Volum 10 würde 2,36 sein, Thilorier fand das der flüssigen Kohlensäure bei  $0^{\circ} = 0,83$ , nahe  $\frac{1}{3}$  des eben berechneten, wornach sich ihr Atomvolum auf 30 stellen würde.

2. Die Schwefelsäure geht in die meisten Salze mit dem Atomvolum 18 ein, und dies ist in der That ihr natürliches, aus den Bestandtheilen unmittelbar abgeleitetes. Bei diesem Volum würde sie ein specifisches Gewicht = 2,47 haben, Buffy fand aber das der wasserfreien Schwefelsäure = 1,97, woraus sich ein Atomvolum von nahe 22 ergeben würde; sie wäre mithin im freien Zustande um 4 Volumeinheiten expandirt, und wir werden unten sehen, daß sie mit einem solchen Volum auch in ihren Hydraten enthalten zu sein scheint. Nur in 4 Salzen werden wir genöthigt das Atomvolum der Schwefelsäure auf 14 zu verringern, wenn wir nicht der Basis eine Contraction zuschreiben wollen.

3. Die Salpetersäure finden wir in ihren Salzen mit dem Atomvolum 29, bringen wir für die 5 Atome Sauerstoff 15 Volumeinheiten in Abzug, so bliebe für ein Doppelatom, oder ein Aequivalent Stickstoff ein Volum = 14, wir werden ihn mit diesem Volum oder mit der Hälfte desselben auch in andern Verbindungen antreffen. Eine Salpetersäure vom Volum 29 würde ein specifisches Gewicht = 2,076 haben, in ihren Hydraten kommt sie aber, wie die Schwefelsäure, mit einem größern, nämlich mit dem Volum 39 vor.

4. In den chromsauren und wolframsauren Salzen sind diese Säuren weder mit ihrem natürlichen (15) noch

mit ihrem oben gefundenen wirklichen Atomvolum = 23 enthalten; wir nehmen es in ihren Salzen = 18 an, was, merkwürdig genug, dem der Schwefelsäure = ist.

Ich lasse nun die schon von Kopp berechneten Salze in einer einzigen Tabelle folgen, weil ihre Zahl nicht sehr groß ist. Die Spalte, welche das Volum der Basis angibt ist mit B und die, in welcher dasjenige der Säure enthalten ist mit S bezeichnet, die Atomvolumina der Salze selbst stehen unter der Columne BS.

Formel.	Atomvolum:			Specificisches Gewicht:		
	B	S	BS	berechnet:		gefunden.
				von uns.	v. Kopp.	
FeO + CO <sub>2</sub>	7	10	17	3,74	3,67	3,83—3,87
MnO + CO <sub>2</sub>	7	10	17	3,77	3,70	3,56—3,59
MgO + CO <sub>2</sub>	7	10	17	2,79	2,80	2,61—2,98
ZnO + CO <sub>2</sub>	8	10	18	3,85	3,73	4,4—4,5
CaO + CO <sub>2</sub>	9	10	19	2,96	3,00	2,7—3,0
CdO + CO <sub>2</sub>	10	10	20	4,77	4,63	4,4—4,5
PbO + CO <sub>2</sub>	13	10	23	6,45	6,30	6,43—6,47
NaO + CO <sub>2</sub>	14	10	24	2,47	2,37	2,47
Ag <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	15	10	25	6,14	6,15	6,08
KO + CO <sub>2</sub>	24	10	34	2,26	2,25	2,26
BaO + CO <sub>2</sub>	16	10	26	4,22	4,19	4,24—4,3
CuO + SO <sub>3</sub>	7	18	25	3,54	3,56	3,57
MgO + SO <sub>3</sub>	7	18	25	2,69	2,75	2,61
ZnO + SO <sub>3</sub>	8	18	26	3,43	3,42	3,4
CaO + SO <sub>3</sub>	9	18	27	2,82	2,90	2,93—2,96
NaO + SO <sub>3</sub>	14	18	32	2,48	2,44	2,46—2,63
Ag <sub>2</sub> O + SO <sub>3</sub>	15	18	33	5,26	5,34	5,34
PbO + SO <sub>3</sub>	13	14	27	6,24	6,32	6,17—6,3
SrO + SO <sub>3</sub>	13	14	27	3,78	3,90	3,59—3,95
BaO + SO <sub>3</sub>	16	14	30	4,32	4,43	4,2—4,45
KO + SO <sub>3</sub>	24	14	38	2,55	2,60	2,62—2,66
PbO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13	29	42	4,33	4,40	4,34—4,77
SrO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13	29	42	2,80	2,84	2,89
NaO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14	29	43	2,21	2,19	2,19—2,26
Ag <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	29	44	4,30	4,36	4,36
BaO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16	29	45	3,23	3,20	3,19
N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	29	51	1,75	1,74	1,74
KO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24	29	53	2,12	2,14	2,06—2,1
PbO + CrO <sub>3</sub>	13	18	31	5,87	5,98	5,95
KO + CrO <sub>3</sub>	24	18	42	2,63	2,69	2,64—2,7
FeO + WO <sub>3</sub>	7	18	25	6,83	6,67	7,1
CaO + WO <sub>3</sub>	9	18	27	6,05	6,05	6,03—6,04
PbO + WO <sub>3</sub>	13	18	31	8,25	8,00	8,0—8,1



### E. Hydrate und Salze mit Krystallwasser.

Wir haben das natürliche Atomvolum des Wassers = 10 gesetzt, mit welcher Annahme auch die Berechnung der Dichtigkeit des Wasserstoffsuperorydes völlig übereinstimmt; indes zeigen die schon von Schröder und noch mehr die von Kopp hinsichtlich der Verbindungen des Wassers angestellten Rechnungen, daß dasselbe nur selten mit seinem natürlichen Volum in die Mischungen einzugehn, sondern mannigfache Contractionen zu erleiden scheint. Für die nicht sehr große Anzahl hierher gehöriger Verbindungen, welche Kopp der Rechnung unterwarf, sah er sich genöthigt dem Wasseratom 3 verschiedene Volumina (78, 84 und 96) beizulegen, Werthe die nur empirisch bestimmt werden konnten, um die berechneten Dichtigkeiten den durch den Versuch gefundenen möglichst anzunähern.

Um die Betrachtung zu vereinfachen, wollen wir zunächst einige Verbindungen solcher Körper mit Wasser in's Auge fassen, welche sich in mehr als einem Verhältniß mit demselben verbinden können, und deren Dichtigkeiten uns mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind; wir dürfen vielleicht hoffen auf diesem Wege am ersten der Ursache jener wechselnden Volumverhältnisse auf die Spur zu kommen.

Die Schwefelsäure kam in ihren Salzen in der Regel mit ihrem natürlichen Atomvolum = 18 vor; da aber die wasserfreie Schwefelsäure ein specifisches Gewicht = 1,97 haben soll, so muß ihr Atomvolum im freien Zustande merklich größer sein, wir setzen es = 22, woraus sich ihr specifisches Gewicht zu 2,02 berechnen würde. Für die Hydrate dieser Säure würden alsdann folgende Werthe gefunden:

Formel.	Atomvolum:			Specifisches Gewicht:	
	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summa.	berechnet.	gefunden.
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	22	7	29	1,87	1,85
SO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O	22	14	36	1,79	1,78—1,79
SO <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	22	24	46	1,62	1,63

So sehr man diesen Zahlen ihren absoluten Werth streitig machen kann, so ist doch ihre relative Bedeutung deshalb von Interesse, weil sie uns zeigen, daß die beiden ersten Wasseratome mit demselben Volum = 7, das dritte mit einem merklich größern, wie es scheint seinem natürlichen 10 in die Mischung eingeht, so daß im dritten Hydrate auf jedes Wasseratom 8 Volumeinheiten kommen.

Das Atomvolum der Salpetersäure konnten wir in ihren Salzen = 29 annehmen, das der freien Säure kennen wir nicht, da aber das specifische Gewicht ihres einfachen Hydrates = 1,521 angegeben wird, so kann man das Atomvolum dieser

letztern = 46 setzen, was einer Dichtigkeit von 1,525 entsprechen würde. Mit welchem Atomvolum das Wasser in diesem Hydrate enthalten ist, läßt sich freilich nicht bestimmen, wir können dasselbe aber, wie im entsprechenden Hydrate der Schwefelsäure = 7 setzen, um so mehr, da es sich mit demselben Volum auch in andern Hydraten findet, welche das Wasser sehr fest gebunden enthalten. Das Atomvolum der wasserfreien Salpetersäure ließe sich demnach hypothetisch = 39 annehmen, was einem specifischen Gewicht von 1,543 entsprechen würde. Für die Hydrate dieser Säure würde alsdann Folgendes gelten:

Formel.	Atomvolum:			Specifisches Gewicht:	
	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Summa	berechnet.	gefunden.
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	39	7	146	1,525	1,521 u. 1,529 (Pelouze)
2 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	78	22	100	1,503	1,503
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	39	15	54	1,48	1,48
N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	39	31	70	1,43	1,42
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5 H <sub>2</sub> O	39	40	79	1,39	1,39

Im zweiten Hydrate ist folglich zu einem Doppelatom des ersten Hydrates ein Atom Wasser mit dem Volum 8 hinzugetreten; dasselbe Volum hat nicht nur das im dritten Hydrate enthaltene zweite Wasseratom, sondern auch die im vierten Hydrate hinzugekommenen 3 Atome desselben; in das fünfte Hydrat geht aber schon das fünfte Atom des Wassers mit dem Volum 9 ein, so daß in ihm auf jedes Wasseratom 8 Volumeinheiten kommen.

Berechnen wir das Atomvolum der wasserfreien Essigsäure aus den im Bisherigen für ihre Bestandtheile angenommenen Werthen, so erhalten wir für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (16 + 21 + 9) die Zahl 46. Das specifische Gewicht des ersten Hydrates derselben wird zu 1,063 angegeben, wir legen ihm deshalb das Atomvolum 63 bei, und wollen auch hier das Volum des ersten Wasseratoms = 7 setzen, wodurch die wasserfreie Essigsäure ein Atomvolum = 56, also wie die Salpetersäure ein um 10 größeres als das natürliche, erhalten würde. Für ihre Hydrate fände sich alsdann:

Formel.	Atomvolum:			Specifisches Gewicht:	
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summa.	gefunden.	berechnet.
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	56	7	63	1,066	1,063
» + 3 H <sub>2</sub> O	56	25	81	1,075	1,078
» + 10 H <sub>2</sub> O	56	92	148	1,062	1,063

Die im zweiten Hydrate hinzugetretenen 2 Atome Wasser hatten folglich das Atomvolum 9, und auf die im dritten Hydrate hinzugekommenen 7 Atome kommen 67 Volumeinheiten, also auf jedes mehr als 9, wir werden vielleicht der Wahrheit

am nächsten kommen, wenn wir 3 Atomen des Volum 9, und den 4 andern ihr natürliches Volum 10 zuschreiben.

Die Dichtigkeiten des Natron- und Kalihydrates sind nicht genau genug ermittelt, für das letztere wird gewöhnlich 2,1 angegeben. Nehmen wir auch in diesen Hydraten das Atomvolum des Wassers = 7 an, so wird, da das Natron in seinen Salzen = 14 gesetzt wurde, sein Hydrat das Atomvolum 21 haben, was einem specifischen Gewicht = 2,13 entspricht. Das Kali hatte in seinen Salzen das Atomvolum 24, folglich ist das seines Hydrates = 31, woraus sich sein specifisches Gewicht zu 2,01 berechnet. Beide Alkalien haben folglich, dem Verhalten der Säuren nicht entsprechend, in ihren Hydraten dasselbe Volum wie in ihren Salzen. Der Verbindung von der Form  $\text{KO} + 5 \text{H}_2\text{O}$  (Atomgewicht 1152,3) legen wir das Atomvolum 61 bei, weil das daraus berechnete specifische Gewicht 1,68 mit dem gefundenen übereinstimmt; auf die 4 hinzugetretenen Wasseratome kommen mithin 30 Volumeinheiten, oder 2 Atome Wasser könnten noch mit dem Volum 7, 2 dagegen mit dem Volum 8 eingetreten sein.

Es ergibt sich hieraus zunächst mit Bestimmtheit, daß das Hydratwasser mit verschiedenem Atomvolum in die Verbindungen eingeht, da sich nach dem Bisherigen sein natürliches Atomvolum auf 9,8 und 7 contrahiren konnte. Größere Verdichtungen sind unwahrscheinlich, da sie gewiß bei den eben betrachteten einfachen Hydraten, in welchen das Wasser mit so bedeutender Kraft zurückgehalten wird, vorkommen müßten. Nicht unwichtig nämlich möchte das aus unsern Betrachtungen abzuleitende Gesetz sein: daß das Atomvolum des Wassers sich seinem natürlichen um so mehr nähert, je größer die Anzahl der Wasseratome in dem Gemisch wird, und je leichter es mithin getrennt werden kann. Diese Erfahrung kann zugleich, im Allgemeinen wenigstens, mit den interessanten thermochemischen Versuchen von Hess in Parallele gestellt werden, nach welchen die später hinzugefügten Wasseratome eine in einfachen Verhältnissen ausdrückbare geringere Wärme entwickeln, als die ersten. Eine genauere Vergleichung der durch diese thermochemischen Forschungen erzielten und hoffentlich noch zu erzielenden Resultate mit den aus der Volumtheorie hergeleiteten, dürfte namentlich für eine strengere Begründung der letztern sehr erspriesslich sein.

Für unsere Ansicht übrigens, daß das Atomvolum des Wassers in seinen Verbindungen um so größer wird, je größer die in der Verbindung enthaltene Anzahl der Wasseratome ist, und je weniger fest es zurückgehalten wird, sprechen auch folgende Berechnungen, von welchen sich die zunächst stehenden auf solche Verbindungen beziehen, in welchen das Wasser mit dem Volum 7 enthalten ist:

Formel.	Atomvolum:			Specificsches Gewicht:		
	Radical.	Wasser.	Summa.	berechnet:		gefunden.
				v. uns.	v. Kopp.	
MgO+H <sub>2</sub> O	7	7	14	2,35	2,33	2,35
SnO+H <sub>2</sub> O	12	7	19	4,90	4,96	4,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	17	7	24	4,04	—	3,8—4,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	14	7	21	3,19	3,11	3,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3H <sub>2</sub> O	14	21	35	2,48	2,46	2,4
BaCl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	30	14	44	3,08	3,00	3,05
CaO+SO <sub>3</sub> +2H <sub>2</sub> O	27	14	41	2,34	2,33	2,31—2,33
CuO+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	53	7	60	1,86	—	1,91

In den folgenden Verbindungen fällt das Atomvolum des Wassers zwischen 7 und 8, wollen wir aber den Begriff der Volumeneinheit festhalten, so können wir in den beiden ersten Salzen von 5 Atomen Wasser 3 mit dem Volum 7 und 2 mit dem Volum 8, in den drei folgenden von 7 Atomen Wasser 4 mit dem erstern und 3 mit dem letztern, und im zuletzt stehenden Salze, eins mit dem erstern und 2 mit dem letztern Atomvolum in Rechnung bringen.

Formel.	Atomvolum:			Specificsches Gewicht:		
	Salz.	Wasser.	Summa.	berechnet:		gefunden.
				v. uns.	v. Kopp.	
CuO+SO <sub>3</sub> +5H <sub>2</sub> O	25	37	62	2,25	2,24	2,23—2,27
MnO+SO <sub>3</sub> +5H <sub>2</sub> O	25	37	62	2,16	2,15	2,1
NiO+SO <sub>3</sub> +7H <sub>2</sub> O	25	52	77	2,03	2,03	2,04
MgO+SO <sub>3</sub> +7H <sub>2</sub> O	25	52	77	1,78	1,79	1,75
ZnO+SO <sub>3</sub> +7H <sub>2</sub> O	26	52	78	2,04	2,03	2,04
PbO+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> +3O <sub>2</sub> H	59	23	82	2,574	—	2,575

In den folgenden Salzen mit Krystallwasser fällt das Atomvolum des letztern zwischen 8 und 9; die 7 Atome Wasser, welche die erste Verbindung enthält, könnten demnach in 5 mit dem Volum 8 und in 2 mit dem Volum 9 getheilt werden, von den 5 Atomen Wasser des zweiten Salzes wären 3 mit dem Volum 8 und 2 mit dem Volum 9 anzunehmen, in den 3 darauf folgenden Salzen ist die Hälfte der Wasseratome mit dem einen, die Hälfte mit dem andern Volum zugegen, und in der letzten Verbindung käme auf ein Atom Wasser das Volum 8, auf die beiden andern das Volum 9.

Formel.	Atomvolum:			Specificsches Gewicht:		
	Salz.	Wasser.	Summa.	berechnet:		gefunden.
				v. uns.	v. Kopp.	
FeO+SO <sub>3</sub> +7H <sub>2</sub> O	25	58	83	1,85	1,89	1,83—1,88
CaO+CO <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub> O	19	42	61	1,74	1,73	1,75
MgO+N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +4H <sub>2</sub> O	36	34	70	1,75	1,78	1,74
NaO+CO <sub>2</sub> +8H <sub>2</sub> O	25	68	93	1,50	1,49	1,51
NaO+CO <sub>2</sub> +10H <sub>2</sub> O	25	85	110	1,45	1,44	1,42
CuO+N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +3H <sub>2</sub> O	36	26	62	2,17	2,19	2,17

Im krySTALLisirten Glauberſalz ( $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) ſcheint jedes Waſſeratom mit dem Volum 9 enthalten zu ſein, woraus ſich das Atomvolum dieſes Salzes zu 123 ( $33 + 90$ ) und ſein ſpecificiſches Gewicht zu 1,47 ergeben würde, während der Verſuch 1,45—1,48 ergab. Wir werden jedoch bald ſehen, daß man das Waſſer in einigen Verbindungen auch mit ſeinem natürlichen Atomvolum anzunehmen genöthigt wird.

### F. Verbindungen verſchiedener Art, beſonders Silicate.

Von 21 Elementen war uns das natürliche Atomvolum noch unbekannt, dennoch haben wir ſchon einige derſelben in die obigen Berechnungen mit aufgenommen, indem wir ihnen das Atomvolum beilegte, welches ihnen in einigen Verbindungen zuzuſommen ſchien. Wir ſtellen ſowohl dieſe Werthe, als auch die Atomvolumina einiger andern Elemente, für deren Wahrſcheinlichkeit wir bald Beweiſe beibringen wollen, der leichtern Ueberſicht wegen zuſammen, und fügen die Atomvolumina von Kalium und Natrium hinzu, wie ſie in ihren Verbindungen angenommen werden mußten; die Contractionen, welche dieſe beiden Metalle erleiden, ſind nicht gleich, da das Atomvolum des freien Natriums nahe das Doppelte, das des Kaliums nahe das  $2\frac{1}{2}$ -fache des in Verbindungen vorkommenden verdichteten Atomvolums beträgt. Die dem hypothetiſchen Volum dieſer Elemente entſprechenden ſpecificiſchen Gewichte ſind natürlich ebenfalls hypothetiſch, ſie gelten nur für das aus den Verbindungen derſelben abgeleitete Dichtigkeitsverhältniß; in einzelnen Fällen möchten ſie indeß dem wahren ſpecificiſchen Gewicht entſprechen, oder mit ihm in einem einfachen Verhältniß ſtehen.

Namen.	Zeichen.	Atomvolum.	Spec. Gew.	Namen.	Zeichen.	Atomvolum.	Spec. Gew.
Sauerſtoff	O	3	2,963	Kalium	K	21	2,073
Waſſerſtoff	2H	7	0,156	Natrium	Na	11	2,350
Stickſtoff	2N	7	2,248	Baryum	Ba	13	5,859
Kohlenſtoff	C	4	1,698	Strontium	Sr	10	4,864
Bor	B	6	2,019	Calcium	Ca	6	3,796
Kieſel	Si	10	2,465	Magnesium	Mg	4	3,519
Fluor	F	4	2,598	Aluminium	Al	3	5,072

Folgende Verhältniſſe ergeben ſich für die wichtigern Dryda-tionsſtufen dieſer Elemente, von deren berechneten ſpecificiſchen Gewichten theilweiſe das eben Geſagte gelten mag.

Namen.	Zeichen.	Atomvolum:			Specifisches Gewicht:	
		Radi- cal.	Sauer- stoff.	Sum- ma.	berechnet.	gefunden.
Wasser	H <sub>2</sub> O	7	3	10	1,00	1,00
Wasserstoffsuperoxyd	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	6	13	1,45	1,45
a. Salpetersäure	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14	15	29	2,07	—
b. »	»	24	15	39	1,54	—
a. Kohlen säure	CO <sub>2</sub>	4	6	10	2,45	—
b. »	»	24	6	30	0,82	0,83
a. Borsäure	BO <sub>3</sub>	6	9	15	2,77	—
b. »	»	12	9	21	1,84	1,75—1,83
Kieselsäure	SiO <sub>3</sub>	10	9	19	2,70	2,70
Kali	KO	21	3	24	2,17	—
Natron	NaO	11	3	14	2,42	—
Baryterde	BaO	13	3	16	5,31	4—4,73
Strontianerde	SrO	10	3	13	4,43	3—4
Kalkerde	CaO	6	3	9	3,51	2,3—3,18
Kalkerde	MgO	4	3	7	3,28	3,2
Thonerde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	9	15	3,81	3,9—4,1

Salpetersäure, Kohlen säure und Borsäure sind mit 2 Ber-  
 then angeführt worden, der mit a. bezeichnete bezieht sich auf  
 die mit Basen verbundenen, und der unter b. auf die freien  
 Säuren, oder auf ihre Verbindungen mit Wasser; dieselbe Vo-  
 lumverschiedenheit haben wir auch oben bei der Schwefelsäure  
 und Essigsäure angetroffen.

Es bleibt uns nun noch übrig einige dieser hypothetischen  
 Atomvolumina durch Berechnung hieher gehöriger Verbindun-  
 gen zu rechtfertigen.

Das specifische Gewicht des Bor ist nicht hinreichend be-  
 kannt, es wird nur bemerkt, daß es in Schwefelsäure unter-  
 sinke, und dem widerspricht wenigstens nicht das aus dem  
 Atomvolum 6 berechnete specifische Gewicht 2,018. Die Bor-  
 säure erhält nach dieser Annahme das Atomvolum 15, mit  
 welchem sie wirklich in ihren Salzen enthalten zu sein scheint.  
 Dem Boracit z. B. geben wir das Atomvolum 81, entstanden aus

$$3\text{MgO} = 21$$

$$4\text{BO}_3 = 60$$

$$\text{Summa} = 81$$

woraus sich sein specifisches Gewicht zu 2,78 berechnet, wäh-  
 rend 2,56—2,97 gefunden wurde. Auch auf das krySTALLIRTE  
 borsäure Natron findet dieser Werth Anwendung; wir legen  
 ihm das Atomvolum 124 bei, entstanden aus

$$\text{NaO} = 14$$

$$2\text{BO}_3 = 30$$

$$10\text{H}_2\text{O} = 80$$

$$\text{Summa} = 124$$

Das berechnete specifische Gewicht 1,71 stimmt mit dem gefundenen 1,71—1,74 nahe genug überein.

Das Volum der freien und mit Wasser verbundenen Borsäure setzen wir = 21, und können darin das Bor auf sein doppeltes Volum expandirt betrachten; das specifische Gewicht der wasserfreien Borsäure findet sich daraus zu 1,84, was mit der Erfahrung ganz übereinstimmt. Im krystallisirten Zustande ist ihr Atomvolum = 46, entstanden aus

$$\text{BO}_3 = 21$$

$$3\text{H}_2\text{O} = 25$$

$$\text{Summa} = 46$$

wir müssen das basische Wasser mit dem Volum 7, die beiden Atome Krystallwasser mit dem Atomvolum 9 annehmen; das daraus berechnete specifische Gewicht 1,49 ist dem gefundenen gleich.

Die Atomvolumina, welche wir der Kieselerde und Thonerde beigelegt haben stimmen mit der gefundenen Dichtigkeit dieser Körper hinreichend überein, und wenn die für die Thonerde berechnete, etwas zu niedrig zu sein scheint, so mag man bedenken, daß die gefundenen specifischen Gewichte sich auf den Korund und auf sehr heftig geglühete Thonerde beziehen. Die Zulässigkeit beider Annahmen soll jedoch durch die Berechnung folgender Silicate dargethan werden.

1. Wilhelmit.  $3\text{ZnO} + \text{SiO}_3$ . Atomvolum 43.

$$3\text{ZnO} \text{ Atomgew. } 1509,7 \text{ Atomvol. } 24$$

$$\text{SiO}_3 \quad \text{»} \quad 577,3 \quad \text{»} \quad 19$$

$$\text{Summa} = 2087,0 \quad \text{»} \quad 43.$$

spec. Gew. berechnet 4,31, gefunden 3,9—4,1.

2. Kieselmannspath.  $3\text{MnO} + 2\text{SiO}_3$ . Atomvolum 59.

$$3\text{MnO} \text{ Atomgew. } 1337,7 \text{ Atomvol. } 21$$

$$2\text{SiO}_3 \quad \text{»} \quad 1154,6 \quad \text{»} \quad 38$$

$$\text{Summa} = 2492,3 \quad \text{»} \quad 59.$$

spec. Gew. berechnet 3,75, gefunden 3,5—3,6.

3. Cyanit.  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3$  (unsicher). Atomvolum 49.

$$2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Atomgew. } 1284,6 \text{ Atomvol. } 30$$

$$\text{SiO}_3 \quad \text{»} \quad 577,3 \quad \text{»} \quad 19$$

$$\text{Summa} = 1861,9 \quad \text{»} \quad 49.$$

spec. Gew. berechnet 3,37, gefunden 3,5—3,6.

4. Bucholzit.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3$ . Atomvolum 34.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Atomgew. } 642,3 \text{ Atomvol. } 15$$

$$\text{SiO}_3 \quad \text{»} \quad 577,3 \quad \text{»} \quad 19$$

$$\text{Summa} = 1219,6 \quad \text{»} \quad 34$$

spec. Gew. berechnet 3,18, gefunden 3,1—3,2.

5. Andalusit.  $4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3$  Atomvolum 117.  
 $4\text{Al}_2\text{O}_3$  Atomgew. 2569,2 Atomvol. 60  
 $3\text{SiO}_3$  » 1731,9 » 57  


---

Summa = 4301,1 » 117.  
spec. Gew. berechnet 3,26, gefunden 3,1—3,15.
6. Speckstein (Talk?).  $\text{MgO} + \text{SiO}_3$ . Atomvolum 26.  
 $\text{MgO}$  Atomgew. 258,3 Atomvol. 7  
 $\text{SiO}_3$  » 577,3 » 19  


---

Summa = 835,6 » 26.  
spec. Gew. berechnet 2,85, gefunden 2,6—2,797. — Die Annahme eines Wassergehaltes würde eine bessere Uebereinstimmung herbeiführen.
7. Olivin.  $3\text{MgO} + \text{SiO}_3$  Atomvolum 40.  
 $3\text{MgO}$  Atomgew. 775,0 Atomvol. 21  
 $\text{SiO}_3$  » 577,3 » 19  


---

Summa = 1352,3 » 40.  
Das berechnete spec. Gew. 3,0 weicht allerdings vom gefundenen 3,3—3,4 merklich ab; bringen wir aber einen Gehalt von Eisenorydul mit in Rechnung, indem wir derselben die Formel  $3(3\text{MgO} + \text{SiO}_3) + (3\text{FeO} + \text{SiO}_3)$  zu Grunde legen, so haben wir  
 $9\text{MgO}$  Atomgew. 2325,1 Atomvol. 63  
 $3\text{FeO}$  » 1317,6 » 21  
 $4\text{SiO}_3$  » 2309,2 » 76  


---

Summa = 5951,9 » 160.  
woraus das spec. Gew. 3,3, dem gefundenen gleich, erhalten wird.
8. Pyralolith. Nach der ältern Formel  $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3$  würde man das spezifische Gewicht merklich zu groß, nämlich = 2,91 finden. Nach der sehr zusammengesetzten Formel von Nordenfjöld würde sich ergeben  
 $18\text{SiO}_3$  Atomgew. 10391,6 Atomvol. 342  
 $18\text{MgO}$  » 4650,3 » 126  
 $3\text{CaO}$  » 1068,1 » 27  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  » 642,3 » 15  
 $6\text{H}_2\text{O}$  » 674,9 » 60  


---

Summa = 17427,2 » 570  
Das berechnete spec. Gew. 2,72 wäre immer noch größer als das gefundene 2,5—2,6.
9. Diopsid.  $(3\text{CaO} + 2\text{SiO}_3) + (3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3)$ . Atomv. 124.  
 $3\text{CaO}$  Atomgew. 1068,1 Atomvol. 27  
 $3\text{MgO}$  » 775,0 » 21  
 $4\text{SiO}_3$  » 2309,2 » 76  


---

Summa = 4152,3 » 124.  
spec. Gew. berechnet 2,98, gefunden 3,2—3,3.



10. Albit.  $(\text{NaO} + \text{SiO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 105.  
 NaO Atomgew. 390,9 Atomvol. 14  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » 642,3 » 15  
 4 SiO<sub>3</sub> » 2309,2 » 76  


---

 Summa = 3342,4 » 105.  
 spec. Gew. berechnet 2,82, gefunden 2,61 — 2,68.
11. Adular.  $(\text{KO} + \text{SiO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 115.  
 KO Atomgew. 589,9 Atomvol. 24  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » 642,3 » 15  
 4 SiO<sub>3</sub> » 2309,2 » 76  


---

 Summa = 3541,4 » 115.  
 spec. Gew. berechnet 2,73, gefunden 2,57.
12. Tremolit.  $(\text{CaO} + \text{SiO}_3) + (3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 87.  
 CaO Atomgew. 356,0 Atomvol. 9  
 3 MgO » 775,0 » 21  
 3 SiO<sub>3</sub> » 1731,9 » 57  


---

 Summa = 2862,9 » 87  
 spec. Gew. berechnet 2,93, gefunden 2,93 — 3,19.
13. Zoisit.  $(3\text{CaO} + \text{SiO}_3) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3)$ . Atomvolum 114.  
 3 CaO Atomgew. 1068,1 Atomvol. 27  
 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » 1284,6 » 30  
 3 SiO<sub>3</sub> » 1731,9 » 57  


---

 Summa = 4084,6 » 114.  
 spec. Gew. gefunden 3,19, gefunden 3,1 — 3,3.
14. Wollastonit.  $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_3$ . Atomvolum 65.  
 2 SiO<sub>3</sub> Atomgew. 1154,62 Atomvol. 38  
 3 CaO » 1068,06 » 27  


---

 Summa = 2222,68 » 65  
 spec. Gew. berechnet 3,04, gefunden 2,885 — 2,9.
15. Leucit.  $(3\text{KO} + 2\text{SiO}_3) + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3)$  Atomvol. 289.  
 8 SiO<sub>3</sub> Atomgew. 4618,48 Atomvol. 172  
 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » 1926,99 » 45  
 3 KO » 1769,73 » 72  


---

 Summa = 8315,20 » 289.  
 spec. Gew. berechnet 2,56, gefunden 2,5.
16. Vievrit.  $(3\text{CaO} + \text{SiO}_3) + 2(3\text{FeO} + \text{SiO}_3) + (2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3)$ .  
 Atomvolum 179.  
 4 SiO<sub>3</sub> Atomgew. 2309,24 Atomvol. 76  
 6 FeO » 2635,26 » 42  
 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » 1956,82 » 34  
 3 CaO » 1068,06 » 27  


---

 Summa = 7969,38 » 179.  
 spec. Gew. berechnet 3,95, gefunden 3,82 — 4,1.

17. **Sodalith.**  $\text{NaCl}_2 + (3\text{NaO} + \text{SiO}_3) + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3)$  nach von Kobell. — Atomvolum 192.
- |                          |          |         |          |                |
|--------------------------|----------|---------|----------|----------------|
| $\text{NaCl}_2$          | Atomgew. | 733,55  | Atomvol. | 29             |
| $4\text{SiO}_3$          | »        | 2309,24 | »        | 76             |
| $3\text{Al}_2\text{O}_3$ | »        | 1926,99 | »        | 45             |
| $3\text{NaO}$            | »        | 1172,70 | »        | 42             |
| Summa =                  |          |         |          | 6142,47 » 192. |
- spec. Gew. berechnet 2,84, gefunden 2,89. — Nach der Formel von Berzelius würde das berechnete spec. Gew. = 2,91 seyn.
18. **Pléonast.**  $2(\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ . Atomvolum 66.
- |                          |          |        |          |             |
|--------------------------|----------|--------|----------|-------------|
| $2\text{MgO}$            | Atomgew. | 516,7  | Atomvol. | 14          |
| $\text{FeO}$             | »        | 439,2  | »        | 7           |
| $3\text{Al}_2\text{O}_3$ | »        | 1926,9 | »        | 45          |
| Summa =                  |          |        |          | 2882,8 » 66 |
- spec. Gew. berechnet 3,88, gefunden 3,53 — 3,8.
19. **Kieselzinkerz.**  $2(3\text{ZnO} + \text{SiO}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 116.
- |                       |          |        |          |               |
|-----------------------|----------|--------|----------|---------------|
| $6\text{ZnO}$         | Atomgew. | 3019,4 | Atomvol. | 48            |
| $2\text{SiO}_3$       | »        | 1154,6 | »        | 38            |
| $3\text{H}_2\text{O}$ | »        | 337,4  | »        | 30            |
| Summa =               |          |        |          | 4511,4 » 116. |
- spec. Gew. berechnet 3,45, gefunden 3,4 — 3,5.
20. **Dioptas.**  $(3\text{CuO} + 2\text{SiO}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 83.
- |                       |          |        |          |              |
|-----------------------|----------|--------|----------|--------------|
| $3\text{CuO}$         | Atomgew. | 1487,1 | Atomvol. | 21           |
| $2\text{SiO}_3$       | »        | 1154,6 | »        | 38           |
| $3\text{H}_2\text{O}$ | »        | 337,4  | »        | 24           |
| Summa =               |          |        |          | 2979,1 » 83. |
- spec. Gew. berechnet 3,19 gefunden 3,2 — 3,3.
21. **Kieselfkupfer.**  $3\text{CuO} + 2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 119.
- |                       |          |        |          |               |
|-----------------------|----------|--------|----------|---------------|
| $3\text{CuO}$         | Atomgew. | 1487,1 | Atomvol. | 21            |
| $2\text{SiO}_3$       | »        | 1454,6 | »        | 38            |
| $6\text{H}_2\text{O}$ | »        | 674,9  | »        | 60            |
| Summa =               |          |        |          | 3316,6 » 119. |
- spec. Gew. berechnet 2,48, gefunden 2,3 (nach Breithaupt ein Kupferblau aus dem Schappachthale 2,5).
22. **Thraulit (Hisingerit).**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Atomvol. 66.
- |                         |          |       |          |              |
|-------------------------|----------|-------|----------|--------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Atomgew. | 978,4 | Atomvol. | 17           |
| $\text{SiO}_3$          | »        | 577,3 | »        | 19           |
| $3\text{H}_2\text{O}$   | »        | 337,4 | »        | 30           |
| Summa =                 |          |       |          | 1893,1 » 66. |
- spec. Gew. berechnet 2,55, gefunden 2,6.

23. Pyrosmalith.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}) + 4 [(3\text{FeO} + 2\text{SiO}_3)] + (3\text{MnO} + 2\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 683.

16 SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	9236,96	Atomvol.	304
12 FeO	»	5270,52	»	84
12 MnO	»	5350,68	»	84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	978,40	»	17
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	»	2006,35	»	140
6 H <sub>2</sub> O	»	674,88	»	54

Summa = 23517,79 » 683.

spec. Gew. berechnet 3,06, gefunden 3,077.

24. Kollyrit.  $3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 184.

SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	577,31	Atomvol.	19
3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	1926,99	»	45
15 H <sub>2</sub> O	»	1687,20	»	120

Summa = 4191,50 » 184.

spec. Gew. berechnet 2,025, gefunden 2,06 — 2,1. Bringen wir mit Kersten 2 Atome Kieselerde in Rechnung, so rechnet sich das spec. Gew. zu 2,09.

25. Sfenit.  $3\text{CaO} + 4\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 157.

4 SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	2309,24	Atomvol.	76
3 CaO	»	1068,06	»	27
6 H <sub>2</sub> O	»	674,88	»	54

Summa = 4052,18 » 157.

spec. Gew. berechnet 2,29, gefunden 2,28.

26. Mikrosmin.  $2(3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 142.

4 SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	2309,24	Atomvol.	76
6 MgO	»	1550,10	»	42
3 H <sub>2</sub> O	»	337,44	»	24

Summa = 2042,15 » 142.

spec. Gew. berechnet 2,62, gefunden 2,55 — 2,66.

27. Kerolith.  $(3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3) + 15\text{H}_2\text{O}$ . Atomv. 213.

3 SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	1731,93	Atomvol.	57
3 MgO	»	775,05	»	21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	642,33	»	15
15 H <sub>2</sub> O	»	1681,20	»	120

Summa = 4830,51 » 213.

spec. Gew. berechnet 2,01, gefunden 2 — 2,4.

28. Prehnit.  $(2\text{CaO} + \text{SiO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3) + \text{H}_2\text{O}$ . Atomv. 79.

2 SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	1154,62	Atomvol.	38
2 CaO	»	712,04	»	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	642,33	»	15
H <sub>2</sub> O	»	112,48	»	8

Summa = 2621,47 » 79.

spec. Gew. berechnet 2,949, gefunden 2,926 — 2,942.

29. Serpentin.  $3(\text{MgO} + 2\text{H}_2\text{O}) + 2(3\text{MgO} + 2\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 187.

4SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	2309,24	Atomvol.	76
9MgO	»	2325,15	»	63
6H <sub>2</sub> O	»	674,88	»	48

Summa = 5309,27      »      187.

spec. Gew. berechnet 2,523, gefunden 2,507 — 2,56.

30. Wörthit.  $5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$ . Atomvol. 209.

5SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	2886,55	Atomvol.	95
6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	3853,98	»	90
3H <sub>2</sub> O	»	337,44	»	24

Summa = 7077,97      »      209.

spec. Gew. berechnet 3,01, gefunden 3.

Das Atomvolum des Fluor scheint, wie das der übrigen Salzbilder, in seinen Verbindungen verschiedene Contractionen zu erleiden; wir haben dasselbe in der obigen Tabelle = 4 angenommen, wie es die Berechnung des Flußspaths zu verlangen scheint; im Topas dürfen wir es aber nur mit einem halb so großen Volum annehmen. Folgende Rechnungen zeigen dies.

1. Flußspath. CaF<sub>2</sub>. Atomvolum 14.

Ca	Atomgew.	256,0	Atomvol.	6
2F	»	233,8	»	8

Summa = 489,8      »      14.

spec. Gew. berechnet 3,11, gefunden 3,09 — 3,18.

2. Topas.  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_2\text{F}_6) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3)$ . Atomvol. 257.

6SiO <sub>3</sub>	Atomgew.	3463,9	Atomvol.	114
7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	4496,3	»	105
2Al	»	684,8	»	12
12F	»	1402,5	»	24

Summa = 10047,7      »      257.

spec. Gew. berechnet 3,504, gefunden 3,499 — 3,545.

Anhangsweise lasse ich hier noch die berechneten Dichtigkeiten einiger Mineralkörper folgen, welche streng genommen nicht hierher gehören.

1. Magneteisen. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO. Atomvolum 24.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Atomgew.	978,4	Atomvol.	17
FeO	»	439,2	»	7

Summa = 1417,6      »      24

spec. Gew. berechnet 5,25, gefunden 4,9 — 5,2.

2. Pyrolusit. MnO<sub>2</sub>. Atomvolum 10.

Mn	Atomgew.	345,89	Atomvol.	4
2O	»	200,00	»	6

Summa = 545,89      »      10

spec. Gew. berechnet 4,85, gefunden 4,7 — 4,9.

3. Titaneisen.  $2\text{FeO} + 3\text{TiO}_2$ . Atomvolum 44.  
 $2\text{FeO}$  Atomgew. 878,4 Atomvol. 14  
 $3\text{TiO}_2$  » 1510,9 » 30  


---

Summa = 2389,3 » 44.  
spec. Gew. berechnet 4,82, gefunden 4,62—489.
4. Titanit.  $(\text{CaO} + 3\text{TiO}_2) + (\text{CaO} + 2\text{SiO}_3)$ . Atomvolum 86.  
 $2\text{SiO}_3$  Atomgew. 1154,62 Atomvol. 38  
 $3\text{TiO}_2$  » 1510,98 » 30  
 $2\text{CaO}$  » 712,04 » 18  


---

Summa = 3377,64 » 86.  
spec. Gew. berechnet 3,49, gefunden 3,49 und 3,6.
5. Buntkupfererz.  $3\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ . Atomvol. 74.  
 $3\text{Cu}_2\text{S}$  Atomgew. 2977,7 Atomvol. 45  
 $\text{Fe}_2\text{S}_3$  » 1281,9 » 29  


---

Summa = 4259,6 » 74.  
spec. Gew. berechnet 5,11 gefunden 5,003 (Mohs).
6. Berthierit.  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{FeS}$ . Atomvolum 125.  
 $2\text{Sb}_2\text{S}_3$  Atomgew. 4432,8 Atomvol. 86  
 $3\text{FeS}$  » 1621,1 » 39  


---

Summa = 6053,9 » 125.  
spec. Gew. berechnet 4,30, gefunden 4,28.
7. Miargyrit.  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Atomvolum 63.  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  Atomgew. 1552,8 Atomvol. 20  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  » 2216,4 » 43  


---

Summa = 3769,2 » 63.  
spec. Gew. berechnet 5,32, gefunden 5,4.
8. Sprödglasserz.  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Atomvolum 163.  
 $6\text{Ag}_2\text{S}$  Atomgew. 9316,7 Atomvol. 120  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  » 2216,4 » 43  


---

Summa = 11533,1 » 163.  
spec. Gew. berechnet 6,29, gefunden 6,2—6,3.
9. Rothgültigerz, dunkles.  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Atomvol. 103.  
 $3\text{Ag}_2\text{S}$  Atomgew. 4658,4 Atomvol. 60  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  » 2216,4 » 43  


---

Summa = 6874,8 » 103.  
spec. Gew. berechnet 5,93, gefunden 5,79—5,85.
10. Rothgültigerz, liches.  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ . Atomvol. 101.  
 $3\text{Ag}_2\text{S}$  Atomgew. 4658,4 Atomvol. 60  
 $\text{As}_2\text{S}_3$  » 1543,5 » 41  


---

Summa = 6201,9 » 101.  
spec. Gew. berechnet 5,45, gefunden 5,53—5,59.

11. Speißkobalt.  $\text{CoAs}_2$ . Atomvolum 18.  
 Co Atomgew. 368,99 Atomvol. 4  
 2 As » 940,08 » 14  


---

 Summa = 1009,07 » 18.  
 spec. Gew. berechnet 6,47, gefunden 6,4—6,6.
12. Kobaltblüthe.  $3\text{CoO} + \text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 104.  
 3 CoO Atomgew. 1406,97 Atomvol. 21  
 $\text{As}_2\text{O}_5$  » 1440,08 » 29  
 6  $\text{H}_2\text{O}$  » 674,88 » 54  


---

 Summa = 3521,93 » 104.  
 spec. Gew. berechnet 3,01, gefunden 2,948—3,03.
13. Euchroit.  $4\text{CuO} + \text{As}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 113.  
 4 CuO Atomgew. 1982,80 Atomvol. 28  
 $\text{As}_2\text{O}_5$  » 1440,08 » 29  
 8  $\text{H}_2\text{O}$  » 899,84 » 56  


---

 Summa = 4322,72 » 113.  
 spec. Gew. berechnet 3,4, gefunden 3,389—3,41.
14. Hydroboracit.  $(3\text{CaO} + 4\text{BO}_3) + (3\text{MgO} + 4\text{BO}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$ .  
 Atomvolum 348.  
 3 CaO Atomgew. 1068,06 Atomvol. 27  
 3 MgO » 775,05 » 21  
 8  $\text{BO}_3$  » 3489,64 » 120  
 18  $\text{H}_2\text{O}$  » 2024,64 » 180  


---

 Summa = 735,36 » 348.  
 spec. Gew. berechnet 1,88, gefunden 1,9.
15. Bleihornerz.  $\text{PbCl}_2 + (\text{PbO} + \text{CO}_2)$ . Atomvolum 51.  
 $\text{PbCl}_2$  Atomgew. 1737,1 Atomvol. 28  
 PbO » 1394,5 » 13  
 $\text{CO}_2$  » 276,4 » 10  


---

 Summa = 3408,0 » 51.  
 spec. Gew. berechnet 5,94, gefunden 6,06.
16. Baryto=Calcit.  $(\text{BaO} + \text{CO}_2) + (\text{CaO} + \text{CO}_2)$  Atomvol. 45.  
 BaO Atomgew. 956,88 Atomvol. 16  
 CaO » 356,04 » 9  
 2  $\text{CO}_2$  » 552,86 » 20  


---

 Summa = 1865,78 » 45.  
 spec. Gew. berechnet 3,68, gefunden 3,667.
17. Malachit.  $2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 34.  
 2 CuO Atomgew. 991,4 Atomvol. 14  
 $\text{CO}_2$  » 276,4 » 10  
 $\text{H}_2\text{O}$  » 112,5 » 10  


---

 Summa = 1380,3 » 34.  
 Das spec. Gew. wird angegeben zu 3,6—4,01 nach unsrer  
 Annahme erhalten wir 3,61; es muß indefs wahrscheinlich

dem Wasseratom ein kleineres Volum zugeschrieben werden, als sein natürliches, setzen wir es = 7, so ist das Atomvolum des Malachit = 31 und sein spec. Gew. = 3,96.

18. Kupferlasur.  $2(\text{CuO} + \text{CO}_2) + (\text{CuO} + \text{H}_2\text{O})$ . Atomvol. 48.

3 CuO	Atomgew.	1487,1	Atomvol.	21
2 CO <sub>2</sub>	»	552,8	»	20
H <sub>2</sub> O	»	112,5	»	7

Summa = 2152,4 » 48.

spec. Gew. berechnet 3,91, gefunden 3,7—3,9.

19. Apatit.  $3(3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \text{CaCl}_2$ . Atomvolum 184.

9 CaO	Atomgew.	3204,9	Atomvol.	81
3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	2676,9	»	75
CaCl <sub>2</sub>	»	698,8	»	28

Summa = 6580,5 » 184.

spec. Gew. berechnet 3,18, gefunden 3,21. — Das natürliche Atomvolum der Phosphorsäure ist (für 2P = 20, 5O = 15) 35, sie hat sich aber in ihren Salzen auf 25 contrahirt, oder 2 Atomvolumina des Phosphors haben sich auf eines zusammengezogen. Mit dieser Annahme läßt sich auch die Dichtigkeit der beiden folgenden Mineralien erklären.

20. Grünbleierz.  $3(3\text{PbO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \text{PbCl}_2$ . Atomvol. 220.

9 PbO	Atomgew.	12550,5	Atomvol.	117
3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	2676,9	»	75
PbCl <sub>2</sub>	»	1737,1	»	28

Summa = 16964,5 » 220.

spec. Gew. berechnet 6,86, gefunden 6,9—7,2. Es verdient bemerkt zu werden, daß Choralcium und Chlorblei in diesen beiden Mineralien dasselbe Atomvolum beibehalten haben, welches oben für dieselben im isolirten Zustande gefunden wurde.

21. Libethenit.  $4\text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Atomvolum 73.

4 CuO	Atomgew.	1982,8	Atomvol.	28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	892,3	»	25
2 H <sub>2</sub> O	»	224,9	»	20

Summa = 3100,0 » 73.

spec. Gew. berechnet 3,77, gefunden 3,6—3,8.

Es ist zu bedauern, daß uns das specifische Gewicht der Phosphorsäure, ihrer Hydrate und Salze nicht genügend bekannt ist, weil zu vermuthen steht, daß mit den verschiedenen Modificationen dieser Säure auch mehr oder weniger verschiedene Volumverhältnisse verbunden sein werden, deren Ermittlung vielleicht zur Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens derselben beitragen könnte. Ich versuchte es das gewöhnliche phos-

phorsäure (Phosphorsäure) Natron von der Form  $2\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 25\text{H}_2\text{O}$  und das paraphosphorsäure (Phosphorsäure) von der Form  $2\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$  der Rechnung zu unterwerfen, indem ich in beiden das obige Atomvolum der Phosphorsäure beibehielt. Da Tünnermann das specifische Gewicht des ersten Salzes = 1,5139 angibt, so wird man das Atomvolum desselber = 264 setzen können (berechnetes spec. Gew. = 1,511), entstanden aus

$$\begin{array}{r} 2\text{NaO} = 28 \\ \text{P}_2\text{O}_5 = 25 \\ 25\text{H}_2\text{O} = 211 \\ \hline \text{Summa} = 264. \end{array}$$

Nehmen wir das Atomvolum des basischen Wassers = 7 an, so bleiben für die 24 Atome Krystallwasser 204 Volumeinheiten übrig, für jedes mithin 8,5, oder 12 Atome wären mit dem Volum 8, die 12 andern mit dem Volum 9 zugegen. Für das zweite Salz fand Tünnermann das specifische Gewicht 1,9059, setzen wir sein Atomvolum = 132, der Hälfte des vorigen gleich, entstanden aus

$$\begin{array}{r} 2\text{NaO} = 28 \\ \text{P}_2\text{O}_5 = 25 \\ 10\text{H}_2\text{O} = 79 \\ \hline \text{Summa} = 132. \end{array}$$

so wird das berechnete specifische Gewicht dem gefundenen fast ganz gleich, und wenn wir auch hier ein Atom Wasser mit dem Volum 7 annehmen, so bleibt für jedes der übrigen 9 Atome ein Volum = 8. Es möchte hierin wenigstens dafür eine Erklärung liegen, daß das erste Salz ein verwitterndes ist, während dem letztern diese Eigenschaft fehlt.

### G. Organische Stoffe.

Wollen wir es schließlich versuchen die in den vorstehenden Rechnungen zur Anwendung gebrachten Grundsätze der Volumtheorie auch auf Stoffe organischer Mischung auszudehnen, so ließe sich vermuthen, daß hier, wo wir es nur mit wenigen Elementen zu thun haben, sich bald nicht nur eine richtige Kenntniß ihrer Atomvolumina selbst, sondern auch der Gesetze erlangen lassen müßte, nach welchen die Contraction und Expansion derselben erfolgt; so mannigfach aber in diesen Gemischen das Verhältniß ist, in welchem die einzelnen Bestandtheile zusammentreten, eben so verschiedenartig scheinen, auf den ersten Anblick wenigstens, auch ihre Volumverhältnisse zu sein.

Die Mannigfaltigkeit der Condensation, welche Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser erleiden, ist mehrfach besprochen worden; die Polymorphie des Kohlenstoffs, welchem wir als Diamant das Atomvolum 2, in manchen seiner Verbindungen



das Volum 4 (dem Graphit nahe entsprechend) beilegen konnten ist hinreichend bekannt, und läßt auf eine noch größere Mannigfaltigkeit der Volumverhältnisse schließen. Das Äquivalentvolum des Stickstoffs haben wir oben = 7 gesetzt, es könnte jedoch, so weit unsre Berechnungen darüber Aufschluß geben, diese Zahl auch für das Atomvolum gelten, wodurch sein Äquivalent = 14 würde, und wir finden es in der That mit diesem Volum in den salpetersauren Salzen. Wir haben dem Ammonium oben das Atomvolum 19 beigelegt, weil wir genöthigt waren seinem hypothetischen Dryde in den Sauerstoffsalzen das Volum 22 zu geben; das natürliche Äquivalentvolum des Ammoniak müßte aber = 28, das des Ammonium = 35 und das seines Dryds = 38 sein, und das erstere scheint wirklich in seiner Verbindung mit Wasser sein natürliches Volum beizubehalten. Die Verbindung von  $N_2H_6 + 4H_2O$  würde bei einem Atomgewicht von 664 einer Ammoniakflüssigkeit von 32,3 Prozent Ammoniakgehalt entsprechen, deren specifisches Gewicht nach Davy etwa = 0,873 zu setzen ist; das Atomvolum dieser Verbindung fiel demnach zwischen 67 und 68, diese letztere Zahl wäre aber gerade aus einem Äquivalentvolum Ammoniak = 28 und dem Volum von 4 Atomen Wasser = 40 entstanden. — Das natürliche Äquivalentvolum des Cyan würde = 15 sein (aus 2 C = 8 und 2 N = 7), da aber Faraday das specifische Gewicht des flüssigen Cyan = 0,9 schätzt, so können wir ihm das doppelte Volum = 30 beilegen, was einer Dichtigkeit = 0,97 entspräche; das Äquivalentvolum des Cyan wäre demnach im freien Zustande dem des Chlor gleich; in seinen Verbindungen scheint es aber mancherlei Contractionen und Expansionen zu erleiden.

Gerade die Elemente der organischen Körper sind es also, welche die größte Unsicherheit, oder wenigstens die größte Verschiedenheit der Volumverhältnisse darbieten; die wenigen Rechnungen, welche nun folgen, werden dafür den Beweis liefern, wenn auch einzelne Verhältnisse in ihnen eine befriedigende Erklärung zu finden scheinen.

1. Chlorcyan (festes).  $C_3N_3Cl_3$ . Atomgewicht 1158,8. Atomvolum 78:
 

für 3 C	= 12
» 3 N	= 21
» 3 Cl	= 45

Summa = 78.

Das berechnete spec. Gew. stimmt mit dem gefundenen 1,32 genau überein.

2. Cyanquecksilber.  $HgC_2N_2$ . Atomgew. 1595,7. Atomv. 52:
 

für Hg	= 8
» 2 C	= 16
» 2 N	= 28

Summa = 52.

Das Volum des Cyan wäre hier folglich noch einmal so groß wie im Chlorcyan; berechnetes spec. Gew. 2,73, gefunden 2,76.

3. Blausäure.  $C_2N_2H_2$ . Atomgewicht 342,4. Atomvolum 44:  
 für 2C = 16  
 » 2N = 14  
 » 2H = 14  


---

 Summa = 44.

Alle 3 Elemente haben folglich ihr natürliches Atomvolum verdoppelt; berechnetes specifisches Gewicht 0,692, gefunden 0,697 — 0,706.

4. Schwefelblausäure.  $C_2N_2H_2S_2$ . Atomgewicht 744,7. Atomvolum 62, wenn wir zu dem der Blausäure (44) zwei Atome Schwefel mit ihrem natürlichen Volum 18 addiren. Spec. Gew. berechnet 1,067, gefunden 1,022.

5. Blutlaugensalz.  $2KC_2N_2 + FeC_2N_2 + 3H_2O$ . Atomgew. 2646. Atomvolum 133:  
 für 2K = 42  
 » Fe = 4  
 » 3  $C_2N_2$  = 66  
 » 3  $H_2O$  = 21  


---

 Summa = 133.

Dem Cyan haben wir hier dieselbe Dichtigkeit wie im Chlorcyan beigelegt. Spec. Gew. berechnet 1,77, gefunden 1,73.

6. Honigstein.  $Al_2O_3 + 3C_4O_3 + 18H_2O$ . Atomgew. 4479,3. Atomvolum 242:  
 für  $Al_2O_3$  = 15  
 » 12C = 48  
 » 9O = 27  
 » 18  $H_2O$  = 152  


---

 Summa = 242.

Das Wasser hätte mithin hier das Atomvolum 9. — Specifisches Gewicht berechnet 1,65, gefunden 1,66.

7. Dralit (Humboldtitt).  $2(FeO + C_2O_3) + 3H_2O$ . Atomgewicht 2121,6. Atomvolum 86:  
 für 2FeO = 14  
 » 2  $C_2O_3$  = 42  
 » 3  $H_2O$  = 30  


---

 Summa = 86.

Spec. Gew. berechnet 2,19, gefunden 2,1 — 2,2. — Das natürliche Atomvolum der Dralsäure sollte = 17 sein; wir müssen ihr Volum aber auf 21 erhöhen (etwa für 3O = 9 und 2C = 12), wofür auch folgende Rechnung spricht.

8. Dralsäure (krystallisirt).  $C_2O_3 + 3H_2O$ . Atomgewicht 790.  
Atomvolum 46:

$$\begin{aligned} \text{für } C_2O_3 &= 21 \\ > H_2O &= 7 \\ > 2H_2O &= 18 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 64.$$

Dem basischen Wasser legen wir das Atomvolum 7, dem Krystallwasser aber das Atomvolum 9 bei. — Spec. Gew. berechnet 1,526, gefunden 1,507.

9. Alkohol.  $C_4H_{12}O_2$ . Atomgewicht 580,6. Atomvolum 64:

$$\begin{aligned} \text{für } 4C &= 16 \\ > 12H &= 42 \\ > 2O &= 6 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 64.$$

Die 3 Elemente wären hier folglich mit ihrem natürlichen Atomvolum zugegen, und das berechnete specifische Gewicht wäre 0,809, während, meist bei  $14^\circ$ , 0,791—0,796, von Delezenne bei  $0^\circ$  0,8119 gefunden wurde. Auch die Dichtigkeit seiner Verbindung mit Wasser habe ich für 2 Verhältnisse zu berechnen gesucht. Für  $C_4H_{12}O_2 + 6H_2O$  ist das Atomgewicht 1255,5, sein Atomvolum ist = 118, wovon 64 auf den Alkohol und 54 auf das Wasser kommen, welches demnach das Atomvolum 9 hätte; das berechnete specifische Gewicht ist = 0,945, aus Delezenne's Wägungen bei  $0^\circ$  abgeleitet sollte es = 0,938 sein. Für  $C_4H_{12}O_2 + 10H_2O$  ist das Atomgewicht 1705,4 und das Atomvolum 158, woraus das specifische Gewicht = 0,9595 gefunden wird, während es nach Delezenne 0,9602 sein sollte. Die Zahl 155 vertheilt sich auf:

$$\begin{aligned} C_4H_{12}O_2 &= 64 \\ 6H_2O &= 54 \\ 4H_2O &= 40 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 158.$$

Die berechneten Werthe stimmen also darin mit der Erfahrung überein, daß die größte Verdichtung eines Gemisches aus Wasser und Weingeist dann eintritt, wenn der Sauerstoffgehalt des Wassers 3 mal so groß ist, als der des Weingeistes.

10. Schwefeläther.  $C_4H_{10}O$ . Atomgewicht 466,1. Sein Atomvolum muß sich nach der Aethyltheorie aus dem des Alkohols ergeben; wenn man das Volum von einem Atom Wasser in Abzug bringt, und da dieses Wasser im Alkohol (Aethylorydhydrat) sehr fest gebunden erscheint, so wäre es am wahrscheinlichsten, daß dieses Volum (dem kleinsten bisher gefundenen entsprechend) = 7 zu setzen sei; wir müssen aber in der That jenes Wasseratom mit seinem natürlichen

Volum = 10 in Abzug bringen, und erhalten demnach das Atomvolum des Aethers = 54, also

$$\begin{array}{r} \text{für } 4\text{C} = 16 \\ \gg 10\text{H} = 35 \\ \gg 0 = 3 \end{array}$$

Summa = 54.

Das berechnete spec. Gew. 0,77 kommt dem (meist bei 14° und darüber) gefundenen 0,71 — 0,758 nahe genug; die Annahme dieses Atomvolums scheint sich aber auch aus folgenden zusammengesetzten Aetherarten zu rechtfertigen.

11. Draläther.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3$ . Atomgewicht 921, Atomvolum 75, für den Aether 54 und für die Dralsäure des in obigen Verbindungen erhaltenen Volum 21. Das berechnete spec. Gew. stimmt mit dem gefundenen 1,093 genau überein.
12. Essigäther.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Atomgewicht 1111,3, Atomvolum 110, indem wir für den Aether 54 und für die Essigsäure das Volum 56, was wir in ihren Hydraten fanden, in Rechnung bringen. Das berechnete spec. Gew. wäre hiernach 0,914, während 0,862 gefunden wurde.
13. Ameisenäther.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ . Atomgewicht 933,5. Tritt die Ameisensäure in einem ähnlichen Dichtigkeitsverhältnisse wie die Essigsäure mit dem Aether in Verbindung, so dürfen wir vom Atomvolum der Essigsäure nur das Volum von  $2\text{C} = 8 + 4\text{H} = 14$ , also 22 abziehen, um das der Ameisensäure zu erhalten. Addiren wir das so erhaltene Atomvolum dieser Säure 34 zu dem des Aethers 54, so erhalten wir das Atomvolum der Verbindung = 88, und daraus das spec. Gew. 0,94, während 0,92 gefunden wurde.
14. Bernsteinäther.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ . Atomgewicht 1098,8. Das Atomvolum der wasserfreien Bernsteinsäure muß = 39 sein, nämlich

$$\begin{array}{r} \text{für } 4\text{C} = 16 \\ \gg 4\text{H} = 14 \\ \gg 3\text{O} = 9 \end{array}$$

Summa = 39.

Das spec. Gew. derselben würde hiernach = 1,43 sein. Das Atomvolum des Bernsteinäthers ist mithin  $54 + 39 = 93$ . Spec. Gew. berechnet 1,048, gefunden 1,063.

15. Benzoeäther.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Atomgewicht 1900,6. Die wasserfreie Benzoesäure muß das Atomvolum 100 haben, nämlich

$$\begin{array}{r} \text{für } 14\text{C} = 56 \\ \gg 10\text{H} = 35 \\ \gg 3\text{O} = 9 \end{array}$$

Summa = 100.

Ihrem Hydrat würde man demnach das Volum 107 beilegen können, woraus sein spec. Gew. = 1,283 gefunden würde. Der Benzoeäther erhält also das Atomvolum  $54 + 100 = 154$ , woraus sich sein spec. Gew. zu 1,095 berechnet; gefunden wurde 1,0539.

16. Methylorydhydrat.  $C_2H_6O + H_2O$ . Atomgewicht 402,8. Atomvolum 42.

$$\begin{array}{r} \text{für } 2C = 8 \\ \text{» } 8H = 28 \\ \text{» } 2O = 6 \\ \hline \end{array}$$

Summa = 42.

Wir nehmen wie im Weingeist die 3 Elemente mit ihrem natürlichen Volum an, und erhalten daraus das spec. Gew. 0,852, während 0,798—0,825 gefunden wurde. Da das Methyloryd selbst dem Aether entspricht, so würde sein Atomvolum um 10 Volumeinheiten kleiner also = 32 sein, und mit demselben scheint es wirklich in die folgenden 5 Verbindungen einzugehn.

17. Schwefelsaures Methyloryd.  $C_2H_6O + SO_3$ . Atomgewicht 791,5. Atomvolum  $32 + 22 = 54$ , denn die Schwefelsäure hat hier das Volum 22, wie in ihren Hydraten. Das berechnete spec. Gew. ist 1,303, gefunden wurde 1,324.
18. Salpetersaures Methyloryd.  $C_2H_6O + N_2O_5$ . Atomgewicht 967,4. Atomvolum  $32 + 39 = 71$ , denn auch der Salpetersäure muß das Volum beigelegt werden, welches ihr in den Hydraten zukommt. Spec. Gew. berechnet 1,211, gefunden 1,182.
19. Essigsaures Methyloryd.  $C_2H_6O + C_4H_6O_3$ . Atomgewicht 933,5. Atomvolum  $32 + 56 = 88$ , da auch die Essigsäure mit dem Volum 56 in diese Verbindung eingeht, welches ihr im Essigäther und in ihren Hydraten beigelegt wurde. Spec. Gew. berechnet 0,943, gefunden 0,919.
20. Benzoesaures Methyloryd.  $C_2H_6O + C_{14}H_{10}O_3$ . Atomgewicht 1722,8. Atomvolum  $32 + 100 = 132$ . Das berechnete spec. Gew. ist 1,16, angegeben wird 1,1.
21. Methyljodür.  $C_2H_6 + 2J$ . Atomgewicht 1771,2. Atomvolum  $29 + 40 = 69$ ; wir setzten nämlich für 2J das Äquivalentvolum 40, wie oben im Jodsilber und Jodkalium. Spec. Gew. berechnet 2,28, gefunden 2,237.
22. Chloral.  $C_2H_2Cl_6O_2$ . Atomgewicht 1846,2. Atomvol. 107;

$$\begin{array}{r} \text{für } 4C = 16 \\ \text{» } 2H = 7 \\ \text{» } 6Cl = 78 \\ \text{» } 2O = 6 \\ \hline \end{array}$$

Summa = 107.

Für 2 Cl setzen wir das Volum 26, wie es oben in mehreren Chlorverbindungen vorkam. Das spec. Gew. des Chloral berechnet sich hiernach zu 1,533, gefunden wurde 1,502.

23. Bromal.  $C_4H_2Br_6O_2$ . Atomgewicht 3451,1. Atomvolum 89.
- |           |     |
|-----------|-----|
| für 4 C = | 16  |
| » 2 H =   | 7   |
| » 6 Br =  | 60  |
| » 2 O =   | 6   |
| <hr/>     |     |
| Summa =   | 89. |

Für 2 Br ist das Aequivalentvolum 20, wie oben im Bromblei und Bromsilber, angenommen worden. Spec. Gew. berechnet 3,446, gefunden 3,34.

24. Formomethylal.  $C_6H_{16}O_4$ . Atomgew. 958,4. Atomvol. 92;
- |           |     |
|-----------|-----|
| für 6 C = | 24  |
| » 16 H =  | 56  |
| » 4 O =   | 12  |
| <hr/>     |     |
| Summa =   | 92. |

Das berechnete spec. Gew. ist 0,922, gefunden wurde 0,855.

25. Chloracetylsäure.  $C_4Cl_6O_3 + H_2O$ . Atomgewicht 2046,1. Atomvolum 110;
- |                      |      |
|----------------------|------|
| für 4 C =            | 16   |
| » 6 Cl =             | 78   |
| » 3 O =              | 9    |
| » H <sub>2</sub> O = | 7    |
| <hr/>                |      |
| Summa =              | 110. |

Wir nehmen das Chlor mit demselben Volum wie im Chloral an, und legen dem basischen Wasser, wie im Essigsäurehydrat, das Atomvolum 7 bei, woraus sich das spec. Gew. zu 1,653 berechnet, während 1,617 gefunden wurde. Wollten wir das Wasser mit seinem natürlichen Atomvolum 10 in Rechnung bringen, so erhielten wir das dem gefundenen noch näher kommende spec. Gew. 1,609.

26. Weindöl.  $C_4H_8$ . Atomgewicht 355,7. Sein natürliches Atomvolum sollte = 44 seyn, wir müssen aber für das flüssige eine Contraction auf 34, und für das feste (Aetherin) eine solche auf 32 Volumeinheiten annehmen, woraus sich für das flüssige das spec. Gewicht 0,929 und für das feste 0,98 berechnet; gefunden wurde respective 0,921 und 0,98.
27. Terpenhindoil.  $C_5H_8$ . Atomgewicht 4,32. Das natürliche Atomvolum desselben würde = 48 seyn, es muß aber eine Contraction desselben auf 44 Volumeinheiten angenommen werden, was einem spec. Gew. = 0,872 entsprechen würde, während 0,88 — 0,99 gefunden wurde.
28. Stärkemehl.  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . Atomgewicht 2041,9. Das natürliche Atomvolum desselben 148 muß man auf 118 Volum-

einheiten verdichtet betrachten, und will man den 12 Atomen Kohlenstoff ihr natürliches Volum = 48 lassen, so kommen auf die hypothetisch mit ihm verbundenen 10 Atome Wasser 70, auf jedes also 7 Volumeinheiten. Das nach dieser Annahme berechnete spec. Gewicht 1,53 stimmt mit dem gefundenen ganz überein.

29. Rohrzucker (krystallisirt).  $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ . Atomgewicht 2154,4. Wären die 3 Elemente des Zuckers mit demselben Volum, wie im Stärkmehl zugegen, so dürfte man erwarten sein Atomvolum wenigstens um 7 Volumeinheiten größer als das des letztern, also = 125 zu finden; dann würde aber sein spec. Gew. dem des Stärkmehls gleich sein, während man es meist = 1,606 angibt. Legen wir ihm das Atomvolum 120 bei, entstanden aus

$$\begin{array}{r} 12 C = 48 \\ 10 H_2O = 65 \\ H_2O = 7 \end{array}$$

$$\text{Summa} = 120.$$

so käme auf jedes der 10 mit dem Kohlenstoff hypothetisch verbundenen Wasseratome ein Volum von 6,5. Das spec. Gew. des Rohrzuckers würde dann 1,596 sein.

18. Traubenzucker. (krystallisirt).  $C_{12}H_{24}O_{12} + 2H_2O$ . Atomgewicht 2492. Sein natürliches Atomvolum sollte 188 sein, das wirkliche kann aber nur zu 160 angenommen werden. Bringen wir davon für 12 C wie vorhin 48 Volumeinheiten in Abzug, so bleiben für Wasserstoff und Sauerstoff, oder für 14 Atome Wasser 112, für jedes Atom Wasser also 8 Volumeinheiten übrig; das spec. Gew. wäre dann 1,384, gefunden wurde 1,386. — Die Verwandlung von Stärkmehl und Rohrzucker in Traubenzucker durch die katalytische Wirkung der Schwefelsäure bestände mithin nicht nur in einer Aufnahme von Wasser, sondern zugleich in einer Expansion des in beiden schon vorhandenen hypothetischen Wassers.

Es würde nun von Interesse sein, an diese speciellen Resultate eine Betrachtung derjenigen allgemeinen Beziehungen zu knüpfen, welche vielleicht zwischen den ermittelten Volumverhältnissen jener Gemische und den physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben aufzufinden sein möchten; für eine solche Untersuchung fehlt es jedoch hier an Raum, ich begnüge mich deshalb an die Versuche zu erinnern, welche Kopp vom Standpunkte der Volumtheorie aus zur Erklärung des Isomorphismus gemacht hat, so wie an die Bemerkung Schröder's daß mit der Expansion der Atomvolumina in der Regel eine größere

Flüchtigkeit der Verbindungen verknüpft ist, wofür in der That auch die von uns für die flüssigen Chloride, für die freie Kohlensäure, Blausäure u. s. w. erhaltenen Werthe zu sprechen scheinen. Beachtenswerth dürften aber auch die Verhältnisse der Schmelzbarkeit und Auflöslichkeit sein; in letzterer Hinsicht fanden wir wenigstens gerade bei denjenigen schwefelsauren Salzen eine Contraction, welche sich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnen, bei dem schwefelsauren Bleioryd, Baryt und Strontian, und wenn sich das schwefelsaure Kali ihnen anschloß, so ist dies wenigstens unter den Kalisalzen eines der schwerlöslichsten.

Wichtiger aber für die Begründung der Volumtheorie selbst muß es sein, auf dasjenige aufmerksam zu machen, was, wie es scheint, jene Theorie von den Hypothesen unabhängig machen kann, welche mit Recht oft als sehr willkürlich erscheinen mochten. Abgesehen davon, was in dieser Hinsicht eine nur zu oft ungenügende Kenntniß des specifischen Gewichts der Körper verschuldet, so sind es vorzüglich die, aus den beobachteten Dichtigkeiten hergeleiteten Contractionen und Expansionen und ihre Uebertragung auf einen, oder auf alle Bestandtheile des Gemisches, welche die Bestimmung der Atomvolumina unsicher und oft hypothetisch machen. So lange diese Aenderungen der Atomvolumina bei der Mischung nicht auf einem andern Wege controllirt, und unter gewisse allgemeine, wenn auch nur für einzelne Verbindungsgruppen geltende Gesetze gebracht werden können, wird die Volumtheorie ihre Hauptaufgabe, die Berechnung des specifischen Gewichts der Gemische aus ihren Bestandtheilen, nicht mit Sicherheit zu lösen im Stande sein.

Vor Allem aber sind es ohne Zweifel gewisse thermische Verhältnisse, durch deren genaue Ermittlung wir die zur Bestimmung jener unbekanntten Größen erforderlichen Bedingungengleichungen zu erhalten hoffen dürfen, denn Expansion und Contraction können wir uns nicht wohl ohne Bindung und Entlassung von Wärme denken. Leider sind unsre Kenntnisse hinsichtlich der bei chemischen Mischungen eintretenden quantitativen Wärmeveränderungen noch sehr dürftig, um so mehr sind die von H e s s unternommenen hieher gehörigen Versuche aller Anerkennung werth. Auch eine genaue Kenntniß der Temperaturen, bei welchen verschiedene Verbindungsstufen derselben Bestandtheile ganz oder theilweise zersetzt werden, fehlt uns noch größtentheils, sie würde uns aber gewiß häufig z. B. bei der Bestimmung des Atomvolums des Wassers in seinen Verbindungen, große Dienste thun. Den bedeutendsten Nutzen müßte aber, so sollte man wenigstens meinen, die Volumtheorie aus der Kenntniß der specifischen Wärme der Körper ziehen können; es sei deshalb erlaubt in dieser Beziehung einige, wenn auch nur sehr flüchtige Betrachtungen anzustellen.

Gegen die Gültigkeit des sogenannten Dulong's und Petit'schen Gesetzes, nach welchem die specifische Wärme der



Elemente sich umgekehrt wie die Atomgewichte derselben verhalten, oder, was dasselbe ist, nach welchem die Producte aus beiden gleich sein sollen, ist mit Recht die ungleiche Zunahme der specifischen Wärme bei höhern Temperaturen, dem unter allen Wärmeverhältnissen unveränderlichen Atomgewichte gegenüber, eingewandt worden. Soll deshalb jenes Gesetz dennoch als wahr gelten, so müßte die Bestimmung der specifischen Wärme, abgesehen von allen übrigen Fehlerquellen, sich nicht sowohl für alle Elemente auf dieselbe Temperatur, sondern vielmehr für jedes Element auf einen besondern, vielleicht von seiner Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit abhängigen Wärmegrad beziehen. Es tritt mithin bei diesen Untersuchungen dasselbe ein, was auch die Bestimmung des Atomvolums der Elemente nur bedingt richtig erscheinen läßt, weil auch hier die Temperatur, bei welcher das specifische Gewicht gefunden wurde, und oft zugleich ein von andern Umständen abhängiger Dichtigkeitszustand der Körper sehr in Betracht kommt.

Das Product der specifischen Wärme eines Körpers in sein Atomgewicht nennen wir seine Atomwärme; allen Elementen kommt folglich dieselbe Atomwärme zu, und sie wird (das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 und die specifische Wärme des Wassers = 1 gesetzt) im Mittel aus den Versuchen von Dulong und Petit durch die Zahl 37,5 ausgedrückt, merkwürdiger Weise gerade der dritte Theil der Atomwärme des aus 3 Atomen bestehenden Wassers, da seine Atomwärme dem Atomgewichte 112,5 gleich sein muß. Nach den umfangreichern neuesten Versuchen von Regnault fällt aber diese Zahl zwischen 38 und 42, wir wollen deshalb die natürliche Atomwärme eines Elementes = 40 setzen, woraus sich schon ergibt, daß im Wasser nicht alle 3 Atome mit ihrer natürlichen Atomwärme zugegen sein können.

Für Gemische von analoger Zusammensetzung glaubte Neumann aus einer Reihe trefflicher Untersuchungen die, wenn auch ebenfalls nur bedingte Richtigkeit jenes Gesetzes geltend machen zu können; und die neuesten Versuche Regnault's veranlaßten diesen Physiker dies Gesetz in seiner allgemeinsten Fassung so auszudrücken: Bei allen zusammengesetzten Körpern von gleicher atomistischer und ähnlicher chemischer Zusammensetzung stehen die specifischen Wärmen im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte. Die Bestimmung der Atomvolumina solcher vergleichbaren Gemische müßte die Gültigkeit dieses Gesetzes nothwendig dadurch zu erkennen geben, daß wir in ihnen gleiche Contractio- nen und Expansionen anzunehmen genöthigt würden; leider stehen unsre obigen Berechnungen damit nicht ganz im Einklang, wir mußten denselben vielmehr selbst bei analogen Gemischen nicht selten ungleiche Aenderungen der Dichtigkeit zu Grunde

legen. Wollen wir deshalb nicht der Vermuthung Raum geben, daß jene Ausnahmen durch eine genauere Bestimmung der specifischen Gewichte wegfallen werden, so steht schon von diesem allgemeinen Standpunkte aus die Volumtheorie mit den Gesetzen der specifischen Wärme in Widerspruch. Dennoch mag es nicht unzweckmäßig erscheinen die von Regnault in Untersuchung gezogenen Verbindungen der Reihenfolge nach durchzugehen, nicht nur um die Atomwärme der Gemische wo möglich auf die ihrer Bestandtheile zurückzuführen, sondern auch um die einzelnen Ergebnisse dieser Bestimmungen mit den Resultaten der Volumtheorie zu vergleichen. Schon Schröder hat einige solche Vergleiche angestellt, die in der That eine überraschende Uebereinstimmung der Wärme- und Volumverhältnisse zu ergeben schienen; er hat indeß nur einzelne Fälle ausgewählt, ohne andere zu beachten, die keineswegs ein so einfaches, nicht selten sogar, wie wir sehen werden, ein entgegengesetztes Verhältniß wahrnehmen lassen. Ich bemerke zuvor noch, daß ich außer Regnault's Versuchen auch die von Neumann, so wie die von de la Rive und Marcet berücksichtigt habe.

### A. Dryde.

1. Von der Form RO. Die mittlere Atomwärme findet Neumann, der 5 solcher Dryde untersuchte, = 69,7, schließen wir indeß die Kalkerde, deren Zahl auf 77,2 steigt, als irrig aus, so stellt sich dieses Mittel auf 68,2. Aus 7 Dryden dieser Art leitet Regnault ihre mittlere Atomwärme 72,03 ab; Nickeloryd gab 76,21, und Regnault macht selbst auf die wahrscheinliche Ursache dieses Resultates aufmerksam; schließen wir es deshalb aus, so erhalten wir das Mittel 71,3. Merkllich niedriger fielen nach ihm die Werthe für Zinkoryd (63,03) und Talkerde (62,77) aus, während die von Neumann dafür erhaltenen Zahlen (66,4 und 71,2) sich dem obigen Mittel nahe genug anschließen. Nehmen wir an, das Metall gehe mit seiner ursprünglichen Atomwärme = 40 in die Verbindung ein, so können wir die Atomwärme des Sauerstoffs in diesen Dryden = 30, die theoretische Atomwärme der Verbindung also = 70 setzen. — Das Atomvolum der Dryde RO ließ sich, wie wir oben gesehen haben, unmittelbar aus dem Atomvolum des Metalles, und dem = 3 angenommenen Atomvolum des Sauerstoffs herleiten; ob der letztere, wenn er mit diesem Volum auftritt, schon eine Contraction erlitten habe, bleibt uns unbekannt; es findet mithin hier zwischen Atomwärme und Atomvolum kein Widerspruch statt.

2. Von der Form  $R_2O_3$ . Aus 3 dieser Dryde bestimmte Neumann die mittlere Atomwärme zu 178,2, lassen wir jedoch Chromoryd, dessen Atomwärme auf 196,3 stiege, wegfallen, so erhalten wir als Mittel 169,15. Regnault gibt als Mittel

von 5 Dryden die Zahl 169,73, aber auch er erhielt für das Chromoryd eine höhere Wärme, nämlich 180,01, und das Wis-muthoryd kommt ihm sehr nahe. Lassen wir für diese Dryde dieselbe Annahme wie für die von der Form  $RO$  gelten, so würde ihre theoretische Atomwärme (für  $2R = 80 + 30 = 90$ ) = 170 sein. Die Atomvolumina ließen sich allerdings für die meisten Dryde dieser Art auf eine entsprechende Weise bestimmen, aber gerade dem Chromoryd, dessen Atomwärme am höchsten stieg, mußten wir eine Contraction um 4 Volumeinheiten, und der arsenigen Säure, deren Atomwärme merklich unter dem Mittel zurückbleibt (nach Regnault = 158,56, nach de la Rive und Marcet = 162,94) eine Expansion um 7 Volumeinheiten zuschreiben; hier stehen also Atomwärme und Atomvolum im Widerspruch. — Die mittlere Atomwärme für Corund und Saphir fand Regnault zu 133,24, Neumann zu 129,46; 130 ist aber die theoretische Atomwärme eines Dryds von der Form  $RO_3$ , wir müßten demnach die beiden Atome Aluminium mit der Wärme eines Atoms in Rechnung bringen, denn  $40 + 90 = 130$ . Nur die Bestimmung des specifischen Gewichts des Aluminium kann entscheiden, ob wir dieselbe Annahme auch für das Atomvolum dieses Metalles zu machen haben. — Für Magneteisen fand Regnault die Atomwärme 237,87, Neumann 232,62; sind beide Drydationsstufen des Eisens, wofür die oben berechnete Dichtigkeit spricht, mit ihrer theoretischen Atomwärme zugegen, so müßte diese Zahl = 240 sein.

3. Von der Form  $RO_2$ . Die theoretische Atomwärme dieser Dryde wäre, nach der bei der vorigen Gruppe gemachten Voraussetzung, = 100; Regnault findet aber für Zinnsäure und Titansäure im Mittel 86,49, und Neumann, damit sehr übereinstimmend, 86,96; es hat mithin eine merkliche Verdichtung statt gefunden, und wir können allenfalls die Atomwärme des Metalles auf 30 erniedrigt annehmen, was die Zahl 90 geben würde. Es waren aber wirklich die electronegativen Dryde von der Form  $RO_2$ , welchen wir oben vorzüglich eine Contraction von 1—3 Volumeinheiten zuschreiben mußten, diese Contraction hätte aber für Zinnsäure und Titansäure gleich sein sollen, was nicht der Fall war, und der antimonigen Säure mußten wir eine der Zinnsäure gleiche Verdichtung beilegen, während sich Regnault durch die höhere Atomwärme derselben (95,92) bestimmen ließ, sie nicht mit in das Mittel aufzunehmen.

4. Von der Form  $RO_3$ . Ihre theoretische Atomwärme sollte = 130 sein, für Wolfram- und Molybdän-säure erhielt aber Regnault im Mittel nur 118,67, so daß auch hier die Atomwärme des Metalles = 30 angenommen werden kann, was die Zahl 120 geben würde. Merkwürdiger Weise verlangte die Volumtheorie für jene beiden Säuren eine Expansion um 8 Volumeinheiten. Die Atomwärme der Kiefelsäure und Borsäure deuten auf eine noch größere Contraction hin, indem für erstere

Regnault 110,48, Neumann 108,75 findet, und der letztern nach Regnault gar nur die Atomwärme 103,52 zukommt, was sich der theoretischen Atomwärme eines Drydes von der Form  $\text{RO}_2$  (100) sehr nähert. Wir werden bei den Salzen dieser Säuren auf diese Zahlen zurückkommen.

## B. Schwefelmetalle.

1. Von der Form  $\text{RS}$ . Aus 7 Verbindungen dieser Art findet Regnault die Atomwärme 74,51, da aber Schwefelkobalt, welches die kleinste Zahl (71,3) ergab, unrein war, so können wir das Mittel aus den übrigen 76,46 für genauer halten. Neumann fand für 4 derselben die Atomwärme 75,7, will man aber die sehr abweichende Blende nicht mit in Rechnung bringen, so erhöht sich diese Zahl auf 80,83; de la Rive und Marcet endlich fanden sogar für  $\text{HgS}$  die Zahl 87,58. Es mag deshalb schwer zu entscheiden sein, ob man beiden Elementen ihre natürliche Atomwärme beilegen soll, was die Zahl 80 geben würde, oder ob man, wie Schröder will, die Atomwärme des Schwefels auf 35 erniedrigen soll, woraus der Werth 75 erhalten würde. Für die letztere Ansicht sprechen allerdings die Atomvolumina dieser Verbindungen, bei welchen wir oben eine Contraction von 1—4 Volumeinheiten annahmen; daß aber Schwefelnickel verhältnißmäßig die stärkste Verdichtung erleidet, dafür gibt die specifische Wärme desselben keinen Grund an. Die specifische Wärme der 3 Schwefelmetalle von der Form  $\text{RS}$ , welchen wir eine Expansion beilegen mußten, ist leider nicht bestimmt worden.

2. Von der Form  $\text{R}_2\text{S}_3$ . Nur zwei Verbindungen dieser Art untersuchte Regnault, für  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fand er 186,21, für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  195,9. Wollen wir auch hier die Atomwärme des Schwefels = 35 setzen, so käme diesen Schwefelmetallen die Zahl 185 ( $2 \cdot 40 + 3 \cdot 35$ ) zu; so gut dies für  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  stimmt, für welches Schröder diese Ansicht geltend macht, so sehr weicht davon  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ab, und da außerdem Neumann für 2 Sorten  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  die Werthe 200,99 und 194,34 fand, so könnte man sich eben so gut für berechtigt halten den 5 Atomen dieser Gemische ihre natürliche Atomwärme beizulegen, was die Zahl 200 geben würde. Für eine Contraction sprechen jedoch die obigen Verhältnisse der Atomvolumina, wir mußten nämlich beiden Schwefelmetallen, von welchen hier die Rede ist, eine Verdichtung um 6 Volumeinheiten zuschreiben, so daß auf jedes Atom Schwefel 2 solcher Einheiten kommen würden. Ich bemerke nur noch, daß de la Rive und Marcet für  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  die ganz abweichende Atomwärme 285 fanden.

3. Von der Form  $\text{RS}_2$ . Die drei Bestimmungen bei Regnault harmoniren wenig, er findet für  $\text{FeS}_2$  96,45, für  $\text{SnS}_2$  135,66 und zwischen beide tritt  $\text{MoS}_2$  mit 123,46; die Ableitung des Mittles 118,5 hat deshalb wenig Werth, wenn auch diese Zahl der theoretischen Atomwärme 120 einer dreiatom-

migen Verbindung sehr nahe kommt. Regnault schließt  $\text{FeS}_2$  vom Mittel aus, die so erhaltene Zahl 129,56 würde mithin eine Expansion voraussetzen, während die oben für  $\text{SnS}_2$  und  $\text{MoS}_2$  berechneten Atomvolumina eine gleiche Verdichtung um 4 Volumeinheiten ergaben. Mehr hiermit übereinstimmend fand de la Rive und Marcet für  $\text{MoS}_2$  die Zahl 109,8, und Neumann gar nur 106,3; die Annahme einer Atomwärme des Schwefels = 35 würde für diese Verbindungen die Atomwärme 110 geben. Für  $\text{FeS}_2$  finden indeß alle Experimentatoren eine kleinere Zahl, Neumann erhält 94,54, de la Rive und Marcet haben 103,5 erhalten, das Mittel aus allen 3 Bestimmungen wäre 98,16; man könnte deshalb in ihm die Atomwärme des Schwefels auf 30 verringert annehmen, woraus die Zahl 100 erhalten würde. Merkwürdig aber ist es in der That, daß wir bei den Berechnungen des Atomvolums von  $\text{FeS}_2$  die größte bei den Schwefelmetallen vorkommende Verdichtung fanden.

4. Von der Form  $\text{R}_2\text{S}$ . Für  $\text{Cu}_2\text{S}$  gibt Regnault die Zahl 120,21, für  $\text{Ag}_2\text{S}$  dagegen die Zahl 115,86; hätten die 3 Atome ihre natürliche Atomwärme beibehalten, so erhielten wir 120, setzen wir dagegen die des Schwefels = 35, so finden wir 115. Dem  $\text{Cu}_2\text{S}$  haben wir oben eine Contraction um 2, dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  eine solche um eine Volumeinheit beigelegt, während die Atomwärmen beider im entgegengesetzten Sinne von einander abweichen.

Für die Meinung, daß man in den Schwefelmetallen im Allgemeinen die Atome mit ihrer natürlichen Wärme anzunehmen habe, könnte auch der Magnetkies angeführt werden. Seine Atomwärme ist nach Regnault im Mittel aus 2 Versuchen = 638,3, nach Neumann aus 5 Versuchen = 610,7, und da in ihm 15 Atome enthalten sind, so käme nach Regnault auf jedes Atom 42,5, nach Neumann nur 40,6; geben wir dagegen jedem Atom seine natürliche Wärme = 40, so würde die Atomwärme des Magnetkieses = 600 sein. Die Berechnung des specifischen Gewichts dieses Minerals machte indeß die Annahme einer nicht unbedeutenden Contraction nöthig, während in Folge der Wärmebestimmungen eher auf eine Expansion zu schließen wäre.

### C. Haloidsalze.

Der Kürze wegen stellen wir für die beiden ersten Gruppen die Chlor-, Brom- und Jodmetalle zusammen, und bezeichnen die Salzbilder im Allgemeinen mit H.

1. Von der Form  $\text{R}_2\text{H}_2$ . Hier erhielt Regnault:

für $\text{R}_2\text{Cl}_2$	im Mittel	158,64
» $\text{R}_2\text{Br}_2$ »	»	169,76
» $\text{R}_2\text{J}_2$ »	»	167,45

allgemeines Mittel = 165,28.

Nach diesem Mittelwerthe käme auf jedes Atom 41,32, was uns veranlassen könnte den Atomen ihre natürliche Wärme 40, folg-

lich diesen Verbindungen die Atomwärme 160 zuzuschreiben. Wollten wir die höhere Atomwärme der Brom- und Jodmetalle nicht als zufällig betrachten, und etwa den Salzbildern die Atomwärme 45 beilegen, so erhielten sie die Zahl 170. — Die Volumtheorie mußte den Chlor- und Brommetallen dieser Form eine Contraction von 4—13 Volumeinheiten zuschreiben, wobei jedoch zu bedenken bleibt, daß uns die wahren Atomvolumina von Chlor und Brom wohl kaum genügend bekannt sein dürften. Für die Jodmetalle waren wir dagegen oben genöthigt eine Expansion um 4—12 Volumeinheiten gelten zu lassen, und gerade auf  $K_2J_2$  und  $Ag_2J_2$ , für welche auch Regnault eine merklich höhere Atomwärme fand, kam die größte der genannten Expansionen.

2. Von der Form  $RH_2$ . Hier fand Regnault:

	für $RCl_2$	im Mittel	117,03
»	$RBr_2$	»	121,00
»	$RJ_2$	»	120,95

allgemeines Mittel = 119,66.

Die Zahl 120 drückt aber die theoretische Atomwärme einer dreiatomigen Verbindung aus. Die hierher gehörigen Berechnungen der Atomvolumina machten bei den Chlor- und Brommetallen dieser Form die Annahme einer ähnlichen Contraction, wie bei den vorhergehenden nöthig; den beiden untersuchten Jodmetallen dagegen schrieben wir eine Expansion um 4 Volumeinheiten zu.

Von Fluormetallen wurde nur Flußspath ( $CaF_2$ ) untersucht; nach Regnault ist seine Atomwärme = 105,31, nach Neumann = 101,98, so daß man den beiden Atomen Fluor nur die Wärme 60 oder 65 zuschreiben kann. Bei der Berechnung des Atomvolums dieses Minerals gaben wir dem Fluor das Äquivalentvolum 8, was hinter dem der übrigen Salzbilder sehr zurückbleibt.

3. Flüchtige Chloride von der Form  $RCl_4$ . Für  $SnCl_4$  fand Regnault die Atomwärme 239,18, und für  $TiCl_4$  227,63, die theoretische Atomwärme dieser Verbindungen sollte aber nur = 200 sein; erhöhen wir die Atomwärme des Chlors auf 45 oder 50, so erhielten wir für diese Verbindungen die Zahlen 230 und 240. — Die Atomvolumina beider Verbindungen sind oben nicht in Rechnung genommen worden; für  $SnCl_4$  wird das specifische Gewicht 2,28 angegeben, woraus ein Atomvolum = 63 folgen würde, es sollte aber = 69 sein, wir müssen folglich, wie bei einigen anderen flüchtigen Chloriden, eine Contraction um 6, oder für jedes Äquivalent Chlor eine solche um 3 Volumeinheiten annehmen.

4. Flüchtige Chloride von der Form  $R_2Cl_6$ . Die 2 hieher gehörigen Chloride lassen es zweifelhaft, ob man berechtigt ist, für beide dieselbe Annahme zu Grunde zu legen, denn Regnault fand für  $As_2Cl_6$  399,26 und für  $P_2Cl_6$  359,86. Das Mittel beider ist 379,5, nehmen wir dafür 380, und brin-

gen für 2R 80 in Abzug, so bleibt für 6Cl 300, für Cl selbst also 50, eine Zunahme der Atomwärme, die wir auch bei den vorhergehenden Chloriden annehmen konnten. In  $\text{As}_2\text{Cl}_6$  könnten wir aber auch das Atom Chlor mit  $\frac{4}{3}$  seiner natürlichen Atomwärme voraussetzen, die Atomwärme der Verbindung wäre dann  $80 + 320 = 400$ ; dieselbe Annahme ließe sich sogar für  $\text{P}_2\text{Cl}_6$  geltend machen, mit dem Unterschiede, daß für 2P die Äquivalentwärme 40 gesetzt würde, was dadurch gerechtfertigt erscheinen kann, daß wir oben in der Phosphorsäure den Phosphor nur mit der Hälfte seines Atomvolums angetroffen haben; dann wäre die Atomwärme von  $\text{P}_2\text{Cl}_6 = 360$ , und beide berechneten Werthe stimmten mit den gefundenen völlig überein.

In beiden Classen der flüchtigen Chloride treffen wir folglich, der früheren Behauptung entsprechend, eine merkliche Expansion, welche, in gewissem Sinne wenigstens auch das Atomvolum von  $\text{P}_2\text{Cl}_6$  rechtfertigt.

### D. Sauerstoffsalze.

Bei den Berechnungen der Atomvolumina einiger Salze bemerkten wir, daß die Säure in ihnen mit einem geringern Atomvolum aufzutreten scheint, als ihr im freien Zustande zukommt; auch die von Regnault ermittelten Atomwärmen dieser Verbindungen führen uns auf die Annahme einer Contraction.

1. Salpetersäure Salze. Regnault fand für drei Salze der Form  $\text{R}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$  im Mittel 301,72, und für ein Salz von der Form  $\text{RO} + \text{N}_2\text{O}_5$  248,83; bringen wir für beide die natürliche Atomwärme der Basis (im ersten Salze mit 110, im zweiten mit 70) in Abzug, so bleibt für die Salpetersäure respective eine Atomwärme von 191,72 und 178,83. Da die Volumverhältnisse für eine gleiche Contraction in diesen Salzen sprechen, so möchte das, aus beiden Bestimmungen abgeleitete Mittel 185,2 für wahrscheinlich gelten, wornach den ersten Salzen die Atomwärme 295,2, den letztern 255,2 zuzufügen. Wollten wir dagegen der Salpetersäure die Atomwärme 190 beilegen (für  $2\text{N} = 40 + 5\text{O} = 150$ ), so daß ein Äquivalent Stickstoff nur mit der Wärme eines Atoms aufträte, so erhielten die Salze der ersten Form die Atomwärme 300, die der zweiten Form 260.

2. Phosphorsaure Salze. Regnault untersuchte nur einzelne derselben von 4 verschiedenen Formen, so daß hier auf Abweichungen nicht viel Gewicht gelegt werden kann. Nehmen wir auch hier die Basis mit ihrer natürlichen Atomwärme an, so erhalten wir für die Phosphorsäure selbst folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \text{aus } 2\text{R}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 &= 389,01 - 220 = 169,01 \\ \gg 2\text{RO} + \text{P}_2\text{O}_5 &= 302,14 - 110 = 192,14 \\ \gg \text{RO} + \text{P}_2\text{O}_5 &= 248,64 - 70 = 178,64 \\ \gg 3\text{RO} + \text{P}_2\text{O}_5 &= 397,96 - 210 = 187,96 \end{aligned}$$

---

mittlere Atomwärme für  $\text{P}_2\text{O}_5 = 181,94$

von dem für die Salpetersäure gefundenen Mittel wenig abweichend. Die wenigen oben angestellten Berechnungen des Atomvolums phosphoraurer Salze zeigte uns in ihnen die Phosphorsäure von ihrem natürlichen Atomvolum 35, auf das Volum 25 contrahirt; oder, was dasselbe war, wir mußten die 2 Atome Phosphor auf das Volum eines Atoms verdichtet betrachten. Sollte die specifische Wärme diesem Resultate entsprechen, so würde die Atomwärme von  $P_2O_5$  190 sein (für  $2P = 40 + 5O = 150$ ), was dem obigen Werthe wenigstens nahe käme, und mit der bei dem Chlorphosphor gemachten Hypothese im Einklang stände.

3. Arseniksaure Salze. Nur 2 Salze dieser Art wurden von Regnault untersucht; für  $K_2O + As_2O_5$  war die Atomwärme 317,31 und für  $3PbO + As_2O_5 = 409,37$ . Bringen wir die Atomwärme der Basen mit 110 und 210 in Abzug, so erhalten wir für  $As_2O_5$  selbst aus dem ersten Salze eine Atomwärme von 207,31 und aus dem zweiten von 199,37, wenig abweichende, und dem vorhergehenden Säuren sich annähernde Werthe. Ihr Mittel wäre 203,34, setzen wir dafür 200, so käme, 150 für 5 O abgezogen, auf 2As 50, also auf jedes Atom As eine Wärme = 25.

4. Chlorsaure Salze. Für  $K_2O + Cl_2O_3$  fand Regnault die Atomwärme 321,04, davon für  $K_2O$  110 in Abzug gebracht, läßt für die Chlorsäure eine Atomwärme = 211,04, ein der vorigen Säure nahe kommender Werth; nehmen wir dafür 210 an, so käme, 150 für 5 O in Rechnung gebracht, auf 2 Cl die Äquivalentwärme 60. Die Volumtheorie muß diesem Salze das Volum 69 beilegen, nämlich:

$$\begin{array}{r} \text{für K} = 21 \\ \text{» } 6O = 18 \\ \text{» } 2Cl = 30 \end{array}$$

$$\text{Summa} = 69.$$

Das berechnete specifische Gewicht wäre dann 1,974, während es Thenard zu 1,989 fand. Allen Elementen käme folglich, in diesem Salze, was auffallend erscheinen muß, ihr natürliches Atomvolum zu, und wenn man auch darin einen Grund der leichten Zerfetzbarkeit dieser Verbindung erblicken wollte, so erklärt sich wenigstens daraus die um 20 Einheiten geringere Atomwärme keineswegs.

Dem oben mit Regnault's Worten ausgedrückten allgemeinen Gesetze zufolge, sollten die Säuren von der Form  $R_2O_5$  dieselbe Atomwärme haben; wir fanden aber im Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{für } N_2O_5 = 185,28 \\ \text{» } P_2O_5 = 181,94 \end{array} \qquad \begin{array}{r} \text{für } As_2O_5 = 203,34 \\ \text{» } Cl_2O_4 = 211,04. \end{array}$$

Das aus diesen Zahlen erhaltene Mittel 195,4 mag im Ganzen wenig Werth haben, wenn es auch dem für die beiden ersten Säuren hypothetisch angenommenen Werthe 190 nahe kommt. Vielleicht sind nur die beiden ersten und die beiden letzten Säuren vergleichbar.



5. Schwefelsaure Salze. Die von Regnault untersuchten Salze von der Form  $R_2O + SO_3$  und  $RO + SO_3$ , geben für die Schwefelsäure dieselbe Atomwärme, denn  $206,8 - 110 = 96,8$  und  $166,15 - 70 = 96,15$ , also nahe  $\frac{3}{4}$  (97,5) der theoretischen Atomwärme dieser Säure 130. Neumann findet für die Salze  $RO + SO_3$  den geringern Werth 154,8, so daß für die Schwefelsäure nur die Atomwärme 94,8 bleibt. — Nach de la Rive und Marcet ist die spec. Wärme des Schwefelsäurehydrats ( $SO_3 + H_2O$ ) = 0,349, woraus sich ihre Atomwärme zu 174,85 berechnet; wir haben aber in dieser Verbindung das Hydratwasser mit dem Atomvolum 7, d. h. mit 0,7 seines natürlichen Volums annehmen müssen, bringen wir für dasselbe eine dieser Contraction proportionale Abnahme der Atomwärme in Rechnung, so bleibt dem Hydratwasser die Wärme 78,75, also ist  $174,85 - 78,75 = 96,1$  die Atomwärme der Schwefelsäure, was merkwürdig genug mit dem nach Regnault aus den schwefelsauren Salzen abgeleiteten Zahlen übereinstimmt. Eine solche Uebereinstimmung rechtfertigt aber leider die Volumtheorie selbst in sofern nicht, als sie die Schwefelsäure in ihren Salzen in einem um 4 oder 8 Volumeinheiten dichtern Zustande annehmen mußte, als in ihren Hydraten. — Vergleichen wir endlich jene 4 Salze, welchen wir eine größere Contraction als den übrigen zuschreiben mußten, so bemerken wir allerdings, daß Regnault für das Bleioxyd-, Baryt- und Strontiansalz eine etwas geringere specifische Wärme findet; die des schwefelsauren Kalis ist dagegen sogar etwas größer als die des entsprechenden Natronsalzes. — Sehen wir die Atomwärme der Schwefelsäure = 100, so käme, wenn 90 für 30 abgezogen wird, auf den Schwefel nur 10,  $\frac{1}{4}$  seiner natürlichen Atomwärme.

6. Borsäure Salze. Aus den 4 Gruppen dieser Salze, welche Regnault untersuchte, fanden sich für die Borsäure ( $B_2O_6$ ) folgende Werthe:

aus $R_2O$	+ $B_2O_6$	=	311,07	—	110	=	201,07	
» $RO$	+ $B_2O_6$	=	258,60	—	70	=	188,60	
» $2 R_2O$	+ $B_2O_6$	=	432,12	—	220	=	212,12	} *)
» $2 RO$	+ $B_2O_6$	=	331,09	—	140	=	191,08	

im Mittel für  $B_2O_6$  = 198,22

also für  $BO_3$  selbst  $\frac{198,22}{2} = 99,11$ , während oben für die freie Borsäure 103,52 gefunden wurde, eine Uebereinstimmung die gewiß kaum zu vermuthen war, und ein der Atomwärme der Schwefelsäure so nahe kommender Werth, daß man um so mehr für beide die Annahme der Zahl 100 rechtfertigen kann. — Das Atomvolum der Borsäure fanden wir, wie das der Schwefelsäure, im freien Zustande größer als in ihren Salzen.

\*) Die von Regnault für diese Salze angegebenen Atomgewichte mit hin auch ihre Atomwärmen, müssen verdoppelt werden, wenn sie den von ihm zu Grunde gelegten Formeln entsprechen sollen.

7. Kieselsaure Salze. Von Silicaten hat Regnault nur den Zirkon untersucht; wird er zu  $Zr_2O_3 + SiO_3$  angenommen, so ist seine Atomwärme 250,06, und ziehen wir davon für  $Zr_2O_3$  170 ab, so bleibt für  $SiO_3$  80; wollen wir dagegen der Zirkonerde hypothetisch die Atomwärme der Thonerde, 130, beilegen, so finden wir die Atomwärme der Kieselsäure zu 120; der von Regnault für die freie Kieselsäure gefundene Werth 110,48 fällt zwischen diese beiden Zahlen. Neumann hat eine größere Reihe von Silicaten der Prüfung unterworfen, unter welchen jedoch leider keine einfachen, namentlich schwermetallischen enthalten sind, die am ersten zur Entscheidung führen würden; dennoch scheinen mir die aus ihrer Berechnung erhaltenen Resultate der Mittheilung werth zu sein. Die Formeln der Mineralien, auf welche sich die Rechnung bezieht, sind schon oben angegeben worden, ich bemerke deshalb nur, daß ich für das Doppelatom Aluminium 40, für Kali und Natron 110, für Kalk- und Talkerde 70, und für das Doppelatom Fluor, der Berechnung des Flußspatthes gewäß 60 in Abzug bringe.

Diopsid	Atomw. 792,0	davon 420	gibt für $SiO_3$	$\frac{372}{4}$	= 93,0
Tremolit	» 592,6	» 280	» $SiO_3$	$\frac{312,6}{3}$	= 104,2
Zoisit	» 792,4	» 470	» $SiO_3$	$\frac{322,4}{3}$	= 107,5
Topas	» 2028,7	» 1350	» $SiO_3$	$\frac{678,7}{6}$	= 113,1
Albit	» 655,3	» 200	» $SiO_3$	$\frac{455,3}{4}$	= 113,8
Adular	» 659,0	» 200	» $SiO_3$	$\frac{459}{4}$	= 114,8

mittlere Atomwärme für  $SiO_3$  = 107,73

während die Atomwärme der freien Kieselsäure von Neumann zu 108,75, und von Regnault zu 110,48 bestimmt wurde. Schließen wir den Topas, der Unsicherheit seiner Formel und der Atomwärme des Fluor wegen, aus, und brächten die Thonerde mit ihrer theoretischen Atomwärme 170 in Abzug, so erhielten wir:

aus dem Diopsid	für $SiO_3$	= 93,0
» » Zoisit	» $SiO_3$	= 80,8
» » Tremolit	» $SiO_3$	= 104,2
» » Albit	» $SiO_3$	= 103,8
» » Adular	» $SiO_3$	= 104,8

im Mittel = 97,3

was mit den für Schwefelsäure und Borsäure gefundenen Werthen allerdings noch mehr übereinstimmen würde.

8. Chromsaure Salze. Die beiden Salze  $K_2O + CrO_3$  und  $K_2O + 2CrO_3$  haben nach Regnault eine Atomwärme von 229,83 und von 358,67; aus dem ersten ergibt sich für die Chromsäure selbst die Atomwärme 119,83, aus dem zweiten 124,34, im Mittel 122; wir können sie deshalb = 120 setzen, während die theoretische Atomwärme dieser Säure = 130 sein sollte. — Der Volumtheorie nach durften wir oben der Chromsäure in ihren Salzen ein um 5 Einheiten kleineres Volum als in ihrem freien Zustande beilegen.

9. Wolframsäure Salze. Wenn Wolfram die Zusammensetzung  $RO + WO_3$  hätte, wo für  $RO$ , ohne merklichen Einfluß auf die Rechnung,  $FeO$  und  $MnO$  gesetzt werden können, so wäre seine Atomwärme = 188, und auf die Wolframsäure selbst käme der Werth 118, genau derselbe, welchen Regnault für die freie Wolframsäure fand. Ist aber nach Graf Schaffgotsch der Wolfram =  $RO + WO_2$ , so ist seine gefundene Atomwärme = 178, während seine theoretische = 170 sein sollte. Die specifische Wärme schiene demnach eher für die ältere Ansicht zu sprechen.

Stellen wir die für die Säuren von der Form  $RO_3$  erhaltenen Atomwärmen nochmals zusammen, so fanden wir

für $SO_3$	=	96,47
» $BO_3$	=	99,11
» $SiO_3$	=	107,73
» $CrO_3$	=	122,08
» $WO_3$	=	118,00

im Mittel = 198,69.

Obgleich die Zusammensetzung dieser Säuren eine atomistisch gleiche ist, so kann es doch zweifelhaft erscheinen, ob man dieselbe streng genommen eine chemisch ähnliche nennen soll, da die drei ersten ein nicht metallisches, die beiden letzten ein metallisches Radical enthalten; es möchte deshalb zweckmäßiger sein beide isolirt zu betrachten. Für Schwefel-, Bor und Kieselsäure erhielten wir dann ein Mittel 101,1, wofür 100, die theoretische Atomwärme eines Dryds von der Form  $RO_2$  zu setzen wäre; 90 für  $3O$  in Abzug gebracht, ließe für das Radical die Atomwärme 10,  $\frac{1}{4}$  der natürlichen. — Die mittlere Atomwärme für Chrom- und Wolframsäure wäre gerade = 120, hier käme auf das Radical die Atomwärme 30,  $\frac{3}{4}$  der natürlichen.

10. Kohlensäure Salze. Für 2 Salze von der Form  $R_2O + CO_2$  findet Regnault im Mittel die Atomwärme 185,35, und 8 Salze von der Form  $RO + CO_2$  geben im Mittel 134,4; aus der ersten Zahl berechnet sich die Atomwärme der Kohlensäure zu 74,35 und aus der zweiten, zu 64,4, was im Mittel 69,37 geben würde. — Neumann fand für die Salze der letztern Form nur die Zahl 130, also für die Kohlensäure 60, gerade der natürlichen Wärme eines Doppelatom Sauerstoff gleich, während nach Regnault für den Kohlenstoff nahe 5 oder mehr Wärmeeinheiten übrig bleiben. — Dem Kohlenstoff in der freien Kohlensäure konnten wir oben das Atomvolum 24, dem in der gebundenen Säure aber nur das Volum 4 beilegen; hätte seine Atomwärme in demselben Verhältniß abgenommen, so müßte sie  $\frac{60}{4} = 6,67$  sein, und die Atomwärme der Kohlensäure in ihren Salzen würde, den Versuchen von Regnault ziemlich entsprechend, durch die Zahl 66,67 ausgedrückt werden. — Man könnte vermuthen, daß Zinn- und Titansäure, ihrer gleichen atomistischen Zusammensetzung wegen, mit der Kohlensäure eine gleiche Atomwärme haben wür-

den, wir finden aber auch hier bei den beiden Metallsäuren eine höhere Atomwärme, im Mittel nämlich 86,49, und wenn man dafür 90 setzen wollte, so könnten wir in ihnen, wie in der Chrom- und Wolframsäure, dem metallischen Radical die Atomwärme 30 beilegen. Wäre man außerdem befugt die Atomwärme der Kohlensäure auf 70 zu erhöhen, so würde auch sie eine der Schwefel-, Bor- und Kieselsäure ganz analoge Contraction erlitten haben.

### E. Organische Stoffe.

In den kohlenfauren Salzen glaubten wir dem Kohlenstoff die geringe Atomwärme 5 beilegen zu können. Merkwürdiger Weise können wir ihn mit derselben auch in einigen organischen Verbindungen nachweisen, wenn wir die Aequivalentwärme des Wasserstoffs gleich einer Atomwärme 40 setzen, und für Sauerstoff und Wasser ihre natürliche Atomwärme 30 und 112,5 in Rechnung bringen. Daß übrigens diesen wenigen Rechnungen nicht viel Werth beizulegen ist, versteht sich von selbst.

1. *Terpenthindl.* Seine specifische Wärme hat Regnault mit besondrer Genauigkeit zu bestimmen gesucht, er fand seine Atomwärme = 184, während sie nach den Versuchen von de la Rive und Marce t = 210,8 sein würde. Wir bringen in Rechnung

$$\begin{aligned} \text{für } 5\text{C} &= 25 \\ \text{» } 8\text{H} &= 160 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 185.$$

Die obige Bestimmung des Atomvolums dieser Verbindung läßt hiermit keinen Vergleich zu.

2. *Schwefeläther.* Seine specifische Wärme fand de la Rive und Marce t = 0,55, seine Atomwärme wäre demnach 256,3; wir setzen für

$$\begin{aligned} 4\text{C} &= 20 \\ \text{» } 10\text{H} &= 200 \\ \text{» } \text{O} &= 30 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 250.$$

3. *Alkohol.* Dieselben Beobachter fanden seine specifische Wärme = 0,632, woraus sich seine Atomwärme zu 366,9 berechnet; wir nehmen an für

$$\begin{aligned} 4\text{C} &= 20,0 \\ \text{» } 10\text{H} &= 200,0 \\ \text{» } \text{O} &= 30,0 \\ \text{» } \text{H}_2\text{O} &= 112,5 \end{aligned}$$

$$\text{Summa} = 362,5.$$

Es mußte mithin zur Atomwärme des Aether die natürliche Wärme von einem Atom Wasser addirt werden, um die Atomwärme des Alkohol zu erhalten, worin man denn freilich einen Beweis für die Aethyltheorie finden könnte. Auch das Atomvolum des Alkohol erhielten wir oben dadurch, daß wir zu dem Atomvolum des Aether ein Atom Wasser mit seinem ursprünglichen Volum hinzusetzten.

