Wie in dem ersten Schema, so hat auch hier die leichteste Triade Se das gröfsere, und die schwerste Triade Va das kleinere Volum, und das Volum des der mittleren Triade angehörigen Atoms Cr ist auch wieder, gleich wie dort, kleiner als das eines jeden der homologen Glieder. Wie dort, so sind auch hier wieder die Schmelzpunkte der leichtesten Triade niedriger als die der homologen Glieder der schwersten Triade. Ob, wie dort, so auch hier der Schmelzpunkt des Atoms Cr zwischen denen seiner homologen Glieder liegt, läfst sich aus den vorliegenden Angaben noch nicht entnehmen.

VII. *Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper;* *von Heinr. Rose.*

Als Berzelius aus einer langen Reihe von Versuchen, von denen die meisten von ihm selbst angestellt worden waren, die Atomgewichte der einfachen Körper berechnete, verfuhr er dabei mit der höchsten Umsicht und berücksichtigte alle Umstände mit der grössten Aufmerksamkeit. Von welchem bewunderungswürdigen feinen Tacte er dabei geleitet wurde, ergiebt sich daraus, dafs als später Dulong und Petit das Gesetz aufstellten, dafs die specifische Wärme der einfachen Körper, namentlich der Metalle, in einem umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Atomgewichte stehe, die Atomgewichte von Berzelius dadurch keine Veränderung zu erleiden brauchten. Von allen von ihnen untersuchten Metallen konnte nur das Atomgewicht des Silbers mit diesem Gesetze blofs dann in Uebereinstimmung gebracht werden, wenn es um die Hälfte verringert wurde. — Noch mehr aber wurden die Atomgewichte, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, durch Mitscherlich's Entdeckung der Isomorphie bestätigt, durch welche ein vortreffliches Mit-

tel sich darbot, die Verbindungen von einer gleichen atomistischen Zusammensetzung sicherer zu erkennen. Aber auch durch diese wurde Berzelius nicht genöthigt, irgend eine Veränderung vorzunehmen.

Berzelius hatte die Atomgewichte besonders nach den analogen Eigenschaften der Oxyde festgestellt, und es entsprang daraus der grofse Vortheil, dafs die Oxyde, Chloride, Sulfurete u. s. w. der verschiedenen einfachen Körper, welche in ihrem Verhalten sich ähneln, auch durch ihre atomistische Zusammensetzung in eine Gruppe vereinigt wurden. Da in den Erfahrungswissenschaften, und namentlich in der Chemie, die Analogie oft der sicherste Leitfaden bei den schwierigsten Untersuchungen ist, so ist es von grofser Wichtigkeit, bei jeder theoretischen Aufstellung ohne dringende Ursachen nicht gegen sie zu verstofsen. Man befördert sonst mehr oder weniger einen chaotischen Zustand, der besonders in der Chemie bei der grofsen Menge der täglich neu entdeckten Thatsachen von verderblichem Einflusse ist.

Nachdem die Atomgewichte von Berzelius eine fast allgemeine Anerkennung gefunden hatten, fing zuerst L. Gmelin an, bei der Ausarbeitung der vierten Auflage seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie mehrere derselben zu ändern. Da vom Wasserstoff und vom Stickstoff so wie auch vom Chlor, Brom und Jod keine Verbindungen bekannt sind, in denen sich diese einfachen Körper nach einfachen Atomverhältnissen verbinden, und von den Grundsätzen ausgehend, dafs sich die Atome der einfachen Körper nach möglichst einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen müfsten, und dafs man keine kleinere Atomgewichte anzunehmen habe als die, welche in den Verbindungen wirklich vorkommen, verdoppelte er die Atomgewichte jener genannten einfachen Stoffe. Er ging indessen noch weiter, und veränderte auf gleiche Weise die Atomgewichte des Phosphors, des Arseniks, des Antimons und des Wismuths.

Diese Veränderungen wurden mit Beifall aufgenommen, nicht nur in Deutschland, sondern auch im Auslande. Es

war besonders die jüngere Generation der Chemiker, welche die Atomgewichte jener Körper, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, ohne Kritik verwarf und die Zahlen von L. Gmelin annahm. Einige gingen sogar in der Nichtachtung jeder Analogie so weit, selbst das Atomgewicht des Aluminiums zu verändern und zu verdoppeln. Nur wenige Chemiker, besonders aus der älteren Generation, ließen sich durch das fast allgemeine Beispiel nicht mit fortreißen und behielten die alten Atomgewichte bei. Dadurch aber, daß verschiedene Chemiker verschiedene Atomgewichte annehmen, entsteht für Anfänger Verwirrung, die das Studium der Wissenschaft erschwert.

Es mag daher nicht unzweckmäßig seyn, die Veränderungen, welche L. Gmelin mit den Atomgewichten von Berzelius vorgenommen hat, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Gegen die Verdoppelung der Atomgewichte des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors, des Broms und des Jods läßt sich dem ersten Anscheine nach wenig einwenden, und sie wären vielleicht allgemeiner angenommen, wenn L. Gmelin hierbei stehen geblieben wäre. Denn in der That scheinen diese einfachen Körper sich nicht in einfachen Atomen mit andern zu verbinden. Wir werden indessen weiter unten sehen, zu welchen Widersprüchen diese Ansicht führen muß. Hier will ich nur bemerken, daß schon durch die Isomorphie des überchlorsauren Kalis mit dem übermangansauren Kali, welche Mitscherlich nachgewiesen hat, es sehr wahrscheinlich wird, daß in der Ueberchlorsäure ein Doppelatom und nicht ein einfaches anzunehmen ist. Denn in der Uebermangansäure ist ohne Widerrede ein Doppelatom von Mangan enthalten. Wenn nun auch nicht immer eine gleiche Krystallform eine analoge Zusammensetzung bedingt, und Substanzen von einer gleichen und ähnlichen Form in manchen Fällen sehr ungleich zusammengesetzt seyn können, so sind doch unstreitig solche Salze von analoger chemischer Constitution, die bei gleicher Form in allen Verhältnissen sich ersetzen und

zusammenkrystallisiren können. Diefs hat aber Wöhler von dem überchlorsauren und dem übermangansauren Kali nachgewiesen.

Dafs aber L. Gmelin für Phosphor, Arsenik, Antimon und Wismuth keine einfachen Atomgewichte angenommen und die welche Berzelius für dieselben gegeben hat, verdoppelte, hätte billig gleich anfangs gröfseren Widerspruch erfahren sollen. Durch diese Annahme wird die Analogie, welche hinsichtlich der Verbindungen dieser einfachen Körper, namentlich mit Sauerstoff, mit anderen ihnen ähnlichen Oxyden stattfindet, völlig vernichtet, so dafs man schon aus diesem Grunde die Ansichten von Gmelin zu verwerfen hat.

Die saure und die basische Natur der Oxyde von einfachen Körpern ist, wie ich mich schon früher zu zeigen bemühte¹⁾, wohl hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen.

Sie rührt her theils von der chemischen Natur des einfachen Stoffes selbst, der, mit Sauerstoff verbunden, im Oxyde enthalten ist, theils aber von der Zahl der Sauerstoffatome im Oxyde.

Die Ursach der verschiedenen chemischen Natur der einfachen Körper kennen wir nicht. Berzelius nahm bekanntlich an, dafs sie von der vorwaltenden Menge der einen oder der anderen Elektrizität abhängig sey, und gründete hierauf das elektrochemische System. Wie sehr die chemische Natur der einfachen Stoffe maafsgebend dafür ist, dafs die Oxyde derselben saure oder basische Eigenschaften besitzen, geht daraus hervor, dafs keiner der nicht metallischen einfachen Körper, auch mit der geringsten Menge von Sauerstoffatomen verbunden, ein Oxyd hervorbringt, dem man mit Sicherheit stark basische Eigenschaften zuschreiben kann.

Aber aufser der chemischen Natur der einfachen Stoffe ist es die Zahl der Sauerstoffatome, von welcher die saure und die basische Natur der Oxyde abhängig ist.

Wir können es als ein allgemeines durch keine Aus-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 132.

Poggendorff's Annal. Bd. C.

nehmen eingeschränktes Gesetz ansehen, daß wenn ein einfacher Körper, ein Metall, Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnimmt, und mehrere basische Oxyde bildet, dasjenige von diesen Oxyden die stärkste Base ist, welches die geringste Zahl von Sauerstoffatomen enthält. In dem Maasse, daß diese sich vermehren, vermindern sich die basischen Eigenschaften des Oxyds, und dasselbe kann sich durch fernere Aufnahme von Sauerstoff erst in eine schwache Base, dann in eine schwache Säure und endlich in eine starke Säure verwandeln.

Ebenso vermindern sich die stark sauren Eigenschaften der Säuren, wenn sie Sauerstoff verlieren; sie werden schwächere Säuren, und verwandeln sich dann erst in schwache und endlich in starke Basen, wie dies besonders bei den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, des Eisens und des Chroms nachgewiesen werden kann. Nur bei einem der nicht metallischen einfachen Stoffe, bei der Kohle, ist das höchste Oxyd eine schwächere Säure, als mehrere Säuren des Kohlenstoffs, die weniger Sauerstoff als die Kohlensäure enthalten. Es ist dies jedoch die einzige Ausnahme von einem sonst ganz allgemein geltenden Gesetze. Man hat daher auch oft versucht, die Zusammensetzung jener Säuren auf eine andere Weise zu deuten.

Nach Berzelius lassen sich nun die verschiedenen Säuren und die basischen Oxyde der einfachen Stoffe nach ihrer atomistischen Zusammensetzung in Gruppen bringen, deren Glieder in ihren chemischen Eigenschaften mehr oder weniger sich ähneln, und welche vielleicht vorzüglich durch die chemische Natur der in ihnen enthaltenen einfachen Stoffe verschieden sind. Es ist von einem großen Einfluß für das Studium der Chemie, und es befördert die Uebersicht ungemein, wenn man sieht, wie die analoge chemische Zusammensetzung auch die Ursach der analogen Eigenschaften der Verbindungen ist.

Diese Analogie wird aber durch die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte vieler einfacher Körper ganz vernichtet, und welche Disharmonie dadurch hervorgebracht

wird, will ich hier jetzt an den Oxydationsstufen des Arsens, des Antimons und des Wismuths erörtern. Ich werde für jetzt den Phosphor von diesen einfachen Stoffen trennen, der als nicht metallischer Körper mit Sauerstoff in jeglichem Verhältnisse verbunden, nur Säuren bildet.

Jene Metalle gehören zu den sogenannten elektronegativen und bilden daher in ihren höchsten Oxydationsstufen Säuren. In ihren niedrigen Oxydationsstufen zeigen ihre Oxyde aber nur schwach saure Eigenschaften und können auch basisch wirken.

Was die niedrigsten Oxydationsstufen dieser Metalle betrifft, so sind sie nur wenig bekannt. Die Suboxyde des Arsens und des Antimons scheinen aber zu existiren und die wichtigste Eigenschaft derselben ist die, sehr leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Nach einigen Versuchen von v. Bonnsdorff nehmen 100 Theile Arsenik 11 Theile Sauerstoff auf, um das Suboxyd zu bilden¹⁾, das ist ein Atom auf ein Doppelatom des Metalls. Das Suboxyd hat also eine gleiche atomistische Zusammensetzung mit dem Kupferoxydul, dem Quecksilberoxydul und dem Bleisuboxyd, die ebenfalls die Eigenschaft besitzen, leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Wenn solche Oxyde ein solches Verhalten gegen alle Reagentien zeigen, so wird man verhindert, die stark oder schwach basischen Eigenschaften derselben zu erkennen, worauf ich weiter unten noch ausführlicher zurückkommen werde. — Nach Gmelin aber ist die atomistische Zusammensetzung dieser Suboxyde AsO und SbO und sie kommen dadurch in eine Abtheilung von Metalloxyden, die in ihrem Verhalten gegen andere Körper weit beständiger sind, sich leicht mit Säuren zu Salzen vereinigen, und von denen nur sehr wenige unter gewissen Verhältnissen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zerfallen.

Von den höheren Oxydationsstufen dieser Metalle, in welchem 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, ist die arse-

1) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 300.

nichte Säure eine sehr schwache Säure; sie tritt sogar in einigen Doppelverbindungen als Base auf, namentlich gegen einige organische Säuren, wie gegen Weinsteinsäure und gegen Traubensäure. Weit schwächer als Säure ist die antimonichte Säure, welche, da sie in den meisten Fällen als Base auftritt, häufiger und mit Recht Antimonoxyd genannt wird. Aber sie ist immer nur eine sehr schwache Base und bildet wie die schwachen Basen im Allgemeinen vorzüglich nur mit den Salzen starker Basen Doppelsalze, die zum Theil ausgezeichnet krystallisiren, wie z. B. der bekannte Brechweinstein. Fast gar nicht den Charakter einer Säure zeigt das Wismuthoxyd, das als Base sich sogar mit sehr schwachen Säuren wie z. B. mit Kohlensäure verbinden kann.

Durch ihre atomistische Zusammensetzung kommen diese Oxydationsstufen nach Berzelius in eine Gruppe mit anderen Metalloxyden, welche als schwache Basen auch bisweilen die Rolle einer schwachen Säure übernehmen können. Aber durch die mehr elektronegative Natur ihrer Metalle haben jene Oxyde im Ganzen noch ausgesprochener den Charakter einer schwachen Säure als den einer schwachen Base.

Indessen nach L. Gmelin müssen diese Oxyde ihrer atomistischen Zusammensetzung nach mit solchen in eine Gruppe zusammengebracht werden, zu welcher die stärksten Säuren gehören, die wir kennen. Und wenn wir sie auch nicht mit der Schwefelsäure und der Selensäure vergleichen wollen, die als Oxyde nicht metallischer Elemente einen unbedingt stärkeren Charakter als Säuren besitzen als die analog zusammengesetzten Oxydationsstufen der Metalle, so stehen sie der Chromsäure und anderen metallischen Säuren an Stärke der sauren Eigenschaften so nach, daß es höchst widernatürlich erscheinen muß, sie zu einer Gruppe zu vereinigen. Die stark sauren Eigenschaften einiger der metallischen Säuren, welche mit der Schwefelsäure eine analoge Zusammensetzung theilen, wie Mangansäure und besonders wie Eisensäure, können nur aus dem Grunde weniger deutlich erkannt werden, weil sie sehr

leicht zersetzbar sind, eine Eigenschaft, welche mit der als starke Säure aufzutreten nichts gemein zu haben scheint.

Man kann freilich einwenden, daß nach Berzelius Säuren, welche wenigstens auf nassem Wege zu den allerschwächsten gehören, Borsäure und Kieselsäure, eine der Schwefelsäure analoge Zusammensetzung haben. Aber hinsichtlich des Atomgewichts des Bors und des Kiesels sind wir noch im Ungewissen und die atomistische Zusammensetzung ihrer Verbindungen ist uns daher noch nicht sicher bekannt.

Durch die Vergleichung der Oxydationsstufen des Arsens, des Antimons und des Wismuths, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, mit den höchsten Oxydationsstufen des Schwefels, des Selens, des Chlors und anderer Metalle, wird es auch klar, daß wir die schwachen Säuren, welche die nicht metallischen Elemente Stickstoff und Chlor mit 3 Atomen Sauerstoff bilden, eben so wenig mit der Schwefelsäure und den ihr analogen Säuren zu eine Gruppe vereinigen dürfen, wie es nach Gmelin geschehen muß. Denn namentlich ist die salpetrische Säure eine so schwache Säure, daß sie aus ihren Verbindungen mit Basen durch andere Säuren, welche nicht zu den starken zu gehören brauchen, ausgetrieben wird. Auch bildet sie eine bekannte Verbindung mit Schwefelsäure, welche bei der Bereitung des englischen Vitriolöls eine wichtige Rolle spielt, in welcher sie als Base gegen die Schwefelsäure betrachtet werden muß. — Faßt man diese Gründe mit den schon oben angeführten zusammen, so sieht man ein, daß man die gegründetste Ursach hat, einfache Atome vom Stickstoff, vom Chlor, vom Brom und vom Jod anzunehmen, und daß man die Analogie tief verletzt, wenn man diese Atome verdoppelt.

Der Hauptgrund, welcher L. Gmelin zu den Veränderungen in den Atomgewichten veranlaßte, war, wie ich schon oben angeführt, der, daß man keine kleinere annehmen müsse, als in den Verbindungen wirklich vorkommen. Die ihm folgenden Chemiker müssen aber noth-

wendig in Verlegenheit gerathen, wenn nun wirklich Verbindungen entdeckt werden, in welchen man ungezwungen ein einfaches Atomgewicht der oft genannten einfachen Körper annehmen kann. Dieser Fall ist nun auch in der That eingetreten.

Schon Gmelin hätte ihn voraussehen können. Seit der längsten Zeit kennt man eine Schwefelungsstufe des Arsens, das Realgar, welche nur $\frac{1}{3}$ tel so viel Schwefel enthält, wie das Auripigment, welches der arsenichten Säure entspricht. Dadurch war aber die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß ein dieser Schwefelverbindung analoges Oxyd existiren könne.

Weder beim Arsenik noch auch beim Antimon ist zwar ein solches Oxyd entdeckt worden, wohl aber beim Wismuth. Es ist Schneider durch mühsame Versuche gelungen, ein Oxydul dieses Metalls darzustellen, in welchem ein einfaches Atom desselben mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist ¹⁾. Dieses Oxydul ist eine salzfähige Base, die aber noch nicht mit sehr starken Säuren verbunden worden ist, da es durch diese in Metall und in Oxyd zerfällt. Es kann aber beim Ausschlufs von Sauerstoff geglüht werden, ohne sich zu zersetzen.

Es gehört also dieses Oxyd zu der großen Reihe der basischen Oxyde, welche aus einem Atom Metall und aus einem Atom Sauerstoff bestehen. Die meiste Aehnlichkeit hat es mit dem Zinnoxidul. Beide Oxyde gehören zu den schwächeren Basen der Gruppe RO, was von der elektronegativen Natur ihrer Metalle herrührt; auch ist das Wismuthoxydul bis jetzt nur mit Zinnsäure und mit Weinsäure verbunden worden. Beide Oxyde, das Wismuthoxydul und das Zinnoxidul, sind die einzigen ihrer Gruppe, welche unter gewissen Umständen in Metall und in ein höheres Oxyd zerfallen. Das Wismuthoxydul wird durch starke Säuren auf diese Weise zersetzt; das Zinnoxidul aber nur durch überschüssige Kalihydratlösung. Sie ähneln in dieser Hinsicht dem Kupferoxydul und dem Quecksilber-

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 45.

oxydul, welche aber zu einer andern Gruppe von Oxyden gehören, zu der der Oxyde $2R + O$, von denen ersteres, das Kupferoxydul, durch Säuren, letzteres, das Quecksilberoxydul, durch Basen ähnliche Zersetzungen erleiden.

Die Anhänger der Atomgewichte von Gmelin müssen dieser Oxydationsstufe die Zusammensetzung BiO^2 geben. Dadurch aber wird dieselbe in eine Gruppe mit dem Braunstein, dem braunen Bleioxyd, der Zinnsäure und der Titansäure gesetzt.

Es läßt sich aber kaum ein größerer Verstoß gegen alle Regeln der Analogie denken, als dieser. Die genannten Oxyde sind entweder Säuren in fast allen Fällen, oder sie können den Charakter als Säuren aufzutreten nur deshalb nicht immer zeigen, da sie einen Theil ihres Sauerstoffs nur lose gebunden enthalten, und denselben bei mannigfaltigen Gelegenheiten verlieren. — Mit der Zinnsäure bildet das Wismuthoxydul eine salzartige Verbindung, die Schneider beschrieben hat, in welcher letzteres die Base ist, die nach der Gmelin'schen Ansicht dieselbe atomistische Zusammensetzung mit der mit ihr verbundenen Säure haben müßte.

Dadurch, daß einige Chemiker dem Wismuthoxydul die Bezeichnung BiO , andere die BiO^2 geben, müssen Verwirrungen entstehen, die vielleicht nur dadurch vermieden werden, daß, so lange die Beibehaltung der Gmelin'schen Atomgewichte noch dauert, die Anhänger der alten Atomgewichte sich entschließen müssen, den Wismuthoxydul einstweilen die Bezeichnung BiO^2 zu geben.

L. Gmelin ist bei der Veränderung der Atomgewichte bei den genannten einfachen Körpern stehen geblieben. Daß andere Chemiker aber selbst das Atomgewicht des Aluminiums in seinem Sinne verändert haben, habe ich schon oben erwähnt. Wenige Oxyde indessen zeigen so viele Aehnlichkeiten in ihren Verbindungen wie die Thonerde und das Eisenoxyd, welche als vollkommen isomorph sich in allen Verhältnissen ersetzen können. Mit einem ähnlichen Rechte wie das Atomgewicht des Aluminiums

hätte auch das des Eisens und der ihm ähnlichen Metalle verdoppelt werden können, zumal da es gar nicht unwahrscheinlich ist, daß vom Aluminium eine niedrigere Oxydationsstufe oder eine niedrigere Chlorverbindung existirt.

Wenn man nun einmal die Analogie nicht als Leiterin bei der Annahme der Atomgewichte anerkennen will, und der Thonerde eine analoge atomistische Zusammensetzung wie der Chromsäure geben kann, und nicht wie dem Chromoxyde, mit welchem sie isomorph ist, so viel Eigenschaften gemein hat, und mit dem sie ein ähnliches Atomvolum theilt, so wäre es consequenter gewesen, man wäre zu der Annahme von Dalton zurückgegangen, daß die einfachen Körper sich vorzugsweise in gleichen Atomen mit einander verbinden, und daß, wenn man nur Eine Verbindung zweier Elemente kennt, sich ein Atom des einen Körpers mit einem des andern verbindet. Man kann in der That weniger dagegen einwenden, in der Thonerde ein Atom von Aluminium mit einem Atom von Sauerstoff verbunden anzunehmen, als ein Atom des Metalls mit 3 Atomen Sauerstoff.

Im Vorhergehenden habe ich die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte aus chemischen Gründen zu bekämpfen gesucht, und zu zeigen mich bemüht, daß sie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus nicht gebilligt werden können. Aber die Richtigkeit der Atomgewichte der einfachen Körper, wie sie von Berzelius festgesetzt worden sind, kann noch von anderen Seiten bewiesen werden.

Dulong und Petit haben zuerst zu beweisen gesucht, daß die specifische Wärme der einfachen Körper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte, daß daher gleiche Atomgewichte derselben gleiche Wärmemengen enthalten. Regnault hat durch eine lange Reihe von Versuchen dieses Gesetz bestätigt und unwidersprechlich gezeigt, daß die specifische Wärme desselben Körpers zwar eine verschiedene seyn könne, je nachdem man ihn im festen, im flüssigen, besonders aber im luftförmigen Zustand betrachtet, daß aber bei einfachen Körpern von starrem Aggregatzustande die sich sonst auch in einem gleichen physischen

Zustand befinden, das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht zwischen 38 und 41 schwankt (wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 angenommen wird), und daß diese Schwankungen weniger von den Fehlern bei den Versuchen herrühren, sondern davon, daß die Wärmecapacität der Körper, wie man sie durch Versuche bestimmt, noch fremde Elemente enthält, die man davon zu trennen noch nicht vermocht hat, und daß auch die einfachen Körper in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen eine um etwas verschiedene specifische Wärme haben. Daher wird man wohl nie dahin kommen, die Atomgewichte nach diesem Gesetze zu corrigiren, wohl aber kann dasselbe bei der Wahl der Atomgewichte vortrefflich angewandt werden, wenn mehrere derselben den verschiedenen Chemikern als gleich wahrscheinlich erscheinen.

Die Untersuchungen von Regnault haben gezeigt, daß dieses Gesetz bei allen von ihm untersuchten einfachen Körpern von festem Aggregatzustande gilt, mit Ausnahme des Silbers, der alkalischen Metalle und der Kohle, wenn man die Atomgewichte von Berzelius annimmt. Namentlich ist dies beim Phosphor, beim Arsenik, beim Antimon, beim Wismuth und beim Aluminium der Fall, und die Zahlen, welche das Antimon und das Wismuth gegeben haben, kommen denen der andern einfachen Körper noch näher, wenn man die von Regnault gefundene specifische Wärme mit den von Schneider genauer bestimmten Atomgewichten beider Metalle multiplicirt ¹⁾.

Regnault hat auch die specifische Wärme des Jods und die des Broms in seinem starren Zustand bestimmt, und die Zahlen, welche er erhält, wenn man dieselben mit dem einfachen Atomgewicht von Berzelius multiplicirt, stimmen so gut mit denen überein, die durch Multiplication

1) Die Zahl für das Antimon wird dann 38,18 statt 40,94; die für Wismuth 40,09 statt 41,03 (in der Abhandlung von Regnault steht durch einen Druckfehler 45,034). Auch die Zahl des Wollframs wird durch das verbesserte Atomgewicht von 43,01 in 41,8 ungeändert.

der specifischen Wärme der andern einfachen Körper von festem Aggregatzustande mit ihren einfachen Atomgewichten erhalten werden, dafs kein Zweifel darüber statt finden kann, dafs die sogenannten Aequivalente von Chlor, Brom und Jod die doppelten Atomgewichte dieser Stoffe sind.

Neumann, als er die Versuche über die specifische Wärme auch auf zusammengesetzte Körper ausdehnte, hat auch bei diesen, namentlich bei mehreren in der Natur vorkommenden kohlensauen und schwefelsauen Salzen gefunden, dafs sie in gleichen Atomgewichten gleiche Wärmemengen enthalten ¹⁾. Regnault hat dies durch eine lange Reihe von Untersuchungen bestätigt, und nur darauf aufmerksam gemacht, dafs durch den verschiedenen Verdichtungszustand mehrerer Oxyde einige Verschiedenheiten in dieser Hinsicht entstehen können. Aber er zeigte unter andern, dafs Eisenoxyd und arsenichte Säure, Chromoxyd und Wismuthoxyd, die nach Gmelin atomistisch verschieden zusammengesetzt sind, in gleichen Atomgewichten, wenn man die von Berzelius annimmt, dieselben Wärmemengen enthalten.

Schon Dulong und Petit hatten bei ihren Untersuchungen gefunden, dafs das Product der specifischen Wärme des Silbers in das Atomgewicht dieses Metalls, wie es von Berzelius angegeben war, nur dann mit den Zahlen übereinstimmt, welche die andern einfachen Körper geben, wenn das Atomgewicht des Silbers mit 2 dividirt wird.

Regnault hat diese Thatsache bestätigt. Es sprechen aber auch noch mehrere Gründe dafür, dafs es nothwendig sey, das Atomgewicht des Silbers bis zur Hälfte zu verringern, und ich habe schon vor langer Zeit hierauf aufmerksam gemacht, indem ich bei den Analysen der Fahl-erze fand, dafs ihre Zusammensetzung nur dann erklärt werden könne, wenn man dem Schwefelsilber eine analoge Zusammensetzung wie dem Schwefelkupfer Cu^2S giebt ²⁾.

Regnault hat ferner gefunden, dafs bei den Alkalien

1) Pogg. Ann. Bd. 23, S. 1.

2) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 585.

dasselbe stattfindet, wie beim Silber, so dafs aus denselben Gründen wie beim Silber auch die Atomgewichte, welche man für das Kalium, das Natrium und das Lithium bisher angenommen hat, um die Hälfte verringert werden müssen¹⁾).

Es wird dieses sehr wahrscheinlich durch mehrere andere Gründe. Wenn man es als richtig ansehen kann, dafs die verschiedenen Oxyde aufser durch die Natur des in ihnen enthaltenen Metalls, von um so mehr basischer Natur sind, je weniger sie Sauerstoffatome enthalten, so müssen die Alkalien, die unwidersprechlich die stärksten Basen sind, die wenigsten Sauerstoffatome enthalten, die sich überhaupt mit einem Metall verbinden können. Solche Oxyde, von denen wir das mit Sicherheit annehmen können, bestehen aus 2 Atomen Metall und einem Atom Sauerstoff. Es gehören dann zu dieser Gruppe aufser den Alkalien und dem Silberoxyd vorzüglich noch das Quecksilberoxydul, das Kupferoxydul, das Bleisuboxyd und das Goldoxydul. Diese letzteren indessen besitzen alle eine grofse Neigung in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen, und durch diese Eigenschaft wird die, als starke Base aufzutreten, sehr verdeckt. Ich habe mich bemüht, dieses Verhalten schon früher bei einer andern Gelegenheit ausführlich auseinander zu setzen²⁾. Das Quecksilberoxydul zeigt dieses Verhalten bei Gegenwart von Basen, das Kupferoxydul bei Gegenwart von Säuren. Deshalb sind uns die Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls fast unbekannt, während wir beim Quecksilberoxydul eine ausgezeichnete Reihe von Sauerstoffsalzen kennen, in welchen sich dieses Oxyd als sehr starke Base zeigt.

Schon seit langer Zeit wissen wir, dafs das Kali mit dem Ammoniumoxyd isomorph ist; beide Basen können sich in Salzen, wie z. B. im Alaun in allen Verhältnissen vertreten. Aber im Ammoniumoxyd haben die Chemiker, wenigstens die, welche sich für die Atomgewichte von Berzelius entschieden haben, schon seit langer Zeit zwei

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 251 und Bd. 98, S. 307.

2) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 151.

Atome Ammonium gegen einen Atom Sauerstoff angenommen.

Bei der Annahme von zwei Atomen Metall in den Alkalien wird die Zusammensetzung der höheren Schwefelungsstufen der alkalischen Metalle keine so ungewöhnliche. Wir finden sonst nicht, daß sich ein Atom eines einfachen Körpers mit 5 Atomen eines anderen verbindet, wohl aber, daß sich 2 Atome des einen mit 5 oder 7 Atomen des andern vereinigen. Es sollen zwar auch die höchsten Schwefelungsstufen der Metalle der alkalischen Erden 5 At. Schwefel enthalten; es ist dies indessen nicht ganz wahrscheinlich und nicht gehörig untersucht. — Eben so verlieren auch die Superoxyde der alkalischen Metalle durch die Annahme von zwei Atomen Metall in ihnen, ihre ungewöhnliche Zusammensetzung. Die Superoxyde der Metalle der alkalischen Erden enthalten bekanntlich nur zwei Atome Sauerstoff.

Endlich aber spricht für die Annahme von zwei Atomen Metall gegen ein Atom Sauerstoff in den Alkalien die Isomorphie mehrerer Salze des Natrons mit denen des Silberoxyds. Heeren zeigte zuerst, daß das unterschwefelsaure Natron mit zwei Atomen Wasser mit dem ihm analog zusammengesetzten unterschwefelsauren Silberoxyd eine gleiche Krystallform habe ¹⁾. Mitscherlich faßt darauf, daß dasselbe beim wasserfreien schwefelsauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd, so wie beim selensauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd stattfindet ²⁾.

Schon Regnault bemerkt ganz richtig, daß man kein alkalisches Salz kenne, welches vollkommen mit einem entsprechenden eines Oxydes RO isomorph wäre, und niemals ersetzen die alkalischen Oxyde ein Oxyd von der Zusammensetzung RO in unbestimmten Verhältnissen ³⁾. Freilich nehmen die Mineralogen oft eine Isomorphie der Kalkerde und des Natrons an; es geschieht das aber nur,

1) Pogg. Ann. Bd. 7, S. 200.

2) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 138.

3) Pogg. Ann. Bd. 77, S. 103.

um die Zusammensetzung gewisser Mineralien, namentlich die des Chabasits und anderer Zeolithe zu erklären. Künstlich hat man noch nie ein Salz dargestellt, in denen sich ein Alkali durch ein Oxyd RO vertreten läßt.

Während der größte Theil der Chemiker die Atomgewichte vieler Stoffe in dem Sinne von Gmelin ohne genügende Gründe abänderte, wagte es keiner die Veränderungen in den Atomgewichten des Silbers und der alkalischen Metalle anzunehmen, für welche so viele gewichtige Gründe sprechen.

Viele haben wohl Anstand genommen, das Silberoxyd das schon vor der dunkelsten Rothgluth seinen Sauerstoff verliert, deshalb mit den Alkalien zu einer Gruppe zu vereinigen, da die Metalle derselben den Sauerstoff so fest binden, daß die Alkalien in früheren Zeiten gar nicht reducirt werden konnten, und für einfache Körper gehalten worden sind. Aber die größere oder geringere Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden steht in keiner Beziehung zu der Eigenschaft derselben, als starke oder schwache Basen aufzutreten.

Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, daß sich allerdings gegen die Veränderung des Atomgewichts des Silbers ein anderer Einwurf machen läßt, der sehr zu beachten ist. Verringert man nämlich dasselbe um die Hälfte, so müssen wir im Silberoxydul, dessen Existenz nicht geläugnet werden kann, nicht weniger als vier Atome Silber mit einem Atom Sauerstoff verbunden annehmen, eine Zusammensetzung, welche eine ganz ungewöhnliche ist, und für welche wir keine analoge aufzuweisen haben. Ich bin indessen der Meinung, daß dieser Grund kein so gewichtiger ist, um uns von jener Abänderung abzuhalten. Denn wenn eine Verbindung von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt wird, so wird dieselbe so lange bezweifelt, bis analoge Verbindungen gefunden werden. Als Stadion, auf richtige Versuche sich stützend, zeigte, daß in der von ihm entdeckten Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff enthalten wären, glaubte sich Berzelius berechtigt

nur 6 Atome darin anzunehmen, weil er die von Stadion angegebene Zahl nicht mit dem Gesetz der bestimmten einfachen Verhältnisse in Uebereinstimmung zu bringen vermochte. Durch die Entdeckung der Ueberjodsäure und der Uebermangansäure ist die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure aber eine nicht ungewöhnliche geworden.

Bei der Feststellung seiner Atomgewichte ging Berzelius von der wahrscheinlichen und natürlichen Ansicht aus, daß ein Atom eines einfachen Stoffes einem Volum desselben in Gasform entspreche. Nach ihm enthält also ein Volum von Sauerstoffgas eben so viele Atome von Sauerstoff, wie bei gleichem Druck und Temperatur ein gleich großes Volum von Stickstoffgas oder von Wasserstoffgas Atome von Stickstoff oder von Wasserstoff enthalten.

Wenn diese Ansicht von Berzelius die richtige ist, so müssen, da dann bei einfachen Gasen Volum und Atom gleichbedeutend sind, sie bei gleicher Temperatur und Druck bei gleichen Volumen dieselben Wärmemengen enthalten, das heißt dieselben specifischen Wärmen zeigen. Diefs ist schon früher von mehreren behauptet worden, aber in neuerer Zeit von Regnault nur bei den sogenannten permanenten einfachen Gasen, dem Sauerstoffgas, dem Stickstoffgas und dem Wasserstoffgas einigermassen nachgewiesen worden ¹⁾. Da also auch bei diesen einfachen Gasarten wie bei festen einfachen Körpern die specifische Wärme der Gewichte derselben sich umgekehrt wie ihre (einfachen) Atomgewichte verhalten, so ist es auch aus diesem Grunde unpassend, die Atomgewichte vom Wasserstoff und vom Stickstoff zu verdoppeln.

Bei diesen einfachen permanenten Gasen ist aber das Product der specifischen Wärmen in das Atomgewicht, oder die specifische Wärmen der Volume ein anderes, als bei den einfachen Körpern vom festen Aggregatzustande; es ist nämlich zwischen 24 und 23,59, also sehr abweichend von der Zahl 40, welche diese geben. Da diefs etwas

1) *Rélation des expériences etc.* 1856. Bd. II, p. 299.

mehr als die Hälfte von letzterer Zahl ist, so glaubte Gmelin hierin einen Grund gegen Berzelius zu finden, daß nicht ein sondern zwei Volume von Stickstoffgas und von Wasserstoffgas einem Atomgewicht dieser einfachen Körper entspräche. Aber das Sauerstoffgas hat dieselbe spezifische Wärme wie die anderen einfachen permanenten Gasarten obgleich in jedem Falle ein Volum desselben einem Atom entspricht. — Die leicht coërciblen einfachen Gase wie Chlorgas und Bromgas zeigen eine höhere Zahl, eine höhere spezifische Wärme im Volum nämlich 29,64 und 30,4, und es ergibt sich aus Regnault's Untersuchungen, daß es noch nicht gelungen ist, alle die fremden Elemente zu erkennen und zu eliminiren, die sich bei den Untersuchungen über die Dämpfe zeigen ¹⁾).

Schon früher wurde von englischen Chemikern die Ansicht von Berzelius, daß ein Volum eines einfachen Ga-

- 1) Wenn in zusammengesetzten Gasen, die nicht zu den leicht coërciblen gehören, die gasförmigen Bestandtheile sich ohne Condensation vereinigen, so müssen sich diese Gase wie permanente einfache Gase verhalten, und sie müssen wie diese bei gleichen Volumen dieselbe spezifische Wärme haben. Dieß hat auch Regnault bei solchen zusammengesetzten Gasen gefunden, die nur einigermaßen dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wie Stickstoffoxydgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Von diesen gehören nur die beiden Bestandtheile des Stickstoffoxydgases zu den permanenten einfachen Gasen. Im Chlorwasserstoffgase zeigt das Chlorgas nicht die Ausnahme, die es als isolirtes Gas zeigt; in seiner Verbindung mit Wasserstoffgas ist es bei weitem weniger coërcibel geworden. Daß aber das Kohlenoxydgas bei gleichem Volumen dieselbe Wärmemenge wie einfache permanente Gase zeigt, ist sehr wichtig. Wir kennen die Kohle im gasförmigen Zustande nicht, das Gewicht des Kohlendampfes hat man aus dem Atomgewicht des Kohlenstoffs von Berzelius berechnet; es scheint dieß aber in der That nach dem Angeführten das richtige zu seyn. Es ist früher Regnault nicht möglich gewesen, die spezifische Wärme der festen Kohle in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen mit Sicherheit zu bestimmen, und die verschiedenen Versuche darüber führten ihn zu dem Resultate, daß die Kohle dem allgemeinen Gesetze, welches zwischen der spezifischen Wärme und den Atomgewichten existirt, nicht genügt. Namentlich zeigte der Diamant eine viel geringere spezifische Wärme als andere Kohlenarten, eine Verschiedenheit, wie sie von dieser Bedeutung bei andern einfachen festen Körpern in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen nicht gefunden wurde.

ses einem Atome entspreche, bestritten. Vorzüglich nach Thomson's Vorgang nahmen diese in zwei Volumen Stickstoffgas oder Wasserstoffgas nur eben so viele Atome dieser Elemente an, wie in einem Volum Sauerstoffgas Sauerstoffatome. Diese Annahme, für welche man keinen überzeugenden Grund anführen kann, rührt ursprünglich wohl von Dalton her, der bei seiner Aufstellung der atomistischen Theorie von der Ansicht ausging, daß die Körper sich vorzugsweise in dem Verhältniß mit einander verbinden, daß sich ein Atom des einen Elements mit einem des andern vereinigt, und der daher das Wasser aus gleichen Atomen von Sauerstoff und von Wasserstoff zusammengesetzt annahm. Diese Ansicht fand indessen zuerst bei den Chemikern des Festlandes keinen Eingang, und alle folgten dem Beispiele von Berzelius; bis Dumas zuerst zeigte, daß das Schwefelgas dreimal und das Phosphorgas zweimal so schwer wäre, als es nach der Ansicht von Berzelius der Berechnung nach hätte seyn müssen. Diese Dumas'schen Versuche wurden von Mitscherlich bestätigt, welcher auch das Arsenikgas (analog dem Phosphorgase) doppelt so schwer fand, als man es bis dahin angenommen hatte.

Anfänglich war man allgemein von der Richtigkeit der Ansicht von Berzelius so eingenommen, daß Dumas deshalb das Atomgewicht des Phosphors verdoppelte und das des Schwefels verdreifachte, und die Phosphorsäure aus einem Atom Phosphor verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff, so wie die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel verbunden mit 9 Atomen Sauerstoff annahm. Als aber letztere Annahme zu bedenklich und sonderbar erschien, ging man allgemein zu der Ansicht über, daß sich die Volume der einfachen Körper in Gasgestalt nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten. Man nahm aber an, daß das Volum Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne.

Spätere Wägungen namentlich von Cahours und Bineau haben gezeigt, daß das specifische Gewicht einiger

Dämpfe von flüchtigen zusammengesetzten Körpern bezogen auf das der atmosphärischen Luft bei verschiedener Temperatur und Druck nicht constante Zahlen seyen, wie man dieß früher allgemein angenommen hatte. Das specifische Gewicht dieser Dämpfe war bei niederen Temperaturen größer, als es nach der Theorie seyn sollte, nahm mit folgenden Temperaturen ab und näherte sich somit immer mehr dem theoretischen Werthe. Diese Erscheinung ist füglich nicht anders zu erklären, als durch eine Abweichung der Dämpfe von dem Mariotte'schen und dem Wärme-Ausdehnungsgesetze. Man hat bei nicht permanenten Gasen solche Abweichungen namentlich in der Nähe ihres Condensationspunktes direct nachgewiesen.

Es scheint mir, daß kein Grund vorhanden sey, nicht auch anzunehmen, daß solche Abweichungen ebenfalls bei den Dämpfen der einfachen flüssigen und festen Körper stattfinden. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß die einfachen Körper in allen Fällen gleich viel Atome in einem Volum ihrer Gase enthalten, wenn es möglich wäre das Gewicht ihres Gasvolums bei sehr hohen Temperaturen, möglichst entfernt vom Condensationspunkte zu bestimmen.

In einem solchen, gleichsam normal verdünnten Zustande, mögen diese Gase farblos erscheinen, auch wenn sie bei größerer Dichtigkeit gefärbt sind. Von solcher Farblosigkeit machen sie dann einen Bestandtheil in farblosen zusammengesetzten Gasarten aus. Wir können daher mit Recht, wie es auch Berzelius bis zuletzt gethan hat, in dem Schwefelwasserstoffgas und in dem Schwefellichtsäuregas ein halbes (und nicht ein Sechstel) Volum Schwefelgas mit einem Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas verbunden annehmen.

Ob nach einem bestimmten Gesetze die flüssigen und starren einfachen Körper bei minder oder mehr erhöhter Temperatur dichtere oder minder dichte Dämpfe geben, ehe sie bei den stärksten Wärmegraden eine Gasdichtigkeit zeigen, die ihrem Atomgewicht entspricht, ergiebt sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht mit Gewißheit.

Dafs vielleicht aber ein solches bestehe, kann daraus geschlossen werden, dafs Phosphor und Arsenik, die in vielen Beziehungen sich ähnlich sind, bei Temperaturen von 527° bis 773° C., nach Mitscherlich, Dämpfe von analoger Dichtigkeit geben, und von minderer Dichtigkeit als der Schwefel.

Wir können also ferner noch die Annahme gelten lassen, dafs in einem Volum des Gases eines jeden einfachen Körpers gleich viel Atome enthalten sind; also zu der ursprünglichen Ansicht von Berzelius zurückkehren. Wenn diefs aber geschieht und die von Berzelius aufgestellten Atomgewichte wieder allgemein angenommen werden, so haben die chemischen Formeln den sehr grofsen Vortheil, dafs sie bei zusammengesetzten Körpern sogleich anzeigen, wie viel Volume seiner Elemente der zusammengesetzte Körper in Gasform enthält.

Nur das Gewicht von einem einzigen einfachen Körper in Gasform zeigt in dieser Hinsicht eine bemerkenswerthe und sonderbare Anomalie. Es ist diefs das Quecksilber, dessen Gasvolum nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Dumas und von Mitscherlich nur halb so schwer ist, als es seinem Atomgewichte nach seyn sollte. Während die angeführte Hypothese erklärt, weshalb das Gas eines einfachen Körpers schwerer seyn kann, als man es seinem Atomgewicht nach vermuthen sollte, ist es schwieriger einzusehen, wenn dasselbe leichter befunden wird. Es würde gewifs für jetzt sehr voreilig seyn, wenn man deshalb das Atomgewicht des Quecksilbers um die Hälfte verringern wollte; das Quecksilberoxydul und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen müfsten dann 4 At. Metall enthalten. Auch würde eine solche Annahme mit der Wärmecapacität nicht in Uebereinstimmung zu bringen seyn, die nach Regnault zu dem jetzt angenommenen Atomgewicht in demselben Verhältnifs steht, wie bei den andern Metallen. Höchst wahrscheinlich ist der Ausdehnungscoëfficient für den Quecksilberdampf, der so leicht coërcibel ist, ein eigenthümlicher. Bekanntlich haben die

Untersuchungen von Magnus, mit denen die späteren von Regnault übereinstimmen, ergeben, daß schon Kohlensäuregas und noch mehr Schweflichtsäuregas einen größeren Ausdehnungscoëfficienten haben als die atmosphärische Luft. — Das Quecksilber steht übrigens hinsichtlich vieler seiner Eigenschaften sehr isolirt. Ich mache nur darauf aufmerksam, daß keine der vielen krystallisirten Verbindungen des Quecksilbers mit irgend einer analogen eines anderen Metalls isomorph ist, wenn sonst auch die Quecksilberoxydulverbindungen mit denen des Silberoxyds viele Aehnlichkeit zeigen.

Während bei der Feststellung der Atomgewichte der einfachen Körper das Gesetz der Wärmecapacität derselben mit dem Gesetze der Isomorphie ihrer Verbindungen in keinem Punkte im Widerspruch steht, zeigen sich bei der Verwandlung der Körper in Dampfform Erscheinungen, welche wir vollständig zu erklären noch nicht im Stande sind.

Wenn wir aber die einzige Ausnahme, welche das Quecksilber in Dampfform zeigt, als für jetzt nicht völlig erklärt, unberücksichtigt lassen, so glaube ich doch, durch die vielen angeführten Gründe, die Richtigkeit der Atomgewichte des Chlors, des Broms, des Jods, des Stickstoffs, des Wasserstoffs, so wie die des Phosphors, des Arseniks, des Antimons, des Wismuths und des Aluminiums, wie sie Berzelius festgestellt hat, wahrscheinlich gemacht zu haben. Jedenfalls scheint es mir im hohen Grade wünschenswerth, allgemein zu ihnen wieder zurückzukehren, und eine Uebereinstimmung, wie sie sonst statt fand, wieder herzustellen.

Man hat bisweilen bei der Vertheidigung der Atomgewichte von Gmelin angeführt, daß es bequemer wäre, sich ihrer als anderer zu bedienen. Ich kann diese größere Bequemlichkeit nicht finden. Jedenfalls aber ist es in der Wissenschaft wichtiger, vor allen Dingen das anzunehmen, was aus wissenschaftlichen Gründen geboten wird.