

Darstellung der atomistischen Hypothese nach den modernen Theorien der Chemie.*)

Schon lange, bevor von einer wissenschaftlichen Erforschung der Chemie die Rede sein konnte, finden wir atomistische Lehren in den Systemen der ältesten griechischen Philosophen. Soweit unsere Nachrichten aus dem Altertum reichen, sind Leukipp und Demokrit (ungefähr 460 v. Chr.) die ersten, welche unteilbare, nur der Grösse, Gestalt und Schwere nach verschieden bestimmte Stoffteilchen annahmen, durch deren Bewegung im leeren Raum, die in abwechselnder Trennung und Verbindung besteht, sich die Weltbildung erklärt. Diese Hypothese, allerdings im Laufe der Zeit mehrfach verändert, zog sich durch viele Jahrhunderte hin, ohne jedoch auf die Entwicklung der Chemie irgend welchen Einfluss zu üben, unbeachtet von den Forschern damaliger Zeiten. Zwar gelangte sie im 17. Jahrhundert wieder zu grösserem Ansehen durch die mathematisch-mechanische Naturbetrachtung des Cartesius, nach welcher die unendliche Materie ursprünglich ebenfalls in kleinste Teile geteilt ist, von deren Bewegung die Gestaltung derselben abhängt; aber immer noch fehlte es an praktischen Beobachtungen, auf die sich derartige Annahmen hätten stützen können, und so dauerte es trotz aller Versuche einer atomistischen Erklärung des Weltalls bis in die neueste Zeit, ehe sich die Chemie jenen Anschauungen zuwandte.

Erst zu Anfang unseres Jahrhunderts gelang es Dalton, diese Hypothese zu begründen und ihr allgemeinere Geltung zu verschaffen. Durch umfassende Untersuchungen, die übrigens schon durch Higgens und namentlich durch Richter angebahnt waren, entdeckte er das Gesetz der multiplen Proportionen, d. h. er fand, dass, wenn zwei Elemente verschiedene Verbindungen eingehen, die Gewichtsmengen, in welchen sie sich vereinigen, unter einander in sehr einfachen Zahlenverhältnissen stehen. Um diese Erscheinung zu erklären, stellte Dalton folgende Theorie auf, die er zuerst im Jahre 1808 vollständig entwickelte: Durch fortgesetzte Teilung eines Körpers kommen wir schliesslich auf ausserordentlich kleine, räumlich von einander geschiedene Massenteilchen, deren es so viele durch Gewicht und Grösse unterschiedene Arten giebt, als einfache Stoffe vorhanden sind. Durch inniges Aneinanderlagern von Atomen verschiedener Grundstoffe bilden sich die Atome der Verbindungen, deren Gewicht somit durch die Summe der darin enthaltenen einzelnen Atome bestimmt ist. Die Mengen der in einem zusammengesetzten Atom, jetzt allgemein Molekel**) genannt, vorhandenen einfachen Atome stehen in rationalem Zahlenverhältnis zu einander. Dies ungefähr sind

*) Vergl. Lothar Meyer. Die modernen Theorien der Chemie u. ihre Bedeutung für die chemische Mechanik.

**) Ueber das Wort „Molekel“ bemerkt Lothar Meyer ganz richtig: „Die deutsche Form des Wortes (molecula) ist „Molekel“, wie „Partikel“ von „particula“. Es ist nicht abzusehen, warum wir dafür, wie es manchmal geschieht, das fehlerhaft französisierte „das Molekül“ oder gar „Molécule“ brauchen sollten.“

die Hauptlehren der Dalton'schen Atomtheorie, die im wesentlichen die Grundlage bildet, auf welcher sich die modernen Theorien der Chemie zu ihrem jetzigen Standpunkt emporgeschwungen haben. Obgleich anfänglich von vielen Seiten angefeindet hat die atomistische Hypothese in kurzer Zeit einen so durchschlagenden Erfolg gehabt, dass heute völlige Übereinstimmung darin herrscht, ohne ihre Annahme sei überhaupt jede chemische Theorie unmöglich. Wie weit dieselbe nun ausgebaut ist, wie tief wir in die Natur der Atome eingedrungen sind — dies zu entwickeln, soll der Zweck der nachstehenden Arbeit sein.

Ohne Schwierigkeit können wir dabei drei Teile unterscheiden; erstens nämlich haben wir uns mit den Eigenschaften der Atome, mit ihrem Wesen an sich zu beschäftigen, danach betrachten wir die Art und Weise, wie sich dieselben in ihren Verbindungen verketteten und gruppieren, drittens endlich müssen wir die Ursachen und Folgen des chemischen Umsatzes erörtern.*)

Erster Teil.

Eigenschaften der Atome.

§ 1.

Bei den verschiedenen Untersuchungen, die über die Atome angestellt worden sind, ist man zu dem Resultat gekommen, dass sämtliche Eigenschaften derselben mehr oder weniger deutliche Funktionen ihres Gewichts sind; die Methoden, nach welchen man dasselbe ermittelt hat, zu entwickeln, ist somit unsere erste Aufgabe. Da der absoluten Gewichtsbestimmung anfänglich ausserordentliche Schwierigkeiten im Wege lagen, die auch jetzt durchaus noch nicht überwunden sind, so begnügte man sich zunächst damit, relative Zahlen für dasselbe zu gewinnen**), doch auch die relative Gewichtsbestimmung ist nicht unmittelbar auszuführen; sie wird zunächst die Kenntnis der stöchiometrischen Quantitäten***) oder Mischungsgewichte erfordern, wobei es noch unentschieden bleibt, ob die dafür gefundenen Werte einem oder mehreren Atomen entsprechen. Die Entscheidung dieser Frage ist erst in neuerer Zeit getroffen worden, und zwar hat man dabei die Bestimmung der Dichte im gasförmigen, die Wärmecapazität im starren Zustande und den Isomorphismus als wesentlichste Hilfsmittel benutzt.

Schon im Jahre 1805 machte Gay-Lussac in Gemeinschaft mit Humboldt die Erfahrung, dass sich ein Volum Sauerstoff mit genau zwei Volumen Wasserstoff zu Wasser verbindet; weitere Untersuchungen führten bald darauf zu dem Resultat, dass bei der Vereinigung zweier beliebigen Gase die Volumina derselben immer in einfachem Verhältnis zu einander stehen, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt, und dass auch das Volumen der Verbindung, wenn dieselbe eine gasförmige ist, in einem einfachen Verhältnis zu der Summe der Volumina ihrer Bestandteile stehe. In Verbindung mit der Dalton'schen Atomtheorie folgt aber aus dieser Entdeckung, dass gleiche Raumteile gasförmiger Körper eine gleiche oder in einfachem Verhältnis stehende

*) Aus Mangel an Platz kann vorläufig nur der erste Teil der Arbeit folgen.

**) Dalton, welcher die ersten darauf hinielenden Arbeiten ausführte, stellte im Jahre 1808 eine 37 Substanzen umfassende Atomtafel auf, wobei er das Gewicht des Wasserstoffs zur Einheit nahm. Weitere Bestimmungen folgten bald darauf von Thomson und Wollaston, letzterer bezog jedoch die Zahlen auf den Sauerstoff, dessen Gewicht er gleich 10 annahm. Diejenigen Werte, welche mit verhältnismässig geringen Abweichungen noch heute die gebräuchlichen sind, hat Berzelius im Jahre 1826 veröffentlicht, nur beziehen wir dieselben wieder auf den Wasserstoff gleich 1, während Berzelius den Sauerstoff gleich 100 setzte.

***) Mit den Ausdrücken „stöchiometrische Zahl oder Quantität, Mischungsgewicht, Aequivalentgewicht“ wird die geringste Gewichtsmenge des Elements, die mit einem Atom des Einheitslements (Wasserstoff) in Verbindung tritt, bezeichnet. Man findet dasselbe leicht mit Hilfe der chemischen Analyse.

Anzahl Atome enthalten, so dass, wenn x und y die Atomzahlen der Gase in gleichem Raum bezeichnen, $y = \frac{n}{m} x$, wobei n und m kleine ganze Zahlen. Die genaue Ermittlung der Dichtigkeit zweier gasförmigen Elemente konnte also zur Kenntnis des Atomgewichts führen, sobald das Verhältnis der Atomzahlen, welches in obiger Formel noch unbestimmt bleibt, einen absoluten Wert erhielt. Den ersten Schritt hierzu machte Avogadro im Jahre 1811, indem er lehrte, dass die Zahl der in gleichen Raumteilen enthaltenen kleinsten Teilchen zweier Gase gleich sei. Es ist hierbei aber wohl zu beachten, dass er diese kleinsten Teilchen nicht mit den Atomen identifizierte, sondern sie als integrierende Molekeln (unsere heutigen Molekeln), auf deren Abstand das Volum eines Gases beruht, ausdrücklich den Elementarmolekeln (unsere Atome), aus welchen die ersteren sich zusammensetzen, gegenüberstellte. Diese Unterscheidung dehnte er auch auf die chemisch einfachen Gase aus, bei denen ja eine Verwechslung nahe lag, und behauptete so schon damals, dass auch die Atome einfacher Stoffe immer zu Molekeln verbunden vorkämen. Gerade dadurch, dass dies von anderer Seite hartnäckig übersehen wurde, entstanden für die Ausbreitung und weitere Entwicklung der neuen Hypothese erhebliche Schwierigkeiten; ausserdem aber fehlte es zu jenen Zeiten noch an hinreichendem Material, um eine weitgreifende Anwendung derselben zu ermöglichen, und Avogadro selbst, welcher ohne ein solches seine Theorie zu verallgemeinern suchte, brachte mancherlei Unsicherheit hinein. So erging es ihr denn wie vielen anderen: fast ein halbes Jahrhundert blieb sie unbeachtet und erst durch Dumas, Gerhardt und Laurent wurde sie zu voller Geltung gebracht.

Ausser den zahlreichen von chemischen Reaktionen hergenommenen Gründen, die mit der Zeit die Gegner Avogadros zur Anerkennung zwangen, sind es auch viele physikalische Erscheinungen, welche ohne seine Hypothese gar nicht oder doch nur mit Mühe erklärt werden können und dazu beitragen, die Richtigkeit derselben mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit darzuthun; dass alle Gase ihr Volum im umgekehrten Verhältnis des Druckes ändern, dass sie durch gleiche Temperaturerhöhung gleichmässig ausgedehnt werden, lässt sich kaum verstehen, wenn man nicht in gleichen Raumteilen eine gleiche Anzahl von Molekeln gasförmiger Körper annimmt; zu eben demselben Resultat führen auch die allgemeinen Betrachtungen über das Wesen des Gaszustandes, auf welche Maxwell und Clausius (1857) die kinetische Gastheorie gegründet haben.

Da nun heute über den Wert der Avogadroschen Hypothese kein Zweifel mehr herrscht, da thatsächlich die Molekulargewichte der Dichte proportional sind, so sind wir imstande, die relative Grösse des Molekulargewichts aller derjenigen Stoffe zu berechnen, deren Dichte im dampfförmigen Zustand gemessen werden kann, und zwar nach der Formel:

$$M = \frac{a \cdot d}{g} = d \cdot 28,87,$$

worin M das gesuchte Gewicht, a das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2, $g = 0,06928$ die Dichte desselben und d die des Gases (beides auf atmosphärische Luft bezogen) bezeichnet. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Avogadrosche Hypothese ebenso wenig wie das Gay-Lussacsche*) und Boylesche Gesetz mit ganz absoluter Genauigkeit gilt. Geringe Abweichungen können sehr wohl durch Druck und Temperatur veranlasst werden, und so erhalten wir in vielen Fällen für die Molekulargewichte nur angenähert richtige Werte. Zur Korrektur derselben bedient man sich nun der stöchiometrischen Quantitäten. Eine einfache Betrachtung lehrt, dass dieselben dem Atomgewicht entweder gleich oder ein rationales Vielfaches (resp. ein Bruchteil) davon sein müssen; dasselbe gilt aber auch vom Molekulargewicht, folglich müssen wir, sofern die darauf bezüglichen Untersuchungen mit hinreichender Sorgfalt ausgeführt sind, für Molekulargewicht und Mischungsgewicht

*) Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme.

gleiche Zahlen oder ein einfaches Verhältnis erhalten; ist dies aus den oben angeführten Gründen nicht der Fall, so wird das erstere nach dem Aequivalentgewicht berichtigt, da letzteres leichter und sicherer zu bestimmen als die Dampfdichte. Ein Beispiel möge dieses Verfahren noch erläutern: Nach Regnaults Untersuchungen ist die Dichte des Stickstoffs bei 0° C. gleich 0,9713 und das Molekulargewicht dementsprechend gleich 28,04; da aber die stöchiometrische Quantität des Stickstoffs gleich 4,67, so ist man genötigt, den gefundenen Wert auf $28,02 = 4,67 \cdot 6$ abzuändern.

Mit der Bestimmung des Molekulargewichts sind wir nun unserem Ziel schon erheblich näher gerückt; es kommt jetzt nur noch darauf an, das Atomgewicht aus demselben abzuleiten. Dies kann geschehen, sobald man ausser dem Molekulargewicht des isolierten Elements auch noch dasjenige einer seiner Verbindungen kennt. Da nämlich die Molekel nicht Bruchteile der unzerlegbaren Atome enthalten kann, so muss die Quantität eines Elements, die in der Molekel einer Verbindung vorkommt, dem Atomgewicht entweder gleich oder ein Vielfaches desselben sein. Als den wahrscheinlichsten Wert des Atomgewichts nehmen wir daher die geringste Gewichtsmenge des Elementes an, welche wir in den Molekeln seiner Verbindungen überhaupt finden. Genau genommen erhalten wir freilich nur das Maximum dafür, in welchem Verhältnis dasselbe aber zum wirklichen Atomgewicht steht, darüber lassen sich nur mehr oder weniger sichere Vermutungen aufstellen. Je mehr Verbindungen bekannt und untersucht sind, um so grösser wird die Gewissheit sein, dass die gefundene Menge dem Atomgewicht entspricht, und sofern nicht andere Gründe dagegen vorliegen, sind wir vollständig berechtigt, die so erhaltenen Werte fest zu halten. Vergleichen wir nun die nach der besprochenen Methode ermittelten Atomgewichte mit den Molekulargewichten der Elemente, so zeigt sich, soweit unsere jetzigen Erfahrungen über diesen Gegenstand reichen, dass nur für das Quecksilber und Cadmium beide Zahlen dieselben sind; für die meisten übrigen Elemente beträgt das Molekulargewicht das Doppelte des anderen, das Vierfache mit Sicherheit nur beim Phosphor und Arsen. So überraschend dies — übrigens ja schon von Avogadro behauptete — Ergebnis, dass auch die freien Elemente aus Atomgruppen bestehen, zuerst auch scheinen mag, so steht es doch mit allen anderen Thatsachen vollständig im Einklang. Die auffallende Erscheinung des Status nascendi erhält hierdurch eine ausserordentlich einfache Erklärung, es ist durchaus natürlich, dass die Affinität der Atome von viel grösserer Wirksamkeit ist, sobald die Kräfte, welche sie zu Molekeln zusammenhalten, überwunden sind.

Ehe wir zur folgenden Bestimmungsmethode übergehen, haben wir noch einige Unregelmässigkeiten und Abweichungen der Gase von der Avogadroschen Hypothese wenn auch nur kurz zu erwähnen. Ausser den kleineren Störungen, welche durch die stöchiometrische Zahl leicht korrigiert werden können, zeigen sich in der Nähe des Punktes ihrer Verdichtung so erhebliche Differenzen in der Dampfdichte, dass man überhaupt zweifelhaft sein kann, ob in diesem Falle die Avogadrosche Regel anwendbar ist. Als Beispiel dafür können wir die Essigsäure anführen, deren Dichte mit fallender Temperatur allmählich von 2,08 (über 250°) zu immer grösseren Werten steigt. Erklären lässt sich dies Verhalten auf zweifache Art; es ist möglich, dass die Dämpfe der betreffenden Körper nur bei höherer Temperatur die gleiche Anzahl Molekeln enthalten wie dasselbe Volumen Wasserstoff, so die Auslegung von Horstmann, oder aber man kann mit Playfair und Wanklyn annehmen, eine gewisse Anzahl von Teilchen besitze ein grösseres Molekulargewicht, als die übrigen, was nach der allgemein anerkannten kinetischen Gastheorie das Wahrscheinlichere ist. Beim Schwefel ist das Molekulargewicht bei 800° dreimal so klein als das bei 500° gefundene, und zwar vermutet man hier, dass die bei 500° bestehende Molekel sich bei fortgesetzter Steigerung der Temperatur in drei neue spaltet; ähnliche Verhältnisse sind für Selen und Chlor bekannt.

Entspricht in den erwähnten Fällen das Molekulargewicht erst oberhalb einer gewissen Temperatur einer stöchiometrischen Quantität, unterhalb derer wir grössere Werte erhalten, so giebt

es andererseits eine beträchtliche Anzahl Gase von so geringer Dichte, dass wir für das Molekulargewicht solcher Verbindungen stets Zahlen erhalten, welche Bruchteile der aus anderen Verbindungen bestimmten Atomgewichte einschliessen. Hierher gehören viele Ammoniaksalze, ferner einige Verbindungen des Phosphors, Antimons und Arsens mit Chlor, Brom, Jod u. s. w. Alle diese Verbindungen sind leicht zersetzlich; die angeführte Erscheinung erklärt sich daher, wenn wir annehmen, dass jene Substanzen bei der Verflüchtigung zerfallen; dann befinden sich in demselben Raumteil zwar gleiche Zahlen von Molekeln, aber dieselben sind von verschiedener Art; infolge dessen beobachten wir nicht die Dichte der ursprünglichen Verbindung, sondern die eines Gemisches gleich dem arithmetischen Mittel aus den Dichtigkeiten der zu gleichem Volum gemischten Zersetzungsprodukte.*)

§ 2.

Lassen die am Schluss des vorigen Paragraphen besprochenen Vorgänge alle noch eine ungezwungene Erklärung zu, so dass dieselben dem Wert der Avogadroschen Hypothese keinen Abbruch thun, so sind es doch zwei andere Übelstände, welche ihre allgemeine Anwendung unmöglich machen. Einmal finden wir mit voller Bestimmtheit nur den Maximalwert des Atomgewichts, zweitens aber ist die Methode nur für Gase anwendbar, sie setzt also die Kenntnis mindestens einer gasförmigen Verbindung des Elementes voraus. Man war daher sehr bald genötigt, einen anderen Weg zu suchen, teils um die bisher erhaltenen Werte zu kontrollieren, noch mehr aber um ihre Zahl zu vervollständigen, und man fand denselben in der Beobachtung der Wärmecapazität im starren Zustande.

Das Gesetz, worauf sich diese Art der Gewichtsbestimmung gründet, wurde im Jahre 1819 von Dulong und Petit entdeckt und ist ebenso überraschend wie einfach; es besagt nämlich, dass die spezifische Wärme der Elemente (die Untersuchungen erstreckten sich auf 13) im starren Zustande ihren Atomgewichten umgekehrt proportional, dass also das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme d. h. die Atomwärme für alle Elemente gleich sei. Einen Schritt weiter that Neumann im Jahre 1831, indem er gleiche Wärmecapazität auch für äquivalente Mengen analoger Verbindungen nachwies; noch später wurde das Gesetz auf die zusammengesetzten Körper allgemein ausgedehnt, und zwar ist es besonders das Verdienst von Regnault und Kopp, den Satz aufgestellt zu haben, dass die Atomwärme einer Verbindung oder vielmehr die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Bestandteile**) sei. Das Atomgewicht eines Elements lässt sich demnach berechnen, wenn man ihm diejenige stöchiometrische Quantität gleichsetzt, welche mit der spezifischen Wärme multipliciert, das von Dulong-Petit verlangte Produkt ergibt. Ist die spezifische Wärme des isolierten Elementes unbekannt, so lässt sich dieselbe mit Hilfe des verallgemeinerten Dulong-Petitschen Gesetzes leicht aus seinen Verbindungen herleiten, indem man von deren Molekularwärme die Summe der übrigen bekannten Atomwärmen subtrahiert, ja es genügt sogar, wenn auch diese nicht alle bekannt sind, festzustellen, in welcher Weise die Molekularwärme sich ändert, wenn das Element von unbekannter Atomwärme durch ein solches von bekannter ersetzt wird. Rechnungen dieser Art sind vielfach mit Glück versucht worden und haben in zahlreichen Fällen befriedigende Resultate ergeben.

*) Die Dichte des Phosphorpentachlorids PCl_5 ist bei $182^\circ = 5,08$, bei 300° aber nur noch $= 3,65$, welche einem Gemisch von Phosphortrichlorid und Chlor ungefähr gleichkommt, so dass wir gewiss berechtigt sind, ein Zerfallen in PCl_3 und Cl_2 anzunehmen.

**) Die Versuche, dieses Gesetz auch auf gasförmige Körper zu übertragen, sind bis jetzt erfolglos geblieben, obgleich sich für manche Körper im Gaszustande die Hälfte der Atomwärme ergeben hat, welche für den starren Zustand gefunden worden ist.

So einfach diese Ausführungen nun auch erscheinen, so ist doch auch die Anwendung dieser Methode mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Einmal hat die Erfahrung gelehrt — ganz abgesehen von den Ungenauigkeiten, die durch verunreinigtes Material herbeigeführt werden können —, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz ebenfalls nur innerhalb bestimmter, oben und unten begrenzter Temperatur-Intervalle seine volle Gültigkeit hat. Die spezifische Wärme eines Körpers ist keineswegs absolut unveränderlich; sie steigt im allgemeinen mit wachsender Temperatur und unterliegt namentlich in der Nähe des Schmelzpunktes ganz erheblichen Schwankungen. Für eine zuverlässige Bestimmung ist es daher erforderlich, dass die Untersuchungen bei Temperaturen angestellt werden, bei denen die spezifische Wärme möglichst konstant ist; aber selbst dann sind die Zahlen für die Atomwärme nur angenähert gleich. Dieselbe beträgt bei den weitaus meisten Elementen, von denen man sie bei Temperaturen zwischen 0° und 100° berechnet hat, nahezu 6,4; beträchtliche Abweichungen zeigen vor allem Bor, Kohlenstoff und Silicium, deren spezifische Wärme nach den in neuester Zeit von Weber angestellten Versuchen, erst bei Temperaturen über 200° resp. 600° konstant wird und dann eine Atomwärme von ungefähr 5 ergibt. Hieran schliessen sich als fernere Elemente mit einer unter 6 liegenden Atomwärme Phosphor, Schwefel, Beryllium, Aluminium und Magnesium, auffällenderweise bis auf die beiden letzten alles nichtmetallische Körper mit niedrigem Atomgewicht.

Suchen wir nach Gründen für die angeführten Unregelmässigkeiten, so lassen sich wohl kleine Differenzen auf Beobachtungsfehler zurückführen oder aber durch die Annahme erklären, dass diejenige Wärmemenge, welche zur Ausdehnung der Substanz verbraucht wird, verschieden sei, dass mithin bei gleicher Wärmezufuhr für verschiedene Körper dennoch ungleiche Quantitäten zur Temperaturerhöhung beitragen.*) Für die grösseren Abweichungen ist es jedoch wahrscheinlicher, dass die spezifische Wärme noch nicht innerhalb der Temperaturgrenzen beobachtet worden ist, in denen sie der allgemeinen Regel folgen würde. Vergleicht man nun die Zahlen, welche auf die zweite Art genau ermittelt sind, mit den aus der Dichte im gasförmigen Zustand hergeleiteten, so zeigt sich volle Übereinstimmung zwischen ihnen, nur für das Aluminium, Eisen und Kupfer ergibt sich aus der Wärmecapazität nur die Hälfte des nach der Avogadro'schen Hypothese gewonnenen Gewichts; in allen gasförmigen Verbindungen dieser Metalle müssen wir also zwei Atome derselben annehmen, wofür, wie wir später sehen werden, auch noch mehrere andere Gründe sprechen. Dass Sauerstoff und Wasserstoff, deren Atomwärme aus ihren Verbindungen berechnet ist, zu niedrige Werte ergeben, ist wohl eine Folge davon, dass ihre spezifische Wärme, wie die des Bors, Siliciums und Kohlenstoffs unter 100° sehr variabel ist und daher dem Dulong-Petit'schen Gesetz nicht entspricht.

§ 3.

Ein weniger zuverlässiges, trotzdem aber beachtenswertes Mittel zur Bestimmung des Atomgewichts ist endlich der Isomorphismus. Ausgehend von den Resultaten seiner Untersuchungen über die phosphorsauren und arsensauren Salze kam Mitscherlich im Jahre 1820 dahin, folgendes allgemeine Gesetz über die Abhängigkeit der Krystallform von der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung aufzustellen: „Gleiche Krystallgestalt verschiedener Verbindungen beruht auf Gleichheit der Zahl und Anordnung der darin enthaltenen Atome, wogegen Verschiedenheit der Elemente keine Veränderung bedingt; andererseits können Körper, welche dieselben Bestandteile in demselben Ver-

*) Eine andere Hypothese, welche diese Ausnahmen in Parallele mit der Dissociation stellt, behauptet, dass die Atome wieder aus Partikelchen bestehen, welche sich zu wenigen grösseren oder zahlreichen kleineren Massen vereinigt bewegen, je nachdem die Temperatur niedrig oder hoch. Nimmt man dann an, dass jede Gruppe zur Erhöhung ihrer Temperatur gleichviel Wärme verbraucht, so folgt, dass die Atomwärme um so höher ist je höher die Temperatur.

hältnis enthalten, bei verschiedener Lagerung der Atome eine andere Krystallform zeigen.“ Solche Körper, die mit gleicher atomistischer Zusammensetzung dieselbe Krystallgestalt verbinden und infolge dessen zusammenkrystallisieren, nannte er isomorph, die andere Erscheinung bezeichnet man als Bi-, Tri- und Polymorphismus. Da hiernach das Verhältnis, in dem sich zwei Elemente isomorph vertreten, dem der Atomgewichte gleich zu setzen ist, so folgt daraus das Atomgewicht des einen, sobald das des anderen bekannt ist. Es ist also notwendig, um das Atomgewicht der Glieder einer isomorphen Reihe kennen zu lernen, erst dasjenige eines dieser Elemente anderweitig zu bestimmen, weil wir sonst immer nur relative Werte von geringem Nutzen erhalten würden; nur in günstigen Fällen wird die Untersuchung dabei erleichtert, wenn ein Element mehreren Gruppen angehört. Ist dies schon ein Übelstand, der die alleinige Ableitung aus dem Isomorphismus ausschliesst, so haben wir noch auf andere Erscheinungen aufmerksam zu machen, welche die Sicherheit der Resultate wesentlich vermindern. Es kommen nicht selten Verbindungen in gleicher Krystallform vor, ohne dass dabei dieselbe Anzahl von Atomen zu beobachten wäre; dieser Fall tritt ein beim polymeren Isomorphismus, wofür wir als Beispiel die isomorphe Vertretung des Kaliums durch die Gruppe NH^+ anführen können; ferner hat Marignac in seinen neueren Arbeiten nachgewiesen, dass Gleichheit der Atomzahl in der Molekel für den Isomorphismus nicht unbedingt erforderlich sei, dass ausserdem oft Atomgruppen sich isomorph vertreten, während dies die einzelnen Atome, die sie zusammensetzen, nicht thun.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass man sich über die Bedeutung, welche der Mitscherlich'schen Entdeckung beizumessen ist, nicht allzusehr täuschen darf; selbst Berzelius wurde mehrfach in die Irre geführt, weil er zu grosses Gewicht darauf legte. Es muss aber anerkannt werden, dass der Isomorphismus vielfach dazu gedient hat, die durch die anderen Methoden gewonnenen Atomgewichte zu bestätigen, sowie unsichere Bestimmungen aufzudecken, wodurch er zu nochmaliger genauer Prüfung nach der Avogadro'schen und Dulong-Petitschen Regel angeregt hat.

§ 4.

Nachdem das relative Atomgewicht für die meisten bekannten Elemente schon vor längerer Zeit mit ziemlicher Sicherheit bestimmt worden ist, hat man nun in neuerer Zeit auch versucht, Anhaltspunkte für die absolute Grösse zu erhalten, und aus verschiedenen Thatsachen, auf die näher einzugehen hier nicht der geeignete Ort ist, hat man geschlossen, dass der Durchmesser einer Molekel kleiner als ein Milliontel und grösser als ein Zehnmilliontel Millimeter ist, und weiter hat man dann das absolute Gewicht einer Wasserstoffmolekel auf 0,000 000 000 000 000 004 mgr berechnet. Allerdings ist das absolute Atomgewicht keineswegs damit gegeben; abgesehen davon, dass sich unsere Kenntnis über die Zahl der zu einer Molekel vereinigten Atome nur auf Vermutungen gründet, die freilich den höchsten Grad der Wahrscheinlichkeit für sich haben, bleibt es immer noch dahingestellt, ob die Atome den Raum, welchen die Molekel einnimmt, vollständig erfüllen oder nicht.

Mit der Frage nach der Grösse der Atome hängt eine andere eng zusammen, nämlich, ob dieselben noch weiter teilbar sind oder nicht. Wie schon auf Seite 6 in der Anmerkung erwähnt wurde, hat man aus der Annahme weiterer Zerlegbarkeit der Atome in Partikelchen die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz zu erklären gesucht; aber auch andere rätselhafte Erscheinungen würden dadurch eine einfache Lösung finden. Viele Elemente, die in ihrem ganzen Verhalten ausserordentliche Ähnlichkeit haben, zeigen nahezu gleiches Atomgewicht oder gleiche Differenz desselben; überhaupt spricht der ganze Zusammenhang der Eigenschaften mit dem Atomgewicht ziemlich stark für diese Hypothese. Hätten wir wirkliche *átoma*, so müssten wir ebenso viele Urstoffe annehmen, als es Elemente giebt, wozu wenig Grund vorhanden ist; viel natürlicher

scheint es, die Atome der verschiedenen Elemente als Kombinationen von Partikelchen einer einzigen Elementarmaterie, vielleicht des Wasserstoffs aufzufassen, eine Ansicht, welche Prout schon im Jahre 1815 aussprach; ob dieselbe noch weitere, besonders praktische Bestätigung findet, muss vor der Hand noch abgewartet werden.

§ 5.

Wie schon zu Anfang des ersten Paragraphen erwähnt wurde, besteht zwischen den übrigen Eigenschaften der Atome und ihrem Gewicht ein äusserst inniger Zusammenhang. Leider aber sind unsere Kenntnisse, die wir über diesen Gegenstand auf empirischem Wege gewonnen haben, insofern noch sehr unvollkommen, als das allgemeine Gesetz, welches diese Abhängigkeit beherrscht, zur Zeit noch wenig bekannt ist; wir sind daher nicht imstande, die zu besprechenden Erscheinungen hinreichend zu begründen, sondern müssen uns damit begnügen, die nackten Thatsachen einfach wiederzugeben. Wir wenden uns dabei zunächst zu den chemischen Eigenschaften im allgemeinen und bemerken dabei, wenn wir die Reihe der nach dem Atomgewicht geordneten Elemente durchlaufen, dass nach gewissen Differenzen des Atomgewichts dieselben Eigenschaften wiederkehren. Um dies klarer hervortreten zu lassen, brechen wir die Reihe an entsprechenden Punkten d. h. bei ähnlichen

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 1										
2	Li 7,01	Ber 9,3	B 11	C 11,97	N 14,01	O 15,96	Fl 19,1				
3	Na 22,99	Mg 23,94	Al 27,3	Si 28	P 30,96	S 31,98	Cl 35,37				
4	Ka 39,04	Ca 39,9	Sc? 45	Ti 48	V 51,2	Cr 52,4	Mn 54,8	Fe 55,9	Co 58,6	Ni 58,6	
5	Cu 63,3	Zn 64,9	Ga 69,9		As 74,9	Se 78,9	Br 79,75				
6	Rb 85,2	Sr 87,2		Zr 90	Nb 94	Mo 95,8		Ru 103,5	Rh 104,1	Pd 106,2	
7	Ag 107,66	Cd 111,6	Jn 113,4	Sn 117,8	Sb 122	Te 128	J 126,53				
8	Cs 132	Ba 136,8	La D Ce 139—41								
9		Ng? 150									
10					Ta 182	W 184		Jr 193	Pt 195	Os 198	
11	Au 196,2	Hg 199,8	Tl 203,6	Pb 206,4	Bi 210						
12				Th 233,9		U 240					

Elementen ab und stellen die so erhaltenen Teilreihen untereinander. Dann bilden die in vertikalen Spalten beistehender Tafel*) befindlichen Elemente acht natürliche Familien, von denen jede wieder in zwei resp. drei Gruppen zusammengehöriger Elemente zerfällt:

Erste Familie.

1. Gruppe: Wasserstoff.
2. Gruppe (Alkalimetalle): Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium.
3. Gruppe: Kupfer, Silber, Gold.

Zweite Familie.

1. Gruppe: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.
2. Gruppe: Zink, Cadmium, Norvegium, Quecksilber.

Dritte Familie.

1. Gruppe: Bor, Aluminium, Scandium, Lanthan, Didym, Cer.
2. Gruppe: Gallium, Indium, Thallium.

Vierte Familie.

1. Gruppe: Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon, Thorium.
2. Gruppe: Zinn, Blei.

Fünfte Familie:

1. Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.
2. Gruppe: Vanadin, Niobium, Tantal.

Sechste Familie.

1. Gruppe: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.
2. Gruppe: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Siebente Familie.

1. Gruppe: Fluor, Chlor, Brom, Jod.
2. Gruppe: Mangan.

Achte Familie.

1. Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel.
2. Gruppe: Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir die chemische Verwandtschaft der Glieder jeder einzelnen Gruppe ganz speciell erörtern, wir begnügen uns infolgedessen damit, ihre Übereinstimmung in einer der wichtigsten chemischen Eigenschaften, nämlich in der Valenz nachzuweisen.

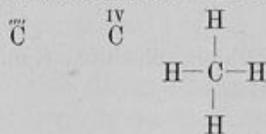
Der chemische Wert oder die Valenz eines Elementes, können wir kurz sagen, ist das Verhältnis des Atomgewichts zum Äquivalentgewicht, wobei wir mit dem letzteren Ausdruck wie schon früher diejenige Quantität des betreffenden Elements bezeichnen, welche einem Atom Wasserstoff (der Einheit) gleichwertig ist, die mithin imstande ist, ein Atom Wasserstoff unmittelbar an sich zu binden. „Ein Element ist ein-, zwei-, dreiwertig u. s. w.“ bedeutet demnach dasselbe wie „Es ist

*) Um diese regelmässige Aufeinanderfolge zu erhalten, sind allerdings einzelne Elemente wie Tellur und Jod umgestellt, ausserdem zahlreiche Lücken gelassen worden; die Berechtigung dazu haben wir im ersten Falle, weil die Veränderung Elemente betrifft von nahezu gleichem Atomgewicht, dessen Bestimmung überdies nicht als völlig sicher gelten kann; über die Bedeutung der Lücken giebt der folgende Paragraph (Seite 16) die nötige Auskunft.

Da die ersten Glieder dieser ganzen Reihe bis zum Silicium in ihren Eigenschaften den unter ihnen stehenden nicht so genau entsprechen wie die folgenden, so hat Mendelejeff dieselben als typische Elemente von den übrigen getrennt.

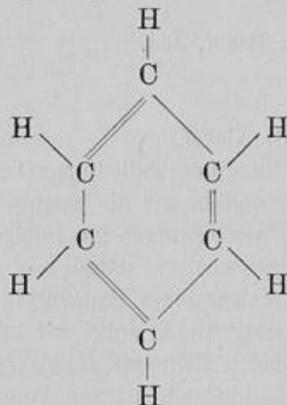
Die Gesetzmässigkeit, welche nach demselben Forscher in den Reihen mit gerader und ungerader Ordnungszahl (durch arabische Ziffern bezeichnet) herrschen soll, scheint auf mehr oder weniger willkürlichen Annahmen zu beruhen.

imstande, so viele andere Atome zu binden wie 1, 2, 3 u. s. w. Atome Wasserstoff.“*) Kommt es darauf an, den Wert eines Elementes zu bezeichnen, so geschieht es durch Accente oder römische Ziffern, welche man über sein chemisches Zeichen setzt, oder indem man die verschiedenen Zeichen durch so viel Striche verbindet, wie Verwandtschaften oder Affinitäten zwischen den Atomen wirken, z. B.



Wenn wir nun den chemischen Wert eines Elementes feststellen wollen, so müssen wir vor allen Dingen Gewissheit darüber haben, ob derselbe überhaupt konstant ist oder, wie von anderer Seite behauptet wird, je nach den äusseren Umständen wechselt. Für die letztere Ansicht scheint allerdings die Thatsache zu sprechen, dass viele Elemente sich mit demselben oder verschiedenen anderen in mehreren Verhältnissen verbinden, dass also die Anzahl der wirksamen Affinitäten veränderlich und unbeständig ist; jedoch sind wir nicht berechtigt, diese Erscheinung für einen Beweis des Wechsels in der Valenz anzunehmen, sofern sich andere naturgemässere Erklärungen dafür geben lassen.

Einmal ist nun nachgewiesen, dass die Affinitäten zweier oder mehrerer Atome desselben Elementes imstande sind, sich gegenseitig zu verbinden, so dass allerdings die Anzahl der freien Affinitäten je nach der Zahl der durch Selbstsättigung gebundenen wechselt. Ein ausserordentlich anschauliches Beispiel hierfür liefert der Kohlenstoff, welcher scheinbar jeden beliebigen Wert annehmen kann und doch in Wirklichkeit niemals anders als vierwertig auftritt. Wir erwähnen nur eine Verbindung desselben, das Benzol C^6H^6 , in welchem er auf den ersten Blick einwertig erscheint; sobald man aber die eigentümliche ringförmige Struktur des Benzols kennen lernt, ist ein Zweifel



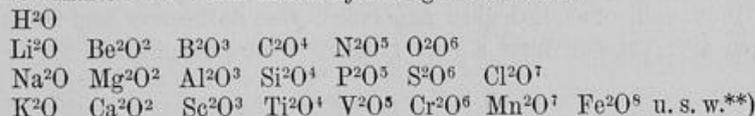
über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in dieser Verbindung nicht mehr möglich. Ferner sind zahlreiche Verbindungen bekannt, in denen nicht alle Affinitäten des einen Elements gesättigt sind; der Wert eines Atoms ist folglich nicht durch die Anzahl derjenigen anderen bestimmt, mit denen es zufällig vereinigt ist, sondern durch das Maximum, welches es zu binden überhaupt fähig ist. Ist man früher auch in der Annahme ungesättigter Affinitäten oft zu weit gegangen, lassen sich manche der betreffenden Verbindungen, namentlich viele organische, durch Selbstsättigung erklären,

*) Erklären lässt sich diese Erscheinung der verschiedenen Affinitätswirkung auf zweifache Art; entweder erfüllen die hinzutretenden Atome die Wirkungssphäre des anderen derartig, dass neue nicht mehr eintreten können oder die Atome verlieren durch den Vorgang der Verbindung diejenigen Eigenschaften, vermöge welcher sie Verbindungen eingehen.

so kann man doch die Existenz derselben nicht vollständig in Abrede stellen; der beste Beweis dafür ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher solche Körper weitere Verbindungen mit anderen Elementen eingehen. Beispiele dieser Art sind CO, NO und NO², deren hohe Oxydierbarkeit durch die Annahme unvollständiger Sättigung am einfachsten erklärt wird;*) auch für Quecksilberchlorür scheint die Formel HgCl, welche Mitscherlich aus der Dampfdichte berechnete, mit ungesättigter Affinität natürlicher als die von Kekulé angenommene Hg²Cl². Aber auch dort, wo eine starke Neigung zu weiterer Verbindung nicht vorhanden ist, lässt sich die Annahme freier Affinitäten aufrecht halten, wenn man nur bedenkt, dass die Intensität der Verwandtschaften für das Zustandekommen einer Verbindung von nicht unerheblichem Einfluss ist; ein Element wird gegen dasjenige andere seinen grössten chemischen Wert äussern, zu dem es die stärkste Verwandtschaft besitzt. So bindet ein Atom Phosphor fünf Atome Chlor, aber nur drei Atome Jod, jedoch nicht etwa, weil er letzterem Element gegenüber dreiwertig wäre, sondern weil seine Verwandtschaft zum Jod zu schwach ist, als dass eine völlige Sättigung erreicht werden könnte.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass die Einwände, welche gegen die Unveränderlichkeit der Valenz für gewöhnlich gemacht werden, durchaus nicht stichhaltig sind; dennoch aber sind wir gezwungen, für die Chlor- und die Schwefelgruppe sowie für Phosphor und Stickstoff verschiedenen Wert anzuerkennen, je nachdem dieselben mit positiven oder negativen Elementen verbunden sind, wenn wir auch über die Veränderungen, welche dabei in den Atomen vorgehen müssen, zur Zeit noch gar nichts wissen. Es ist unzweifelhaft, dass Chlor, Brom und Jod gegen positive Elemente einwertig, gegen Sauerstoff mehrwertig (wahrscheinlich siebenwertig) auftreten, ebenso wie es feststeht, dass Schwefel, Selen und Tellur gegen positive Elemente zweiwertig, gegen den negativen Sauerstoff sechswertig sind. In derselben Weise zeigen Phosphor und Stickstoff gegen positive Elemente dreifachen, sonst fünffachen Wert.

Hiermit wäre denn die Frage nach dem Wechsel der Valenz gemäss dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse entschieden; wir müssen nun dazu übergehen, den Zusammenhang derselben mit dem Atomgewicht nachzuweisen. Zu dem Zweck ist es weniger vorteilhaft, die Verbindungen mit einwertigen Elementen zu betrachten; viel deutlicher und mit strengerer Gesetzmässigkeit tritt die Abhängigkeit in der Zusammensetzung der Oxyde hervor. Mendelejeff hat dargethan, dass die Quantität Sauerstoff, welche von dem Atom eines Elements gesättigt wird, in der Reihe der nach ihrem Atomgewicht geordneten Grundstoffe von Glied zu Glied um ein halbes Atom bis zu vier Atomen steigt und dann wieder plötzlich auf ein halbes Atom herabsinkt. Drücken wir die Zusammensetzung der Oxyde — ohne Rücksicht auf das wirkliche Molekulargewicht — durch Formeln aus, welche angeben, wieviel Atome Sauerstoff sich mit zwei Atomen des Elements verbinden, so erhalten wir nach Mendelejeff folgende Reihen:



*) Häufig zeigen derartige Atomgruppen mit ungesättigten Affinitäten völlige Analogie mit isolierten Atomen, sie kommen wie diese in zahlreichen Verbindungen vor und lassen sich ganz in derselben Weise durch andere einfache Körper ersetzen. Man bezeichnet dieselben als zusammengesetzte Radikale und bestimmt ihren Wert nach der Anzahl der ungesättigten Affinitäten. Einwertig sind z. B. die Radikale Methyl CH³, Äthyl C²H⁵ u. s. w., zweiwertig Methylen CH² und Äthylen C²H⁴ u. s. w., dreiwertig das Glyceryl C³H⁷ u. s. w.

Die Verwandtschaftskraft der Radikale ist so gross, dass es bis jetzt nur äusserst selten gelungen ist, sie allein darzustellen, was mehrfach dazu Veranlassung gegeben hat, an ihrem Vorhandensein gänzlich zu zweifeln.

**) Diese Verbindungen sind die höchsten Oxyde, welche von den betreffenden Elementen bekannt sind; wo noch sauerstoffreichere Verbindungen vorkommen, geben sie leicht einen Teil desselben wieder ab. — Die

Demnach müssten in der ersten Vertikalreihe auf Seite 8 lauter einwertige, in der zweiten sämtliche zweiwertigen Elemente stehen u. s. w. Dass auch hiervon Ausnahmen vorkommen, werden wir bei der nunmehr folgenden Betrachtung des chemischen Wertes der Elemente in den einzelnen Familien und Gruppen sehen.

Die Elemente der ersten Gruppe aus der ersten Familie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium erscheinen allerdings einwertig, da jedoch von keiner ihrer Verbindungen das Molekulargewicht mit absoluter Gewissheit bestimmt ist, so ist die Möglichkeit eines höheren Wertes nicht ausgeschlossen,*) wenn auch infolge von Selbstsättigung von jedem Atom nur eine Affinität in Wirksamkeit tritt. Derartige Vermutungen sind in neuerer Zeit mehrfach ausgesprochen worden, unterstützt werden dieselben durch das Verhalten der Elemente Kupfer, Silber und Gold, welche nicht nur in ihren Chlorverbindungen sondern auch in anderen, als den oben aufgeführten Sauerstoffverbindungen, mehrwertig auftreten.

Die Valenz der Elemente aus den drei folgenden Familien scheint den durch die Periodicität bestimmten Zahlen zu entsprechen, nur weisen die Verbindungen Al^2Cl^6 , Al^2Br^6 und Al^2J^6 auf Vierwertigkeit des Aluminiums hin.

Das abweichende Verhalten der Elemente der fünften Familie positiven Elementen gegenüber ist schon erwähnt; hier sei noch bemerkt, dass Stickstoff und Phosphor noch eine vierte Affinität durch ein positives Atom zu sättigen vermögen, wenn zugleich noch ein negatives vorhanden ist, welches die fünfte Valenz bindet. Auf diese Weise ergibt sich auch die Konstitution der Ammoniaksalze.

Noch schärfer tritt der Gegensatz des Verhaltens gegen positive und negative Elemente in der sechsten Familie hervor. Obgleich dieselben gegen sämtliche positiven Elemente zweiwertig sind, lässt sich doch ihre Sechswertigkeit gegen den negativen Sauerstoff, gegen Schwefel, Selen, Tellur und die Chlorgruppe nicht mehr bestreiten; wenn auch die Intensität der Verwandtschaft zur letzteren Gruppe nicht bei allen stark genug ist, um sich mit sechs Atomen zu verbinden, so liefern doch die Sauerstoffverbindungen den untrüglichen Beweis dafür. In Verbindungen, welche die Stoffe der zweiten Gruppe unter sich eingehen, ist das positivere sechs-, das negative zweiwertig.

Der Wert der Elemente der siebenten Familie ist mit Sicherheit noch nicht anzugeben. Sind die Halogene in ihren unzersetzt flüchtigen Verbindungen, die sie mit einander bilden, und gegen alle übrigen Elemente mit Ausnahme des Sauerstoffs einwertig, so ist doch schon da, wo Zerfall eintritt, das weniger negative mehrwertig. Der Annahme der Siebenwertigkeit zum Sauerstoff, welche manche Verbindungen in Analogie zu denen des Mangans setzen würde, steht immer noch das eine Bedenken entgegen, dass daselbst überall auch der positive Wasserstoff sich vorfindet.

Noch weniger genau und zuverlässig sind unsere Kenntnisse über den Wert der Elemente der achten Familie; man kann wohl ohne Bedenken annehmen, dass Ruthenium und Osmium achtwertig sind, für die übrigen aber hat der Wert 4 eine grössere Wahrscheinlichkeit.

§ 6.

Dass auch die physikalischen Eigenschaften periodische Funktionen des Atomgewichts sind, lässt sich am deutlichsten und übersichtlichsten zeigen, wenn wir von der Dichte der Elemente im

Abhängigkeit anderer Verbindungen von den Oxyden ist mit grosser Evidenz nachgewiesen, besonders hat sich gezeigt, dass die Hydrate in sehr naher Beziehung zu denselben stehen, indem bei ihrer Bildung jedes Sauerstoffatom durch zwei Hydroxyle vertreten wird. Wie viel solcher Gruppen mit scharf ausgeprägtem Charakter eintreten können, wird durch die Zusammensetzung der betreffenden Wasserstoffverbindung bestimmt.

*) Wäre z. B. die Formel des Kochsalzes Na^2Cl^2 , so würde daraus die Zusammensetzung $Cl-Na-Na-Cl$ und für Na ein zweifacher Wert folgen.

starren Zustände — soweit dieselbe bekannt ist — ausgehen und das Verhältnis derselben zum Atomgewicht berechnen. Wir erhalten so die Zahlen für das relative Atomvolumen und beobachten in der beigegebenen Tabelle regelmässige Ab- und Zunahme desselben mit wachsendem Atomgewicht.

Denken wir uns die Zahlen graphisch durch eine Linie dargestellt, so erhalten wir eine aus acht*) Abschnitten bestehende, abwechselnd steigende und fallende Kurve, wie in der rechten Spalte der Tabelle angedeutet ist. In den Maximalpunkten liegen die Alkalimetalle, die Minima enthalten teils Schwermetalle, teils solche Elemente, deren Atomgewicht in der Mitte zwischen demjenigen zweier aufeinander folgenden Alkalimetalle liegt u. s. w.

Da die übrigen physikalischen Eigenschaften in engem Zusammenhang stehen mit der Stellung, welche die Elemente auf der Volumkurve einnehmen, so ist es zweckmässig, dieselbe auch unseren weiteren Angaben zu Grunde zu legen, und zwar beschränken wir uns dabei aus den zu Anfang des fünften Paragraphen angegebenen Gründen auf wenige kurze Sätze.

1. Dehnbar sind nur die Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen.

2. Alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren Elemente stehen in den Maximalpunkten und den aufsteigenden Kurvenästen, die strengflüssigen und unschmelzbaren auf den absteigenden Ästen und den Minimalpunkten. Flüchtig sind nur die leicht schmelzbaren Elemente an den aufsteigenden Kurvenästen.

3. Die nahe am Maximum und die in oder am Minimum stehenden Elemente kristallisieren regulär.

4. Die auf steigenden Kurvenästen stehenden Körper werden durch die Wärme stärker ausgedehnt als die am Minimum befindlichen.

Wir fügen noch einige andere Eigenschaften hinzu, über welche die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so dass die Resultate nur als vorläufige anzunehmen sind.

Ausführliche Arbeiten von Gladstone und Landolt haben zu dem Ergebnis geführt, dass die Refraktionsäquivalente, d. h. die Produkte aus spezifischem Brechungsvermögen und Atomgewicht periodische Funktionen des letzteren sind. Da dieselben aber erst von sehr wenigen Elementen mit Sicherheit bestimmt sind, so müssen wir darauf verzichten, auf diesen Punkt näher einzugehen.

Der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme ist im zweiten Paragraphen schon hinreichend erörtert, hier ist nur noch hinzuzufügen, dass diejenigen Elemente, für welche das Dulong-Petitsche Gesetz nur annähernd gilt, im ersten, zweiten und dritten Kurvenabschnitt nahe am Minimum liegen, die übrigen Lithium, Natrium, Chlor, Kalium und Calcium folgen der Regel.

Die grösste Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität besitzen Kupfer, Silber und Gold; im übrigen gehen die Beobachtungen darüber sehr weit auseinander; ein grosser Teil der Elemente ist noch nicht einmal untersucht, es lässt sich daher mit einiger Bestimmtheit nur noch angeben, dass die nichtmetallischen Elemente auf steigenden Kurvenästen sehr schlechte Leiter oder Nichtleiter sind. Auch über die Stellung der Grundstoffe in der elektrischen Spannungsreihe ist man bei der Schwierigkeit der Untersuchung zur Zeit noch zweifelhaft, wengleich ein Zusammenhang mit dem Atomgewicht von Kohlrausch, Gerland und Hankel mit Sicherheit nachgewiesen ist. Etwas weiter reichen unsere Kenntnisse über das allgemeine elektrochemische Verhalten; in dem zweiten und dritten Abschnitt enthalten die absteigenden Zweige elektropositive Elemente, die auf-

*) Mit Evidenz ergeben sich zunächst 5 Abschnitte; zu der Zahl 8 gelangen wir, indem wir zwischen Norvegium und Tantal sowie zwischen Wismut und Thorium eine Anzahl Elemente, die zur Zeit noch nicht bekannt sind, und damit zugleich noch zwei Maximalpunkte annehmen. Siehe Seite 9 die Anmerkung und Seite 16.

steigenden elektronegative; in den folgenden Abschnitten liegen im Maximum und Minimum positive Elemente, an den Ästen negative; am stärksten sind diese Eigenschaften in den Maximalpunkten ausgeprägt, weniger scharf in der Nähe der Minima.

Als letzten Punkt endlich führen wir den Magnetismus an; auch auf diesem Gebiet sind genaue Beobachtungen sehr schwierig anzustellen, da bei der geringen Intensität der magnetischen

Element	Atomgewicht	Dichtigkeit in starrem Zustande	Atomvolumen	Volumkurve	
Wasserstoff	H = 1	?	?		1
Lithium	Li = 7,01	0,59	11,9	Maximum	fallender Ast steigen- der Ast
Beryllium	Be = 9,3	1,64	5,6	Minimum	
Bor	B = 11	2,68	4,1		
Kohlenstoff	C = 11,97	3,3	3,6		
Stickstoff	N = 14,01	?	?		
Sauerstoff	O = 15,96	?	?		
Fluor	Fl = 19,1	?	?		
Natrium	Na = 22,99	0,97	23,7	Maximum	fallender Ast steigen- der Ast
Magnesium	Mg = 23,94	1,74	13,8	Minimum	
Aluminium	Al = 27,3	2,56	10,7		
Silicium	Si = 28	2,49	11,2		
Phosphor	P = 30,96	2,3	13,5		
Schwefel	S = 31,98	2,04	15,7		
Chlor	Cl = 35,37	1,38*)	25,6		
Kalium	K = 39,04	0,86	45,4	Maximum	fallender Ast steigender Ast
Calcium	Ca = 39,9	1,57	25,4	Minimum	
Scandium	Sc = 40?	?	?		
Titan	Ti = 48	?	?		
Vanadin	V = 51,2	5,5	9,3		
Chrom	Cr = 52,4	6,8	7,7		
Mangan	Mn = 54,8	8	6,9		
Eisen	Fe = 55,9	7,8	7,2		
Kobalt	Co = 58,6	8,5	6,9		
Nickel	Ni = 58,6	8,8	6,7		
Kupfer	Cu = 63,3	8,8	7,2		
Zink	Zn = 64,9	7,15	9,1		
Gallium	Ga = 69,9	5,96	11,7		
Arsen	As = 74,9	5,67	13,2		
Selen	Se = 78,9	4,6	17,2		
Brom	Br = 79,75	2,97	26,9		

*) Cl in tropfbar flüssigem Zustande.

Kraft Verunreinigungen des Materials, namentlich durch Eisen, einen äusserst störenden Einfluss üben; kein Wunder, dass da die Resultate verschiedener Forscher in lebhaftem Widerspruch stehen; doch scheint soviel festgestellt zu sein, dass die in der Nähe der Minima befindlichen Elemente magnetisch sind; nach Carnelley sollen in der Tafel auf Seite 8 Reihen magnetischer und diamagnetischer Grundstoffe mit einander abwechseln.

Element	Atomgewicht	Dichtigkeit in starrem Zustande	Atomvolumen	Volumkurve		
Rubidium	Rb = 85,2	1,52	56,1	Maximum	fallender Ast steigender Ast	5
Strontium	Sr = 87,2	2,5	34,9	Minimum		
Zirkon	Zr = 90	4,15	21,7			
Niobium	Nb = 94	6,27	15,0			
Molybdän	Mo = 95,8	8,6	11,1			
Ruthenium	Ru = 103,5	12,26	8,4			
Rhodium	Rh = 104,1	12,1	8,6			
Palladium	Pd = 106,2	11,5	9,2			
Silber	Ag = 107,66	10,5	10,2			
Cadmium	Cd = 111,6	8,65	12,9			
Indium	In = 113,4	7,42	15,3			
Zinn	Sn = 117,8	7,29	16,1			
Antimon	Sb = 122	6,7	18,2			
Tellur	Te = 128	6,25	20,4			
Jod	J = 126,53	4,95	25,6			
Cäsium	Cs = 132	?	?	Maximum	fallender Ast stei- gen- der Ast	6
Baryum	Ba = 136,8	3,75	36,5	Minimum		
Lanthan	La = 139	6,2	22,6			
Didym	D = 140	6,5	21,5			
Cer	Ce = 141	6,7	21,1			
Norvegium	Ng = 150	9,4	16			
Tantal	Ta = 182	10,8	16,9		Maximum	fallender Ast steigender Ast
Wolfram	W = 184	19,13	9,6	Minimum		
Osmium	Os = 198	22,48	8,8			
Iridium	Ir = 193	22,42	8,6			
Platin	Pt = 195	21,50	9,1			
Gold	Au = 196,2	19,3	10,2			
Quecksilber	Hg = 199,8	13,59	14,7			
Thallium	Tl = 203,6	11,86	17,1			
Blei	Pb = 206,4	11,38	18,1			
Wismut	Bi = 210	9,82	21,1			
Thorium	Th = 233,9	7,7	30,4		Maximum	
Uran	U = 240	18,3	13,1			

Infolge des nachgewiesenen Zusammenhanges der Atomgewichte mit den Eigenschaften ist nun auch rückwärts ein Schluss von diesen auf jenes möglich, und wo die Bestimmungen nach Avogadro und Dulong-Petit widersprechende Resultate ergeben haben oder überhaupt nicht anwendbar sind, hat man nicht selten das Element nach seinen sonstigen Eigenschaften an der richtigen Stelle einreihen können. Zum Beispiel diene das Beryllium, dessen Aequivalentgewicht Awdejew gleich 4,63 gefunden hat, wonach sein Atomgewicht gleich $n \cdot 4,63$ zu setzen ist. Da nun das Verhalten des Berylliums in vieler Beziehung dem Magnesium näher steht als dem Kohlenstoff und Stickstoff, so hat man, und das gewiss mit vollem Recht, $n = 2$ und $Be = 9,3$ angenommen; auf ähnliche Art ist das Atomgewicht auch von anderen Elementen berichtet.

Mendelejeff geht sogar noch einen Schritt weiter; er nimmt an, dass dort, wo wir in der Tabelle auf Seite 8 Lücken vorfinden,*) Elemente hingehören, die bis jetzt noch nicht entdeckt sind, deren Atomgewicht und andere Eigenschaften sich aber nach denen der umliegenden Elemente, seiner Atomanalogen, voraussagen lassen, und in der That hat er dies mehrfach mit Erfolg versucht; das Gallium erwies sich als identisch mit dem von ihm schon vorherbestimmten Ekaaluminium, das Scandium mit dem Ekabor. Trotz dieser überraschenden Resultate dürfen wir jener Behauptung dennoch nicht allzugrosses Gewicht beilegen, wenigstens nicht eher, als bis wir über die Gesetze, welche die Regelmässigkeiten beherrschen, eine genauere Kenntnis erlangt haben; noch weniger ist man berechtigt, empirisch gefundene Zahlen willkürlich abzuändern, um eine Gesetzmässigkeit herbeizuführen, wo eine solche nicht vorhanden ist.

*) Vergl. Seite 9 und 13 die Anmerkungen.

