

### III. *Ueber die Volumtheorie;* *von Herrmann Kopp.*

**W**enn eine viele Erscheinungen umfassende Betrachtungsweise anfängt, bearbeitet zu werden, dann vorzüglich ist mit aller Aufmerksamkeit darauf zu sehen, daß jeder allgemeinere Satz, auf den sie sich stützt, oder der aus ihr hervorgeht, mit möglichster Schärfe bewiesen werde. Erscheint das Fundament eines Lehrgebäudes nicht ganz fest, so muß man es zu befestigen suchen, bevor man weiter geht. Je mehr man auf ein Fundament weiter gebaut hat, über dessen Festigkeit nicht alle Zweifel gehoben sind, um so schwieriger, um so unangenehmer wird es, die wankenden Stellen aufzudecken. Denen aber liegt es besonders ob, auf die Solidität eines solchen Baues zu achten, die selbst an ihm beschäftigt sind; wenn sie auch nicht gerade an derselben Stelle arbeiten, von der sie glauben, daß sie einer Befestigung bedarf.

Schröder hat in dem 50. Bande dieser Annalen, S. 553, eine allgemeine Begründung der Volumtheorie, oder der Lehre von dem Aequivalentvolumen bekannt gemacht. Da ich den Begriff des Aequivalentvolums schon früher (diese Annalen Bd. XLVII S. 133) behandelt habe, und Schröder dieser Arbeit erwähnt, so scheint es mir angemessen, Folgendes über sie, ihren Zweck und ihren Zusammenhang mit den jetzt zu behandelnden Fragen vor auszuschicken.

Als ich vor drei Jahren meine Aufmerksamkeit dem specifischen Gewichte zuwandte, war die Kenntniß der Dichtigkeit von festen und flüssigen Körpern eine im höchsten Grade todte und für die Wissenschaft unfruchtbare. Das specifische Gewicht war ein empirisches Kennzeichen,

weiter nichts; es gewann einige Bedeutung, einige Beziehung nur bei Mischungen, wo es sich um die Aenderung der Dichtigkeit, je nach der Aenderung des Mischungsverhältnisses handelte; in Rücksicht hierauf wurden die genauesten noch in einigem inneren Zusammenhange stehenden Versuche angestellt, allein zunächst zum Nutzen für Zinngießer und Branntweinbrenner, nicht zur Erweiterung der Wissenschaft. — Ein Oxyd ist dichter als das Metall, woraus es entsteht, ein anderes weniger dicht, — ein Metall erleidet Ausdehnung bei seiner Verbindung mit einem andern Körper, ein anderes, mit demselben Körper verbunden, Verdichtung, — Fragen nach der Ursache solcher Veränderungen zu beantworten war wohl eines Versuchs werth; ein solcher Versuch war die Aufstellung von Formeln für die Dichtigkeit einiger Körpergruppen in meiner erwähnten Arbeit, von Formeln, die Schröder mit Recht hypothetische nennt, die aber doch einen Weg jene Fragen zu lösen zeigten; die den ersten Weg darboten, das specifische Gewicht einer Verbindung aus dem ihrer Bestandtheile, des eines Bestandtheils aus dem der Verbindung vorauszubestimmen; die nur die Betrachtung der Dichtigkeit mehrerer Körper aus einem allgemeinen Gesichtspunkte veranlassen sollten, damit sie nach so erweiterter Kenntniß durch etwas Besseres ersetzt werden könnten.

Die erwähnte Arbeit hat indefs noch mehr gethan: sie hat den Begriff des Atomvolums <sup>1)</sup> hervorgehoben;

- 1) Ich nannte zuerst den Quotienten aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht, *specifisches Volum*. Otto führte für den Quotienten aus der Dichtigkeit in das Atomgewicht den Namen *Atomvolum* ein, welchen ich annahm. Schröder nennt dieselbe GröÙe *Aequivalentvolum*. Es kommt im Grunde auf die Benennung nicht viel an, da wir aber doch einmal einen Unterschied zwischen *Atom* und *Aequivalent* machen, so sollte man ihn auch auf *Atomvolum* und *Aequivalentvolum* ausdehnen, und nicht wie Schröder für ersteres letzteres setzen, indem in vielen Fällen das zweifache Atomvolum einer Substanz erst ihr Aequivalentvolum ist.

die Uebereinstimmungen, welche Schröder (L, 566) aus seiner Zusammenstellung der Atomvolumen der einfachen Körper findet, meist schon ausgesprochen (XLVII, 151); die gleiche Ausdehnung, welche Körper von gleichem Atomvolumen bei dem Uebergange in den Gaszustand erleiden, erwähnt (L, 558; XLVII, 137). Sie hat die Abhängigkeit der Isomorphie von der Gleichheit des Atomvolumens ausgesprochen. Diesen letztern Gegenstand habe ich später noch weiter bearbeitet, und bin zu Resultaten gekommen, die mit einigen der von Schröder aufgestellten übereinstimmen. Er fand durch Vergleichung der Atomvolumen von Verbindungen, daß isomorphe Körper gleiches Atomvolumen haben. Ich hatte dieselbe Wahrheit gefunden, indem ich von der Betrachtung ausging, daß wie bei chemischen Verbindungen der Begriff der *Masse* durch das *Atomgewicht*, so der des *Volumens* durch die *Krystallform* (die regelmäßige Begrenzung des Raums) repräsentirt sey. Ich konnte hieraus sehr einfach die Gleichheit des Atomvolumens isomorpher Körper, die Verschiedenheit des Atomvolumens bei Körpern von demselben Krystallsystem, aber etwas verschiedener Form, auch die Aenderung der Form durch Aenderung der Dichtigkeit, mithin des Atomvolumens, bei demselben Körper (mittelst Temperaturerhöhung) folgern, ja die Winkeländerung durch Erwärmung aus der Dichtigkeitsänderung berechnen. Die weitem Untersuchungen, die mit diesen Resultaten in Verbindung stehen (welche vor dem Erscheinen der Schröder'schen Abhandlung veröffentlicht waren) sind in dem XXXVI. Bande, Heft 1, von Liebig's und Wöhler's Annalen enthalten, und ich verweise, was das Nähere anlangt, dahin,

Gehen wir jetzt zu Schröder's Arbeit über. Ich halte die Begründung seiner Ansicht, daß das Atomvolumen einer Verbindung die Summe der in einfachen Verhältnissen veränderten Atomvolumen ihrer Bestandtheile sei, für einen der wichtigsten Gegenstände der jetzigen

Arbeiten; wenn sie zur Evidenz gebracht ist, für eine der wichtigsten Entdeckungen in der Chemie. Wenn nun einige Bedingungen noch aufgefunden werden müssen, um uns in den Stand zu setzen, für die Verbindungen die Formeln über ihre Zusammensetzung nach Atomvolumen mit Zuverlässigkeit aufzufinden, um uns zu zeigen, mit in welchem Grade verändertem Atomvolumen ein Bestandtheil in eine Verbindung eingeht, so kann es wohl nur von Interesse für die Sache seyn, wenn auf diese fehlenden Bedingungen aufmerksam gemacht wird, es kann eine Kritik der ersten Idee über die Zusammensetzung der Verbindungen nach Atomvolumen ihr nichts von ihrer eigenthümlichen Wichtigkeit nehmen.

Aufgestellte Formeln für die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen sind dann als die richtigen erwiesen, wenn ihre Ergebnisse mit denen der zuverlässigsten Beobachtungen übereinstimmen, und wenn außer diesen Formeln keine andern mit derselben Wahrscheinlichkeit sich für dieselbe Beobachtung aufstellen lassen.

Die von Schröder gegebenen Formeln entsprechen meist der ersteren Forderung, allein der letzteren entsprechen sie im Allgemeinen *nicht*.

Man kenne das specifische Gewicht  $D$ , das Atomvolum  $\mathfrak{B}$  einer Verbindung, man kenne die specifischen Gewichte, die Atomvolumen ihrer Bestandtheile; seyen die letzteren  $V$ ,  $V_1$ , oder  $V$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ , je nachdem die Verbindung eine binäre ist, oder man Ursache hat, mehr als zwei Bestandtheile in ihr als gleich nähere anzusehen. Sei das specifische Gewicht, nach der Archimedischen Formel hypothetisch berechnet  $=d$ . Man kann nun das Verhältniß von  $d$  zu  $D$  so ansehen, als ob die ganze Verbindung eine Volumsveränderung erleide. Diefes ist die ältere Ansicht. Schröder faßt die Sache anders auf. Er sagt: Wenn  $D$  anders ist als  $d$ , so ändert nicht die Verbindung als solche ihr Volum, sondern jeder Bestandtheil kann sein Volum ändern, jedes Atomvolum kann

geändert werden, und die Summe der so geänderten Atomvolumen der Bestandtheile giebt das Atomvolumen der Verbindung. Je nachdem man also nähere Bestandtheile in diese anzunehmen hat, ist

$$Vx + V_1x_1 \dots = \mathfrak{B},$$

wo  $x, x_1 \dots$  die Verhältnisse bedeuten, in welchen sich die Atomvolumen der Bestandtheile ändern.

Nach der ältern Ansicht suchte man Einen Volumsveränderungscoefficienten, nach der neueren mehrere, so viele als nähere Bestandtheile in der Verbindung sind. Sämmtlich sind sie unbekannt; der eine Veränderungscoefficient *kann*  $= 1$  seyn, ist es oft nach Schröder, allein wenn auch in häufigen, doch immer nur in speciellen Fällen.

Man hat also nach der Schröder'schen Ansicht, die höchstwahrscheinlich viel Wahrheit in sich schließt, *mindestens zwei* unbekannte Größen aufzufinden, allein man hat nur Eine Bedingungsgleichung. Also ist die Aufgabe unbestimmt. Nach Schröder ist zwar  $x$  oder  $x_1$ , wenn es nicht  $= 1$  ist,  $= \frac{2}{3}$  oder  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{3}{4} \dots$ , einfache Verhältniszahlen. Aber giebt es eine Gränze dafür? Schröder hat noch  $\frac{5}{6}, \frac{6}{5}, \frac{8}{3}$ , ja  $\frac{8}{9}$ . Und diese Annahme macht die unbestimmte Aufgabe noch nicht zur bestimmten. — Schröder stellte durch Tatonniren viele Formeln dar, die zwar den angeführten Beobachtungen entsprechen, von denen aber in keiner Weise bewiesen ist, daß sie die einzig möglichen richtigen sind.

Ich sagte eben, daß nach Schröder die Veränderungszahl für jeden Bestandtheil unbekannt ist, das Atomvolumen jedes Bestandtheils eine Veränderung bei Bildung der Verbindung erleiden kann. So ist z. B. nach ihm in der durchsichtigen glasigen arsenigen Säure das Atomvolumen des Arsens  $\frac{3}{2}$  von dem im isolirten Zustande, das des Sauerstoffs  $\frac{2}{3}$  von dem des hypothetisch angenommenen, in der Titansäure und dem Molybdänoxyd ebenso das des Metalls  $\frac{2}{3}$ , das des Sauerstoffs  $\frac{1}{2}$ , im Re-

algar das des Schwefels  $\frac{3}{4}$ , das des Arsens  $\frac{3}{2}$ ; im Chlorschwefel das des Chlors  $\frac{3}{2}$ , das des Schwefels  $\frac{3}{4}$  von dem im isolirten Zustand. Also sind beide Veränderungszahlen veränderlich, *unbekannt*; die Aufgabe ist unbestimmt. Die von Schröder aufgestellten Formeln können also nur als mögliche, nicht als die richtigen gelten. Die Analogie, auf die sich Schröder oft gestützt zu haben scheint, reicht bei weitem nicht aus.

Es ist leicht zu sehen, zu welcher Ungewissheit die Unbestimmtheit der Aufgabe führt.

Schröder hat die wichtige Entdeckung gemacht, daß bei vielen Oxyden von der Form  $MO$  das Atomvolum des Metalls von dem des Oxyds abgezogen gleichen Rest läßt; so bei Kupfer-, Zink-, Kadmium-, Bleioxyd. Dieser Rest ist (die Atomvolumen aus den Atomgewichten, Sauerstoff = 100 abgeleitet) = 33,8.

Gehen wir nun zu den Oxyden von der Form  $MO^2$ . Nach Schröder ist in diesen Ein Atom Sauerstoff mit dem  $\frac{1}{2}$ fachen Volum enthalten, wie in der vorhergehenden Gruppe; nämlich zwei Atome Sauerstoff nehmen nach ihm den Raum ein = 33,8.

Demgemäß giebt er für folgende Beobachtungen folgende Formeln:

Atomvolum d. Zinnoxys	= 134,5 nach Neumann
1 Atomvolum Zinn	= 100,8
$2 \times \frac{1}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	= 33,8
<hr/>	
1 Atomvolum Zinnoxys	= 134,6
Atomvol. d. antimon. Säure	= 154,2 nach Boullay
1 Atomvolum Antimon	= 120,4
$2 \times \frac{1}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	= 33,8
<hr/>	
1 Atomvol. antimon. Säure	= 154,2
Atomvolum d. Titansäure	= 120,5 nach Klaproth
$\frac{2}{2}$ Atomvolum Titan	= 85,9
$2 \times \frac{1}{2}$ Atomvol. Sauerstoff	= 33,8
<hr/>	
1 Atomvolum Titansäure	= 119,7

Atomvol. d. Molybdänoxyds = 140,9 nach Bucholz

$\frac{3}{2}$  Atomvolum Molybdän = 104,4

$2 \times \frac{1}{2}$  Atomvolum Sauerstoff = 33,8

---

1 Atomvol. Molybdänoxyd = 138,2

Schröder setzt noch hinzu, das Atomvolum des Titans, durch die Ausdehnung auf das  $\frac{3}{2}$ fache, wie es im isolirten Zustande ist, habe sich dem des Zinns genähert, daher die Isomorphie zwischen Titansäure und Zinn-oxyd.

Ist dies die einzige mögliche Zusammensetzung nach Volumen für diese Oxyde?

Keineswegs. Zieht man von den Atomvolumen vieler Metalloxyde  $MO$  das Atomvolum von  $M$  ab, so bleibt der Rest 33,8. Was ist natürlicher, als daß man, von dem Atomvolum eines Metalloxyds  $MO^2$  das Atomvolum von  $M$  abgezogen, den Rest  $2 \times 33,8 = 67,6$  erwartet? Und diese Erwartung bestätigt sich; die ihr gemäß geführte Rechnung giebt so genau stimmende Resultate, wie die vorhergehenden Formeln Schröder's. Nach der neuen Betrachtung ist in den Oxyden  $MO^2$  jedes Atom Sauerstoff mit dem Volum 33,8 enthalten, wie in Oxyden  $MO$ . Sie giebt folgende Formeln:

1 Atomvolum Titan = 57,3

2 Atomvolum Sauerstoff = 67,6

---

1 Atomvolum Titansäure = 124,9

1 Atomvolum Molybdän = 69,6

2 Atomvolum Sauerstoff = 67,6

---

1 Atomvolum Molybdänoxyd = 137,2

$\frac{2}{3}$  Atomvolum Zinn = 67,2

2 Atomvolum Sauerstoff = 67,6

---

1 Atomvolum Sauerstoff = 134,8

$\frac{2}{3}$  Atomvolum Antimon = 80,3

2 Atomvolum Sauerstoff = 67,6

---

1 Atomvolum antimonige Säure = 147,9

Die Rechnung für antimonige Säure weicht etwas von der Bestimmung nach Boullay (154,2) ab. Allein Karsten's Bestimmung des specifischen Gewichts einer von Rose dargestellten antimonigen Säure giebt das Atomvolum 150,3, näher mit der letzten Formel, als mit der frühern Schröder's stimmend.

Zu allen Rechnungen habe ich die von Schröder selbst gegebenen Atomvolumen der Bestandtheile gebraucht.

Ich meine nun: mit demselben Rechte kann man sagen: die Oxyde  $MO^2$  sind nach Atomvolumen zusammengesetzt  $M_x O^2_x$  (wo  $x$  unter den angeführten Fällen in zweien, bei Titansäure und Molybdänoxyd  $=1$  ist), als Schröder sagt: sie sind zusammengesetzt  $M_x O^2_1$  (wo  $x$  auch in zwei Fällen, bei Zinnoxid und antimoniger Säure  $=1$  wird).

Die erstere Zusammensetzung ist vielleicht noch wahrscheinlicher: sie nähert das Atomvolum in der Verbindung des Zinns noch mehr dem des Titans, als die zweite; sie schließt die Oxyde  $MO^2$  sehr einfach denen  $MO$  an, sie correspondirt mit Schröder's Entdeckung, daß in mehreren Oxyden  $M^2 O^3$  das Atomvolum  $M^2$  von dem Atomvolum der Verbindung abgezogen, ein gleicher Rest  $=3 \times 33,8$  bleibt, wonach diese Oxyde zusammengesetzt sind  $M^2_x O^3_3$ , — sie ist vielleicht wahrscheinlicher, als die von Schröder aufgestellte, *aber keine ist gewiß*, und doch sind beide himmelweit unterschieden.

Solche Fälle lassen sich noch viele aufzählen, wo mehrere ganz verschiedene Formeln mit demselben Rechte aufgestellt werden können. Nur noch einige wenige Beispiele will ich berühren.

Die Manganoxydulsalze sind isomorph mit den Kupferoxysalzen. Für das Kupferoxyd ist nach Schröder:

1 Atomvolum Kupfer	=44,5
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Kupferoxyd	=78,3



Schröder giebt nun für das Manganoxydul die Formel  $MnO_{\frac{3}{2}}$ :

1 Atomvolum Mangan	=43,2
$\frac{3}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	=50,7
1 Atomvolum Manganoxydul	=93,9

Diese beiden Oxyde würden also correspondiren durch Gleichheit des Atomvolums der Metalle noch in den Oxyden.

Die Salze von Manganoxydul sind aber auch mit denen von Zinkoxyd isomorph.

Das Zinkoxyd hat die Zusammensetzung nach Schröder:

1 Atomvolum Zink	=58,8
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Zinkoxyd	=92,6

Das Atomvolum des Zinkoxyds kommt also dem des isomorphen Manganoxyduls sehr nahe. Warum soll nicht für letzteres die Formel richtiger seyn:  $Mn_4O_3$ . Es wäre danach:

$\frac{4}{3}$ Atomvolum Mangan	=57,6
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Manganoxyd	=91,4

Es correspondirt so mit dem Zinkoxyd durch Gleichheit des Atomvolums im Ganzen wie in den Theilen.

Beide Formeln für die Zusammensetzung des Atomvolums des Manganoxyduls können richtig seyn, noch andere können richtig seyn; aber die wahre herauszufinden bietet Schröder's Theorie bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt.

So ist es noch mit vielen Verbindungen. Der Schwefelkohlenstoff hat nach Berzelius und Marcet ein spezifisches Gewicht = 1,272 bei mittlerer Temperatur. Sein Atomvolum ist also da = 376,4. Schröder giebt ihm die Formel  $C_8S_2$ . Er nimmt an, das Atomvolum des

Kohlenstoffs im Schwefelkohlenstoff sei aus dem des Diamants abzuleiten. Es sei achtmal so groß, als das des Diamants im isolirten Zustand. Seine Formel giebt;

8 Atomvolumen Kohlenstoff (Diamant)	= 173,6
2 Atomvolumen Schwefel	= 203,2
1 Atomvolumen Schwefelkohlenstoff	376,8

Ich sehe nicht ein, warum gerade nur der Kohlenstoff sein Atomvolumen verändern soll, nicht auch der Schwefel; warum der Kohlenstoff als Diamant im Schwefelkohlenstoff seyn soll, nicht als Graphit; warum die Formel  $C_2 S_2$  nicht auch richtig seyn kann, nach der man hat:

2 Atomvolumen Kohlenstoff (Graphit)	= 71,2
3 Atomvolumen Schwefel	= 304,8
1 Atomvolumen Schwefelkohlenstoff	= 376,0

Geben wir aber zu, daß Schröders Annahme mit dem Diamant richtig sei. Angenommen, daß das von Berzelius und Marcet bestimmte specifische Gewicht für 17° C. gültig sei, folgt aus den Versuchen von Gay-Lussac über die Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs sein specifisches Gewicht bei 0° = 1,296, sein Atomvolumen bei dieser Temperatur = 369,4.

Warum soll da nicht auch folgende sehr einfache Formel wahr seyn können,  $C_3 S_3$ ? (Das Atomvolumen der Bestandtheile ändert sich durch die Temperaturerniedrigung relativ kaum merklich).

3 Atomvolumen Kohlenstoff (Diamant)	= 65,1
3 Atomvolumen Schwefel	= 304,8
1 Atomvolumen Schwefelkohlenstoff	= 369,9

So lassen sich noch viele Formeln geben, unter welchen die einzig mögliche wahre herauszufinden die Schröder'sche Theorie nicht hinreicht.

Aus Thomson's Beobachtung der Dichtigkeit des flüssigen Chlorschwefels (1,628) folgt sein Atomvolumen

259,5. Aus Dumas Beobachtung (1,687) folgt es = 250,4. Schröder, das erstere beachtend, giebt die Formel



$\frac{3}{2}$ Atomvolum Schwefel	= 152,4
$\frac{2}{3}$ Atomvolum Chlor	= 110,9
1 Atomvolum Chlorschwefel	= 263,3

Wenn solche Abweichung innerhalb der Fehlergränze liegt, ist folgende Formel noch einfacher:  $SCl$

1 Atomvolum Schwefel	= 101,6
1 Atomvolum Chlor	= 166,4
1 Atomvol. Schwefelkohlenst.	= 268,0

und wenn dies nicht der Fall ist, so paßt, namentlich auf Dumas Beobachtung, noch besser die Formel



$\frac{5}{4}$ Atomvolum Schwefel	= 127,0
$\frac{3}{4}$ Atomvolum Chlor	= 124,8
1 Atomvolum Schwefelkohlenstoff	= 251,8

In der Verbindung erfüllten dann beide Bestandtheile nahe gleichviel Raum. Man könnte noch anführen, daß diese Regelmäßigkeit nicht selten statt zu haben scheint.

Unzählig viele Formeln kann man so aufstellen, allein sie führen zu nichts, als zum Beweise, daß die Schröder'sche Theorie noch nicht genug in sich enthält, um schon als begründet bestehen zu können, daß unerläßliche Bedingungen noch unbekannt aber nothwendig sind, um sie zur Evidenz zu bringen, um sie der Anwendung fähig zu machen, wie sie Schröder zu früh versucht hat.

Was hier von Verbindungen aus zwei näheren Bestandtheilen weiter ausgeführt wurde, gilt in noch viel höherem Grade von denen aus drei näheren. Die Unsicherheit ist bei diesen noch viel größer. Es ist des-

halb auch ganz unnöthig, Schröder's Formeln für diese hiernach näher zu betrachten. Es ist eben so unnöthig, einige seiner Formeln in der Art näher zu beleuchten, ob man z. B. die Schwefelblausäure als aus Blausäure und Schwefel, oder nicht vielmehr als aus Schwefligan und Wasserstoff constituirt denken muß, u. s. w.

Man könnte noch einen andern Maßstab an die Schröder'schen Formeln anlegen, allein er kann trügen. Ich will seiner daher nur in Einem Beispiele kurz erwähnen. Ich habe (in dem oben citirten Aufsätze in Liebig's und Wöhler's Annalen) gezeigt, daß mit höchster Wahrscheinlichkeit wenigstens viele Silberverbindungen mit den entsprechenden Natriumverbindungen gleiches Atomvolum theilen. Diese Uebereinstimmung, welche aus der Isomorphie dieser Verbindungen vor auszusehen war, ist durch die zuverlässigsten Versuche über die Chloride, die schwefel-, salpeter- und kohlen-sauren Salze dargethan. Man sollte nun glauben, die Resultate der Rechnung nach Schröder's Formeln, welche die kleinen Beobachtungsfehler verschwinden machen soll, würden noch gröfsere Uebereinstimmung geben. Aber nein, im Gegentheil, die Uebereinstimmung tritt nach diesen Formeln weit weniger hervor.

Man kennt also noch nicht die wahre Zusammensetzung nach Volumen. Daß sie die Schröder'schen Formeln geben, ist durch nichts bewiesen; die Folgerungen aus diesen Folgerungen eben so wenig.

Dies thut indess der Wichtigkeit der von Schröder entdeckten häufigen Constanz des Restes, der durch Abziehen des Atomvolums eines analogen Bestandtheils von dem einer analogen Verbindung entsteht, keinen Eintrag. Diese bleibt als höchst merkwürdig stehen, und wird wohl den Schlüssel zu weitem Forschungen abgeben. — Diese Forschungen müssen jetzt dahin gehen, die unbekannten Umstände zu entdecken, welche die fehlenden Bedingungsgleichungen liefern, ohne welche die obige

Gleichung eine unbestimmte bleibt. Die so bedingenden Umstände müssen mit der Anzahl der nähern Bestandtheile in einer Verbindung zunehmen. — Erst wenn diese entdeckt sind, dann erst kann man die Formeln für die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen aufstellen; jetzt ist es noch im Allgemeinen ein eben so vergebliches Bemühen, als wenn man die Constitution einer organischen Säure mit großem Atomgewicht bestimmen wollte, von welcher man nur das Atomgewicht, nicht auch die procentische Zusammensetzung kennt.

Eine fortgesetzte Betrachtung des Atomvolums wird sicher der Chemie vom größten Nutzen seyn. Ich will hier noch einiges über das, auf was sich diese Arbeiten zunächst stützen, erwähnen, nämlich über die Angaben für das specifische Gewicht, über ihre Glaubwürdigkeit, Genauigkeit und Anwendung.

Bei diesen Arbeiten ist es unumgänglich nöthig, die schon vorhandenen Dichtigkeitsbestimmungen zu benutzen, man kann nicht hier nur auf eigene Beobachtungen gehen. Allein die Auswahl der Angaben, auf welche man eine Betrachtungsweise stützt, welche oft für denselben Körper so verschieden sind, muß mit Sorgfalt geschehen, Ich habe in meinen Arbeiten fast stets *alle* Angaben, die mir bekannt waren und von einiger Glaubwürdigkeit schienen, aufgeführt. Schröder hat sich stets nur an Eine gehalten. Wer dieß letztere thun will, der muß indess stets nur diejenige Angabe aufführen, deren Richtigkeit ihm aus andern Gründen, als aus der Uebereinstimmung mit einer Formel gefolgert werden, die selbst erst durch die Uebereinstimmung mit der Angabe Wahrscheinlichkeit erhält. Schröder hat diesen letzten Punkt nicht genug beachtet. Sind gleich viele von den Angaben, auf welche er sich stützt, unbestreitbar die glaubwürdigsten, so hat er doch auch viele andere benutzt, und sie dadurch, daß er sie mit den Ergebnissen seiner Theorie in Uebereinstimmung fand, gewissermaßen be-

stältigt, welche an und für sich, zweifelhaft, oder geradezu falsch auch einen Zweifel auf die Unfehlbarkeit seiner Theorie werfen müssen.

Wenige von denen, welche sich mit der Bestimmung des specifischen Gewichts abgegeben haben, können auf einen solchen Grad von Genauigkeit Anspruch machen, als Karsten, sowohl was die Genauigkeit der Dichtigkeitsbestimmung selbst, als was die Bürgschaften betrifft, welche er für die Reinheit der untersuchten Substanzen giebt. Bei den Körpern, deren specifisches Gewicht er bestimmt hat, müssen seine Angaben hauptsächlich die Basis der Untersuchung, den Prüfstein einer Theorie abgeben, und sie hätten von Schröder mehr beachtet werden sollen, als diess geschehen ist. — Ich will ein Beispiel geben, wie man durch willkührliche Auswahl von Beobachtungen Regelmäßigkeiten construiren kann. Es ist von Wichtigkeit, zu wissen, ob Kalkerde oder Bittererde gleiches Atomvolum haben. Ich sprach früher aus, diese Gleichheit bestehe *nicht*; Schröder hingegen führt namentlich auf, sie bestehe, und führt die vollkommene Uebereinstimmung der Bittererde mit der Kalkerde, Gleichheit des Atomvolums der Verbindung wie der Bestandtheile untereinander, in Beziehung auf die Isomorphie schön durch. — Man hat über die Dichtigkeit von Kalkerde und Bittererde mehrere Angaben; ich will die erwähnen, welche von Einem Beobachter über beide Körper herrühren. Kirwan gab im vorigen Jahrhundert das specifische Gewicht der Bittererde, wie das der Kalkerde zu 2,3 an. Karsten fand mit den Hülfsmitteln der neuern Wissenschaft das specifische Gewicht der beiden Substanzen auch nahe gleich; das der Kalkerde = 3,160, das der Bittererde = 3,200. Als gemeinsames Resultat, da die Ursache der Differenzen wohl nur in der Verschiedenheit der Methode der Dichtigkeitsbestimmung liegt, geht aus diesen Versuchen nur hervor, daß Kalkerde und Bittererde nahe gleiches specifisches Ge-

Gewicht, mithin *nicht* gleiches Atomvolum haben; aber in keiner Weise darf man, wie dies Schröder that, für die Kalkerde die Bestimmung Karsten's, für die Bittererde die Kirwan's nehmen, und so eine Gleichheit des Atomvolums für beide Substanzen erzwingen.

Die Uebereinstimmung der Schröder'schen Formeln mit den Resultaten der von ihm citirten Versuche ist sehr groß; die Unsicherheitsgränze der Beobachtungen scheint mir größer zu seyn, als die Gränze, innerhalb welcher seine Formeln von den von ihm angeführten Beobachtungen abweichen; aber die Uebereinstimmung ist in manchen Fällen etwas gewaltsam herbeigezogen durch die Annahme von Volumsveränderungen im Verhältniß  $\frac{8}{3}$ ,  $\frac{8}{5}$ ,  $\frac{8}{9}$  . . ., oder daß sich 3 Volume zu  $\frac{8}{3}$  verdichten sollen. Schröder sieht als noch eine Quelle von Differenzen zwischen Formel und Erfahrung den Umstand an, daß jeder Körper in isomeren Modificationen existiren könne, von verschiedenem specifischem Gewicht, und daß die meisten Dichtigkeitsbestimmungen mit Mischungen aus solchen Modificationen angestellt worden seyen. Ich weiß nicht, ob diese Annahme zulässig sei; gewiß scheint mir indess, daß sie für alle fehlerhaften Dichtigkeitsbestimmungen mit unreinen Präparaten rationelle Formeln geben wird, und die Chemie mit einer Fluth imaginärer isomerer Modificationen überschwemmen kann. Wenn man bedenkt, daß um ein chemisches Präparat darzustellen, meist sich fast jeder derselben Methode bedient, so erscheint es doch wahrscheinlicher, die Ursache der Abweichungen der einzelnen Angaben über das specifische Gewicht eines und desselben Körpers nicht einem mehr oder minder statthabenden Vorherrschen einer Modification, sondern, die Präparate wirklich rein vorausgesetzt, den verschiedenen Methoden das specifische Gewicht zu bestimmen und besonders der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, in dem der zu untersuchende Körper sich befindet, zuzuschreiben. Schröder

hat für die verschiedenen hypothetischen Modificationen desselben Körpers verschiedene Formeln aufgestellt, die Verschiedenheit erklärt. Je wichtiger dies ist, um so genauer muß die Begründung seyn. Schröder hat mitunter Beobachtungsdifferenzen, welche meiner Meinung nach in dem eben Angeführten ihre Erklärung finden, durch Verschiedenheit der Constitution, verschiedener Formeln erklärt. Wenn man für einen großen Krystall eines Körpers die Dichtigkeit bestimmt, dann ihn in kleine Fragmente verwandelt und die Operation wiederholt, so bekommt man meist eine Differenz, die mitunter die Aufstellung einer neuen Formel veranlassen könnte. Das hat wohl jeder bemerkt, der sich mit Dichtigkeitsbestimmungen abgab; wenn es nöthig wäre, es mit bestimmten Beobachtungen zu belegen, so genügte es, an Beudant's Versuche zu erinnern. Hier kann doch gewiß nicht von Isomerie die Rede seyn. — Es wäre zu wünschen, Schröder hätte die Fälle, wo Isomerie so sehr wahrscheinlich ist, bei Kalkspath und Arragonit, Eisenspath und Junkerit etc. beachtet. In dem von ihm Aufgeführten ist meist die Isomerie ganz problematisch nur auf die Differenzen der beobachteten Dichtigkeiten hin gemuthmaßt. Das fast einzige stichhaltige Beispiel unter ihnen ist die arsenige Säure, in ihren Modificationen als glasig durchsichtige und als undurchsichtig gewordene. Wir wollen es näher beleuchten. Auf Guibourt's Versuche hin, der die Dichtigkeit der ersteren  $= 3,7385$ , die der letztern  $= 3,695$  angiebt, stellt Schröder für die erstere die Formel  $As^2_3 O^3_2$ , für die letztere die  $As^2_3 O^3_3$  auf. Die Dichtigkeitsbestimmungen von Guibourt sind aber nicht die einzigen. Royer und Dumas fanden das spec. Gewicht der glasigen durchsichtigen Säure  $= 3,698$ , Karsten  $= 3,7026$ . Die Formel  $As^2_3 O^3_3$ , die nach Guibourt der undurchsichtigen Säure zugehört, steht nach Karsten und Royer und Dumas der durchsichtigen zu. — Solche Umstände sind wohl zu beachten; bei der



Aufstellung einer Theorie darf nie nur das genau Passende publicirt, auch die Abweichungen müssen erwähnt werden, wenn sie auf solchen Autoritäten beruhen, wie die eben mitgetheilten.

Schröder hat oft mit Willkühr die Angaben ausgewählt, mit welchen er seine Formeln vergleicht. Die ältern Beobachtungen sind nicht ohne Grund durch neuere, bessere ersetzt worden, und eine erste Prüfung einer Theorie muß sich an diesen hauptsächlich bewähren. Schröder hat viel auf ältere Angaben gebaut, welchen andere Physiker schon lange kein großes Zutrauen schenken. So z. B. haben Einige schon früher die Angaben Herapath's nur mit Vorsicht zu gebrauchen gerathen, weil dieser Physiker mit seinen angegebenen specifischen Gewichten ein allgemeines Naturgesetz beweisen wollte. Nicht deshalb gerade möchte ich seine Angaben verwerfen, allein viele davon weichen wirklich bedeutend ab, von denen anderer zuverlässiger Beobachter.

Schröder's Annahme, die Abweichungen der Beobachtungen untereinander durch das Vorhandenseyn von Isomerie erklären zu wollen, scheint mir mindestens zu früh, jedenfalls jetzt noch nicht von Nutzen für die neue Theorie. Schröder hat die Formeln für die verschiedenen isomeren Modificationen desselben Körpers angegeben, allein er hat, wie schon oben erwähnt, die Fälle ausgelassen, welche am ersten zu der Annahme berechtigen, auch andere Fälle nicht berührt, die noch einigermassen wenigstens die Möglichkeit von Isomerie anzeigen konnten. Das specifische Gewicht vom Chlorsilber und Chlorblei nimmt durch Schmelzen ab, nicht zu, wie man wohl erwarten könnte. Es ist zu bedauern, daß gerade für diese Körper Schröder Beobachtungen für wahr angenommen hat, welche diese Verschiedenheiten gar nicht berücksichtigen und von den besseren (Boullay's und Karsten's) außerordentlich abwichen. Mißt man Karsten's Versuchen Glauben bei,

und auch Schröder's Formeln, so hat man gleich für jeden dieser drei isomere Modificationen. Man bedenke, wenn aus jeder halb glaubwürdigen Dichtigkeitsbestimmung, auf welche man irgend eine damit stimmende Formel basiren kann, eine besondere Modification folgen soll, wie die Chemie mit einem Zauberschlage zu einer unübersehbaren Menge isomerer Modificationen gelangen würde. Das specifische Gewicht der Wolframsäure ist nach Herapath = 5,274, nach Berzelius = 6,120, nach Karsten = 7,140; gleich hat man wieder drei Modificationen. Aber die Beispiele hiefür liegen zu nahe, als daß noch mehrere aufzuführen wären. — Die Muthmaßungen Schröder's über isomorphe Modificationen der Chlormetalle, vieler schwefelsauren Salze, vieler Oxyde sind noch weit unbegründeter.

Solche Modificationen *können* statthaben. Aber bei dem Entstehen einer Betrachtungsweise ist es nicht gut, gleich alle irgend möglich muthmaßlichen Nebenumstände in Rechnung ziehen zu wollen; man kann dann Alles, auch das Fehlerhafteste unter Formeln bringen, allein die Sicherheit der Betrachtung, die Wahrscheinlichkeit der Theorie leidet unter so vielen Annahmen. — Um den wahren Ort des Monds für jede gegebene Zeit zu bestimmen, berücksichtigt man heutzutage 28 Gleichungen. Hätte man bei Anfange der Betrachtung der Mondsbahn unter diesen nur alle die, welche man damals vielleicht muthmaßen konnte, angewandt, man würde nicht so schnell die Beschaffenheit aller bedingenden Umstände erkannt haben; falsche Beobachtungen hätten sich leichter, durch Einen dieser Umstände scheinbar erklärt, als wahr angesehen eingeschlichen. Indem man aber zuerst nur von wenigen, in der Hauptsache genügenden, Gleichungen ausging, gelangte man dann nach und nach zur Kenntniß der minder einflussreichen Umstände, erkannte man dann nicht allein ihr Daseyn, sondern auch ihre Gesetze.

Die Theorie über die Zusammenstellung der Ver-

bindungen nach Atomvolumen muß erst schärfer begründet werden; die Bedingungen, von denen ich eben sprach, müssen erst noch aufgefunden werden, dann kann man allgemeine Schlüsse ziehen, dann kann man daran gehen, kleine Abweichungen zuverlässiger Erfahrung von der Theorie erklären zu wollen. Aber nicht darf man von Anfang an als Ursache der Abweichung die Mengung hypothetischer isomerer Modificationen angeben, nicht zum Theil wahrscheinlich, zum Theil gewiß unrichtige Versuche mit Ergebnissen der neuen Theorie belegen. — Was jene Abweichung, was die Genauigkeit der Erfahrung angeht, gründet sich jetzt alles auf Autorität; in vielen Fällen würden die Gränzen der wünschenswerthen Uebereinstimmung mit einer Theorie sich weiter, in vielen sich enger ziehen, wenn die Beobachter nicht sowohl die Mittel aus ihren Versuchen, als alle gefundenen Werthe angeben wollten, nicht das Mittel aus zwei Beobachtungen, mit verschiedenen Parthieen derselben Substanz, bis auf drei und mehr Decimalen bekannt machen wollten, wenn gleich diese beiden schon in der ersten von einander abweichen; wenn die Sammler von Beobachtungen nicht bei Zusammenstellung von Angaben, welche zum Theil mehr, zum Theil weniger Decimalen haben, diesen letztern Nullen hinzufügen würden, um Symmetrie im Druck hervorzubringen (wie noch oft geschieht); wenn überhaupt die Zahl der Ziffern zugleich der Maßstab der Genauigkeit, nach der innigsten Ueberzeugung des Beobachters, wäre.

---